Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie
Wydział Chemii

NAUKA I PRZEMYSŁ

metody spektroskopowe w praktyce

nowe wyzwania i możliwości



WYDAWNICTWO UNIWERSYTETU MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ

Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie
Wydział Chemii

NAUKA I PRZEMYSŁ

metody spektroskopowe w praktyce

nowe wyzwania i możliwości

Praca zbiorowa
pod redakcją prof. dr hab. Zbigniewa Hubickiego

WYDAWNICTWO UNIWERSYTETU MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ
LUBLIN 2022

Recenzenci:
Prof. dr hab. inż. Zygmunt Gontarz
Prof. dr hab. Włodzimierz Lewandowski
Prof. dr hab. Leszek Wachowski
Dr hab. Monika Kalinowska, prof. PB
Dr hab. inż. Łukasz Klapiszewski, prof. PP
Dr hab. inż. Magdalena Regel-Rosocka, prof. PP
Dr hab. inż. Katarzyna Staszak
Dr hab. Renata Świsłocka, prof. PB
Dr hab. inż. Karolina Wieszczycka, prof. PP

Opracowanie redakcyjne i skład:
Dr hab. Monika Wawrzkiewicz, prof. UMCS

© Wydawnictwo UMCS, Lublin 2022

ISBN 978-83-227-9602-3

WYDAWNICTWO UNIWERSYTETU MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ
20-031 Lublin, ul. Idziego Radziszewskiego 11
tel. 81 537 53 04
www.wydawnictwo.umcs.eu
e-mail: sekretariat@wydawnictwo.umcs.lublin.pl

DZIAŁ HANDLOWY
tel./fax 81 537 53 02, 81 537 53 03
e-mail: wydawnictwo@umcs.eu
Księgarnia internetowa: www.wydawnictwo.umcs.eu

Szanowni Państwo,

Oddajemy w Państwa ręce kolejną monografię pt. „Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości”. Prezentuje ona prowadzone przez Państwa badania naukowe. Przedstawiona na jej łamach tematyka pozwoli na rozpowszechnienie informacji dotyczących nurtu badań prowadzonych przez Państwa ośrodki naukowe i naukowo-badawcze równocześnie przyczyniając się do rozpowszechnienia transferu wiedzy i nowych opracowanych technologii. w interesie każdej uczelni i instytutu badawczego jest nawiązanie porozumienia z producentami i wypracowanie wspólnych obszarów współpracy. Bez wątpienia przynoszą one obopólne korzyści, zarówno naukowcom poprzez integrację z otoczeniem ekonomiczno-społecznym, jak i przedsiębiorcom przystosowującym się do zmieniających się warunków rynkowych. Wspólna realizacja projektów o charakterze utylitarnym, których wyniki mogą znaleźć zastosowanie w przemyśle, stymuluje naukowców do ukierunkowania działań w stronę najbardziej pożądanej tematyki badawczej. Uczelnie i jednostki badawcze stają się więc katalizatorem rozwoju gospodarczego. Przemysł natomiast, dzięki takiej współpracy, uzyskuje dostęp do najnowszej wiedzy na temat osiągnięć danej dziedziny nauki, uzupełniony o wiedzę i doświadczenie badawcze partnerów naukowych. Bez wątpienia ta współpraca przynosi obopólne korzyści. Pociąga też za sobą szereg wyzwań.

Wychodząc naprzeciw powyższym oczekiwaniom z przyjemnością przedkładamy niniejszą monografię zawierającą zbiór prac związanych z wykorzystaniem metod spektroskopowych zarówno w badaniach podstawowych, jaki i aplikacyjnych.

Życzę owocnej lektury!

Zbigniew Hubicki

SPIS TREŚCI

Wstęp 3

M. Stobiński, K. Szarłowicz, F. Jędrzejek, B. Kubica 15
Zastosowanie spektrometrii HPGe w oznaczeniach zawartości izotopów gamma promieniotwórczych w różnych częściach warzyw

K. Szarłowicz, J. Rogula, S. Kulawik 19
Analizy gamma spektrometryczne gleb z terenu kamieniołomu w Regulicach

J. Czajka, S. Lis 23
Charakterystyka spektroskopowa nowoczesnych luminoforów nieorganicznych domieszkowanych jonami lantanowców(III) do potencjalnych zastosowań w branży oświetleniowej

J. Czajka 27
Białe diody elektroluminescencyjne LED – charakterystyka spektroskopowa, koncepcja światła białego

B. Rojek, M. Gazda, M. Wesołowski 31
Spektroskopia FTIR i wysokotemperaturowa rentgenografia w badaniu niezgodności substancji leczniczej z pomocniczymi

A. Skrzypek, N. Bukowska, B. Paw, J. Matysiak 35
Spektrometria mas w przedklinicznych i klinicznych badaniach potencjalnych leków

B. Paw, A. Ornowska, A. Skrzypek, J. Matysiak 41
Wysokosprawna chromatografia cieczowa z detekcją spektrofotometryczną safinamidu na kolumnie core-shell

A. Skrzypek, A. Radziszewska, M. Staniak, J. Matysiak 45
Badania nowoczesnych polimerów z zastosowaniem spektroskopii NMR

M. Kurzawa, A. Mieszczyńska, U. Kiełkowska, K. Mazurek, S. Drużyński, M. Cichosz 52
Analiza składników prozdrowotnych w niejadalnych częściach roślin

E. Radzymińska-Lenarcik, S. Kwiatkowska-Marks 56
Spektrofotometryczne oznaczanie selenu w sokach warzywno-owocowych

U. Kiełkowska, M. Kurzawa, K. Mazurek, S. Drużyński, M. Cichosz, A. Sobolewska 60
Oznaczanie aktywności przeciwutleniającej oraz zawartości wybranych pierwiastków w *Garcinii cambogii*

S. Walczyński, W. Korol 64
Możliwości zastosowania techniki NIRS jako metody skriningowej w urzędowej kontroli pasz

J. Rubaj, G. Bielecka, W. Korol, K. Szkudzińska, M. Magoch 69
Badania biegłości w zakresie oznaczania aminokwasów w paszach metodą UPLC z detekcją spektrometryczną

A. Drozd, J. Ostrowski, A. Watros..... 73
Zastosowanie techniki ICP-OES do oznaczania srebra w innowacyjnych mineralnych produktach nawozowych

S. Penkala, D. Nieweś, J. Zieliński, K. Hoffmann, J. Hoffmann 77
Porównanie metod oznaczania zawartości potasu w wybranym surowcu nawozowym

J. Baran, U. Skorek, K. Rymarczyk, P. Żądełek, A. Lassak, M. Kondracka, A. Watros 81
Wykorzystanie fluorescencji rentgenowskiej do analizy środków poprawiających właściwości gleby

W. Sofińska-Chmiel, S. Wójcik-Mieszawska, M. Fiołka, K. Lewtak..... 85
Analizy spektroskopowe związku o działaniu przeciwgrzybowym przeciw *Candida albicans* uzyskanej z płynu celomatycznego dżdżownic

T. Buchwald, K. Lewtak, M. Fiołka, P. Czaplewska, S. Wójcik-Mieszawska..... 91
Zastosowanie spektroskopii Ramana do charakterystyki kompleksu o działaniu przeciwrzybowym, otrzymanego z płynu celomatycznego dżdżownic

J. Nizioł, A. Płaza-Altamer, A. Kołodziej, T. Ruman 95
Obrazowanie tkanek za pomocą spektrometrii mas z laserową desorpcją/jonizacją

W. Sofińska-Chmiel, A. Adamczuk, E. Blicharska, M. Drewniak, A. Nowicka, K. Janisz 99
Analiza chemiczna moczanowych kamieni nerkowych

W. Sofińska-Chmiel, U. Maciołek, K. Skrzypiec, A. Sobieszek, G. Świetlicka .. 103
Charakterystyka mikroskopowa i spektroskopowa włosów ludzkich

T. Okholina, W. Sofińska-Chmiel, G. Kuzmanenko, U. Maciołek, S. Kozieł..... 108
Zastosowanie spektroskopii FTIR w analizie chemicznej bursztynu gdańskiego i ukraińskiego

T. Okholina, W. Sofińska-Chmiel, G. Kuzmanenko, U. Maciołek, M. Kuśmierz, S. Kozieł..... 112
Badania spektroskopowe XPS bursztynów bałtyckich

W. Sofińska-Chmiel, M. Drewniak, M. Kuśmierz, A. Świetlicki, A. Chabros, P. Malinowska, A. Gawryszuk-Rżysko 116
Zastosowanie metod spektroskopowych do identyfikacji kamieni szlachetnych i półszlachetnych na przykładzie ametystu

A. Myka, R. Łyszczek, M. Borowik, P. Rusek 120
Analiza składu fazowego i stabilności termicznej czteromocznikanu siarczanu(VI) wapnia

U. Ryszko, D. Kołodyńska, K. Borowik, P. Rusek 124
Analiza składu surowców fosforytowych do produkcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego

Ł. Klapiszewski, A. Ślosarczyk 128
Rozwój badań nad kompozytami cementowymi domieszkowanymi nano- i mikromateriałami funkcjonalnymi

A. Kostańska, A. Ślosarczyk 138
Porównanie wybranych właściwości fizykomechanicznych betonów wykonanych z użyciem kruszyw recyklingowych o różnym pochodzeniu

I. Klapiszewska, O. Lubianiec, A. Ślosarczyk 142
Kompozyty cementowe domieszkowane tlenkiem cynku – obecny stan wiedzy, wyzwania i możliwości

P. Jędrzejczak, Ł. Klapiszewski 146
Wpływ różnych form tlenków tytanu(IV) na właściwości mechaniczne kompozytów cementowych

M. Huculak-Mączka, M. Tymoszewicz, K. Marecka, J. Zieliński, K. Hoffmann 151
Intensyfikacja procesu izolacji substancji humusowych z torfu – analiza jakościowa i ilościowa pozyskanych frakcji

K. Marecka, M. Huculak-Mączka, D. Nieweś, M. Biegun, J. Hoffmann 155
Wpływ czasu ekstrakcji wspomaganej ultradźwiękami na wydajność pozyskiwania kwasów fulwowych z zastosowaniem wody jako ekstrahenta

M. Biegun, E. Klem-Marciniak, M. Kaniewski, S. Penkala, J. Hoffmann 159
Wykorzystanie spektrometrii absorpcji atomowej oraz woltamperometrii pulsowo-różnicowej w ocenie stopnia schelatowania żelaza w chelacie Fe-DTPA

R. Michalski, P. Pecyna-Utylska, J. Kernert 163
Nieorganiczne aniony i kationy w wodach pobieranych z kranów mieszkańców Górnego Śląska - studium przypadku

J. Kończyk, I. Szymanek, J. Gęga 167
Metale alkaliczne i ziem alkalicznych w wodach powierzchniowych Częstochowy i gmin ościennych

K. Sadłowska, S. Sajkowska, B. Leśniewska 175
Badania wstępne zatrzymywania platyny i palladu na mikroplastiku

U. Maciołek, M. Kosińska-Pezda, L. Zapała, A. Nowicka, M. Drewniak 179
Synteza i charakterystyka spektroskopowa kompleksu kwasu nalidyksowego z jonami samaru(III)

L. Zapała, M. Kosińska-Pezda, U. Maciołek, E. Woźnicka, W. Zapała 183
Synteza, badania składu i właściwości spektroskopowych kompleksów wybranych jonów metali przejściowych z kwasem niflumowym

M. Groszek, R. Łyszczek, A. Ostasz..... 187
Sieci metalo-organiczne na bazie wybranych jonów lantanowców(III) z wykorzystaniem ligandów mieszanych: kwasu 4,4'-stilbenodikarboksylowego oraz 1,10-fentantroliny

M. A. Kaczorowska 191
Badanie kompleksów 2-benzoilopirydyny z jonami kobaltu i niklu za pomocą wysokorozdzielczej spektrometrii mas

E. Gołębiewska, J. Braun, M. Kalinowska 195
Badania strukturalne i antyutleniające kompleksów roślinnych związków fenolowych z cyklodekstrynami

E. Krystkowiak, B. Pinkiewicz, T. Łuczak, A. Maciejewski 199
Badania absorpcyjne wiązań wodorowych w kompleksach tworzonych przez związki typu donorowo−akceptorowego

R. Świsłocka, M. Matejczyk, W. Lewandowski 203
Badania spektroskopowe i teoretyczne kompleksów miedzi(II) i cynku z kwasem wanilinowym

M. Parcheta, R. Świsłocka, W. Lewandowski..... 209
Teoretyczne badania struktury soli kwasu 3-hydroksymigdałowego z litowcami

N. Kowalczyk, M. Adamczuk, G. Świderski, W. Lewandowski 213
Kompleksy miedzi z kwasami fenolowymi jako mimetyki dysmutazy ponadtlenkowej

M. Adamczuk, N. Kowalczyk, G. Świderski, W. Lewandowski 217
Analiza spektroskopowa i fizykochemiczna kwasu cykoriowego i jego soli z litowcami

A. K. Przybył, **E. Maj**, **J. Wietrzyk** 224
Synteza oraz analiza spekroskopowa pochodnych cytyzyny o właściwościach antyproliferacyjnych

D. Vlasyuk, R. Łyszczek, H. Głuchowska 228
Wpływ temperatury na strukturę polimerów koordynacyjnych wybranych jonów lantanowców(III) z kwasem chinolino-2,4-dikarboksylowym

D. Vlasyuk, R. Łyszczek, H. Głuchowska, B. Podkościelna 232
Wstępna charakterystyka materiału hybrydowego na bazie polimerowej matrycy bpa.da-nvp dotowanej kompleksem europu(III) z kwasem chinolino-2,4-dikarboksylowym

J. Sienkiewicz-Gromiuk 236
Nowy kompleks supramolekularny 2-amino-4,6-dimetylopirydyny z jednostką (2-benzotiazolilotio)octową

K. Babijczuk, A. Komasa 240
Spektroskopowe i teoretyczne badania kompleksu pirydoksyny z kwasem 2,4-dihydroksybenzoesowym

A. Ostasz, K. Bielecka 244
Wykorzystanie spektroskopii ATR-FTIR w analizie metalo-organicznych materiałów 1,4-ksilileno-bis-(sulfonyloctanu) miedzi(II) zsyntezowanych w metanolu

A. Ostasz, K. Kowalska 248
Zastosowanie spektroskopii w podczerwieni do charakterystyki polimerów koordynacyjnych otrzymanych na bazie cynku i kwasu 2,5-dimetylo-1,4-ksililenoditiooctowego

D. Osypiuk, B. Cristóvão, A. Bartyzel 251
Techniki spektroskopowe w badaniu heterordzeniowych kompleksów Pd^{II}-Ln^{III}-Pd^{II}

M. Adamczyk 255
Procedura oznaczania śladowych ilości cyny metodą woltamperometrii stripingowej z wykorzystaniem stałej mikroelektrody bizmutowej

M. Adamczyk, E. Wlazłowska, M. Grabarczyk 259
Szybka i czuła metoda oznaczania jonów wanadu w wodach naturalnych bogatych w substancje powierzchniowo czynne

I. Gęca 263
Stałe dyskowe mikroelektrody metaliczne w woltamperometrii stripingowej jonów metali ciężkich

I. Gęca 267
Woltamperometryczne procedury oznaczania wybranych związków organicznych z wykorzystaniem stałej dyskowej mikroelektrody bizmutowej

M. Grabarczyk, M. Adamczyk 270
Prosta i szybka analiza specjacyjna selenu w wodach środowiskowych oparta na metodzie elektrochemicznej z użyciem błonkowej elektrody metalicznej jako elektrody pracującej

M. Grabarczyk, J. Wasąg 274
Zastosowanie filmowej elektrody miedziowej do oznaczania śladowych stężeń kadmu metodą anodowej woltamperometrii stripingowej

D. Gugała-Fekner 278
Badanie kinetyki elektroredukcji jonów cynku w obecności tyminy

D. Gugała-Fekner 282
Wpływ puryny i tyminy na kinetyke redukcji jonow cynku(II) w buforze octanowym o pH 4

K. Lament, J. Nieszporek, W. Piasecki 286
Badanie zachowania się jonów Fe^{2+} w dyspersjach tlenków metali z wykorzystaniem metod elektrochemicznych i spektroskopowych

J. Lenik 290
Konstrukcja elektrod selektywnych na chlorek benzalkoniowy

J. Lenik, P. Ciosek-Skibińska, K. Cal 293
Charakterystyka elektrod czułych w stosunku do rosuwastatyny

J. Nieszporek 297
Wybrane witaminy z grupy B jako czynnik zmieniający kinetykę procesu elektrodowego

J. Nieszporek 301
Badanie wpływu kwasu nikotynowego na kinetykę i mechanizm elektroredukcji jonów Zn^{2+} w aspekcie efektu cap-pair

M. Ochab 305
Wykorzystanie metalicznych elektrod liniowych do oznaczeń wybranych związków metodą woltamperometrii stripingowej

M. Ochab 309
Wykorzystanie stałej elektrody ołowiowej do oznaczeń śladowych stężeń rutozydu metodą adsorpcyjnej woltamperometrii stripingowej

D. Sieńko, J. Nieszporek 312
Wpływ witaminy B1 na elektroredukcję jonów cynku

C. Wardak, S. Malinowski, K. Pietrzak 316
Optymalizacja właściwości plazmy w konstrukcji bioczujników przeznaczonych do oznaczania dopaminy

C. Wardak, K. Pietrzak 320
Azotanowe elektrody jonoselektywne z membraną modyfikowaną nankompozytem - wpływ struktury nanokompozytu na właściwości elektrod

K. Nieszporek, T. Pańczyk 324
Zastosowanie funkcji autokorelacji w badaniu dynamiki wiązań wodorowych

K. Nieszporek, T. Pańczyk 328
Przejściowy charakter wiązań wodorowych w wodnych roztworach siarczanów

F. Borys, P. Tobiasz, H. Krawczyk 332
Zastosowanie spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego ^{19}F do badań fotoizomeryzacji *orto*-fluoroazobenzenów

M. Goliszek, M. Gargol, T. Klepka, B. Podkościelna 336
Zastosowanie metod spektroskopowych oraz analizy termicznej do badania właściwości bioplastików opartych na PLA z dodatkiem ligniny

M. Goliszek, B. Podkościelna, A. Chabros 340
Synteza i badanie właściwości polimerowych mikrosfer z modyfikowaną celulozą

B. Podkościelna, P. Podkościelny 343
Synteza polimerowych adsorbentów na bazie MMA do usuwania toksycznych związków aromatycznych

P. Tobiasz, F. Borys, Z. Żelewska, H. Krawczyk 347
Synteza połączeń dibenzo[*b*,*f*]oksepiny z 4,4'-dietoksy-1,1'-bifenylem

M. Osińska, P. Krawczyk, T. Rozmanowski, T. Łuczak, E. Krystkowiak 351
Właściwości karbożeli domieszkowanych interkalacyjnym związkiem grafitu

D. Paluch, A. Bazan-Woźniak, R. Wolski, R. Pietrzak 355
Zastosowanie biowęgli w usuwaniu organicznych i nieorganicznych zanieczyszczeń z fazy ciekłej

A. Bazan-Woźniak, R. Pietrzak 359
Odpad po ekstrakcji grzyba *Inonotus obliguus* jako efektywny adsorbent czerwieni metylowej

E. Sočo 363
Zwiększenie zdolności sorpcyjnych układu metal-barwnik z roztworów wodnych poprzez wykorzystanie aktywowanego odpadu przemysłowego

E. Sočo, A. Domoń 367
Immobilizacja metalu ciężkiego Z roztworów wodnych na mineralnych sorbentach – dolomitach

J. Bąk, P. Kozak, D. Kołodyńska 371
Sorpcja wanadanów(V) na biowęglu modyfikowanym hydroksyapatytem

M. Wasilewska, A. Deryło-Marczewska 375
Badanie właściwości strukturalnych, powierzchniowych i adsorpcyjnych węgli aktywnych o zastosowaniu farmaceutycznym

M. Wasilewska, A. Deryło-Marczewska 379
Badanie wpływu szybkości mieszania na adsorpcję zanieczyszczeń organicznych na węglu aktywnym

M. Gęca, M. Wiśniewska, P. Nowicki 383
Badanie możliwości usuwania polimerów o różnym charakterze jonowym przy użyciu biowęgli i węgli aktywnych pochodzenia roślinnego

A. Wawrzyniak, P. Nowicki, M. Wiśniewska 387
Adsorbenty węglowe otrzymane z łupin orzechów pistacjowych jako potencjalne składniki filtrów do wody pitnej

K. Szewczuk-Karpisz, A. Tomczyk, K. Skic, B. Kondracki 391
Wpływ jonów kadmu(II) na adsorpcję cząsteczek tetracykliny na powierzchni kaolinitu i jego kompozytu z biowęglem

A. Tomczyk, K. Szewczuk-Karpisz, A. Kubaczyński, B. Kondracki 395
Biowęgiel z łętów ziemniaka jako wysoce efektywny adsorbent tetracykliny i karboksyny w ich mieszanym układzie

P. Szczotka, R. Wolski, A. Bazan-Woźniak, B. Łęska, A. Woźniak-Braszak, R. Pietrzak 399
Usuwanie rodaminy B na adsorbentach otrzymanych z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej glonów słodkowodnych

D. Paluch, A. Bazan-Woźniak, R. Wolski, R. Pietrzak 403
Usuwanie szkodliwych dla środowiska związków organicznych z układów wodnych przy wykorzystaniu biowęgli

Z. Hubicki, M. Wawrzkiewicz, A. Dębek, A. Kucharczyk 407
Usuwanie barwników bezpośrednich z roztworów wodnych na anionicie polistyrenowym - badania równowagowe

B. Czech, A. Krzyszczak 412
Wpływ procesów środowiskowych na właściwości biowęgli

M. Błachnio 416
Wpływ pH na kinetykę i równowagę procesu adsorpcji herbicydów na węglu aktywnym

M. Błachnio, A. Deryło-Marczewska, B. Charmas, A. Węglicka 420
Synteza węgli aktywnych z odpadów roślinnych

K. Burdzy, D. Ogórek, D. Kołodyńska 424
Adsorpcja kompleksów lantanu(III) z kwasem iminodibursztynowym metodą kolumnową

A. Chrzanowska, A. Wiejak, A. Deryło-Marczewska, A. Bosacka 428
Synteza i właściwości mezokomórkowych pianek krzemionkowych

S. Kwiatkowska-Marks, E. Radzymińska-Lenarcik 432
Wykorzystanie spektrofotometru do badania procesu biosorpcji błękitu metylenowego na granulkach alginianowych

M. Zienkiewicz-Strzałka 436
Właściwości struktury nanowymiarowej wybranych układów kompozytowych

J. Lupa, A. Kierys, A. Sienkiewicz 440
Wpływ rozpuszczalnika na porowatość i morfologię tlenku ceru wytworzonego z wykorzystaniem matrycy polimerowej

G. Wójcik, A. Wawszczak 444
Modyfikacja hydroksyapatytu za pomocą słabo zasadowego anionitu do usuwania jonów chromu(VI)

D. Fila, Z. Hubicki, D. Kołodyńska 448
Skuteczny odzysk pierwiastków ziem rzadkich w procesie biosorpcji z wykorzystaniem usieciowanych kulek alginianowo-zeolitowych

A. Wawszczak, U. Korzecka-Kosior, D. Kołodyńska 452
Usuwanie wanadu pod kątem zastosowań biomedycznych

E. Zambrzycka-Szelewa, **M. Zabielska**, **I. Michałowska, D. M. Bobrowska, B. Godlewska-Żyłkiewicz** 456
Synteza i charakterystyka polimerów z odwzorowanymi wieloma jonami (MIIP) do jednoczesnego wydzielania Pd, Rh i Ru

K. Karpińska-Wlizło, M. Rotko, M. Barczak 460
Badanie mieszanych układów katalitycznych (MnO_x-CeO_2) dla procesu utleniania sadzy

A. Gładysz-Płaska, A. Lipke, M. Turska, M. Grzelka 464
Właściwości sorpcyjne bentonitu-Fe w stosunku do jonów uranylowych

M. Jakubowski, M. Sandomierski, A. Voelkel 468
Forma cynkowa zeolitu X jako nośniki do kontrolowanego uwalniania 6-merkaptopuryny

M. Jakubowski, M. Sandomierski, A. Voelkel 472
Nanocząstki fitynianu wapnia jako nośniki w kontrolowanym uwalnianiu leku na osteoporozę

A. Wołowicz, Z. Hubicki 476
Sorbenty węglowe w adsorpcji fenoli z wód i ścieków

A. Zdunek, **D. Kołodyńska**, **K. Borowik**, **P. Rusek** 481
Badania mechanizmu usuwania jonów fluorkowych z roztworów siarczanu(VI) monu za pomocą sorbentów typu *low-cost*

A. Drozd, D. Kołodyńska 485
Wykorzystanie metod spektroskopowych do oceny właściwości sorpcyjnych hydrożeli poliakrylowych

S. Drużyński, U. Kiełkowska, K. Mazurek, M. Kurzawa, B. Igliński, M. Cichosz 490
Adsorpcja jonów kobaltu(II) z roztworów wodnych na modyfikowanym węglu aktywnym otrzymanym z odtłuszczonej śruty rzepakowej

U. Kotowska, J. Karpińska, W. Polińska, D. Kiejza 494
Badania nad wykorzystaniem roślin do usuwania mikrozanieczyszczeń organicznych z wód i ścieków

J. Karpińska, U. Kotowska, W. Polińska, D. Kiejza 498
Nowe odczynniki w chemicznych procesach usuwania mikrozanieczyszczeń organicznych

D. Bożejewicz 502
Zastosowanie spektroskopii fourierowskiej w podczerwieni w analizie procesów sorpcyjnych – mini przegląd

I. Kiszkiel-Taudul, B. Starczewska 506
Mikroekstrakcja wybranych β-laktamów i tetracyklin z produktów nabiałowych

M. Hryniewicka, B. Starczewska 509
Mikroekstrakcja kwasów fenolowych z wykorzystaniem rozpuszczalników supramolekularnych

M. Samsonowicz, N. Dąbrowska, A. Dowbysz 513
Analiza aktywności antyoksydacyjnej ekstraktów z żeń-szenia syberyjskiego i koreańskiego

R. Aleksandrowicz, M. Samsonowicz 518
Zastosowanie metod spektroskopowych do oceny potencjału antyoksydacyjnego ekstraktów z yerba mate

K. Witt 522
Dobór czynnika ługującego do odzysku cynku z osadu powstałego po oczyszczaniu ścieków pochodzących **z** galwanizerni

A. Sokół, B.M. Starczewska, J. Karpińska 526
Czy procesy fotodegradacji mogą wpływać na rozkład galaksolidu w środowisku wodnym?

A. Sokół, P. Kitlas 530
Ocena trwałości benzofenonu-3 w naturalnych matrycach

ZASTOSOWANIE SPEKTROMETRII HPGe W OZNACZENIACH ZAWARTOŚCI IZOTOPÓW GAMMA PROMIENIOTWÓRCZYCH w RÓŻNYCH CZĘŚCIACH WARZYW

M. STOBIŃSKI, K. SZARŁOWICZ, F. JĘDRZEJEK, B. KUBICA, Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Energetyki i Paliw, Katedra Chemii Węgla i Nauk o Środowisku, Al. Adama Mickiewicza 30, 30-059 Kraków.

Abstrakt: Przedstawione w niniejszej pracy badania dotyczyły przygotowania do pomiaru oraz oznaczenia zawartości izotopów gamma promieniotwórczych w wybranych częściach (nadziemnych, podziemnych lub w nasionach) warzyw pobranych z przydomowego ogródka. Analizie poddano także trawę oraz glebę z ogródka. Otrzymane wyniki poddano obróbce za pomocą oprogramowania Statistica.

Wprowadzenie: We wszystkich glebach w Polsce występują izotopy promieniotwórcze. Oprócz naturalnych gamma izotopów, w glebach pojawiają się także radioizotopy sztuczne, takie jak np. ^{137}Cs. Dotychczas prowadzone badania skupiały się przede wszystkim na glebach i roślinach pobranych z terenów o możliwie niskiej antropopresji (np. obszary parków narodowych). w badaniach prowadzonych przez CLOR na terenie Świętokrzyskiego Parku Narodowego [1] stwierdzono obecność w trawie ^{137}Cs w zakresie < 0,18 – 1,35 Bq/kg, ^{40}K (449 – 1118 Bq/kg), ^{226}Ra (< 2,4 – 4,4 Bq/kg) oraz ^{228}Ac (^{228}Ra) w zakresie < 0,6 – 2,5 Bq/kg.W niniejszej pracy skupiono się na zawartości izotopów promieniotwórczych w roślinach jadalnych, których wegetacja odbywała się na glebie uprawianej rolniczo, (gleba orna, nawożona, nawadniana).

Część eksperymentalna: Próbki warzyw, gleby oraz trawy pobrano z przydomowego ogródka w miejscowości Mszana Górna, która położona jest na przedpolu Gorców. Ogródek znajduje się na wysokości około 480 m n.p.m., jest dobrze nasłoneczniony i jako nawóz stosuje się przede wszystkim mieszankę z gnijących pokrzyw. Ze względu na małą ilość opadów, rośliny były dodatkowo sztucznie nawadniane. Pobranie całego materiału badawczego miało miejsce w połowie sierpnia 2021 roku, ze względu na dobiegający końca okres wegetacji badanych warzyw. Glebę pobrano za pomocą okrągłego próbnika o średnicy 10cm, na głębokość 10 cm, a następnie podzielono na 3 równe plastry (A-najbliższy powierzchni, C- najgłębszy). Glebę po przewiezieniu do laboratorium suszono w temperaturze pokojowej przez 30 dni, następnie rozdrobniono, przesiano przez sito o średnicy oczek 1 mm, przeniesiono do naczyń pomiarowych o objętości 27 cm^3, które uszczelniono parafilmem w celu uniknięcia ekshalacji gazowego radonu [2]. Warzywa i trawę pobrano standardowymi, stosowanymi przez rolników metodami. w przypadku warzyw bogatych w wodę (np. pomidor, ogórek) w celu uniknięcia pleśnienia i gnicia, konieczne było zastosowanie suszarki spożywczej - suszącej w strumieniu ciepłego powietrza. Warzywa suszono przez 30 godzin, po czym wszystkie dosuszano jeszcze na słońcu przez około 3 tygodnie. Wysuszone warzywa oraz trawę rozdrabniano w młynkach IKA A11 basic oraz IKA M20. Tak zhomogenizowane próbki roślinne zapakowano do naczyń pomiarowych i zaklejono analogicznie jak glebę.

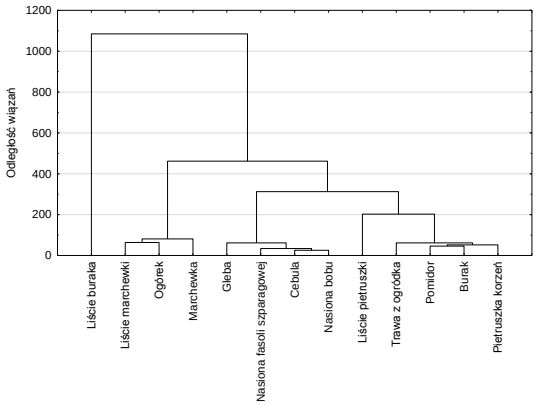
w przypadku niektórych warzyw nie udało się osiągnąć wymaganej objętości 27 cm^3, użyto wtedy naczyń pomiarowych o objętości 2,85 cm^3. Pomiary wykonano na spektrometrach HPGe typu BE3830 (Canberra/Mirion), czas pojedynczego pomiaru wynosił minimum 72 godziny, zastosowano poprawki kalibracyjne związane z samoabsorpcją w próbce [3].

Wyniki: Zawartość badanych gamma izotopów w pobranych próbkach gleby przedstawiono w Tabeli 1. Pominięto w tabeli aktywność ^{235}U, ponieważ w żadnej próbce nie osiągnięto poziomu MDA (2,09 Bq/kg, przy LLD = 0,01) Można zauważyć, że wszystkie trzy badane warstwy gleby charakteryzują się praktycznie identycznymi aktywnościami badanych radioizotopów (w granicach niepewności pomiarowej). Świadczy to o tym, że gleba ta w trakcie uprawy (orka) jest bardzo dobrze wymieszana, co najmniej na głębokość 10 cm.

Tabela 1. Zawartość badanych izotopów w próbkach gleby.

warstwa	^{137}Cs Bq/kg	^{40}K Bq/kg	^{228}Th Bq/kg	^{228}Ra Bq/kg	^{226}Ra Bq/kg	^{210}Pb Bq/kg	^{238}U Bq/kg	^{241}Am Bq/kg
A	19,26±0,62	428±12	31,9±3,6	30,2±3,4	27,8±1,9	39±18	48,7±9,4	MDA (<2,09)
B	19,72±0,59	418±12	30,9±3,5	31,3±3,4	27,8±1,9	60±17	48,3±9,1	LLD (<0,01)
C	17,83±0,63	424±12	31,4±3,3	29,8±3,2	27,6±1,8	41±17	45,2±9,2	LLD (<0,01)

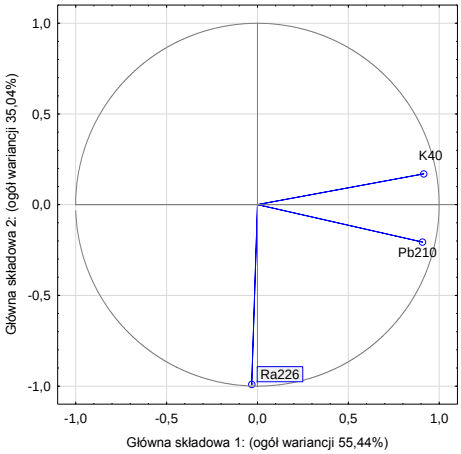
W żadnej badanej próbce roślinnej nie udało się stwierdzić obecności ^{228}Th (LLD = 0,18 Bq/kg), ^{228}Ra (LLD = 0,87 Bq/kg), ^{241}Am (LLD = 0,04 Bq/kg), ^{137}Cs (LLD = 0,03 Bq/kg). w przypadku ^{238}U otrzymano wyniki poniżej LLD (0,81 Bq/kg) względnie poniżej MDA (49,11 Bq/kg). Powyższe wyniki pominięto w dalszych rozważaniach. w przeprowadzonej analizie statystycznej wzięto wyłącznie pod uwagę aktywności ^{40}K, ^{210}Pb oraz ^{226}Ra. Skorzystano z oprogramowania Statistica 13.



Rys.1. Diagram drzewa, metoda pojedynczego wiązania, odległość euklidesowa.

Na rys.1 przedstawiono diagram drzewa, aglomeracji poddano 13 zmiennych, metodą pojedynczego wiązania (w przypadku gleby użyto wartości średniej z wszystkich trzech warstw ze względu na wspomniane wcześniej ich wymieszanie). Można zauważyć wy-

odrębnienie się trzech grup warzyw, przy czym zawartość badanych radioizotopów w liściu buraka w sposób stanowczy odbiega od pozostałych warzyw. Niestety analiza klastrowa nie pozwala na pogłębioną interpretację występujących między warzywami różnic. w związku z tym przeprowadzono dla tych samych zmiennych i przypadków analizę głównych składowych (PCA). Podstawowe parametry analizy przedstawiono w Tabeli 2. Dwie pierwsze składowe wyjaśniają ponad 90% całkowitej wariancji. Rysunek 2 przedstawia projekcje zmiennych na płaszczyźnie dwóch pierwszych składowych. Można zauważyć niewielką korelację pomiędzy zawartością ^{40}K oraz ^{210}Pb i ich brak korelacji w stosunku do aktywności ^{226}Ra.

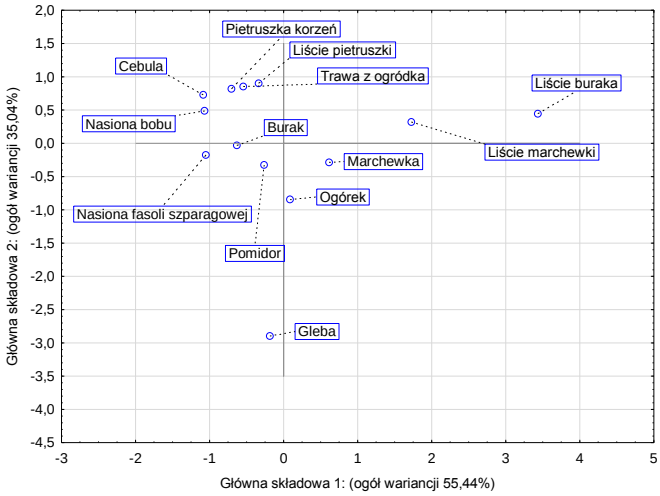


Rys.2. Projekcja zmiennych na płaszczyznę czynników.

Tabela 2. Wartości własne (na podstawie korelacji).

	Wartość własna	% ogółu wariancji	Skumulowana wartość własna	Skumulowany % wariancji
1	1,663	55,437	1,663	55,437
2	1,051	35,039	2,714	90,476
3	0,285	9,524	3,000	100,000

Na rys.3 przedstawiono rzut analizowanych przypadków na płaszczyznę pierwszych dwóch składowych głównych. Można zauważyć, że wspomniany wcześniej liść buraka, różni się od pozostałych warzyw wysoką zawartością ^{40}K oraz ^{210}Pb, natomiast niską zawartością ^{226}Ra. Podobna zależność, tylko w znacznie mniejszym stopniu występuje dla liścia marchewki. Stężenia ^{40}K oraz ^{210}Pb są wyższe w tych roślinach niż w glebie. Dla większości pozostałych roślin aktywności tych radioizotopów są niższe niż w glebie. w przypadku ^{226}Ra jego najwyższa aktywność została zaobserwowana dla gleby, natomiast w badanych roślinach jego aktywność jest znacznie mniejsza. Najniższe zawartości badanych radionuklidów stwierdzono w roślinach, które na rys.3 zajmują lewą górną ćwiartkę, czyli: pietruszka (korzeń i liście), trawa, oraz cebula i nasiona bobu.



Rys.3. Rzut przypadków na płaszczyznę czynników.

Wnioski: Pobieranie gleby do badań na głębokość tylko 10 cm, które w przypadku terenów naturalnych (nie użytkowanych rolniczo) jest wystarczające, w przypadku gleb ornych jest stanowczo zbyt płytkie i nie odzwierciedla w żaden sposób zawartości radionuklidów w głębszych (nie ornych) warstwach gleb. Obecność potasu w glebie prawdopodobnie uniemożliwiła roślinom pobieranie ^{137}Cs z gleby lub stężenie ^{137}Cs w glebie (≈19 Bq/kg) dotyczy formy trwale związanej, o ograniczonej biodostępności dla roślin. Występujący w glebie ^{226}Ra w minimalnym stopniu zostaje pobrany przez rośliny. Stężenia trzech oznaczonych radioizotopów, nie różnicują w żaden sposób części podziemnych, nadziemnych i nasion w badanych warzywach. **W** celu ilościowego oznaczenia w warzywach takich radioizotopów jak ^{228}Th, ^{228}Ra, ^{238}U, ^{241}Am czy ^{137}Cs konieczne jest zwiększenie masy próbki pomiarowej.

Literatura:

1. O. Stawarz, K. Isajenko, B. Piotrowska, K. Wojtkowski, A. Kiełbasińska, M. Kozdój, Ocena sytuacji radiacyjnej na terenie Świętokrzyskiego Parku Narodowego na podstawie badania próbek flory, CLOR, 2021, Platforma Centralnego Laboratorium Ochrony Radiologicznej.
2. G. Gilmore, Practical Gamma-ray Spectrometry, WILEY, Wiltshire 2008.
3. R. Misiak, R. Hajduk M. Stobiński, M. Bartyzel, K. Szarłowicz, B. Kubica, Nukleonika, 56 (2011) 23.

Praca częściowo finansowana przez subwencje badawczą AGH nr 16.16.210.476. Praca została zrealizowana częściowo przy użyciu infrastruktury Laboratorium Ochrony Środowiska i Radiochemii Centrum Energetyki AGH. Podziękowania dla Pani Magdaleny Nowogórskiej (studentki IV roku Technologii Chemicznej WEiP AGH) za pomoc w zebraniu i przygotowaniu próbek.

ANALIZY GAMMA SPEKTROMETRYCZNE GLEB z TERENU KAMIENIOŁOMU w REGULICACH

K. SZARŁOWICZ, J. ROGULA, S. KUŁAWIK, Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Energetyki i Paliw, Katedra Chemii Węgla i Nauk o Środowisku, Al. Adama Mickiewicza 30, 30-059 Kraków.

Abstrakt: Ideą pracy był pomiar oraz ocena zawartości radionuklidów naturalnych i sztucznych (^{40}K,^{137}Cs,^{226}Ra,^{228}Ra,^{228}Th) w glebie, pobranej z miejsca nieczynnego kamieniołomu znajdującego się w Regulicach. Pomiar odbył się za pomocą metody spektrometrii promieniowania gamma, przy użyciu detektora germanowego. Otrzymane wyniki porównano z wartościami podanymi przez Państwową Agencję Atomistyki (PAA) oraz Centralne Laboratorium Ochrony Radiologicznej (CLOR). Zgodnie z otrzymanymi wynikami gleba jest w niewielkim stopniu skażona ^{137}Cs, natomiast ^{40}K wykazuje największą zawartość. Stężenie pozostałych radionuklidów było na mierzalnym poziomie.

Wprowadzenie: Promieniotwórczość naturalna w środowisku oraz powiązane z nią narażenie zewnętrzne na promieniowanie gamma zależą głównie od warunków geograficznych oraz geologicznych. Konkretne poziomy promieniowania radioaktywnego w danym obszarze lądowym, związane są ze składem geologicznym, każdego wydzielonego litologicznie obszaru oraz z zawartością takich pierwiastków promieniotwórczych jak: ^{40}K, ^{232}Th, ^{238}U w skałach, z których pochodzą gleby na danym obszarze [1]. Sztuczne radionuklidy w głównej mierze pojawiły się w środowisku w sposób niekontrolowany podczas wypadków czy awarii jądrowych (Fukushima, Czarnobyl) oraz testów z bronią jądrową prowadzonych w ubiegłym stuleciu [2]. Badania oraz ocena stanu radiologicznego środowiska naturalnego stanowi ważny aspekt w identyfikacji i kierunku zmian zachodzących w przyrodzie. Analizy takie stanowią jedno z podstawowych zadań ujętych w rozporządzeniu w sprawie stacji wczesnego wykrywania skażeń promieniotwórczych i placówek prowadzących pomiary skażeń promieniotwórczych [3]. Jednym z takich miejsc pomiarów radionuklidów naturalnych i sztucznych jest nieczynny kamieniołom w Regulicach. Występują w nim produkty erupcji wulkanicznych, które umiejscowione są na dystalnych częściach stożków napływowych stworzonych ze zlepieńca myślachowickiego. Oznacza to, że nie powstały w tym kamieniołomie. Okres tworzenia się produktów wulkanicznych obecnych na terenie kamieniołomu to pierwszy karbońsko-permski cykl wulkaniczny. Wulkan, z którego powstały te produkty należał do typu mieszanego. Wulkany tego typu charakteryzują się naprzemiennym wybuchem i wydobywaniem się magmy oraz materiału piroklastycznego z ich wnętrza. Skały wylewne, które były tam eksploatowane są nazywane melafirami [4].

Część eksperymentalna: Próbki gleby pobrano z pięciu punktów na terenie nieczynnego kamieniołomu w Regulicach. Dwie próbki pobrano z górnej części kamieniołomu, dwie ze zbocza oraz jedną z dolnej części kamieniołomu. Każde miejsce przed pobraniem próbki było oczyszczane z kamieni, patyków oraz trawy. Następnie próbki pobrano

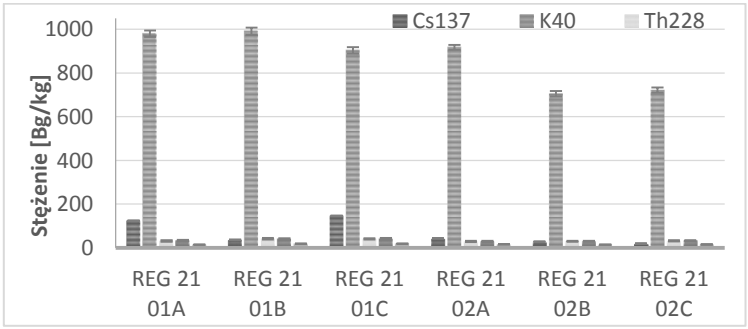
za pomocą próbnika rdzeniowego o wysokości i średnicy 10 cm. Próbkę gleby przeniesiono na kawałek folii i podzielono na trzy równe części, opisując kolejno od warstwy powierzchniowej do głębszej jako A, B i C. w laboratorium próbki przesypano do krystalizatorów i pozostawiono na kilka tygodni w celu pozbycia się wilgoci przemijającej. z wysuszonych próbek pozbyto się większych zanieczyszczeń. Oczyszczone próbki rozdrobniono i przesiano przez sito z oczkami o średnicy 1mm. Przesiew ilościowo przeniesiono do opisanych polipropylenowych pojemników. Następnie próbki zapakowano do naczyń pomiarowych o objętości 27 cm^3, zamknięto naczynie i zaklejono parafilmem, aby zapewnić szczelność próbki i zapobiec ulatnianiu się gazowego ^{222}Rn. Zaklejone próbki pozostawiono na cztery tygodnie w celu ustalenia się równowagi promieniotwórczej w szeregu uranowo-radowym. Po minionym okresie wykonano pomiary próbek za pomocą spektrometru półprzewodnikowego HPGe firmy Canberra z detektorem germanowym. Czas pomiaru pojedynczej próbki wynosił 3 dni.

Wyniki: w wyniku pomiaru gamma spektrometrycznego uzyskano widma promieniowania gamma i opracowano je w programie Genie-2000. Aktywności poszczególnych pierwiastków w próbce wyznaczono ze wzoru:

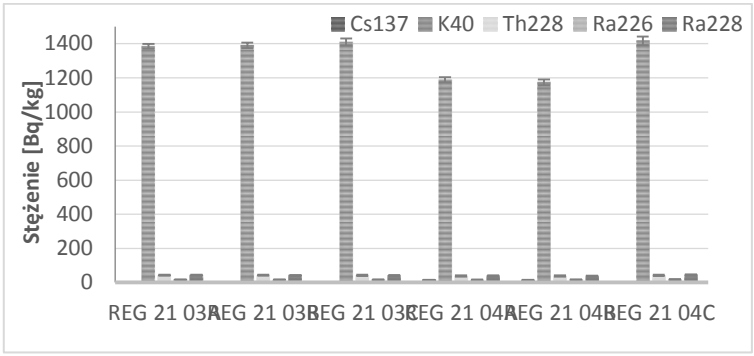
$$A=(CPS_P–CPS_T)\cdot 1000/(m\cdot P_\gamma\cdot\varepsilon\cdot T_\gamma)$$

gdzie: a – aktywność próbki dla danej energii keV [Bq/kg], CPS_P – liczba zliczeń na sekundę dla próbki [$Area/LT_{pomiaru}$], CPS_T – liczba zliczeń na sekundę dla tła [$Area/LT_{pomiaru}$], m – masa próbki [g], P_γ – prawdopodobieństwo emisji kwantu gamma dla określonej energii keV, ε – wydajność detektora obliczona dla danego radioizotopu, T_γ – współczynnik samoabsorbcji.

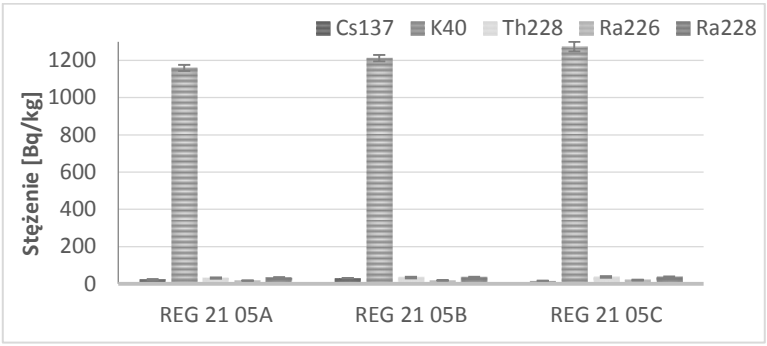
Według powyższego wzoru obliczono aktywności ^{40}K oraz ^{137}Cs. Do wyznaczenia aktywności ^{226}Ra obliczono aktywność ^{214}Bi oraz ^{214}Pb, osobno dla każdej energii. Obliczone aktywności tych radionuklidów uśredniono, otrzymując aktywność ^{226}Ra. w ten sam sposób obliczono aktywność ^{228}Ra (korzystając z energii dla ^{228}Ac) oraz ^{228}Th (z energii dla ^{208}Tl, ^{212}Pb i ^{212}Bi). Otrzymane aktywności zobrazowano na poniższych rysunkach (rys.1-3).



Rys.1. Aktywność (stężenie) poszczególnych radioizotopów dla próbek ze wszystkich warstw z górnej części kamieniołomu.



Rys.2. Aktywność (stężenie) poszczególnych radioizotopów dla próbek ze wszystkich warstw ze zbocza kamieniołomu.



Rys.3. Aktywność (stężenie) poszczególnych radioizotopów dla próbek ze wszystkich warstw z dolnej części kamieniołomu.

Wyniki: Spośród mierzonych radioizotopów największą aktywność wykazywał ^{40}K we wszystkich warstwach i miejscach pobranych próbek. Zakres aktywności tego radionuklidu wynosił 705,09-1416,92 Bq·kg^{-1}. Według PAA zakres aktywności ^{40}K na terenie Polski jest w przedziale 59-964 Bq·kg^{-1} [5]. Po przeanalizowaniu rys1-3 obserwuje się znaczne przekroczenie aktywności tego radionuklidu w dolnej części kamieniołomu oraz jego zbocza, w porównaniu z raportem PAA. Powodem tego jest budowa geologiczna terenu nieczynnego kamieniołomu w Regulicach. Następnym najbardziej licznym radioizotopem był ^{137}Cs. Zakres aktywności powierzchniowej tego radionuklidu mieścił się w granicach od 0,04 do 5,89 kBq·m^{-2}, w porównaniu raport PAA wskazuje, że dla Polski zakres ^{137}Cs to od 0,19 do 13,35 kBq·m^{-2} [5]. Na podstawie rys.1-3 można zaobserwować, że aktywność ^{137}Cs jest największa dla próbek pobranych w górnych częściach kamieniołomu. Gleba w górnych częściach kamieniołomu pozostała w stanie pierwotnym, czyli nie była eksploatowana przez człowieka. Aktywność pozostałych radionuklidów przedstawia się następująco: dla ^{226}Ra zakres 14,5-19,67 Bq·kg^{-1}, ^{228}Ra zakres 28,98-43,6 Bq·kg^{-1}. Według raportów CLOR i PAA aktywność tych radionuklidów w Polsce wynosiła odpowiednio 5,3-193 Bq·kg^{-1}; 3,1- 26,8 Bq·kg^{-1}. Dla ^{228}Th otrzymano zakres 29,64-42,28 Bq·kg^{-1} [5,6].

Wnioski: Analizy przeprowadzone na terenie kamieniołomu pozwoliły określić poziom radionuklidów gamma promieniotwórczych na tym terenie i ocenić ich ilość w odniesieniu do wartości średnich mierzonych na terenie Polski. Tego typu badania są niezwykle ważne z uwagi na określenie tzw. poziomu zerowego, a więc aktualnego poziomu aktywności promieniotwórczej oraz z uwagi na udział radionuklidów w dawce promieniowania jaką otrzymują organizmy żywe.

Literatura:

1. A. Alharbi, A. El-Taher, Life Science Journal,10 (2013) 532.
2. J.A. Sanchez-Cabeza, M. K. Pham, P.P. Povinec, Journal of Environmental Radioactivity, 99 (2008) 1680.
3. Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 17 grudnia 2002 r. w sprawie stacji wczesnego wykrywania skażeń promieniotwórczych i placówek prowadzących pomiary skażeń promieniotwórczych (Dz. U. z 2002 r. nr 239, poz. 2030).
4. S.M. Stanley, Historia Ziemi, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2002.
5. Państwowa Agencja Atomistyki, PAA, Warszawa 2020.
6. CLOR, Raport roczny 2020, Platforma Centralnego Laboratorium Ochrony Radiologicznej, Warszawa 2021.

Praca częściowo finansowana przez subwencje badawczą AGH nr 16.16.210.476. Praca została zrealizowana częściowo przy użyciu infrastruktury Laboratorium Ochrony Środowiska i Radiochemii Centrum Energetyki AGH.

CHARAKTERYSTYKA SPEKTROSKOPOWA NOWOCZESNYCH LUMINOFORÓW NIEORGANICZNYCH DOMIESZKOWANYCH JONAMI LANTANOWCÓW(III) DO POTENCJALNYCH ZASTOSOWAŃ w BRANŻY OŚWIETLENIOWEJ

J. CZAJKA[1], S. LIS[2], [1]Politechnika Bydgoska im. J. i J. Śniadeckich, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz, [2]Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań.

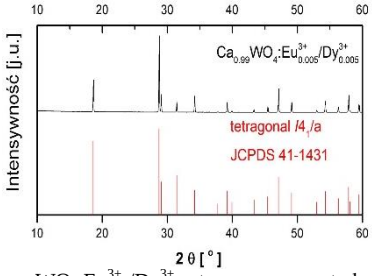
Abstrakt: Dynamicznie rozwijająca się branża oświetleniowa oraz utrzymujący się od wielu lat trend zmierzający do miniaturyzacji wymaga projektowania nowoczesnych efektywnych materiałów luminescencyjnych. w zależności od składu jonów domieszkujących oraz doboru matrycy możliwe jest otrzymanie luminoforów nieorganicznych wykazujących przestrajalną emisję. Wykorzystując metodę wysokotemperaturowej reakcji w ciele stałym zsyntetyzowano materiały luminoforowe typu $Ca_{1-x-y}WO_4:Eu^{3+}_x/Dy^{3+}_y$. Do określenia ich właściwości luminescencyjnych użyto spektroskopii luminescencyjnej (analiza widm emisji oraz wzbudzenia), natomiast charakterystykę strukturalną i morfologiczną wykonano z użyciem dyfrakcji rentgenowskiej oraz skaningowej mikroskopii elektronowej.

Wprowadzenie: Branża oświetleniowa wymaga nowatorskich rozwiązań w zakresie materiałów stosowanych w diodach elektroluminescencyjnych LED. Poszukuje luminoforów charakteryzujących się wysoką intensywnością luminescencji, odpowiednimi cechami strukturalnymi i morfologicznymi. Nowoczesne technologie wymagają zastosowania materiałów multi-funkcjonalnych [1], o wysokiej stabilności termicznej [2-4], wykazujących przestrajalność barwy [5] o wysokiej czystości barwy emisji. Możliwość projektowania luminoforów o określonej barwie luminescencji, a także szczegółowe określenie skorelowanej temperatury barw pozwala na ich potencjalne zastosowanie w diodach LED. Dzięki dobraniu odpowiedniej matrycy luminoforu oraz stężenia jonów domieszkujących– jonów lantanowców(III), możliwe jest uzyskanie planowanego efektu. Białe diody elektroluminescencyjne, WLED, o doskonałej wydajności konwersji elektro-optycznej i długim czasie pracy, jednocześnie przyjazne dla środowiska, znalazły zastosowanie jako tzw. energooszczędne urządzenia [4]. Konwencjonalne diody (PC-WLED) produkowane są poprzez połączenie komercyjnych luminoforów o żółtej barwie emisji ($Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$, $YAG:Ce^{3+}$) z niebieskimi chipami InGaN [4,6]. Generowanie światła białego charakteryzuje się niską skorelowaną temperaturą barwową (CCT) i wysokim współczynnikiem oddawania barw (CRI), stąd bardzo istotny jest dobór luminoforów składowych, tj. emiterów o barwie czerwonej, zielonej i niebieskiej. Najczęściej stosowanymi komercyjnymi luminoforami czerwonymi są: np. $Y_2O_3:Eu^{3+}$, $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ [3], $Sr_2Si_5N_8:Eu^{2+}$, $CaAlSiN_3:Eu^{2+}$ [3,4]. Jednak warunki ich otrzymywania (wysoka temperaturai ciśnienie) znacząco ograniczają zastosowanie ich do produkcji WLED. Dlatego bardzo ważne jest otrzymywanie nowych luminoforów nieorganicznych o wysokiej wydajności luminescencji, między innymi stosując jako domieszki jony dys-

prozu wraz z jonami europu, pozwalające na dostrojenie współrzędnych chromatyczności do uzyskania emisji światła białego [7,8].

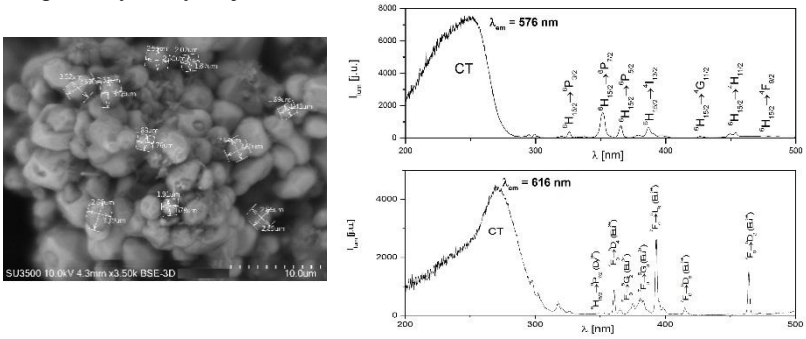
Część eksperymentalna: Luminofory nieorganiczne typu $Ca_{1-x-y}WO_4:Eu^{3+}_x/Dy^{3+}_y$ zsyntetyzowano metodą wysokotemperaturowej reakcji w ciele stałym. Do syntezy wykorzystano jako materiały wyjściowe: tlenek europu, Eu_2O_3, tlenek dysprozu, Dy_2O_3 (Standford Materials, 99,99%), tlenek wolframu, WO_3 (Sigma Aldrich, 99,9%), węglan wapnia, $CaCO_3$ (cz.d.a. POCh Gliwice). Próbki przygotowano dla stosunków molowych Eu^{3+}_x/Dy^{3+}_y, dla łącznej ilości jonów lantanowców równej 1% mol, tj. próbka nr 1 (x=0,2% mol, y=0,8% mol), próbka nr 2 (x=0,3% mol, y=0,7% mol), aż do próbki nr 7 (x=0,8% mmol, y=0,2% mol). Materiały wyjściowe dokładnie ucierano w moździerzu agatowym przez 1 godzinę. Następnie jednorodne proszki umieszczono w tyglach porcelanowych i spiekano w piecu muflowym w temperaturze 900°C przez 4 godziny. Po tym procesie gotowe próbki schładzano w temperaturze pokojowej. Morfologię oraz strukturę krystaliczną luminoforów scharakteryzowano przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM, HITACHI SU3500 z detektorem BSE-3D, 10,0 kV) oraz dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD, BRUKER d8 Advance, przy użyciu promieniowana Cu Kα λ=0,1541874 nm, zakres pomiarowy 10-60°, krok 0,05°). Widma wzbudzenia i emisji zarejestrowano przy użyciu spektrofluorymetru fluorescencyjnego HITACHI F-7000. Wyznaczono współrzędne chromatyczności x, y (CIE 1931), które następnie wykorzystano do określenia skorelowanej temperatury barw CTT (za pomocą równania McCamy'ego [9]).

Wyniki: Ostre i intensywne refleksy zaobserwowane na dyfraktogramie (rys.1) świadczą o wysokiej krystaliczności otrzymanych luminoforów typu $Ca_{1-x-y}WO_4:Eu^{3+}_x/Dy^{3+}_y$. Porównując te refleksy z danymi wzorca JCPDS numer 41-1431 dla tetragonalnego $CaWO_4$ w grupie przestrzennej $I4_1/a$ potwierdzono bardzo dobrą zgodność dla otrzymanej jednofazowej struktury. Jony lantanowców mogą zajmować miejsce Ca^{2+} w strukturze wolframianowej, bez zaburzania struktury otrzymanego materiału, ze względu na duże podobieństwo promieni jonowych Eu^{3+} (r=1,066 Å, CN=8) oraz Dy^{3+} (r=1,027 Å, CN=8), bardzo zbliżonych do promienia jonowego Ca^{2+} (r=1,12 Å, CN=4), natomiast znacząco większych od promienia jonowego W^{6+} (r=0,42 Å, CN=4).



Rys.1. XRD materiału $Ca_{1-x-y}WO_4:Eu^{3+}_x/Dy^{3+}_y$ otrzymanego metodą wysokotemperaturowej reakcji w ciele stałym w temperaturze 900°C przez 4 h.

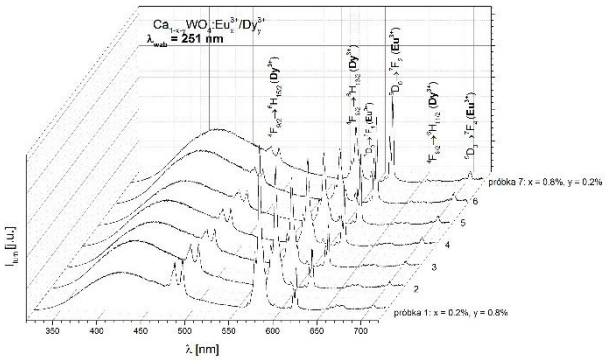
Obraz otrzymany ze skaningowego mikroskopu elektronowego (rys.2a) potwierdza skłonność cząstek luminoforu do aglomeracji, wynikającą z zastosowania wysokiej temperatury kalcynacji materiału.



(a) (b)

Rys.2. a) Obraz SEM materiału $Ca_{1-x-y}WO_4:Eu^{3+}{}_x/Dy^{3+}{}_y$ (x=0,5% mol, y=0,5% mol) otrzymanego metodą wysokotemperaturowej reakcji w ciele stałym w temperaturze 900°C przez 4 godziny, b) widma wzbudzenia luminoforu $Ca_{0,99}WO_4:Eu^{3+}{}_{0,005}/Dy^{3+}{}_{0,005}$ (λ_{em} = 576 nm oraz λ_{em} = 616 nm).

Widmo wzbudzenia (rys.2b) zarejestrowane dla długości fali emisji 576 nm wykazuje szerokie pasmo CT z maksimum dla 251 nm oraz kilka ostrych pasm w zakresie spektralnym od 300 nm do 500 nm. Wszystkie pasma przypisano odpowiednio przejściom elektronowym jonu dysprozu, Dy^{3+}: $^6H_{15/2} \rightarrow {}^6P_{3/2}$ (326 nm), $^6H_{15/2} \rightarrow {}^6P_{7/2}$ (352 nm), $^6H_{15/2} \rightarrow {}^6P_{5/2}$ (365 nm), $^6H_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (387 nm), $^6H_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$ (426 nm), $^6H_{15/2} \rightarrow {}^4H_{11/2}$ (453 nm) oraz $^6H_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ (476 nm). Natomiast na widmie wzbudzenia zarejestrowanym dla λ_{em} = 616 nm widoczne pasmo z maksimum dla 272 nm odpowiada przeniesieniu ładunku $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$ i $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ (CT). Ostre pasma przypisano odpowiednio przejściom jonu europu, Eu^{3+}: $^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ (361 nm), $^7F_0 \rightarrow {}^5G_2$ (375 nm), $^7F_0 \rightarrow {}^5G_3$ (382 nm), $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (393 nm), $^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ (415 nm), $^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (465 nm) oraz jonu Dy^{3+}: $^6H_{15/2} \rightarrow {}^6P_{7/2}$ (352 nm).



Rys.3. Widma emisji luminoforów typu $Ca_{1-x-y}WO_4:Eu^{3+}{}_x/Dy^{3+}{}_y$ dla różnych stosunków molowych stężeń jonów Ln^{3+} dla λ_{wzb} = 251 nm.

Na rys.3 zaprezentowano widma emisji $Ca_{1-x-y}WO_4:Eu^{3+}{}_x/Dy^{3+}{}_y$ zarejestrowane dla λ_{wzb}= 251 nm. Przedstawiają one przejścia elektronowe: $^4F_{9/2}\rightarrow {}^6H_{15/2}$ (479 nm, 488 nm), $^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ (576 nm) oraz $^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ (666 nm) dla jonów Dy^{3+} oraz $^5D_0\rightarrow {}^7F_1$ (592 nm) oraz $^5D_0\rightarrow {}^7F_2$ (616 nm), $^5D_0\rightarrow {}^7F_4$ (704 nm) dla jonów Eu^{3+} [10]. Dla wszystkich próbek wyznaczono współrzędne chromatyczności oraz wykorzystując równanie McCamy'ego [9] wyznaczono skorelowaną temperaturę barw. Przykładowe wartości przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Współrzędne chromatyczności CIE oraz wartości skorelowanej temperatury barw CCT [K] dla luminoforów typu $Ca_{1-x-y}WO_4:Eu^{3+}{}_x/Dy^{3+}{}_o$ zmiennym stężeniu jonów domieszkujących Eu^{3+}/Dy^{3+} (%mol) dla długości fali wzbudzenia 251 nm.

Stężenie Eu^{3+}/Dy^{3+} (% mol)	Długość fali wzbudzenia	Współrzędne chromatyczności		CCT [K]
		x	y	
0,2/0,8	251	0,3606	0,4124	4708
0,5/0,5	251	0,3224	0,3914	5845
0,8/0,2	251	0,3058	0,3777	6522

Wnioski: Luminofory nieorganiczne oparte o matrycę wolframianową zaprojektowane poprzez odpowiedni dobór stężeń jonów domieszkujących – dysprozu i europu, zsyntetyzowano stosując metodę wysokotemperaturowej reakcji w ciele stałym. Otrzymane materiały luminescencyjne emitują światło białe (CCT 5595 K – 6522 K), z wyjątkiem materiału zawierającego domieszkę 0,2%Eu^{3+}/0,8%mol Dy^{3+}, który wykazuje jasnożółtą barwę emisji (4708 K). Wyznaczone wartości współrzędnych chromatyczności oraz skorelowanej temperatury barw dla otrzymanych materiałów luminescencyjnych świadczą o możliwości potencjalnego zastosowania w branży oświetleniowej.

Literatura:

1. T. Xie, R. Lei, J. Wang, F. Huang, S. Zhao, B. Li, Journal of Alloys and Compounds, 905 (2020) 164226.
2. H. Tang, X. Zhang, L. Cheng, X. Mi, Q. Liu, Journal of Alloys and Compounds, 898 (2022) 162758.
3. F.B. Xiong, X. Luo, W.B. Yang, Y. Yang, H.F. Lin, X.G Meng, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 33 (2022) 2619.
4. X. Jin, Y. Xie, R. Tang, X. Cheng, J. Che, L. Lou, Journal of Alloys and Compounds, 899 (2022) 162739.
5. Y.P. Qiao, Materials Science & Engineering B, Advances Functional Solid-state Materials, 276 (2022) 115565.
6. C. Braun, L. Mereacre, Z. Chen, A. Slabon, Scientific Reports, 12 (2022) 2503.
7. X. Yu, Z. Wang, Q. Wang, X. Mi, Journal of Alloys and Compounds, 897 (2022) 162745.
8. Y. Yan, H. Zhang, H. Huo, T. Wang, X. Zou, C. Su, Journal of Alloys and Compounds, 897 (2022) 163164.
9. C.S. McCamy, Color Research and Application, 17 (1992)142.
10. J. Czajka, Rozprawa doktorska, 2018.

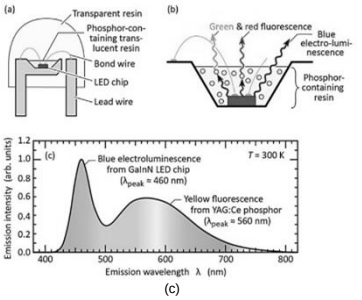
BIAŁE DIODY ELEKTROLUMINESCENCYJNE LED – CHARAKTERYSTYKA SPEKTROSKOPOWA, KONCEPCJA ŚWIATŁA BIAŁEGO

J. CZAJKA, Politechnika Bydgoska im. J. i J. Śniadeckich, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz.

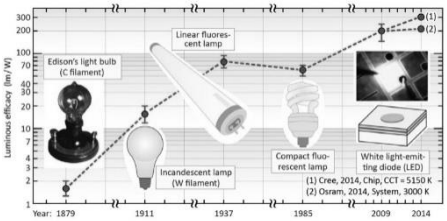
Abstrakt: Nowoczesne diody elektroluminescencyjne (LED, Light Emitting Diode) cechują się wysoką intensywnością luminescencji, czystą barwą emisji, energooszczędnością oraz szerokim spektrum aplikacyjnym. Emisja światła białego charakteryzuje się niską skorelowaną temperaturą barw (CCT) i wysokim współczynnikiem oddawania barw (CRI), dlatego tak istotny jest odpowiedni dobór składowych, tj. emisji o barwie czerwonej, zielonej i niebieskiej. Naukowcy z całego świata pracują nad opracowaniem coraz to nowszych materiałów luminescencyjnych, komponentów do LED, sporządzając dla nich szczegółową charakterystykę spektroskopową, strukturalną i morfologiczną.

Wprowadzenie: Pierwsze diody elektroluminescencyjne LED trafiły do sprzedaży w 1996 roku, co zapoczątkowało nową erę w branży oświetleniowej. Tradycyjne, konwencjonalne diody LED emitowały światło monochromatyczne, natomiast nowoczesne białe diody LED emitują światło polichromatyczne [1]. Rok ten obfitował w wiele publikacji i patentów. 12 stycznia 1996 roku Yoshinori Shimizu jako pierwszy zaprezentował koncepcję białego światła w Japanese Patent Application Publication „Sheet-like light source" [2]. Dwa miesiące później, a dokładnie 26 marca Bruce Baretz i Michael A. Tischler z firmy Advanced Technology Materials, Inc. złożyli wniosek patentowy zatytułowany "Solid state white light emitter and display using same", w którym ujawniono półprzewodnikowy chip LED oraz luminofor emitujący światło [3]. Następnie 26 czerwca 1996 Ulrike Reeh i inni z Osram Company i Fraunhofer Society złożyli wniosek patentowy, który przedstawia częściową konwersję niebieskiego światła z chipów LED przez żółty luminofor organiczny [4]. Kolejnym ważnym wydarzeniem było spotkanie techniczne Institute of Phosphor Society (Japonia) i związanych z nim 264th Proceedings of Institute of Phosphor Society (Japonia), na których zaprezentowano białą diodę LED z firmy Nichia. Od tego momentu perspektywa zastosowania nowego źródła światła białego LED, które miało zastąpić konwencjonalne oświetlenie stała się realna (rys.1) [1]. Na rys.2. zaczerpniętym z opracowania J. Cho i in. [1] została przedstawiona historia źródeł światła. Rozpoczynając od żarówki z żarnikiem C (węglowym) zademonstrowanej w 1879 r. przez Thomasa A. Edisona, poprzez lampę żarową z żarnikiem sferoidalnym (wolframowym), którą w 1911 r. zaprezentowano przez Williama D. Coolidge'a. Kolejnym przełomowym momentem było wprowadzenie w 1937 roku świetlówki liniowej na Wystawie Światowej w Nowym Jorku oraz CFL (compact fluorescent lamp) wprowadzonej w 1985 roku przez firmę Osram. Kończąc na białych diodach elektroluminescencyjnych LED, które zrewolucjonizowały nowoczesną branżę oświetleniową [1]. Współcześnie naukowcy z całego świata opracowują zarówno nowe metody otrzymywania materiałów luminescencyjnych wykorzystywanych do produkcji LED, jak i szukają luminoforów cechujących się wysoką wydajnością luminescencji, energoosz-

czędnością, przestrajalnością, wysoką czystością barwy, które są przyjazne środowisku oraz uwzględniają aspekt finansowy ich otrzymywania. Emisja światła białego charakteryzuje się niską skorelowaną temperaturą barw (CCT) i wysokim współczynnikiem oddawania barw (CRI), dlatego tak ważny jest odpowiedni składowych, tj. emisji o barwie czerwonej, zielonej i niebieskiej [7].



Rys.1. Budowa pierwszej białej diody LED (a), chip LED InGaN emitujący niebieską elektroluminescencję (EL) i luminofor YAG:Ce (b), wzbudzany przez niebieski EL, emitujący szerokopasmową żółtą fluorescencję w zakresie od zieleni doprowadzonej w ten sposób, generując białe światło, widmo emisji pierwszej białej diody LED (c) pokazujące wyraźną niebieską linię EL przy 460 nm i szerokie pasmo od barwy zielonej do czerwonej [1].



Rys.2. Historia rozwoju różnych typów lamp. Punkt (1) – biała dioda LED - wydajność urządzenia (Cree Company, 303 lm/W, CCT = 5150 K [5]), punkt (2) biała dioda LED - wydajność urządzenia i systemu (Osram Company, 215 lm/W (urządzenie), 205 lm/W (system), CCT = 3000 K [6]) [1].

Najnowsze doniesienia literaturowe prezentują istotę wpływu właściwości strukturalnych i morfologicznych na właściwości luminescencyjne luminoforów otrzymywanych różnymi metodami. H. Kaurz zespołem zsyntetyzował metodą zol-żel materiały Na_2CaSiO_4:NCS domieszkowane jonami dysprozu(III). Obliczone współrzędne CIE (x = 0,337,y = 0,346) zlokalizowane są w pobliżu standardowych współrzędnych punktu bieli, co potwierdza czystą emisję światła białego. Dodatkowo przeprowadzono badania luminescencji w zależności od temperatury, gdzie uzyskano wysoką stabilność termiczną. Zaprezentowana intensywność emisji nawet przy 423 K utrzymująca się do 77.26% intensywności w temperaturze pokojowej potwierdza efektywne wykorzystanie w białych diodach LED [8]. Konwencjonalną metodą wysokotemperaturowej reakcji w ciele stałym zsyntetyzowano materiał Sr_2InSbO_6 (SISO) domieszkowany jonami europu(III). w ten sposób Y. Xie z zespołem otrzymał obiecujący luminofor z możliwością aplikacji w LED, dla którego CCT wyniosło 5959 K, a także zaproponował eksperyment mający na celu wizualizację utajonych odcisków palców (LFPs). Hydrofilowy luminofor SISO:Eu^{3+} przekształcono w hydrofobowy luminofor SISO:Eu^{3+}@OA poprzez powlekanie kwasem oleinowym (OA) [9]. Zespół P. Rohilla przeprowadził syntezę Ba_3MoTiO_8 aktywowanego jonami Eu^{3+} trzema różnym drogami: wysokotemperaturową reakcją w ciele stałym, metodą spiekania oraz zol-żelową. Widma emisji zarejestrowane dla fali wzbudzenia 393 nm i 465 nm ukazały intensywną czerwoną emisję przy 612 nm, która odpowiada przejściu $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ jonów Eu^{3+}. Najwyższą intensywność luminescencji wykazano dla próbki zsyntetyzowanej metodą spiekania [10]. w monoautorskiej pracy

Y. Qiao opublikowanej w Materials Science and Engineering B opisano podwójnie i/lub potrójnie domieszkowane szkło borokrzemianowe z jonami Ce^{3+}, Tb^{3+} i Sm^{3+}. Tak zaprojektowane materiały miały na celu podkreślenie wpływu domieszek ziem rzadkich (RE) na ich kontrolowaną i regulowaną strukturę, luminescencję jak i kolor. Szkło domieszkowane jonami terbu i samaru wykazuje zieloną i pomarańczową emisję, przypisaną odpowiednio dla jonów Tb^{3+} (545 nm, $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$) i Sm^{3+} (603 nm, $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$) dla długości fali wzbudzenia 375 nm. Zaobserwowano, że widma układów potrójnie domieszkowanych Ce/Tb/Sm zawierają charakterystyczne przejścia, dzięki którym możliwe jest połączenie koloru niebieskiego, zielonego i czerwonego do emitującego biel w jednej matrycy [11]. S. Limbu i L. Singh na drodze chemicznych technik współstrącania z zastosowaniem różnych temperatur wyprażania otrzymali luminofor $Y_2O_3:Eu^{3+}$ oraz $Y_2O_3:Eu^{3+}$, Li^+. Na diagramie chromatyczności CIE zaprezentowano położenie wyznaczonych współrzędnych chromatyczności w czerwonym obszarze, a wszystkie wartości CCT były mniejsze niż 3000 K. Oznacza to, że zsyntetyzowany nanoluminofor $Y_2O_3:Eu^{3+}$ wykazuje możliwość potencjalnego zastosowania w ciepłych diodach LED [12]. Duży wpływ na wydajność białych LED mają luminofory azotkowe. Jednak większość z nich otrzymywana jest z zastosowaniem wysokiej temperatury oraz ciśnienia, nawet 57,1 MPa dla materiału $Ca_{0.18}Li_{10.5}[Al_{39}N_{55}]:Ce^{3+}$ (CLAN). D. Hu z zespołem zastosował prostą metodę otrzymywania materiału luminescencyjnego w temperaturze 1250°C przy niskim ciśnieniu 0,85 MPa. Następnie prototypową białą diodę LED zamknięto w chipie 450 nm, a luminofor CLAN:Ce^{3+} wykazywał jasną barwę emisji wskazującą potencjalne zastosowanie [13]. Luminofor typu $Ca_2P_2O_7:Dy^{3+}$, Eu^{3+} szczegółowo opisano ze względu na wysoką stabilność termiczną oraz emisję ciepłego białego światła. w swojej pracy X. Yu i in. przedstawili charakterystykę spektroskopową podkreślając możliwość uzyskania przestrajalnej luminescencji. Na widmach wzbudzenia (λ_{em} = 571 nm) i emisji (λ_{wzb} = 393 nm) materiału $Ca_2P_2O_7:Dy^{3+}$ oraz $Ca_2P_2O_7:Eu^{3+}$ (λ_{em} = 614 nm) zaobserwowano, że pasmo zlokalizowane przy 467 nm, przypisane przejściu jonów europu $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, częściowo pokrywa się z pasmem emisji zlokalizowanym przy 480 nm, które odpowiada przejściu $^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$, wskazując, że Dy^{3+} może przenosić energię do Eu^{3+}. Dodatkowo wywnioskowano, że skoro na widmach wzbudzenia nie tylko Eu^{3+} ma intensywne pasmo wzbudzenia przy 393 nm, ale również Dy^{3+} przy 388 nm, to możliwe będzie uzyskanie przestrajalnej luminescencji poprzez odpowiedni dobór domieszki stężenia jonów europu w luminoforze $Ca_2P_2O_7:Dy^{3+}$, Eu^{3+}[14]. Projektowaniem luminoforów poprzez zmianę stężeń jonów domieszkujących w celu uzyskania materiału o sterowanej barwie emisji z zielonej na czerwoną i z niebieskiej na czerwoną, możliwości emisji białego światła o dobrej stabilności temperaturowej poprzez transfer energii ($Mg_2Y_2Al_2Si_2O_{12}$:0,03Tb^{3+}, yEu^{3+}, 0,005Tm^{3+}) opisano w Journal of Alloys and Compounds [15]. Pod wpływem wzbudzenia z zakresu bliskiego ultrafioletu opisano widoczne pasma emisji dla jonów terbu, europu oraz tulu. Głównie były to przejścia elektronowe $^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$, dla jonów Tm^{3+} (emisja niebieska), $^5D_3 \rightarrow {}^7F_J$ (J = 4, 5, 6) i $^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ (J = 3, 4, 5, 6) jonów Tb^{3+} (emisja zielona) i $^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2\ i}\ {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ dla jonów Eu^{3+} (emisja czerwona) [15].

Wnioski: Na przestrzeni ostatnich 20 lat nastąpił ogromny rozwój branży oświetleniowej dzięki zastosowaniu białych diod elektroluminescencyjnych LED. Ze względu na wysoką wydajność i energooszczędność w dużym stopniu wyparły one tradycyjne źródła oświetlenia. Jednak koncepcja światła białego od lat wymaga ulepszania i komercjaliza-

cji nowych materiałów luminoforowych, a pojawiające się najnowsze doniesienia literaturowe przedstawiające obszerną charakterystykę spektroskopową, strukturalną i morfologiczną innowacyjnych luminoforów świadczą o intensywności poszukiwań nowatorskich rozwiązań.

Literatura:

1. J. Cho, J.H. Park, J.K. Kim,. E.F. Schubert, Laser Photonics Reviews, 11 (2017) 1600147.
2. Y. Shimizu, Japanese Patent Application Publication JPH08–7614 (1996).
3. B. Baretz, M. A. Tischler , patent Solid state white light emitter and display using same, Advanced Technology Materials (1996).
4. U. Reeh, K. Hohn, N. Stath, G.Waitl, P. Schlotter, J. Schneider, R. Schmidt, U. S. Patent 7, BRPI9715293 (1996).
5. Cree Company, http://www.cree.com/News-and-Events/ Cree-News/Press Releases/2014/March/300LPW-LED- barrier.
6. Osram Company http://www.osram.com/osram_com/press/press-releases/ _trade_press/2014/osram-constructs-the-worlds-most-efficient-led lamp/index.js
7. F.B. Xiong, X. Luo, W.B. Yang, Y. Yang, H.F. Lin, X.G. Meng, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 33 (2022), 2619.
8. H. Kaur, V. Tiku, A. Prasad, Y. A. Singh, V.V. Jaiswal, P. K. Rao, M. Jayasimhadri, D. Haranath, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 101 (2022) 443.
9. Y. Xie, X. Geng, J. Guo, W. Shi, Q. Lv, J. Kong, Y. Li, B. Deng, R. Yu, Materials Research Bulletin, 146 (2022) 111574.
10. P. Rohilla, A. Rao, Materials Research Bulletin, 150 (2022) 111753.
11. Y. Qiao, Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology, 276 (2022) 115565.
12. S. Limbu, L. Singh, Journal of Solid State Chemistry, 308 (2022) 122929.
13. D. Hu, F. Wang, X. Li, Y. Ma, Y. Zhang, X. Wang, Y. Liu, K. Chao, Optical Materials Express, 12 (2022) 1019.
14. X. Yu, Z. Wang, Q. Wang, X. Mi, Journal of Alloys and Compounds, 897 (2022) 162745.
15. X. Huo, Z. Wang, C. Tao, N. Zhang, D. Wang, J. Zhao, Z. Yang, P. Li, Journal of Alloys and Compounds, 902 (2022) 163823.

SPEKTROSKOPIA FTIR i WYSOKOTEMPERATUROWA RENTGENOGRAFIA w BADANIU NIEZGODNOŚCI SUBSTANCJI LECZNICZEJ z POMOCNICZYMI

B. ROJEK[1], M. GAZDA[2], M. WESOŁOWSKI[1], [1]Gdański Uniwersytet Medyczny, Wydział Farmaceutyczny, Katedra i Zakład Chemii Analitycznej, ul. Gen. Hallera 107, 80-416 Gdańsk, [2]Politechnika Gdańska, Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk.

Abstrakt: Wykrywanie niezgodności pomiędzy substancją leczniczą i substancjami pomocniczymi, a w tym wybór najbardziej biofarmaceutycznie korzystnych substancji pomocniczych, jest kluczowym elementem procesu opracowania stabilnej postaci leku. w związku z tym dysponowanie szybkimi i wiarygodnymi metodami wykrywania niezgodności ma fundamentalne znaczenie w technologii farmaceutycznej. Najczęściej stosowane są w tym celu, razem z różnicową kalorymetrią skaningową (DSC), spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) i proszkowa dyfrakcja rentgenowska. w przypadku interpretacji widm FTIR, szczególnie przy nakładaniu się pasm absorpcyjnych odzwierciedlających obecność różnych grup funkcyjnych, dodatkowo można zastosować metody chemometryczne. z reguły, widma FTIR i dyfraktogramy mieszanin złożonych z substancji leczniczej i pomocniczej porównuje się z widmami i dyfraktogramami składników. Pojawienie się lub zanik charakterystycznych pasm FTIR pochodzących od składników mieszanin, a także poszerzenie tych pasm lub zmiana ich intensywności, wskazuje na niezgodność pomiędzy składnikami. Jednak z uwagi na fakt, że niezgodności często zachodzą po dłuższym okresie czasu od momentu zmieszania składników, postanowiono wykonać badania proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej w podwyższonej temperaturze (HT-XRD), gdyż temperatura może przyspieszyć wystąpienie niezgodności. w związku z tym, celem pracy było zastosowanie spektroskopii FTIR wspomaganej metodami chemometrycznymi i HT-XRD w celu skutecznej identyfikacji niezgodności w mieszaninach atenololu z wybranymi substancjami pomocniczymi w stosunku 1:1. Wyniki badań wykazały niezgodność atenololu z hydroksyetylocelulozą, hypromelozą i metylocelulozą. Badania HT-XRD przeprowadzone podczas ogrzewania mieszanin do 155°C i następnie ochłodzenia do temperatury 25°C uwidoczniły zmniejszenie się krystaliczności atenololu w tych mieszaninach. Ponadto, wyniki uzyskane za pomocą FTIR i HT-XRD zostały potwierdzone badaniami DSC.

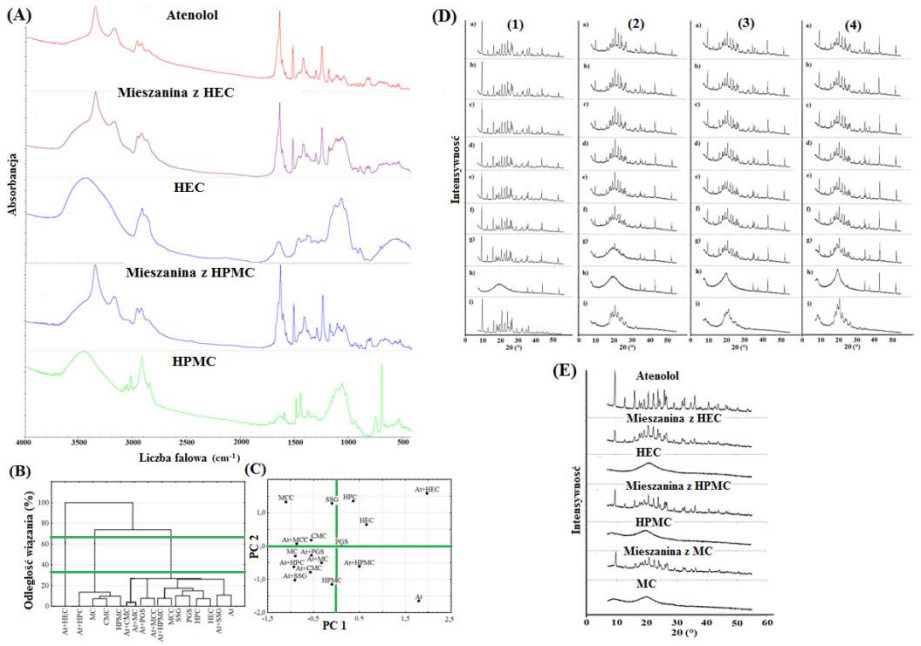
Wprowadzenie: Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) i proszkowa dyfrakcja rentgenowska są szeroko stosowane w badaniach jakościowych oraz ilościowych składników i preparatów farmaceutycznych. Badania te dostarczają informacji o polimorfizmie, krystaliczności i niezgodności składników preparatów farmaceutycznych, których wykrywanie ma kluczowe znaczenia dla opracowanie nowego produktu leczniczego o odpowiedniej trwałości, skuteczności i biodostępności. Rutynowo stosuje się w tym celu różnicową kalorymetrię skaningową (DSC) [1-2], ale metoda ta wymaga ogrzania próbki do temperatury ok. 300°C. Tak wysoka temperatura nie jest jednak stosowana podczas wytwarzania preparatu farmaceutycznego. w związku z tym

wyniki DSC należy skonfrontować z danymi uzyskanymi za pomocą innych metod instrumentalnych. Spektroskopia FTIR i proszkowa dyfrakcja rentgenowska są technikami spektroskopowymi, które obok metod analizy termicznej są często stosowane w badaniach niezgodności. Jednakże interpretacja widm FTIR przysparza niekiedy trudności, zwłaszcza przy nakładających się pasmach różnych ugrupowań chemicznych. w takich przypadkach można zastosować metody chemometryczne lub obliczenia z wykorzystaniem współczynnika korelacji Pearsona [3-5]. Natomiast wysokotemperaturowa dyfrakcja rentgenowska jest przydatna do obserwacji przemian fazowych, jakim podlegają mieszaniny i ich składniki w podwyższonej temperaturze, a w konsekwencji do wykrywania niezgodności. w związku z powyższym, celem badań było zastosowanie spektroskopii FTIR wspomaganej metodami chemometrycznymi i HT-XRD w badaniu mieszanin dwuskładnikowych złożonych z substancji leczniczej – atenololu i substancji pomocniczych – hydroksyetylocelulozy, hydroksypropylocelulozy, hypromelozy, karboksy-metylocelulozy sodowej, metylocelulozy, celulozy mikrokrystalicznej, preżelowanej skrobi Starch 1500 i skrobiowego glikolanu sodu.

Część eksperymentalna: Atenolol otrzymano z Polpharmy (Starogard Gdański, Polska), a hydroksyetylocelulozę (HEC), hydroksypropylocelulozę (HPC), hypromelozę (HPMC) i karboksymetylocelulozę sodową (CMC) z Sigma-Aldrich (Steinhem, Niemcy). Natomiast metylocelulozę (MC) zakupiono w Shin-Etsu Chemical Co. (Tokio, Japonia), celulozę mikrokrystaliczną Avicel PH 101 (MCC) w FMC Corp. Europe N.V. (Bruksela, Belgia), preżelowaną skrobię Starch 1500 (PGS) w Colorcon (Harleysville, PA, USA), a skrobiowy glikolan sodu Viva Srar® (SSG) w JRS, Pharma (Rosenberg, Niemcy).
Widma substancji i mieszanin w formie pastylek z KBr rejestrowano za pomocą spektrometru FTIR, Nicolet 380 (Thermo Fischer Scientific, Madison, USA) w zakresie 4000-400 cm^{-1} przy rozdzielczości 4 cm^{-1}. Obliczenia chemometryczne dla danych FTIR wykonano dla całego zakresu pomiarowego. Pomiary dyfrakcji rentgenowskiej (HT-XRD) wykonano przy zastosowaniu systemu Philips X'pert Pro MPD z promieniowaniem CuKα (1,541 Å) w zakresie (2θ) 7-55° przy ustawieniach lampy 40 kV i 30 mA oraz użyto systemu Anthon Paar HTK rejestrując dyfraktogramy w warunkach izotermicznych w zakresie 25-155°C. Niezgodności pomiędzy składnikami wykryte za pomocą FTIR i HT-XRD potwierdzono badaniami DSC wykonanymi przy użyciu różnicowego kalorymetru skaningowego 822e (Mettler Toledo, Schwerzenbach, Szwajcaria) w atmosferze azotu, w zakresie 25-300°C, z szybkością ogrzewania 10°C/min.
Obliczenia chemometryczne, analizę skupień (CA) i analizę głównych składowych (PCA), wykonano przy zastosowaniu oprogramowania Statistica 13.3 (StatSoft Inc., Tulsa, OK, USA).

Wyniki: Rysunek 1A przedstawia widmo FTIR atenololu, substancji pomocniczych i mieszanin. w przypadku atenololu można wyróżnić pasma charakterystyczne dla amidów – drgania rozciągające grup N–H przy 3350 cm^{-1} i 3180 cm^{-1}, a także dla amin drugorzędowych, rozciągające N–H zakresie 3350-3310 cm^{-1} oraz drgania O–H, rozciągające przy 3550-3200 cm^{-1} i zginające przy 1420-1330 cm^{-1}, a ponadto pasma drgań C–H przy 3000-2800 cm^{-1}. Natomiast pasmo absorpcji przy 1650 cm^{-1} odpowiada drganiom rozciągającym amidów pierwszorzędowych H_2N–C=O [6]. z kolei substancje pomocni-

cze będące polisacharydami absorbują promieniowanie IR w zakresach charakterystycznych dla drgań (1) rozciągających O–H i C–H przy 3600-2800 cm^{-1}; (2) HC–H i CH_2–OH przy 1500-1200 cm^{-1}; (3) rozciągających CO przy 1200-950 cm^{-1}; (4) deformacyjnych C–OH, C–CH i O–CH przy 950-700 cm^{-1}; (5) deformacyjnych egzocyklicznych (CCO) w zakresie 700-500 cm^{-1} oraz (6) deformacyjnych endocyklicznych (CCO, CCC) poniżej 500 cm^{-1}. Natomiast w widmach mieszanin atenololu, w których zidentyfikowano niezgodności można zauważyć zmiany w pasmach absorpcyjnych w zakresie 3600-3000 cm^{-1} i 1700-1330 cm^{-1}, który dotyczy grup funkcyjnych $CONH_2$, NH i OH, uczestniczących w tworzeniu wiązań wodorowych. w tym zakresie spektralnym występują drgania grup NH przy 3350-3180 cm^{-1} i grupy OH przy 3550-3200 cm^{-1}, a także grupy H_2N–C=O przy 1650 cm^{-1} oraz grupy OH przy 1420-1330 cm^{-1}. w widmie mieszaniny atenololu z HEC można zauważyć nakładające się pasma obu składników w zakresach 3500-2800 cm^{-1} i 1700-500 cm^{-1}. Natomiast w przypadku mieszaniny atenololu z HPMC zaobserwowano, iż niektóre pasma atenololu i HPMC nałożyły się na siebie, co związane jest z absorpcją promieniowania w podobnych zakresach spektralnych ugrupowań chemicznych, występujących w strukturach atenololu i HPMC oraz wystąpiły też zmiany w pasmach HPMC. Obliczenia CA (analiza skupień) ujawniły trzy klastery powyżej 33% maksymalnej odległości (rys.1B). Pierwszy składa się z atenololu, substancji pomocniczych (z wyjątkiem MC, CMC i HPMC) i mieszanin, z wyłączeniem mieszanin z HEC i HPC. w drugim klasterze znajduje się MC, CMC, HPMC i mieszanina atenololu z HPC. Natomiast trzeci klaster utworzony został przez mieszaninę atenololu z HEC. z kolei PCA (analiza głównych składowych) ilustruje różne rozmieszczenie na wykresie atenololu, substancji pomocniczych i ich mieszanin (rys.1C), co związane jest z różną intensywnością i kształtem pasm absorpcyjnych tych substancji i ich mieszanin. Ponadto PCA obrazuje różnice w widmie mieszaniny atenololu z HEC w odniesieniu do widm substancji pomocniczych i innych mieszanin. z kolei pomiary dyfrakcyjne HT-XRD przeprowadzone dla atenololu przy wzrastających wartościach temperatury przedstawiają stopniową redukcję intensywności linii dyfrakcyjnych atenololu (rys.1D) przy zbliżaniu się do temperatury topnienia atenololu, ale po schłodzeniu do temperatury pokojowej atenolol rekrystalizuje. w przypadku mieszanin atenololu z HEC, HPMC i MC, analizy dyfrakcyjne w temperaturze pokojowej (rys.1E) nie zarejestrowały zmian w krystaliczności atenololu. Dopiero po ogrzaniu mieszanin do 155°C i schłodzeniu do 25°C zaobserwowano zmniejszenie się krystaliczności atenololu w tych mieszaninach. Niezgodności w mieszaninach atenololu z HEC, HPMC i MC zostały potwierdzone przez badania DSC, które ujawniły zmiany kształtu piku endotermicznego związanego z topnieniem atenololu.



Rys.1. Widma FTIR(A); dendrogram CA(B), i wykres PCA (dwie pierwsze główne składowe) dla wszystkich mieszanin, atenololu (At) i substancji pomocniczych(C); dyfraktogramy (D) dla (1) atenololu, (2) mieszaniny At-HEC, (3) mieszaniny At-HPMC, i (4) mieszaniny At-MC w temperaturze (a) 25°C, (b) 65°C, (c) 85°C, d) 105°C, e) 125°C, f) 135°C, g) 145°C, h) 155°C oraz i) po schłodzeniu do 25° C; dyfraktogramy (E) dla analiz w temperaturze pokojowej.

Wnioski: Badania FTIR wspomagane metodami chemometrycznymi (CA i PCA) oraz pomiary HT-XRD wykonane dla mieszanin atenololu z substancjami pomocniczymi i składników okazały się skuteczne w wykrywaniu niezgodności. w wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono niezgodność w mieszaninach atenololu z HEC, HPMC i MC. Rozmieszczenie próbek na dendrogramie i wykresie PCA uwidoczniło różnice w widmach mieszanin z HEC, HPMC i MC. Pomiary dyfrakcyjne w temperaturze pokojowej nie ujawniły zmian krystaliczności atenololu w tych mieszaninach, ale po podgrzaniu do 155°C, a następnie schłodzeniu do 25°C, krystaliczność atenololu zmniejszyła się.

Literatura:

1. M.Ch. Adeyeye, H.G. Brittain, Preformulation in Solid Dosage Form Development. Informa Healthcare, New York, 2008.
2. R. Chadha, S. Bhandari, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 87 (2014) 82.
3. J.S.P. Daniel, J.C. Cruz, T.A. Catelani, J.S. Garcia, M.G. Trevisan, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 143 (2021) 3127.
4. G.F. Germano, A.L. Souto, W.A.M. De Almeida, F.D. Freire, D.L. Porto, A.P.B. Gomes, L.S. Ferreira, F.H.A. Nogueira, R.C.O. Sebastião, R.B. Giordani, C.F.S. Aragão, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 146 (2021) 2533.
5. K.S. Veras, F.N.S. Fachel, V. Pittol, K.R. Garcia, V.L. Bassani, V. Santos, A.T. Henriques, H.F. Teixeira, L.S. Koester, Saudi Pharmaceutical Journal, 27 (2019) 1138.
6. https://orgspectroscopyint.blogspot.com/2014/08/atenolol-spectral-data.html (dostęp 8.01.2021).
7. M. Černá, A.S. Barros, A. Nunes, S.M. Rocha, I. Delgadillo, J. Čopíková, M.A. Coimbra, Carbohydrate Polymers, 51 (2003) 383.
8. M. Kačuráková, R.H. Wilson, Carbohydrate Polymers, 44 (2001) 291.

SPEKTROMETRIA MAS w PRZEDKLINICZNYCH I KLINICZNYCH BADANIACH POTENCJALNYCH LEKÓW

A. SKRZYPEK[1], N. BUKOWSKA[2], B. PAW[3], J. MATYSIAK[1], [1]Uniwersytet Przyrodniczy, Wydział Nauk o Żywności i Biotechnologii, Katedra Chemii, ul. Akademicka 13, 20-950 Lublin, [2] Uniwersytet Przyrodniczy, Wydział Inżynierii Produkcji, ul. Akademicka 13, 20-950 Lublin, [3]Uniwersytet Medyczny, Wydział Farmaceutyczny, Katedra i Zakład Chemii Leków, ul. Jaczewskiego 4, 20-090 Lublin.

Abstrakt: Przemysł farmaceutyczny rozwija się bardzo intensywnie, co jest spowodowane rosnącymi wymaganiami producentów i konsumentów co do jakości produkowanych środków farmaceutycznych. Wskutek tych zmian wprowadzono liczne modyfikacje w metodach analitycznych. Projektowane potencjalne leki są poddawane badaniom z zastosowaniem niezwykle czułych i selektywnych technik, które mają na celu analizę jakościową i ilościową, określenie typu zawartych w nich zanieczyszczeń i innych substancji oraz ich identyfikację, a w konsekwencji określenie wpływu badanych jednostek na organizmy żywe, do których będą one dostarczane. Jedną z najefektywniejszych metod takich analiz jest spektrometria masowa MS (ang. *mass spectrometry*).

Wprowadzenie: Substancja biologicznie czynna zanim zostanie zatwierdzona jako lek i dopuszczona do obrotu jest poddawana wielu badaniom. Jest to czasochłonne ze względu na kilka istotnych czynników: badanie farmakokinetyki i farmakodynamiki związku, konieczność poznania bezpiecznej dawki substancji, oraz ocenę krótko- i długofalowych efektów przyjmowania substancji. Prawo farmaceutyczne, regulujące proces zarejestrowania danej substancji jako leku ma za zadanie przede wszystkim chronić pacjenta, któremu lek jest dedykowany. Na początku takiej procedury prowadzi się badania przedkliniczne, w których stosowane są techniki *in vitro* oraz *in vivo*, a następnie 4 fazy badań klinicznych. w przypadku odnotowania obiecujących wyników z fazy *in vitro*, świadczących o celowanej bioaktywności substancji, rozważane jest wprowadzenie substancji w fazę badań *in vivo*. Jeżeli i ten etap potwierdzi skuteczność rozpoczyna się fazę badań klinicznych [1,2]. Pierwsza faza badań klinicznych na ludziach obejmuje sprawdzenie substancji czynnej pod kątem wchłaniania, metabolizmu, wydalania oraz bezpieczeństwa stosowania. w fazie drugiej analizuje się korzystne efekty wynikające ze stosowania danej substancji oraz w dalszym ciągu badane jest jej bezpieczeństwo poprzez obserwację i ocenę skutków ubocznych związanych z terapią. Prowadzone są badania nad efektem terapeutycznym leku w zależności od dawki, wieku i płci pacjenta. w fazie trzeciej, prowadzonej na grupie kilku tysięcy osób analizowana jest przede wszystkim efektywność leku. Skuteczność badanej substancji jest porównywana z *placebo* oraz z innymi, powszechnie stosowanymi farmaceutykami. Po tej fazie substancje trafiają na rynek i sprzedawane są jako leki. Faza czwarta ma za zadanie zweryfikować skuteczność działania leku we wszystkich wskazaniach sugerowanych przez producenta. Weryfikowane jest również bezpieczeństwo stosowania leku w różnych grupach populacyjnych a także wyniki uzyskane we wcześniejszych fazach [3-5]. Sprzężone techniki analityczne są szeroko stosowane w badaniach przedklinicznych i klinicznych. Dzięki temu możliwe jest określenie stężenia metabolitów w płynach ustrojowych, tkankach czy wydychanym powietrzu. Bardzo skutecznym narzędziem jest

chromatografia sprzężona ze spektrometrią mas - stosowana do opisu złożonych mieszanin. Inne techniki obecne w badaniach przedklinicznych i klinicznych to: chromatografia gazowa - tandemowa spektrometria mas (GC-MS/MS), chromatografia cieczowa - spektrometria mas (LC-MS), chromatografia cieczowa - tandemowa spektrometria mas (LC-MS/MS), chromatografia cieczowa - magnetyczny rezonans jądrowy - spektrometria mas (LC-NMR-MS) oraz elektroforeza kapilarna - spektrometria mas (CE-MS). Metody te wykorzystywane są w badaniach farmakokinetyki, farmakodynamiki, biorównoważności i biodostępności połączeń. Dzięki temu zwiększyła się swoistość i czułość analizy. Pozwala to na szybkie i łatwe przeprowadzenie procedur, a w większości przypadków, nie potrzeba skomplikowanej obróbki wstępnej próbki. Są one bardziej wiarygodne i odpowiednie do oznaczania stężeń śladowych w próbkach biologicznych niż klasyczne badania biochemiczne [2,4]. Pomimo szybkiego postępu i rozwoju w dziedzinie farmacji i medycyny, ciągle pojawiają się nowe problemy: choroby, na które nie znaleziono jeszcze lekarstwa ani środków zapobiegawczych (w tym neurodegeneracyjne, jak choroba Alzheimera), nowotwory i inne choroby cywilizacyjne. Maleje również skuteczność sprawdzonych leków wskutek wytwarzania mechanizmów oporności. Powoduje to konieczność poszukiwania nowych substancji czynnych biologicznie, aby zastąpić leki tradycyjnie stosowane lub poprawić ich działanie na zasadzie efektu synergistycznego. Często dla polepszenia działania danej substancji wystarcza jej niewielka modyfikacja chemiczna, wprowadzenie innego podstawnika bądź zmiana miejsca jego usytuowania, modyfikacja grupy funkcyjnej, utworzenia soli danego związku lub jego kompleksu z wybranym jonem metalu względnie adduktu z inną biologicznie ważną substancją, np. cukrem, witaminą, neurotransmiterem, czy aminokwasem. Takie modyfikacje wpływają na: wielkość, kształt i rozkład gęstości elektronowej cząsteczki, lipofilowość, rozpuszczalność, pokonywanie bariery krew-mózg, a także łączenia się z centrami aktywnymi receptorów [6]. Wydajność i działanie różnych dostępnych na rynku spektrometrów masowych zostały szczegółowo opisane w dostępnej literaturze naukowej. Porównywano zalety i wady związane z użyciem określonych przyrządów, z którym można zapoznać się przed wyborem aparatury do przeprowadzenia określonych eksperymentów [7]. Każdy spektrometr mas ma swoje zalety i ograniczenia, dlatego porównywanie różnych instrumentów jest trudne. w przeciwieństwie do np. HPLC-UV, wyniki uzyskane z MS nie są zgodne, ale raczej zależne od urządzenia i mogą być różne, gdy jedna próbka jest analizowana różnymi typami spektrometrów masowych. Dlatego transfer między laboratoriami określonej metodologii jest złożoną procedurą, wymagającą dokładnej walidacji przed użyciem. Ponadto wybór konkretnego typu spektrometru mas zależy w szczególności od rodzaju prowadzonych badań. Nie ma sensu porównywać potrójnego kwadrupola (QQQ), który ma wysoką szybkość skanowania i niską rozdzielczość, z instrumentem czasu przelotu (TOF) o przeciwnych specyfikacjach. Niemniej jednak, wydajność różnych spektrometrów masowych jest często porównywana w celu określenia optymalnych warunków analizy niektórych związków [8].

Spektrometria mas jest zaliczana do metod spektroskopowych, a wyniki jej pomiarów przedstawiane są w postaci widm tzw. spektrów. Należy jednak zwrócić uwagę, że w spektroskopii tej nie wykorzystuje się zjawiska absorpcji ani emisji promieniowania elektromagnetycznego. Otrzymane widma są obrazem rozpadu cząstek substancji poddanej analizie, pod działaniem czynników jonizujących. Widmo zapisywane jest w postaci pików, których wymiar zależy od mas i stężenia badanego związku, gdzie osi

rzędnych przyporządkowana jest intensywność sygnałów, natomiast osi odciętych wartość, określająca stosunek masy jonów do ich ładunku elektrycznego (m/z). Proces analizy opiera się na czterech głównych działaniach: jonizacji próbki (w źródle jonizacji); rozdzieleniu wytworzonych jonów (w analizatorze); wykrywaniu jonów (w detektorze); interpretacji widma [2, 4]. Spektrometria mas jest bardzo czułą metodą umożliwiającą oznaczanie związków w bardzo małych ilościach w każdym stanie skupienia. z pomiarów uzyskiwane są informacje umożliwiające identyfikację i charakterystykę związków (określanie masy, struktury), wykrywanie składników zawartych w nich w śladowych ilościach, określanie ich stężeń w stosunkowo dużym przedziale liczbowym, a także wyznaczenie mas fragmentów na jakie związek rozpadnie się podczas jonizacji. Ze względu na wysoką czułość i wysoką dokładność spektrometria mas jest jedną z najczęściej używanych metod w analizie chemicznej. Należy pamiętać, że aby uzyskać wysoką czułość należy na etapie wstępnym przygotować próbkę. w tym celu stosuje się między innymi: ekstrakcję ciecz/ciecz (LLE), wytrącanie białek czy ekstrakcję do fazy stałej (SPE). Dużym wyzwaniem jest opracowanie powtarzalnych metod przygotowania próbek, które dają akceptowalne i wiarygodne wyniki [1, 9].

Nowo projektowane połączenia bioaktywne są poddawane różnym analizom. Jednym z kluczowych etapów jest poznanie metabolizmu związku. Metabolizm to proces biotransformacji, podczas którego potencjalny lek podlega zmianom w organizmie żywym. Dzięki temu na przykład związki apolarne rozpuszczalne w lipidach są przekształcane do związków polarnych rozpuszczalnych w wodzie. Działanie to przejawia się w zwiększaniu hydrofilowości oraz z reguły na zmniejszaniu toksyczności metabolitu. Metabolizm połączenia bioaktywnego składa się z faz: reakcje niesyntetyczne (reakcje i fazy) - reakcje redoks i hydroliza związku - celem jest przekształcenie substratu w pochodne o cechach bardziej hydrofilowych i reaktywnych; reakcje sprzęgania (reakcje II fazy) – powstały metabolit z pierwszej fazy łączy się ze związkiem, który naturalnie występuje w organizmie [11].

Badanie metabolizmu leków najczęściej odbywa się przy użyciu MS połączonej z technikami elektrochemicznymi (EC-MS). Techniki te dają możliwość analizy reakcji charakterystycznych dla przebiegu faz metabolizmu, jak również identyfikacji potencjalnych metabolitów. Podstawową zaletą opisywanej metody jest fakt, że pozwala ona na generowanie i identyfikowanie produktów elektrochemicznych dla związków aktywnych biologicznie, posiadających odmienne cechy fizykochemiczne. Wydajność procesu może zostać zwiększona, jeżeli EC-MS zostanie połączona z elektroforezą kapilarną i metodami separacyjnymi, gdyż umożliwi to zdefiniowanie produktów pośrednich i końcowych reakcji elektrochemicznych oznaczanych związków w krótkim czasie po ich powstaniu oraz prognozowania procesu utlenienia. EC-MS stosuje się z dużym sukcesem w proteomice do badania peptydów i białek, redukcji mostków disulfidowych, znakowania określonych reszt aminokwasowych z elektrogenerowanymi, reaktywnymi związkami. Dzięki tej metodzie można uzyskać modyfikacje biomolekuł bez pracochłonnej obróbki enzymatycznej, długiego czasu inkubacji albo etapu oczyszczania i ekstrakcji. Bardzo ważne jest bezpośrednie monitorowanie białek i peptydów. Uwarunkowane jest to ich rolą i mechanizmem uszkodzeń oksydacyjnych, prowadzących ku licznym schorzeniom [12].

Kolejną techniką z dużym zakresem użyteczności jest ablacja laserowa połączona ze spektrometrią mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (LA-ICP-MS) wykorzystywana w badaniach potencjalnych leków przeciwnowotworowych. Badania obej-

mują przede wszystkim substancje zawierające pierwiastki: platyna, ruten, osm. LA ICP-MS pomaga w zobrazowaniu rozstawienia platyny w tkankach nowotworowych. Działania te pomogły dowieść, że hydrofobowa specyfika chemioterapeutyków ma istotny wpływ na wzmożone gromadzenie się patologicznej tkanki w pewnych miejscach. Ponadto połączenie spektrometrii mas z ablacją laserową umożliwiło odkrycie odkładania się gadolinu w ścianach drobnych naczyń krwionośnych w organizmach osób, którym stosunkowo często podawano środki kontrastujące, zawierające ten pierwiastek. Badania te były bardzo ważne, gdyż jony gadolinu są niezwykle toksyczne, a jego cechy paramagnetyczne podkreślają widoczność patologicznych przemian [13,14].
W odniesieniu do identyfikacji zanieczyszczeń oraz określania ich struktury w projektowanych lekach powinno to mieć miejsce w początkowych etapach ich wytwarzania, ponieważ pomaga to w dobraniu odpowiedniej techniki do monitorowania zanieczyszczeń. Działania te są niezwykle istotne w przypadkach, do których należą: punkty krytyczne w syntezie substancji farmaceutycznej, występowanie zanieczyszczeń genotoksycznych, identyfikacja zanieczyszczeń nierozdzielnych, oznaczanie produktów degradacji (badania stabilności i stresowe, określenie mechanizmów degradacji), identyfikacja zanieczyszczeń.

Dokładna identyfikacja zanieczyszczeń jest możliwa dzięki zespoleniu spektrometrii mas z chromatografią cieczową (metoda LC-MS/MS). Podczas tego procesu analizowana mieszanina początkowo rozdzielana jest z wykorzystaniem chromatografii, a następnie substancje identyfikowane są w spektrofotometrze. Połączenie to pozwala zbadać związki jonowe, polarne, nielotne oraz termicznie nietrwałe. w przypadku analizy skomplikowanych mieszanin wskazane jest zastosowanie chromatografii cieczowej połączonej z tandemową spektrometrią mas. Umożliwia to nie tylko zebranie danych o budowie badanych substancji, ale również identyfikację wszystkich odseparowanych składników i rozłożenie pików nierozdzielnych na składniki (dekonwolucja) [9]. Oznaczanie zanieczyszczeń w lekach podzielone jest na dwie fazy. Oznaczenie zanieczyszczeń - dokonywane jest poprzez porównanie badanej próbki z próbką kontrolną (niezawierającą zanieczyszczeń) lub użycie programu wyposażonego w odpowiednie algorytmy, który automatycznie przedstawia wyniki oraz daje możliwość porównania widm fragmentacyjnych zanieczyszczeń i związku głównego, a tym samym wspomaga system profilowania zanieczyszczeń. Identyfikacja zanieczyszczeń polega na porównaniu widma masowego i zanieczyszczeń; obliczenie wspólnych fragmentów i utraty cząstek obojętnych. Identyfikacja jonów pseudomolekularnych, zastosowanie obowiązujących reguł i informacji wynikających z chromatografii [10].

Spektrometria mas jest konkurencyjna w stosunku do innych metod stosowanych w proteomice, z uwagi na możliwość analizy białek będących w bardzo małych stężeniach, a także w skomplikowanych mieszaninach. Analizy prowadzi się stosując najczęściej desorpcję laserem w stałej matrycy (MALDI), elektrorozpylanie (ESI) czy też analizator cyklotronowego rezonansu jonów z fourierowską transformacją wyników (FT-ICR). MALDI działa na zasadzie jonizacji analitów rozpuszczonych w matrycy składającej się ze związku organicznego (kwas synapinowy, kwas α-cyjano-4-hydroksycynamonowy, kwas 2,5-dihydroksybenzoesowy) i odparowane do sucha na płytce docelowej [15]. Matryca krystalizuje podczas suszenia, a rozpuszczony w niej analit również ulega kokrystalizacji. Metoda ta jest uważana za bardzo miękką technikę jonizacji powodującą minimalną fragmentację jonów analitu, jest także odpowiednia do analizy dużych cząsteczek, od peptydów po białka, lipidy i polimery [16-19]. Jest rów-

nież podatna na wysoką przepustowość, a docelowe płytki próbek można łatwo przechowywać do wykorzystania w przyszłości. Jedną z głównych zalet MALDI-MS jest to, że nie jest wymagane rozdzielanie chromatograficzne analitów. Jednak ze względu na brak separacji zakłócenia matrycy wpływają na wyniki analityczne. Ostatnio MALDI połączono z potrójnym kwadrupolem i z powodzeniem zastosowano do analizy małych cząsteczek [20,21]. Metoda MS jest często używana do analizy wielu kluczowych narządów docelowych. Na przykład niezwykle korzystne może być obrazowanie metabolizmu leków w wątrobie przy jednoczesnym monitorowaniu wczesnych oznak toksyczności. Innym kluczowym organem, który został poddany analizie MS jest mózg. Główne metody jonizacji omawianej metody zostały wykorzystane do mapowania mózgu w wysokiej rozdzielczości przestrzennej i identyfikacji czy związki przekraczają barierę krew-mózg (BBB). Mapując rozmieszczenie krwi i korelując ją z wykrytym lekiem można określić, czy związek skutecznie przekroczył BBB czy ogranicza się do nieszczelnych komór, czy też został po prostu wykryty w krwi [22]. Opisano również przykład zastosowania metody spektrometrii mas do pomiaru i monitorowania wchłaniania związków w kosmkach jelitowych. Jest to możliwe dzięki dużej szybkości i wysokiej rozdzielczości przestrzennej MALDI MS w połączeniu ze zoptymalizowanym pobieraniem i przetwarzaniem próbek w celu zminimalizowania delokalizacji lub degradacji analitu. Pokazuje to, że metodę analityczną MS można skutecznie wykorzystać nawet w przypadku najbardziej delikatnych lub skomplikowanych próbek [23].

Wnioski: Analiza metodą spektrometrii masowej umożliwia bezpośredni pomiar składu molekularnego próbki. Metoda ta ma wpływ na badania farmaceutyczne przede wszystkim w zakresie odkrycia i oceny przedklinicznej. Podczas odkrywania leku niezwykle ważne jest jak najszybsze zrozumienie profilu skuteczności i bezpieczeństwa nowego połączenia, aby umożliwić skuteczne działanie projektowe. Metoda MS jest wykorzystywana na wszystkich etapach. Bezpośrednie pobieranie próbek z powierzchni tkanek, biopsji, a nawet hodowli komórek 3D, przy użyciu różnych metod desorpcji/jonizacji, zostało połączone z szeroką gamą analizatorów mas o coraz większej czułości i swoistości. To unowocześnienie w zakresie możliwości pomiarowych pozwala monitorować wzajemne oddziaływanie między związkami egzogennymi a biomarkerami pod kątem ich skuteczności i bezpieczeństwa.

Literatura:

1. W.B. Dunn, D.I. Ellis, Trends in Analytical Chemistry, 24 (2005) 285.
2. Z. Yang, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 40 (2006) 516.
3. Y. Hasagawa, I. Misako, K. Masahiko, S. Yosuke, Y. Seiji, Journal of Chromatography B, 823 (2005) 13.
4. D. Norton, B. Crow, M. Bishop, K. Kovalcik, J. George, J.A. Bralley, Journal of Chromatography B, 850 (2007) 190.
5. https://www.gov.pl/web/zdrowie/pacjent
6. S. Görög, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 36 (2005) 931.
7. P.J. Rudzki, E.U. Stolarczyk, i Konferencja Polskiego Towarzystwa Spektrometrii Mas. Farmacja Polska, 64 (2008) 616.
8. P. Sudera, J. Silberring, Spektrometria mas, Wyd. UJ, Kraków, 2006.
9. P.J. Rudzki, K. Kobylińska, Przemysł Chemiczny, 85 (2006) 360.
10. E.U. Stolarczyk, A. Kutner, Farmacja Polska, 8 (2009) 586.
11. H. Marona, A. Gunia, E. Pękala , Farmacja Polska, 3 (2010) 187.
12. H. Baltruschat, Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 15(12) (2004) 1693.
13. N.S. Azad, N. Rasool, C.M. Annunziata, L. Minasian, G. Whiteley, E.C. Kohn, Molecular & Cellular Proteomics, 5 (2006) 1819.

14. E. Moreno-Gordaliza, C. Giesen, A. Lázaro, D. Esteban-Fernández, B. Humanes, B. Cañas, U. Panne, A. Tejedor, N. Jakubowski, M.M. Gómez, Analytical Chemistry, 83 (2011) 7933.
15. R.L. Martin, F.L. Brancia, Rapid Communications in Mass Spectrometry (17) 1358.
16. J. Rappsilber, M. Moniatte, M.L. Nielsen, A.V. Podtelejnikov, M. Mann, International Journal of Mass Spectrometry, 226 (2003) 223.
17. M.W. Nielen, Mass Spectrometry Reviews, 18 (1999) 309.
18. I.G. Gut, Human Mutation, 23 (2004) 437.
19. J. Schiller, R. Suss, J. Arnhold, B. Fuchs, Progress in Lipid Research, 43 (2004) 449.
20. J. Gobey, M. Cole, Analytical Chemistry, 77 (2005) 5643.
21. G. McCombie, R. Knochenmuss, Analytical Chemistry, 76 (2004) 4990.
22. M. Shariatgorji, A. Nilsson, R.J. Goodwin, Neuron, 84 (2014) 697.
23. A. Nilsson, A. Peric, M. Strimfors, R.J.A. Goodwin, Scientific Reports, 7 (2017) 6352.

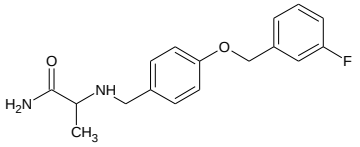
WYSOKOSPRAWNA CHROMATOGRAFIA CIECZOWA z DETEKCJĄ SPEKTROFOTOMETRYCZNĄ SAFINAMIDU NA KOLUMNIE CORE-SHELL

B. PAW[1], A. ORNOWSKA[1], A. SKRZYPEK[2], J. MATYSIAK[2], [1]Uniwersytet Medyczny, Wydział Farmaceutyczny, Katedra i Zakład Chemii Leków, ul. Jaczewskiego 4, 20-090 Lublin, [2]Uniwersytet Przyrodniczy, Wydział Nauk o Żywności i Biotechnologii, Katedra Chemii, ul. Akademicka 15, 20-950 Lublin.

Abstrakt: Safinamid należy do leków neuroprotekcyjnych o aktywności przeciwparkinsonowej i przeciwpadaczkowej. Opracowano oraz zwalidowano warunki analizy safinamidu metodą HPLC na kolumnie core-shell (Kinetex C18) przy użyciu fazy ruchomej o składzie: acetonitryl - woda (36:64, v/v) z dodatkiem 0,02 ml kwasu octowego. Detekcję prowadzono przy długości fali detektora PDA 225 nm. Jako wzorzec wewnętrzny zastosowano retygabinę. Oceniono precyzję, dokładność, specyficzność, wrażliwość metody oraz wyznaczono granice wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) analitu.

Wprowadzenie: Safinamid (rys.1) jest nowym lekiem stosowanym w chorobach układu nerwowego. Zatwierdzony do leczenia choroby Parkinsona. Ma on również działanie przeciwdrgawkowe i należy do najnowszej generacji leków przeciwpadaczkowych. Częstość występowania choroby Parkinsona wynosi 100 – 200 przypadków na 100000 populacji. Zachorowanie na to schorzenie wzrasta ostro wraz z wiekiem. Jest to choroba neurodegeneracyjna. Charakteryzuje ją progresja zwyrodnienia komórek, będących podstawowym elementem układu nerwowego, czyli neuronów. Szczególnie dotyka ona jednostki dopaminergiczne, znajdujące się w istocie czarnej mózgu [1, 2]. Jest to schorzenie wolno postępujące z widocznymi objawami motorycznymi takimi jak mimowolne, bezcelowe ruchy, bradykinezja (spowolnienie ruchowe), sztywność, drżenia, akinezja (bezruch, całkowite odrętwienie). Farmakoterapia choroby Parkinsona ma na celu zwiększenie dostępności dopaminy w regionie zwojów podstawnych mózgu, co powoduje zmniejszenie jej objawów. Mechanizm działania safinamidu wykorzystywany w leczeniu choroby Parkinsona jest związany z silną, selektywną i odwracalną inhibicją enzymu monoaminooksydazy typu B (MAO-B). MAO-B odpowiedzialna jest za metabolizm dopaminy w mózgowiu [3]. Safinamid dzięki silnemu blokowaniu MAO-B zwiększa stężenie dopaminy na szlaku nigrostriatalnym. Zmniejsza również powstawanie wolnych rodników. Oprócz poprawy objawów motorycznych, wpływa także na inne, w tym objawy poznawcze. Absorpcja safinamidu po podaniu doustnym jest praktycznie całkowita. Biodostępność wynosi około 95%. Enzymami katalizującymi przemiany metaboliczne safinamidu są amidazy. Metabolity nie wykazują aktywności farmakologicznej. Safinamid eliminowany jest z organizmu przede wszystkim z moczem, (>90% w postaci metabolitów, około 7% w pierwotnej postaci leku) oraz około 1,5% w postaci niezmienionej z kałem [4]. Poszukuje się również innych aktywności dla safinamidu, np. jako substancja zwalczająca efekt parkinsonizmu polekowego. Wywoływać go mogą np. cholinomimetyki, które stosowane są w innym schorzeniu neurodegeneracyjnym – chorobie Alzheimera [5]. Ze względu na aktywność przeciwdrgawkową safinamidu, jest on również badany pod kątem leczenia padaczki [5,6]. Tłumi on powtarzające się z dużą

częstością wyładowania poprzez blokowanie kanałów sodowych. Blokuje również kanały wapniowe typu N i L oraz hamuje uwalnianie glutaminianu i asparaginianu z zakończeń synaptycznych. Safinamid łączy dopaminergiczny z niedopaminergicznym mechanizmem działania, co sprawia, że jest unikatowym lekiem [2,6].
Wprowadzenie do terapii nowych leków oraz coraz większe oczekiwania w stosunku do obniżenia poziomu oznaczalności wielu analitów w skomplikowanych matrycach zmuszają analityków do poszukiwania nowych rozwiązań analitycznych umożliwiających odpowiednią kontrolę jakości preparatów farmaceutycznych oraz monitorowanie analitów w materiale biologicznym.

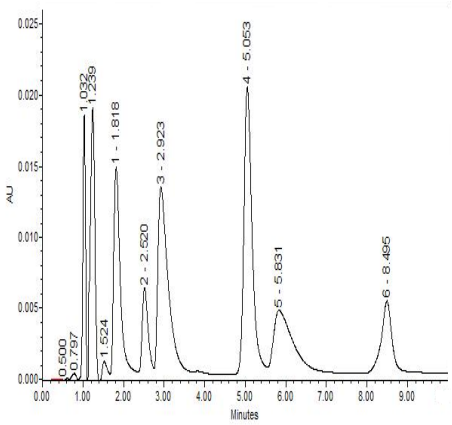


Rys.1. Budowa chemiczna safinamidu.

Część eksperymentalna: Badania wykonano stosując zestaw do wysokosprawnej chromatografii cieczowej – moduł separacyjny Aliance 2695, autosampler, detektor Photodiode Array 2998, termostat, program komputerowy Empower Pro v.2; Waters (USA). Przeprowadzono optymalizację parametrów rozdzielenia, badanie liniowości metody, analizę rozkładu reszt. Wyznaczono precyzję, dokładność, specyficzność, wrażliwość metody oraz granice wykrywalności i oznaczalności analitu.

Wyniki: Opracowano warunki analizy metanosulfonianu safinamidu metodą HPLC-PDA, stosując po raz pierwszy do analizy tego związku kolumnę core-shell, posiadającą ziarno o średnicy 2,6 μm, które nie jest całkowicie porowate. Cząstki core-shell (rdzeń-powłoka) składają się z litego jądra wewnętrznego oraz porowatej otoczki zewnętrznej w przeciwieństwie do tradycyjnych nanocząstek posiadających jednorodną strukturę przez całą średnicę. w kolumnie upakowanej cząsteczkami typu core-shell faza ruchoma oraz anality przepływają tylko poprzez cząsteczki otoczki, zapewniając szybsze przejście przez całą długość kolumny i co najważniejsze – generując niższe ciśnienia. Taka budowa złoża kolumny pozwala na osiągnięcie ultra wysokich sprawności, a co za tym idzie - polepszenie parametrów analizy. Do badań zastosowano kolumnę chromatograficzną Kinetex C18 o wymiarach 100x2,1 mm termostatowaną w temperaturze 22°C. Jako fazy ruchomej użyto mieszaniny o składzie: acetonitryl - woda (36:64, v/v) z dodatkiem 0,02 ml kwasu octowego. Szybkość przepływu eluentu wynosiła 0,25 ml/min. Detekcję prowadzono przy długości fali detektora PDA 225 nm. Oznaczanie safinamidu wykonano wobec retygabiny jako wzorca wewnętrznego. Zoptymalizowane warunki analizy chromatograficznej pozwoliły na całkowite rozdzielenie metanosulfonianu safinamidu (czas retencji: 2,96min.) oraz retygabiny (czas retencji: 4,78 min.). Leki te charakteryzowały się dobrą rozdzielczością (RS = 4,88) do linii podstawowej i z linią podstawy pomiędzy pikami. Zastosowanie retygabiny jako wzorca wewnętrznego w opracowanych warunkach analizy HPLC koryguje wpływ wahań ilości dozowanych prób na wyniki analizy oraz straty analitu związane z izolacją z matrycy. Metoda była liniowa w zakresie stężeń 0,1 – 6,0 μg/ml. Współczynnik korelacji wynosił 0,9996

a równanie regresji: y = 0,705350 (±0,003481) x - 0,067325 (±0,009960). Analiza reszt pod względem normalności wykazała, że rozkłady danych nie odbiegają od założonego rozkładu normalnego. Potwierdza to, zastosowany do oceny normalności reszt, test Shapiro-Wilka. Wartości prawdopodobieństwa testowego p=0,212728>0,05; stąd nie ma podstaw do odrzucenia założenia normalności reszt. Wyznaczono dla metanosulfonianu safinamidu granice wykrywalności LOD = 0,01628 µg/ml oraz oznaczalności LOQ = 0,04935 µg/ml. LOD i LOQ dla safinamidu w opracowanej metodzie HPLC są niższe niż wartości LOD i LOQ spotykane w literaturze. Vivekkumar i wsp. oznaczyli metanosulfonian safinamidu z wartością LOD = 0,27 µg/ml oraz LOQ = 0,83 µg/ml [7]. El-Kosasy i wsp. wyznaczyli dla safinamidu LOD = 0,11 µg/ml i LOQ = 0,33 µg/ml, a Adhao i wsp. LOD = 0,15 µg/ml i LOQ = 0,6 µg/ml [8,9]. Precyzja dniowa charakteryzuje się wartościami współczynnika zmienności od 0,49% dla najniższego do 0,62% dla najwyższego stężenia safinamidu (n=5) oraz 0,80% dla retygabiny (n=10). Dobrą precyzję międzydniową definiują niskie wartości Wz dla najniższego i najwyższego stężenia safinamidu: 0,70% i 0,09%, odpowiednio oraz 0,97% dla retygabiny. Niskie wartości Wz dla czasów retencji analitu i wzorca wewnętrznego uzupełniają i poświadczają dobrą precyzję układu HPLC. Precyzja dniowa wyraża się wartościami 0,52% dla safinamidu (n=15) oraz 0,05% dla retygabiny (n=10), a precyzja międzydniowa 0,61% dla safinamidu (n=9) i 0,04% dla retygabiny (n=6). Wysokie wartości odzysku metanosulfonianu safinamidu z mieszanin modelowych, wynoszące od 100,05±1,54%, Wz=1,54% do 102,76±1,25, Wz=1,22% (n=5), świadczą o dużej dokładności opracowanej procedury analitycznej. Średnia wartość odzysku metanosulfonianu safinamidu z mieszanin modelowych wynosi 101,43±1,66, Wz=1,63% (n=15). Zbadano specyficzność metody i ustalono, że fenobarbital, zonisamid, moklobemid, okskarbazepina, fenytoina, eslikarbazepina, diazepam oraz tiagabina eluują się tworząc odrębne piki i nie przeszkadzają w oznaczaniu safinamidu wobec retygabiny jako wzorca wewnętrznego. Rys. 2 przedstawia chromatogram wybranych leków analizowanych łącznie z safinamidem i retygabiną w opracowanych warunkach. Optymalizując metodę analizy HPLC safinamidu na kolumnie core-shell sprawdzono wpływ niewielkich, świadomych zmian warunków chromatograficznych na wyniki pomiarów, a w konsekwencji na zawartość analitów w badanych próbach. Odporność metody oceniono modyfikując: zawartość acetonitrylu oraz kwasu octowego w fazie ruchomej, długość fali detektora PDA oraz szybkość przepływu eluentu przez kolumnę. Wpływ zawartości acetonitrylu w fazie ruchomej na pola powierzchni analitów wyraża się wartością współczynnika zmienności 6,10% dla safinamidu i 11,65% dla retygabiny. Zawartość kwasu octowego w fazie ruchomej w zakresie 0,015-0,025 ml/100 ml nie wpływa na pole powierzchni piku safinamidu; Wz=2,1%, natomiast modyfikuje pole retygabiny- Wz=13,56%. Długość fali detektora PDA (223-227 nm) nie wpływa na czasy retencji i pola powierzchni analitów. Wz dla pól wynoszą 4,46% i 3,49% dla safinamidu i retygabiny, odpowiednio. Szybkość przepływu w zakresie ±8% w stosunku do warunków metody nie wpływa na pola powierzchni badanych substancji. Dla safinamidu Wz=4,51%, a dla retygabiny Wz=0,99%.



Rys.2. Chromatogram zonisamidu (1), eslikarbazepiny (2), safinamidu (3), retygabiny (4), tiagabiny (5), diazepamu (6) w opracowanych warunkach chromatograficznych.

Wnioski: Opracowane warunki analizy HPLC safinamidu wobec retygabiny jako wzorca wewnętrznego na kolumnie core-shell charakteryzują się selektywnością, dużą czułością, dobrą precyzją i zapewniają wysoki odzysk analitu. Wypełnienie kolumny decyduje o skuteczności i jakości rozdzielenia analizowanych substancji. Morfologia cząstek core-shell oferuje poza wysoką wydajnością także krótki czas analizy, oszczędność zużycia odczynników i eliminację ich szkodliwego wpływu na środowisko oraz możliwość oznaczania safinamidu w obecności innych leków przeciwpadaczkowych np. przy stosowaniu politerapii. Kolumny core-shell posiadające porowatą warstwę pokrywającą sztywne jądro nie generują nadmiernych ciśnień wstecznych. Dzięki temu mogą być wykorzystywane zarówno w systemach ultraciśnieniowych jak i klasycznych HPLC.

Literatura:

1. C. Olanow, F. Stocchi, European Neurological Review, 11 (2016) 2.
2. J. Kulisevsky, European Neurological Review, 9 (2014) 108.
3. K. Pytka, M. Zygmunt, B. Filipek, Postępy Higieny i Medycyny Doświadczalnej, 67 (2013) 700.
4. A. Seithel - Keuth, A. Johne, A. Freisleben, K. Kupas, M. Lissy, S. Krősser, Clinical Pharmacology in Drug Development, 2 (2013) 78.
5. S. Podurgiel, L. Collins-Praino, S. Yohn, P. Randall, A. Roach, C. Lobianco, J. Salamone, Pharmacology, Biochemistry and Behavior, 105 (2013) 105.
6. R.G. Fariello, Neurotherapeutics, 4 (2007) 110.
7. K. Vivekkumar, B. Mali, A. Patil, A. Shirkhedkar, Analytical Chemistry an Indian Journal, 13 (2013) 127.
8. A. El-Kosasy, L. Hussein, N. Mohamed, N. Salama, Journal of Chromatographic Science, 58 (2020) 789.
9. V.S. Adhao, R.R. Thenge, J. Sharma, M. Thakare, Jordan Journal of Pharmaceutical Sciences, 13 (2020) 149.

BADANIA NOWOCZESNYCH POLIMERÓW z ZASTOSOWANIEM SPEKTROSKOPII NMR

A. SKRZYPEK[1], A. RADZISZEWSKA[2], M. STANIAK[2], J. MATYSIAK[1], [1]Uniwersytet Przyrodniczy, Wydział Nauk o Żywności i Biotechnologii, Katedra Chemii, ul. Akademicka 13, 20-950 Lublin, [2] Uniwersytet Przyrodniczy, Wydział Inżynierii Produkcji, ul. Akademicka 13, 20-950 Lublin.

Abstrakt: w dobie rozwoju przemysłu polimerów i tworzyw sztucznych wzrasta potrzeba tworzenia, a także udoskonalania nowych technik i metod służących do bezpośredniego i pośredniego badania struktury i właściwości materiałowych. Można tu wyróżnić metody termiczne, optyczne oraz badania wykorzystujące technikę spektroskopii w podczerwieni czy promieni Roentgena. Istotne znaczenie odgrywa również spektroskopia jądrowego rezonansu magnetycznego – NMR (ang. *nuclear magnetic resonance*). Wszystkie te metody oprócz ogromnych zalet i wysokiej dokładności, mają również określone ograniczenia i wady. Istotnym zagadnieniem jest wybór właściwego toku postępowania w badaniu nowo powstałych związków wielkocząsteczkowych. w niniejszym artykule przedstawiono technikę ukierunkowaną na badania cech struktury i właściwości polimerów z zastosowaniem techniki NMR.

Wprowadzenie: Spektroskopia jądrowego rezonansu magnetycznego jest podstawową techniką instrumentalną powszechnie stosowaną w analizie struktury, właściwości i oddziaływań związków chemicznych. Wykorzystanie spektroskopii NMR jest możliwe w badaniach próbek ciekłych oraz próbek w stałym stanie skupienia. Rozmiary badanych związków mieszczą się w szerokim zakresie – od niewielkich połączeń nieorganicznych i organicznych, aż po wielkocząsteczkowe polimery naturalne i syntetyczne. NMR jest stosowany zarówno na etapie projektowania i syntezy związków chemicznych, jak i do oceny jakości nowych połączeń. Wykorzystanie tej techniki nie ogranicza się tylko do potwierdzania i wyznaczania struktury badanych indywiduów, ale także opisania ich wewnętrznej dynamiki i wzajemnych oddziaływań. w odniesieniu do połączeń wielkocząsteczkowych magnetyczny rezonans jądrowy obejmuje duży obszar badań ze względu na szeroki zakres cech strukturalnych i dynamicznych zarówno polimerów syntetycznych, jak i naturalnych. w zależności od tego czy jest charakteryzowany tylko skład chemiczny, czy też wybrane właściwości danego materiału i jego unikalna budowa stosuje się różne modyfikacje tej techniki.

W artykule przedstawiono przegląd wybranych materiałów polimerowych i metod NMR odpowiednich do ich badań. Badania polimerów za pomocą tej techniki są dość trudnym zadaniem, ze względu na współistnienie procesów dynamicznych w różnych obszarach czasowych (w tym podczas samego badania) oraz ze względu na obecność defektów strukturalnych i dużej niejednorodności materiałów. Podczas badania NMR, w szczególności w próbkach stałych, reorientacje molekularne o danej amplitudzie w pewnych skalach czasowych prowadzą do potencjalnej utraty sygnału i nieefektywnej detekcji ze względu na niskie wartości specyficznych czasów relaksacji (T2, $T1_\rho$) lub niską wydajność transferu polaryzacji, np. w polaryzacji krzyżowej (CP). Należy zatem pamiętać, że w przypadku próbek niejednorodnych strukturalnie i dynamicznie, należy upewnić się, że dana metoda NMR dostarcza informacji reprezen-

tatywnych dla całej próbki [1, 2]. Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) polega na analizie widm jąder atomowych o niezerowym spinie absorbujących promieniowanie elektromagnetyczne o odpowiedniej częstotliwości radiowej. Liczba spinowa jąder atomowych jest wypadkową spinów protonów i neutronów. Suma liczb spinowych neutronów i protonów będąca parzystą wielokrotnością 1/2, jest równoznaczna z występowaniem parzystej liczby protonów i neutronów oraz całkowitej wartości wypadkowej liczby spinowej. Najczęściej wynosi ona zero lub jeden, choć może wynosić więcej. Dla zerowej liczby spinowej jądra sygnał nie występuje, a z kolei dla wartości równej jeden lub więcej występuje niezerowy kwadrupolowy moment elektryczny, mogący poszerzyć lub wygasić sygnał. w przypadku gdy ich suma jest nieparzysta (np. I=1/2, 3/2, 5/2 itd., max 9/2), wtedy nierównomierne rozłożenie w przestrzeni ładunków jąder powoduje wystąpienie sygnału NMR. Proton w jednorodnym zewnętrznym polu magnetycznym o natężeniu H_0 może przyjmować jedną z dwóch orientacji: równoległą do kierunku pola (stan trwały o mniejszej energii), albo antyrównoległą do kierunku pola (stan nietrwały o większej energii). Przejście jądra ze stanu nietrwałego do trwałego może zajść w wyniku przekazania zaabsorbowanej energii z jądra do sieci strukturalnej makrocząsteczki (relaksacja spinowo-sieciowa) lub w wyniku przekazania zaabsorbowanej energii z jądra do jądra (relaksacja spinowa). w wyniku przekształceń wzorów na energię zaabsorbowaną, stałą jądrową i prędkość precesji protonu (obrotu wokół osi zewnętrznego pola magnetycznego) ustalono, że istnieje pewna częstotliwość promieniowania elektromagnetycznego, która może być dostosowana do prędkości kątowej i zostać z nią w rezonansie. Sprawia to, że jądro zmienia swoją orientację z równoległej na antyrównoległą. Urządzenie pomiarowe rejestruje wtedy powstanie pasma absorpcyjnego [3,4]. ^{1}H NMR jest techniką najczęściej stosowaną i posiada najszerszy zakres zastosowań. Poza tym wyróżnia się spektroskopię opartą na izotopach: ^{13}C, ^{19}F, ^{14}N, ^{11}B i ^{31}P. Spektroskopia ^{13}C skupia się na badaniu widma występującego w mniejszych ilościach izotopu węgla ^{13}C z zastosowaniem bardziej czułej aparatury. Metoda ta umożliwia badanie szkieletu węglowego z bezpośrednim wykrywaniem wielu grup funkcyjnych [3]. Poza tym można określić - chociaż mało precyzyjnie - mikrostruktury polimerów. Dzieje się tak dlatego, że ekranowanie magnetyczne jąder elastycznych cząsteczek polimerów, zależy od mikrostruktury, a przewidywania muszą być uśrednione dla wszystkich konformacji dozwolonych w łańcuchu o określonej mikrostrukturze. Oznacza to, że każde jądro doświadcza lokalnego pola magnetycznego, które zależy od lokalnej konformacji węgli związanych z mikrostrukturą segmentów polimeru. Spektroskopia NMR jest jedną z najpowszechniejszych metod analizy w środowiskach naukowych i w przemyśle. Warunki prowadzenia spektroskopii NMR umożliwiają badanie organizmów żywych, nie szkodząc im przy tym, co umożliwia zastosowanie tej metody również w obszarze nauk medycznych [1].

Polimery nazywane także związkami wielkocząsteczkowymi są zbudowane z wielu mniejszych elementów – merów, powstających z monomerów. Najważniejszą ich własnością jest posiadanie wiązań zdolnych do zajścia reakcji polimeryzacji. Polimery ze względu na ilość i rodzaj budujących je merów dzielimy na: dimery, trimery, oligomery (1000 do 10 000 merów), kooligomery (oligomery zbudowane z więcej niż jednego rodzaju merów) i polimery (powyżej 10 000 merów). Polimery można podzielić również ze względu na pochodzenie (syntetyczne i naturalne), obecność atomów węgla w łańcuchu głównym (organiczne i nieorganiczne), budowę chemiczną (budowę łańcucha i grup bocznych), budowę fizyczną (termoplastyczne, termoutwardzalne

i chemoutwardzalne), zdolność odkształcania się (elastomery i plastomery) oraz strukturę (I rzędową, II rzędową i III rzędową).

Polimery, biopolimery oraz tworzywa polimerowe są wykorzystywane w dziedzinach takich jak:

- budownictwo (beton, drewno, szkło, materiały izolacyjna);
- przemysł maszynowy, samochodowy, lotniczy, zbrojeniowy, kosmiczny, budowy okrętów (opony, lakiery, materiały konstrukcyjne);
- przemysł spożywczy (proteiny, polisacharydy);
- komunikacja (papier, optyczne włókna, filmy, mikroelektronika);
- materiały tekstylne (jedwab, bawełna, celuloza, sztuczne włókna);
- medycyna i farmacja (środki opatrunkowe, opakowania lekarstw, sprzęt medyczny, protezy, sztuczne części narządów, lekarstwa na nośnikach polimerowych);
- chemiczna replikacja bimolekularnych reakcji (DNA, kwasy nukleinowe).

Reakcja polimeryzacji prowadząca do utworzenia polimeru może zachodzić w wyniku dodawania kolejnych merów (polimeryzacja addytywna) lub w wyniku polikondensacji (polimeryzacji stopniowej), procesu wolniejszego, opartego na indywidualnych reakcjach chemicznych, w wyniku których może powstać inny produkt lub być wykorzystywany dodatkowy substrat. Nazwy polimerów najczęściej tworzy się wstawiając przedrostek *poli-* przed nazwami merów. Proces polimeryzacji łańcuchowej może przebiegać według jednego z trzech mechanizmów: rodnikowego (najlepiej poznany i najbardziej rozpowszechniony), jonowego: anionowego i kationowego oraz koordynacyjnego. Rodzaj mechanizmu zależy od stosowanego inicjatora i rodzaju monomeru [2,4].

Kopolimery to odmiana polimerów, w skład których wchodzi więcej niż jeden rodzaj merów. Klasyfikuje się je ze względu na regularność powtarzania się danych merów. Wyróżniamy: kopolimery regularne naprzemienne, kopolimery regularne periodyczne, kopolimery nieregularne, kopolimery nieregularne bezładne, kopolimery nieregularne statystyczne, kopolimery blokowe oraz kopolimery szczepione. Kopolimery regularne naprzemienne składają się z dwóch rodzajów merów ułożonych naprzemiennie. Ich nazewnictwo tworzy się poprzez wstawienie -alt- między nazwy merów podawane w nawiasach. Przykładowo: poli(A-*alt*-B), gdzie a i B oznaczają mery. z kolei kopolimery regularne periodyczne składają się z trzech rodzajów merów. Ich nazwy tworzy się poprzez wstawienie *-per-* zamiast *-alt-* między nazwy merów. Należy mieć na uwadze, że mery nie muszą być względem siebie ułożone naprzemiennie. w związku z tym należy wstawić daną liczbę merów oddzieloną wrostkiem *-per-* aż do uzyskania regularności. Przykładowo polimer o schematycznej budowie -A-B-B-C-A-B-B-C- posiada nazwę *poli*(A-*per*-B-*per*-B-*per*-C). Kopolimery blokowe zbudowane są z liniowo ułożonych merów, powtarzających się regularnie w całym polimerze. Blok to część polimeru, która zawiera tylko jeden rodzaj meru. Nazwy takich kopolimerów tworzy się wstawiając *-blok-* między nazw merów poprzedzonych przedrostkiem *poli-*. Podobnie nazywa się kopolimery szczepione ze sobą, w których do łańcucha głównego zbudowanego z jednego rodzaju merów dołączone są łańcuchy boczne zbudowane z innego rodzaju meru. w takim przypadku wstawia się *-graft-* [4].

W nazwach kopolimerów nieregularnych występuje określenie *-co-* między nazwami merów podanych w nawiasach. Kopolimery regularne statystyczne to polimery, których rozkład merów następuje według reguł statystycznych. Ich nazwy tworzy się wstawiając

-*stat*- między nazwy merów podanych w nawiasach. Szczególnym przypadkiem są kopolimery nieregularne bezładne, gdzie rozkład merów nie zależy od sąsiadujących z nimi innych merów. Ich nazwy tworzy się wstawiając łącznik -*ran*- między nazwy merów. Kopolimery blokowe można znaleźć w elastomerach termoplastycznych (elastotermoplastach) jako budujące je związki. Posiadają one strukturę dwufazową, gdyż budujące je bloki różnią się wartościami gęstości energii kohezji, co sprawia, że są termodynamicznie niemieszalne. Wyróżnia się w nich dwie fazy: sztywną i giętką. Sztywna odpowiada za kształt i wytrzymałość mechaniczną i stanowią ją domeny bloków rozproszonych w amorficznej matrycy polimeru. z kolei faza giętka odpowiada za właściwości elastyczne i jest utworzona z amorficznych bloków. Elastotermoplasty posiadają dwa zakresy temperaturowe użytkowania. Dolny zakres zależy od temperatury zeszklenia fazy giętkiej, a wyższy od temperatury zeszklenia i topnienia fazy sztywnej. Są one wykorzystywane między innymi w przemyśle obuwniczym, motoryzacyjnym, produkującym zabawki i sprzęt sportowy oraz w medycynie [5]. Analiza ^{1}H NMR została wykorzystana między innymi przy syntezie kopolimerów i do uzyskania odpowiedniego stosunku bloków w trójblokowym elastomerze przy supramolekularnym podejściu do kwestii tworzenia materiałów. Podejście supramolekularne zakłada wykorzystanie wiązań niekowalencyjnych w celu złączenia ze sobą dwóch lub więcej składników. Celem badania było uzyskanie fotoczułych elastomerów i potwierdzenie ich skuteczności. Stworzono w tym celu serię polimerów, których łańcuch główny składa się z poli(akrylanu n-butylu) oraz poli(metakrylanu dimetyloaminoetylu) [7]. Przeprowadzono również badanie łączące technikę ^{1}H NMR ze spektroskopią ATR FT-IR w celu zbadania struktury multiblokowego elastomeru zawierającego nanokrzemionkę. Wyniki spektroskopii potwierdzono poprzez przefiltrowanie widm. Celem całego badania było sprawdzenie wytrzymałości zmęczeniowej wytypowanych biozgodnych elastomerów, które można sterylizować oraz poprawiać ich wytrzymałość poprzez sieciowanie radiacyjne, aby określić, czy mogłyby mieć zastosowanie do produkcji wytrzymałych protez lub leczenia zwyrodnień stawów [8]. Badano również cykliczne kopolimery na bazie olefin za pomocą analizy ^{13}C NMR. Widma tych kopolimerów są dość złożone ze względu na obecność w łańcuchu polimeru wielu stereogenicznych węgli na jednostkę monomeru, a także dlatego, że przesunięcia chemiczne tych kopolimerów nie podlegają prostym regułom addytywności. Autorzy przedstawili możliwość przyporządkowania widm 13C NMR nowych połączeń za pomocą metody, która obejmuje syntezę kopolimerów o różnej zawartości komonomerów i przy użyciu katalizatorów o różnej symetrii, zastosowanie jedno- lub dwuwymiarowych technik NMR, uwzględnienie cech konformacyjnych łańcucha kopolimeru, wykorzystanie wszystkich obszarów pików widm poprzez uwzględnienie stechiometrii łańcucha kopolimeru oraz najlepsze dopasowanie otrzymanego zestawu równań liniowych. Dokonano przeglądu postępów w przypisywaniu sygnałów do złożonych widm tych kopolimerów oraz różnych metod stosowanych do ich otrzymania. Ponadto przedstawiono możliwe mikrostruktury poli(etylenu-co-4-MeCHE), poli(etylenu-co-1-MeCPE) oraz poli(E-ter-N-ter-HED) na podstawie widm ^{13}C. Opis mikrostrukturalny łańcucha kopolimeru, uzyskany na podstawie takich badań jest istotny w celu uzyskania informacji o mechanizmach kopolimeryzacji oraz dla zrozumienia zależności między mikrostrukturą polimeru a jego właściwościami [12]. Spektroskopia NMR ^{13}C-^{13}C (DQ) została zastosowana do wyjaśnienia sekwencji łańcucha i struktury upakowania dla selektywnie wzbogaconych izotopem ^{13}C polimerów: izotaktycznego poli(but-1-enu) (iPB1), izotaktycznego poli(propylenu) (iPP) i poli(kwasu

L-mlekowego) (PLLA) w krysztale stopionym i hodowanym w roztworze [12-15]. Innymi interesującymi materiałami, będącymi w toku badań i rozwoju, są amorficzne dyspersje stałe (ASD). Posiadają one szerokie zastosowanie m.in. w stabilizacji przesyconych roztworów biofarmaceutycznych substancji czynnych klasy II (API), co skutkuje ogólnym wzrostem biodostępności doustnych słabo rozpuszczalnych leków [16]. ASD można zdefiniować jako dyspersję jednego lub więcej API w obojętnym nośniku w stanie stałym, zwykle polimerze amorficznym. Polimery, takie jak poli(glikol etylenowy) (PEG), poli(tlenek etylenu) (PEO), poli(winylopirolidon) (PVP), poli(winylopirolidon)-poli(octan winylu) (PVP-VA), hydroksypropylometyloceluloza (HMPC), i acetylobursztynian hydroksypropylometylocelulozy (HPMC-AS) znalazły zastosowanie w ASD [17-20]. Wyjaśnienie natury interakcji między lekami i polimerami oraz oznaczanie rekrystalizowanych leków w ASD stanowi ważny element w naukach o preparatach farmaceutycznych i wymaga wykorzystania różnych technik badawczych w tym spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego w stanie stałym [21,22].

Spektroskopia NMR okazała się techniką, zapewniając nieocenione źródło informacji zarówno strukturalnych, jak i dynamicznych w skali atomowej. w szczególności w dziedzinie nauk farmaceutycznych NMR pozwala na określenie międzycząsteczkowych oddziaływań API-polimer specyficznych dla miejsca na podstawie zmian wartości przesunięcia chemicznego. Stosując jednowymiarowe (1D) i dwuwymiarowe (2D) badania NMR, w amorficznej dyspersji leku przecigrzybiczego - pozakonazolu (POSA) w HPMC-AS zidentyfikowano oddziaływania elektrostatyczne i wiązania wodorowe z udziałem triazolowych i difluorofenylowych ugrupowań POSA ze strukturą HPMC-AS. Potwierdzono również obecność aromatycznego oddziaływania π–π między POSA a dyspersją amorficzną HPMC-ftalan (HPMC-P) [23]. Techniki 2D NMR, które obejmują spektroskopię korelacji homojądrowej i heterojądrowej, są szeroko stosowane do wykrywania interakcji wewnątrzcząsteczkowych poprzez wykorzystanie homo- i heterojądrowego połączenia dipolarnego w przestrzeni między jądrami. Aby zwiększyć czułość techniki NMR, a tym samym uzyskać dostęp do widm o wysokiej rozdzielczości i umożliwić detekcję protonów, ostatnio pojawiły się również eksperymenty z ultraszybkim wirowaniem pod kątem magicznym (MAS), z częstotliwością w zakresie 50–110 kHz. Umożliwiają one szybką charakterystykę związków farmaceutycznych i formulacji poprzez badanie interakcji API-polimer. Uzyskane widma NMR umożliwiają monitorowanie zmian w przesunięciu chemicznym i szerokości linii sygnałów obu składników w celu ustalenia interakcji API-polimer. Widma MAS-NMR dają informacje strukturalne substancji w stanie stałym, podkreślając obecność międzycząsteczkowych oddziaływań API-polimer i dostarczając użytecznych wskaźników ich stabilności [24].

Wykorzystanie spektroskopii NMR w badaniach strukturalnych białek w ciele stałym było zdecydowanie rzadsze niż w przypadku pracy z próbkami roztworów. Kluczową różnicą była konieczność rezygnacji z detekcji protonowej na rzecz detekcji węglowej. Ze względu na poszerzenie sygnałów wynikające z silnych nieuśrednionych oddziaływań dipolowych, rejestracja widm protonowych ukazywała niesatysfakcjonującą rozdzielczość i czułość [25]. Kluczowym osiągnięciem w poprawie jakości takich widm było zastosowanie wirowania próbki pod kątem magicznym z bardzo wysokimi częstotliwościami. w ostatnich latach, dzięki konstrukcji odpowiednich sond i rotorów, uzyskiwanie wysokich częstotliwości wirowania próbki pod kątem magicznym stało się możliwe. w przypadku detekcji węglowej stosowane jest wirowanie z częstotliwością sięgającą 65 kHz. Jeszcze szybsze wirowanie (z częstotliwościami przekraczającymi

100 kHz) pozwala także na wystarczające uśrednienie oddziaływań dipolowych i zastosowanie bezpośredniej detekcji protonowej [26]. Badania strukturalne białek z wykorzystaniem NMR pozwalają na wyznaczenie ich przestrzennej struktury. w bazie PDB (ang. *Protein Data Bank*) jest zgromadzonych przeszło 134 tysiące struktur białek, w tym struktury opisane dzięki opisywanej technice. Pomiary widm NMR dostarczają także wiele innych informacji na temat białek, na przykład ich dynamiki i oddziaływań z innymi indywiduami chemicznymi, takimi jak jony metali, małe cząsteczki organiczne, kwasy nukleinowe. Ponadto spektroskopia NMR pozwala także na prowadzenie badań białek, których krystalizacja jest trudna, lub ze względu na ich nieuporządkowany charakter, wręcz niemożliwa. Klasyczną metodą badania oddziaływań białka z innymi cząsteczkami jest miareczkowanie NMR. Procedura polega na stopniowym dodawaniu porcji titranta do próbki badanego białka i rejestrowanie widma w celu wyznaczenia charakteru oddziaływań białka z titrantem. Najczęściej rejestrowane jest dwuwymiarowe widmo $^{1}H–^{15}N$ HSQC, pozwalające na obserwację zmian przesunięć chemicznych protonów i azotów grup amidowych. Analiza tych zmian pozwala na wyznaczanie miejsc wiążących dany ligand w białku, a także opis parametrów termodynamicznych wiązania [27].

Wnioski: Technika NMR wykorzystywana jest szeroko w reakcjach polimeryzacji i charakterystyki związków wielkocząsteczkowych. Do najważniejszych zadań zaliczamy: badania stopnia krystaliczności polimerów (poprzez porównanie powierzchni dwóch składowych odpowiedniego pasma składowej szerokiej odpowiadającej cząsteczkom o ograniczonej swobodzie – uporządkowanych ze składową wąską odpowiadającą cząsteczkom swobodniejszym w obszarach amorficznych); oznaczanie przejść fazowych i wyznaczanie temperatury zeszklenia; określanie struktury chemicznej polimeru (obecność odpowiednich grup atomów, stopnia rozgałęzienia polimeru); określanie składu ilościowego i jakościowego kopolimeru; badania stereoregularności polimeru.

Literatura:

1. G.W. Ewing, Analytical instrumental handbook, Nowy Jork 1997.
2. M. Blicharski, Inżynieria materiałowa, Warszawa 2017.
3. A. Cygański, Metody spektroskopowe w chemii analitycznej, Warszawa 2009.
4. T. Miyoshi, Molecular Characterization of Polymers, 4 (2021) 409.
5. J.F. Rabek, Polimery i ich zastosowanie interdyscyplinarne, Warszawa 2020.
6. J.F. Rabek, Współczesna wiedza o polimerach. Budowa strukturalna polimerów i metody badawcze, Warszawa 2017.
7. X. Wang, J. Vapaavuori, Y. Zhao, C.G. Bazuin, Macromolecules, 47 (2014) 7099.
8. M. Rybko, M.E. Fray, Polimery, 05 (2014) 400.
9. T. Gosh, N. Karak, Sustainable Chemistry & Engineering, 6 (2018) 4370.
10. X. Fan, B.H. Tan, Z. Li, X.J. Loh, Sustainable Chemistry & Engineering, 5 (2017) 4370.
11. K. Kumbhakar, A. Dey, A. Mondal, P. De, R. Biswas, The Journal of Physical Chemistry B, 125 (2021) 11042.
12. L. Boggioni, S. Losio, I. Tritto, Polymers, 10 (2018) 647.
13. Y. L. Hong, T. Miyoshi, Macro Letters, 2 (2013) 501.
14. W. Zhou, K. Wang, S. Wang, S. Yuan, W. Chen, T. Konishi, T. Miyoshi, Macro Letters, 7 (2018) 667.
15. Y.L. Hong, T. Koga, T. Miyoshi, Macromolecules, 48 (2015) 3282.
16. G.L. Amidon, H. Lennernas, V.P. Shah, J.R. Crison, The American Association of Pharmaceutical Scientists, 16(5) (2014) 894.
17. C. Leuner, J. Dressman, European Pharmaceutical Review, 50 (2000) 47.
18. S. Baghel, H. Cathcart, Journal of Pharmaceutical Sciences, 105(9) (2016) 2527.
19. K. Lehmkemper, S.O. Kyerematen, M. Bartels, M. Degenhardt, G. Sadowski, Pharmaceutical and Molecular Biotechnology Research, 124 (2018) 147.

20. D.S. Jones, Y. Tian, S. Li, T. Yu, O.A. Abu-Diaka, G.P. Andrews, Journal of Pharmaceutical Sciences, 105 (2016) 3064.
21. M. Tobyn, J. Brown, A.B. Dennis, M.Q. Fakes, J. Gao, Y.Z. Gamble, Y.Z. Khimyak, Journal of Pharmaceutical Sciences, 98 (2009) 3456.
22. D. McNamara, S. Yin, D. Pan, G. Crull, P. Timmins, B. Vig, Molecular Pharmaceutics, 14 (2017) 377.
23. X. Lu, C. Huang, M.B. Lowinger, F. Yang, W. Xu, C.D. Brown, D. Hesk, A. Koynov, L. Schenck, Y. Su Molecular Pharmaceutics, 16 (2019) 2579.
24. M. Li, F. Meng, Y. Tsutsumi, J.P. Amoureux, W. Xu, X. Lu, F. Zhang, Y. Su, Molecular Pharmaceutics, 17 (2020) 2196.
25. M. Mehring, High resolution NMR spectroscopy in solids, Springer-Verlag, Berlin, 1976.
26. V. Agarwal, S. Penzel, K. Szekely, R. Cadalbert, E. Testori, A. Oss, J. Past, A. Samoson, M. Ernst, A. Bockmann, B. H. Meier, Angewandte Chemie International Edition, 53, 12253.
27. M. Arai, J.C. Ferreon, P.E. Wright, Journal of the American Chemical Society 134 (2012) 3792.

ANALIZA SKŁADNIKÓW PROZDROWOTNYCH W NIEJADALNYCH CZĘŚCIACH ROŚLIN

M. KURZAWA[1], A. MIESZCZYŃSKA[1], U. KIEŁKOWSKA[2], K. MAZUREK[2], S. DRUŻYŃSKI[2], M. CICHOSZ[2], [1]Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii, Katedra Chemii Analitycznej i Spektroskopii Stosowanej, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń, [2]Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii, Katedra Technologii Chemicznej, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń.

Abstrakt: Przedmiotem badań były niejadalne części warzyw i owoców. Zawartość związków polifenolowych, mikro- i makroelementów oraz aktywność antyutleniającą analizowano w ekstraktach etanolowo-wodnych w łuskach cebuli, natce marchwi, liściach brokułu, skórce banana oraz w pestkach awokado. Największą aktywność antyutleniającą i zarazem największą zawartością związków polifenolowych charakteryzował się ekstrakt z natki marchwi, najniższą zaś ekstrakt ze skórki banana. Dodatkowo oznaczono zawartość kwercetyny w łusce z cebuli, która wynosiła 827±33mg/100g s.m. Zawartość mikro- i makroelementów oznaczona została techniką XRF oraz SEM-EDS. Najbogatszym źródłem biopierwiastków, szczególnie potasu, były pestki awokado. w pozostałych surowcach stwierdzono obecność między innymi: Ca, Mn, Cu, Zn oraz Fe.

Wprowadzenie: Przemysł spożywczy wytwarza duże ilości odpadów, zarówno stałych, jak i płynnych, powstających podczas produkcji, przygotowywania i konsumpcji żywności. Odpady te stwarzają coraz większe problemy związane z usuwaniem i potencjalnie poważnym zanieczyszczeniem środowiska oraz stanowią utratę cennej biomasy i składników odżywczych. Coraz częściej zwraca się uwagę na olbrzymi potencjał niewykorzystanych składników odżywczych i prozdrowotnych znajdujących się w niewykorzystanych częściach surowców przemysłowych. Efektywne gospodarowanie odpadami może obniżyć koszty produkcji przetworzonej żywności i zminimalizować zagrożenie zanieczyszczeniami. Pojawiła się koncepcja polegająca na minimalizacji odpadów stałych, wykorzystania ich jako źródło cennych składników pokarmowych, dodatków funkcjonalnych do żywności i pasz, co pozwoli na znaczne obniżenie problemów środowiskowych. Na świecie powszechnie wykorzystuje się między innymi wytłoki z jabłek do produkcji pektyn – naturalnych zagęstników, które mogą zastąpić na przykład żelatynę pozyskiwaną z surowców pochodzenia zwierzęcego. Zwiększenie świadomości konsumenckiej przyczyniło się również do poszukiwania naturalnych zamienników syntetycznych barwników spożywczych. w następstwie tego na skalę przemysłową pozyskuje się antocyjany (związki należące do polifenoli) z wytłoków aronii i ciemnych winogron, likopen (karotenoid o wysokim potencjale antynowotworowym) z wytłoków pomidorów oraz β-karoten z wytłoków marchwi, itd. Produkty uboczne i odpady poprodukcyjne z owoców i warzyw są również dobrym źródłem przeciwutleniaczy i związków o działaniu przeciwdrobnoustrojowych. Ponadto, wiele z nich jest źródłem cennych związków, takich jak białka, lipidy, skrobia, mikroelementy, związki bioaktywne i błonnik pokarmowy.

Celem przeprowadzonych badań była analiza części niejadalnych wybranych roślin pod kątem występowania w nich składników o charakterze prozdrowotnym, antyutleniaczy, w tym polifenoli oraz makro i mikroelementów [1,2].

Część eksperymentalna: Przedmiotem badań były: łupiny cebuli, pestki awokado, natka marchwi, liście brokułu oraz skórki banana. Powyższe części niejadalne roślin pozyskano z surowców zakupionych w miejscowym supermarkecie. w badanych próbkach oznaczano zawartość związków polifenolowych metodą Folina-Ciocalteau (F-C), aktywność antyutleniającą metodą FRAP i CUPRAC oraz zawartość mikro i makroelementów z wykorzystaniem techniki XRF i SEM-EDS [3, 4]. Metoda F-C oparta jest na reakcji redukcji związku molibdenu w środowisku zasadowym przez związki polifenolowe zawarte w badanej próbce. Efektem tej reakcji jest pojawienie się zielono-niebieskiego zabarwienia roztworu, którego absorbancję mierzono przy długości fali $\lambda = 725$ nm. Jako wzorzec w przeprowadzonych analizach zastosowano kwas kawowy. Pomiary aktywności antyutleniającej metodami FRAP oraz CUPRAC oparte są na redukcji odpowiednio jonów żelaza(III) i miedzi(II) przez obecne w próbce antyoksydanty. Powstałe jony żelaza(II) reagują z 2,4,6-tripirydylo-S-triazyną tworząc barwny kompleks z maksimum absorpcji przy $\lambda = 595$ nm, natomiast jony miedzi(I) tworzą barwne połączenia z neokuproiną, które wykazuje maksimum przy $\lambda = 450$ nm. w przypadku metody CUPRAC jako wzorzec stosowano kwas kawowy, natomiast w metodzie FRAP trolox. Zawartość kwercetyny oznaczono wykorzystując chromatografię cieczową z detekcją DAD ($\lambda = 254$ nm). Analizę wykonano w elucji izokratycznej (MeOH:2% CH_3COOH 1:1). Badane próbki roślin przed wykonaniem analiz zostały poddane procesowi ekstrakcji. Ekstrakcję prowadzono w temperaturze 25^{o}C przez 3 godziny na ogrzewanej wytrząsarce platformowej. Jako ekstrahent zastosowano mieszaninę etanol:woda (1:1). w celu oznaczenia suchej masy próbek wykorzystano metodę wagowo-suszarkową. Analizę zawartości metali przeprowadzono dla wysuszonych prób. Wcześniej dodatkowo próby roztarto w moździerzu i przesiano przez sito o średnicy 2 mm.

Wyniki: Oznaczanie zawartości polifenoli, kwercetyny oraz aktywności antyutleniającej wykonano metodą krzywej wzorcowej (Tabela 1).

Tabela 1. Parametry krzywych wzorcowych wykorzystywanych w oznaczeniach (*CA – kwas kawowy).

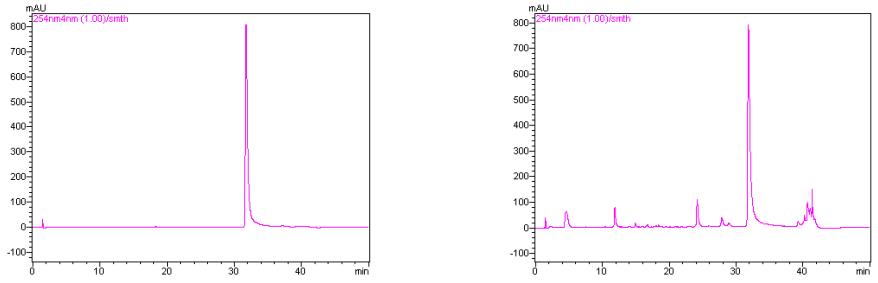
Metoda Folina - Ciocalteau				
Zakres, CA mg/dm^3	Równanie krzywej	r^2	LOD, CA mg/dm^3	LOQ, CA mg/dm^3
10,87-271,75	y=(0,0038±0,0001)x+(0,03±0,02)	0,9996	1,16	2,78
Metoda FRAP				
Zakres, µM troloxu/dm^3	Równanie krzywej	r^2	LOD, µM troloxu /dm^3	LOQ, µM troloxu/dm^3
2-15	y=(0,038±0,002)x+(0,11±0,02)	0,9995	0,72	1,70
Metoda CUPRAC				
Zakres,CA mg/dm^3	Równanie krzywej	r^2	LOD, CA mg/dm^3	LOQ, CA mg/dm^3
0,52-4,16	y=(0,217 ±0,011)x-(0,071±0,029)	0,9993	0,24	0,59
Oznaczanie zawartości kwercetyny				
Zakres, mg/dm^3	Równanie krzywej	r^2	LOD, mg/dm^3	LOQ, mg/dm^3
19,7-527	y=($8{,}5\cdot10^4$±$3\cdot10^3$)x-($6\cdot10^5$±$9\cdot10^4$)	0,9996	2,07	5,02

Na podstawie krzywych wzorcowych i wyników pomiarów obliczono zawartość poszczególnych składników w analizowanych próbkach. Wyniki analiz przedstawiono w Tabeli 2.

Tabela 2. Zestawienie uzyskanych wyników analiz (*CAE – ekwiwalent kwasu kawowego, **TE – ekwiwalent troloxu).

Próba	Zawartość związków fenolowych [mg CAE*/100g s.m.]	Aktywność antyutleniająca (FRAP) [mM TE**/100g s.m.]	Aktywność antyutleniająca (CUPRAC) [mg CAE*/100g s.m.]
Łupiny cebuli	2018 ±28	1,23 ±0,03	1574 ±32
Pestki awokado	3528 ±169	0,68 ±0,02	2962 ±193
Natka marchewki	4327 ±469	0,55 ±0,02	3984 ±285
Liście brokułu	1045 ±57	0,31 ±0,01	937 ±42
Skórka banana	818 ±12	0,22 ±0,02	779 ±22

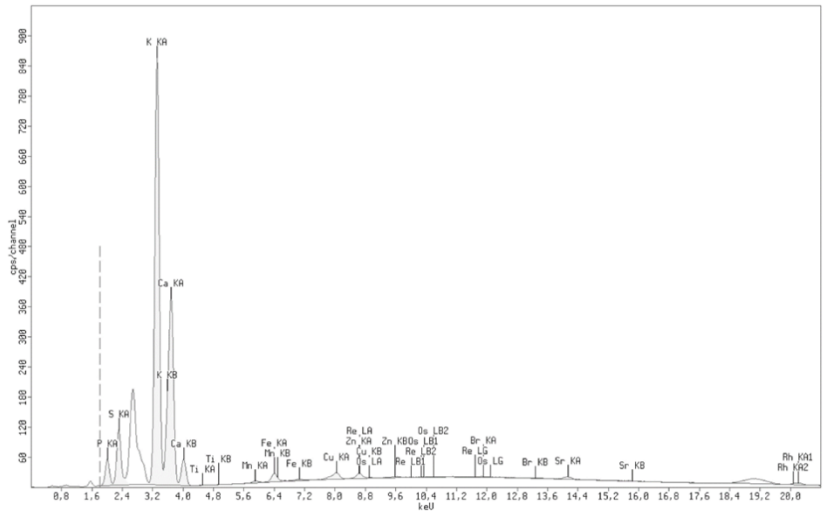
Dla łusek cebuli wykonano dodatkowo analizę zawartości kwercetyny. Zawartość kwercetyny w badanych próbach wynosiła 827±33mg/100g suchej masy. Na rys.1 przedstawiono uzyskane chromatogramy wzorca kwercetyny oraz ekstraktu z łusek cebuli.



(A) (B)

Rys.1. Chromatogramy wzorca kwercetyny (A) oraz ekstraktu z łusek cebuli (B).

W celu określenia zawartości mikro- i makroelemetów w badanych częściach roślin wykorzystano techniki: XRF oraz SEM-EDS. Na rys.2 przedstawiono przykładowe widmo XRF dla liści brokułu. w Tabeli 3 zestawiono wyniki przeprowadzonych badań.



Rys.2. Widmo XRF dla liści brokułu.

Tabela 3. Zestawienie wyników analizy XRF.

Próba	K [%]	Ca [%]	Fe [%]	Cu [%]	S [%]	Zn [%]	P [%]
Łupiny cebuli	11,6 ±0,5	79,2 ±0,9	1,68 ±0,20	0,69 ±0,05	1,12 ±0,08	0,078 ±0,015	-
Pestki awokado	86,3 ±1,1	0,9 ±0,3	0,77 ±0,30	1,76 ±0,13	2,46 ±0,21	0,21 ±0,09	2,99 ±0,95
Natka marchewki	39,8 ±0,9	32,7 ±0,6	0,63 ±0,20	0,12 ±0,02	1,26 ±0,06	0,028 ±0,009	0,52 ±0,09
Liście brokułu	52,6 ±1,3	35,3 ±1,1	0,49 ±0,11	0,28 ±0,11	5,61 ±0,09	0,18 ±0,03	4,6 ±0,3
Skórka banana	81,9 ±1,2	1,5 ±0,2	0,05 ±0,02	0,08 ±0,02	0,72 ±0,12	-	0,56 ±0,13

Jak wynika z powyższej tabeli (Tabela 3) badane części roślin zawierają wiele cennych makro- i mikroelementów. Pestki awokado oraz skórka banana są bogatym źródłem potasu. Największą zawartością wapnia charakteryzowały się łupiny cebuli, które zawierały również znaczne ilości manganu, żelaza i miedzi. Ponadto we wszystkich badanych próbach oznaczono magnez w zakresie od 0,20 % w skórce banana do 1,07 % w natce marchwi.

Wnioski: Na podstawie przeprowadzonych badań można wnioskować, że badane niejadalne zwykle części roślin mogą stanowić cenne źródło ważnych składników bioaktywnych, w tym antyutleniaczy oraz mikro i makroelementów.

Literatura:

1. R Khedkar, K. Singh, Food Industry Waste: a Panacea or Pollution Hazard?. In: Jindal, T. (eds) Paradigms in Pollution Prevention. Springer Briefs in Environmental Science. Springer, Cham.
3. M. Kurzawa, A. Filipiak-Szok, E. Kłodzińska, E. Szłyk, Journal of 2018.
2. C. Torres-León, Frontiers in Sustainable Food System, 2 (2018) 52.
Chromatography B, 995 (2015) 101.
4. A. Filipiak-Szok, M. Kurzawa, E. Szłyk, Chemical Pappers, 68 (2014) 493.
5. A. Filipiak-Szok, M. Kurzawa, M. Cichosz, E. Szłyk, Analytical Letters, 48 (2015) 1.

SPEKTROFOTOMETRYCZNE OZNACZANIE SELENU w SOKACH WARZYWNO-OWOCOWYCH

E. RADZYMIŃSKA-LENARCIK, **S. KWIATKOWSKA-MARKS**, Politechnika Bydgoska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz.

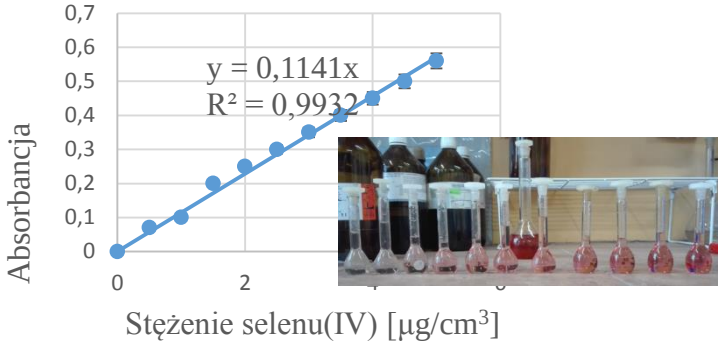
Abstrakt: Metodą spektrofotometryczną oznaczono stężenie selenu w sokach owocowo-warzywnych produkcji własnej oraz sokach komercyjnych dostępnych na rynku krajowym. Badaniom poddano soki o różnych smakach i konsystencji. Na wstępie badane soki poddawano mineralizacji, aby przeprowadzić związki selenu do formy nieorganicznej. Mineralizacja prowadzona była w temperaturze 120^{o}C z użyciem stężonego HNO_3 i H_2O_2. Wykazano, że czas mineralizacji soków zależy od ich gęstości i ilości obecnego cukru. Zawartość selenu w badanych sokach wahała się od 2,08 μg/dm^3 (Kubuś pomarańczowy) do 3,97 μg/dm^3 (Dr. Witt marchwiowy). Ze wzrostem gęstości soku i ilości cukru malała zawartość selenu w soku. Otrzymane wyniki porównano z danymi literaturowymi.

Wprowadzenie: Selen występuje w skorupie ziemskiej w niewielkich ilościach, jak również w dużym rozproszeniu. Nie występuje samoistnie, najczęściej towarzyszy złożom siarki [1]. Zaliczany jest do mikroelementów, a jego dawka toksyczna niewiele różni się od dawki potrzebnej do poprawnego funkcjonowania organizmów [2,3]. Pierwiastek ten wchodzi w skład selenoprotein, białek potrzebnych do prawidłowego działania ustroju człowieka. Działa przeciwnowotworowo oraz stymuluje pracę układu immunologicznego [4]. Jego aktywność biologiczna rośnie gdy jest on związany z aminokwasami [5]. W wielu krajach w codziennej diecie ludzi obserwuje się niedobór tego pierwiastka, albowiem dziennie spożycie selenu przez człowieka powinno wynosić około 0,4 mg [2,4]. Mimo wzrostu zainteresowania selenem jako ważnym biopierwiastkiem, w dalszym ciągu zbyt mało jest danych doświadczalnych dotyczących zawartości tego pierwiastka w różnych rodzajach żywności i w całodobowych dietach.
W większości stosowanych obecnie metod, oznacza się selen na czwartym stopniu utlenienia, dlatego podczas przygotowania próbki do analizy należy zredukować Se(VI) do Se(IV). Redukcję taką przeprowadza się najczęściej za pomocą kwasu solnego. Równie efektywnymi odczynnikami, którymi można przeprowadzać redukcję Se(VI) są łagodne reduktory, do których należy np. kwas L-askorbinowy [7]. Jednym ze sposobów oznaczania zawartości selenu w produktach spożywczych jest zaliczana do najstarszych metoda spektrofotometryczna, w której oznacza się barwne kompleksy selenu, tworzące się w połączeniu z *o*-diaminami [2]. Zaletą tej metody jest jej szerokie zastosowanie do ilościowego oznaczania selenu w różnorodnym materiale biologicznym (kosmetycznym, roślinnym, w warzywach, w sokach owocowych, w wodach mineralnych, w materiale biologicznym: w kale, w moczu, w tkankach) [8]. Jednakże jej użycie pociąga za sobą konieczność wcześniejszego rozkładu matrycy organicznej z wykorzystaniem np. procesu mineralizacji, który jest najczęściej stosowany do roztwarzania próbek żywnościowych [6].

Celem naszych badań było określenie zawartości selenu w sokach warzywno-owocowych. Jako metodę analityczną wybrano oznaczenie spektrofotometryczne. Otrzymane wyniki porównano z danymi literaturowymi.

Część eksperymentalna: Przedmiotem badań było sześć handlowych soków warzywno-owocowych (Hortex pomarańcza, karton, 1l; Kubuś marchew - jabłko, 0,33l; Kubuś pomarańcza, 0,33l; DrWitt marchwiowy, 1l; Smakuś marchew – brzoskwinia - jabłko, 0,33l; Smakuś pomarańcza, 0,33l), oraz trzy soki własnej produkcji (z marchwi, z dyni, z buraka). Soki produkcji własnej wyciskano z warzyw za pomocą wyciskarki wolnoobrotowej firmy Silvercrest. Warzywa pochodziły z uprawy wiejskiej, ze wsi na terenie powiatu sierpeckiego w województwie mazowieckim. Badania przebiegały w kilku etapach. Po pierwsze sporządzono krzywą wzorcową jako zależność absorbancji od stężenia selenu(IV). w tym celu przygotowano 10 roztworów wzorcowych o zawartości od 0,5 do 5 $\mu g/cm^3$ Se(IV) poprzez odpowiednie rozcieńczenie roztworu Na_2SeO_3. Do każdego roztworu dodano 2 cm^3 3,3'-diaminobenzydyny (DAB). Otrzymano kompleksy o różowym zabarwieniu. Zmierzono absorbancję za pomocą spektrofotometru Varian Cary 50 przy długości fali 420 nm. Proces mineralizacji prowadzono poprzez zważanie próbki 5 cm^3 każdego badanego soku na wadze analitycznej, z dokładnością do 0,0001 g i umieszczenie w mineralizatorze. Mineralizacja następowała w temperaturze 120^oC. Do każdej próbki dodawano przemiennie stęż. HNO_3 i stęż. H_2O_2. Mierzono czas po którym następowało odbarwienie roztworu. Po czym przeprowadzano redukcję selenu(VI) do (IV), dodając do mineralizatów po 2 cm^3 stęż. HCl i ogrzewając próbki w temp. 40^oC przez 15 min. Ogrzewanie z HCl miało również na celu pozbycie się tlenków azotu i wyklarowanie roztworu. Uzyskane bezbarwne roztwory przenoszono ilościowo do kolb miarowych, dodawano 2 cm^3 DAB i uzupełniono do kreski wodą destylowaną. w ostatnim etapie badań zmierzono absorbancję otrzymanych roztworów mineralizatów.

Wyniki: Sumaryczny czas mineralizacji dla soków handlowych w zależności od rodzaju soku, wynosił od 15 do 50 min. Soki pomarańczowe, pochodzące z firmy Kubuś oraz Smakuś miały najdłuższy czas mineralizacji, ponieważ były najbardziej gęste i zawierały w swoim składzie najwięcej cukru. Wszystkie soki własnej produkcji oraz Smakuś marchew-brzoskwinia-jabłko, uległy rozkładowi w czasie 35 minut. Najszybciej mineralizacji uległy soki firmy DrWitt oraz Hortex, gdyż były rzadkie, nie zawierały miąższu z owoców ani dużej ilości cukrów. Czas mineralizacji zależał więc od ilości matrycy organicznej w tym również od zawartości cukrów. z serii pomiarów na wzorcowych stężeniach Se(IV) wykreślono krzywą wzorcową (rys.1).



Rys.1. Wykres zależności absorbancji od stężenia selenu w roztworach wzorcowych.

Otrzymane wyniki badań zawartości selenu dla wszystkich soków zestawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Zawartość selenu w sokach.

Nazwa produktu	Stężenie Se [µg/dm^3]
KUBUŚ marchew, jabłko	2,79
KUBUŚ pomarańczowy	2,08
DR. WITT marchwiowy	3,97
SMAKUŚ marchew, brzoskwinia, jabłko	2,46
SMAKUŚ pomarańczowy	3,53
HORTEX pomarańczowy	3,03
Sok z dyni produkcji własnej	3,86
Sok z buraka produkcji własnej	3,02
Sok z marchwi produkcji własnej	3,34

Jak wynika z danych przedstawionych w Tabeli 1 zawartość selenu w sokach warzywno-owocowych zawiera się w przedziale od 2,08 do 3,97 µg/dm^3. Różnice w zawartości selenu w sokach mogą wynikać z różnorodności pochodzenia warzyw i owoców wchodzących w skład tych produktów. w sokach pomarańczowych najwięcej selenu posiadał sok firmy Smakuś, a najmniej z firmy Kubuś. w sokach warzywno – owocowych, zarówno Kubuś marchew – jabłko, jak i Smakuś marchew – brzoskwinia – jabłko, zawartość selenu jest niższa od 3 µg/dm^3. Soki marchwiowe - Dr Witt, jak i produkcji własnej cechują się największą zawartością selenu. Również w soku z buraka (produkcji własnej) zawartość selenu > 3 µg/dm^3. Zawarty w glebach selen kumulowany jest w warzywach korzeniowych w większych ilościach niż w owocach (jabłko, pomarańcza, brzoskwinia). Zwraca uwagę wysoka zawartość tego cennego biopierwiastka w soku z dyni. Dzienne zapotrzebowanie człowieka na selen wynosi 55 – 70 µg [9], to zarówno handlowe soki warzywno-owocowe, jak i soki produkcji własnej nie pokrywają dziennego zapotrzebowania na selen. Niska zawartość selenu może powodować występowanie chorób związanych z niedoborem tego pierwiastka. w 1994 r. Arruda określił zawartość selenu w sokach owocowych wyprodukowanych we Włoszech [10]. Otrzymane przez niego wartości są około 10 razy wyższe od wartości otrzymanych w tej pracy,

świadczy to o bardzo dużej zawartości selenu na ziemiach włoskich, a co za tym idzie w produktach spożywczych pochodzących z tamtych rejonów.
Obecność selenu w krajowych, handlowych sokach warzywno – owocowych badała Gawłowska – Kamocka w 2006 oraz 2008 roku [11,12]. w 2006 r. zawartość selenu w sokach wahała się od 3,5 do 3,94 µg/l. Nasze wyniki są zgodne z tymi danymi. w badaniach z 2008 r. ilość tego cennego mikroelementu w sokach była znacznie niższa. Autorka publikacji [12] nie wyjaśnia przyczyny tego zjawiska. Można domniemywać, że na zawartość selenu w żywności wpływają w istotny sposób zarówno procesy jej przetwarzania, jak i jej pozyskania. Być może w procesie przetwarzania wypłukano ten mikroelement lub też gleby, na których uprawiano warzywa i owoce nie były odpowiednio nawożone.

Wnioski: Czas mineralizacji zależał od zawartości matrycy organicznej i ilości cukru. w sokach dosładzanych i zagęszczanych następowało wydłużenie czasu mineralizacji do 50 min (Kubuś marchew – jabłko lub pomarańcza). Soki, których próbki wymagały dłuższego czasu mineralizacji cechowała niska zawartość selenu, poniżej 3 µg/dm^3. w sokach handlowych zawartość selenu wahała się od 2,08 µg/dm^3 (Kubuś pomarańczowy) do 3,97 µg/dm^3 (Dr. Witt marchwiowy), natomiast w sokach produkcji własnej najwięcej selenu zawierał sok z dyni (3,86 µg/ dm^3), a najmniej z buraka (3,02 µg/dm^3). Zawartość selenu w sokach produkcji własnej oraz w sokach handlowych była porównywalna. Oznaczona zawartość selenu w sokach wskazuje, że jego ilość jest za niska. Dlatego samo spożywanie tych soków nie dostarcza odpowiedniej ilości tego pierwiastka potrzebnej do prawidłowego funkcjonowania organizmu.

Literatura:

1. E. Bulska, K. Pyrzyńska, M. Wierzbicka, I. Wysocka, B.A. Zachary, Selen, pierwiastek ważny dla zdrowia, fascynujący dla badacza, Wyd. Malamut, Warszawa, 2007
2. J. Masłowska, A. Gawłoska, Żywność Nauka Technologia Jakość, 6 (1999) 109.
3. A. Badora, Journal of Elementology, 5 (2000) 214.
4. W. Dejneka, Bromatologia i Chemia Toksykologiczna, 35 (2002) 215.
5. Marinex International: Selen - Pierwiastek życia. Wiadomości Medyczne, 16, Łódź, 2011.
6. J. Jabłońska, Ćwiczenia laboratoryjne z analityki żywności, Politechnika Łódzka, 2013.
7. A. Gawłowska, J. Masłowska, Zeszyty Naukowe. Chemia Spożywcza i Biotechnologia, Politechnika Łódzka, 60 (1998) 31.
8. M. Bodnar: Sprawdzenie możliwości wytworzenia kandydata na materiał odniesienia na potrzeby specjacji selenu w oparciu o wzbogacone w selen kiełki roślin. Rozprawa Doktorska, Politechnika Gdańska, Gdańsk, 2016.
9. M. Jarosza, E. Rychlik, K. Stoś, J. Charzewskiej (red.), Normy żywienia dla populacji Polski i ich zastosowanie. Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego – Państwowy Zakład Higieny, 2020.
10. M.A.Z. Arruda, M. Gallego, M. Valcarcel, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 9 (1994) 657.
11. A. Gawłowska-Kamocka, Journal of Elementology, 11 (2006) 431.
12. A. Gawłowska-Kamocka, Roczniki PZH, 59 (2008) 173.

OZNACZANIE AKTYWNOŚCI PRZECIWUTLENIAJĄCEJ ORAZ ZAWARTOŚCI WYBRANYCH PIERWIASTKÓW W GARCINII CAMBOGII

U. KIEŁKOWSKA[1], M. KURZAWA[2], K. MAZUREK[1], S. DRUŻYŃSKI[1], M. CICHOSZ[1], A. SOBOLEWSKA[2], [1]Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii, Katedra Technologii Chemicznej, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń, [2] Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Katedra Chemii Analitycznej i Spektroskopii Stosowanej, Wydział Chemii, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń.

Abstrakt: Oznaczono zawartość związków polifenolowych, mikro- i makroelementów oraz aktywność antyutleniającą w ekstrakcie z *Garcinii cambogii*, i w wybranych suplementach diety. Analizy wykonywano wykorzystując metody: spektrofotometryczną, absorpcyjną spektroskopię atomową oraz spektrometrię mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie. Przeprowadzone badania wykazały wysoką zawartość ołowiu i żelaza w badanych próbkach.

Wprowadzenie: Suplementacja jest jedną z głównych strategii racjonalizacji żywienia wykorzystywaną do profilaktyki chorób cywilizacyjnych. Suplementy diety zawierające w swoim składzie wyciąg z *Garcinii cambogii* uchodzą za znakomite środki odchudzające ze względu na właściwości antyoksydacyjne tej rośliny. Jej naturalny składnik - kwas hydroksycytrynowy (HCA) - jest silnie działającym regulatorem metabolizmu w otyłości. Przeciwutleniacze są związkami chemicznymi odpowiedzialnymi za nasze zdrowie oraz urodę. Antyoksydanty dostarczane są w codziennej diecie, a ich głównym celem jest niszczenie wolnych rodników i zapobieganie chorobom spowodowanym stresem oksydacyjnym. Używane już w minimalnych stężeniach opóźniają reakcję utleniania lipidów. Przeciwutleniacze eliminują ROS (reaktywne formy tlenu) m.in. przez zmiatanie wolnych rodników [1,2].
Garcinia cambogia zwana mangostanem właściwym zawiera związki polifenolowe. Wyciąg z tej rośliny jest często wykorzystywany w preparatach odchudzających ze względu na przyśpieszanie spalania tłuszczu oraz hamowanie apetytu.
Garcinia cambogia (tamaryndowiec malabarski) należy do gatunków całorocznie zielonych drzew występujących w klimacie tropikalnym. Posiada charakterystyczne małe owoce o żółto-pomarańczowej barwie, które po wysuszeniu mają kwaśno-słony smak. Od wielu tysięcy lat wykorzystywane są jako przyprawa kuchni indyjskiej. Wywar z owoców stosowany jest również jako składnik środków leczniczych w tradycyjnej medycynie indyjskiej, na dolegliwości układu pokarmowego i bóle reumatyczne [3-5]. Rośliny te posiadają rosnący, wciąż niewykorzystany potencjał w przemyśle czy lecznictwie. w ramach niniejszej pracy zbadano zawartość mikro- i makroelementów, związków polifenolowych oraz aktywność antyutleniającą w ekstrakcie z *Garcinii cambogii* oraz w wybranych suplementach diety.

Część eksperymentalna: Materiał do badań stanowił suchy ekstrakt z *Garcinii cambogia* oraz suplementy diety: Combi-Slim i AdeaSlim.

Całkowitą zawartość związków fenolowych (TPC) oznaczano metodą spektrofotometryczną z zastosowaniem odczynnika Folina–Ciocalteau (F-C), natomiast aktywność antyutleniającą oznaczono metodą CUPRAC [6].

Przygotowanie próbek do badań: Odważano po ok. 5,0000 g badanych substancji, przenoszono ilościowo do kolb stożkowych ze szlifem i dodano 25 cm^3 wody. Tak przygotowane roztwory ogrzewano przez 30 min na łaźni wodnej w temperaturze 30^oC. Następnie zawiesinę odwirowano, supernatant przesączano przez twardy sączek do kolb miarowych na 50 ml i uzupełniono wodą destylowaną do kreski.

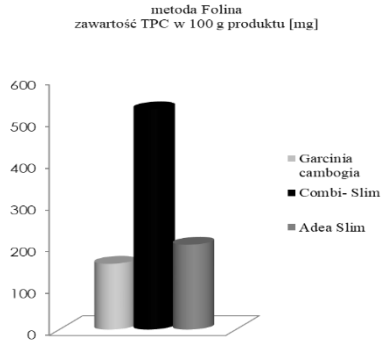
Metoda z odczynnikiem F-C: z kolb miarowych na 50 cm^3 pobierano próbki o określonej objętości, wprowadzano je do kolb miarowych na 10 cm^3, dodawano 0,5 cm^3 odczynnika F-C i pozostawiono w ciemnym miejscu na ok. 3 min. Następnie dodawano po 1 cm^3 roztworu Na_2CO_3 o stężeniu 0,14 g/cm^3 i uzupełniono wodą destylowaną do kreski. Po upływie godziny mierzono absorbancję przy λ= 725 nm.

Metoda CUPRAC: z kolb miarowych na 50 cm^3 pobierano próbki o objętości 0,5 cm^3 i przenoszono do kolb miarowych na 5 cm^3, dodawano 1 cm^3 roztworu Cu^{2+}($1\cdot10^{-2}$ mol/dm^3), 1 cm^3 neokuproiny ($7{,}5\cdot10^{-3}$ mol/dm^3) i 1 cm^3 octanu amonu (1 mol/dm^3). Absorbancję mierzono po upływie 30 min przy λ= 450nm. Analizy wykonywano metodą krzywej wzorcowej.

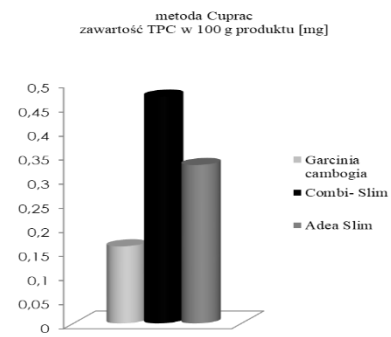
Oznaczanie mikro- i makroelementów przeprowadzono metodami: absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) oraz spektrometrii mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-MS).

Przygotowanie próbek do badań ASA i ICP-MS: Próbki poddawano procesowi mineralizacji na mokro z wykorzystaniem kwasu azotowego(V). w otrzymywanych mineralizatach oznaczano następujące metale: mangan, żelazo, cynk, ołów, miedź, selen i kadm.

Wyniki: Wyniki dotyczące oznaczania zawartości związków fenolowych metodami spektrofotometrycznymi: z zastosowaniem odczynnika Folina–Ciocalteau oraz aktywności antyutleniającej metodą CUPRAC przedstawiono na rys.1 i 2.



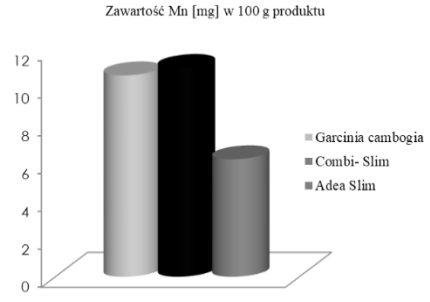
Rys.1. Wyniki uzyskane metodą Folina- Ciocalteau.



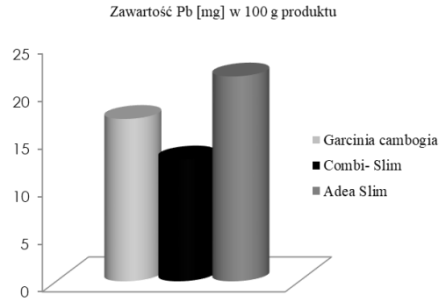
Rys.2. Wyniki uzyskane metodą Cuprac.

Najniższe zawartości związków fenolowych w 100 g surowca dla oznaczeń metodą Folina-Ciocalteau oraz związków o charakterze antyutleniającym metodą CUPRAC można zaobserwować dla ekstraktu z *Garcinii cambogii*, zaś najwyższe dla suplementu

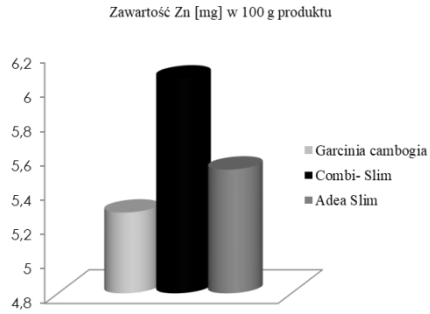
diety Combi-Slim. Może to być min. spowodowane różnym składem badanych suplementów. Dodatkowe składniki znajdujące się w suplementach mogą zawierać inne substancje polifenolowe czy antyutleniacze wpływające na wyniki analiz. Źródłem błędów oznaczania aktywności przeciwutleniających mogą być także m.in. czas pomiaru, światło, wpływ tlenu z powietrza, przechowywanie próbek oraz interferencje [7]. w oparciu o krzywe wzorcowe wyznaczono zawartość badanych pierwiastków w analizowanym materiale. Uzyskane wyniki przedstawiono na wykresach poniżej (rys.3-7).



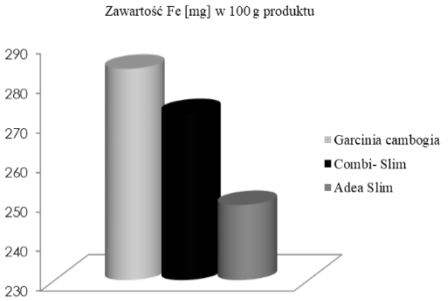
Rys.3. Zawartość manganu [mg] w badanych próbach.



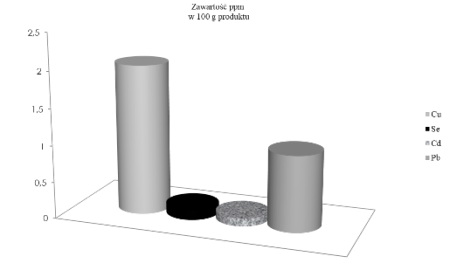
Rys.4. Zawartość ołowiu [mg] w badanych próbach.



Rys.5. Zawartość cynku [mg] w badanych próbach.



Rys.6. Zawartość żelaza [mg] w badanych próbach.



Rys.7. Zawartość miedzi, selenu, kadmu i ołowiu [ppm] w badanym ekstrakcie (ICP-MS).

Wartości otrzymanych zawartości konkretnego pierwiastka w ekstrakcie z *Garcinii cambogii* oraz suplementach diety różnią się między sobą. Wyjątkiem jest tu kadm, którego zawartość w suplemencie Combi-Slim wynosi 49,02 ±38,94 mg/100g, zaś

w AdeaSlim 10,07 ±8,64 mg/100g. Na podstawie wyników uzyskanych metodą ICP-MS stwierdzono, że w ekstrakcie najwięcej występuje glinu oraz manganu, natomiast tylko śladowe ilości selenu i ołowiu.
W Tabeli 1 zestawiono zawartości oznaczanych pierwiastków w ekstrakcie z *Garcinii cambogii* uzyskane metodą ASA (Se i Cu metodą ICP-MS) oraz celem porównania zawartość tych pierwiastków w ziarnach zbóż (pszenica) i z zalecaną dzienną dawką spożycia dla dorosłych.

Tabela 1. Porównanie zawartości pierwiastków w *Garcinii cambogia* oraz w ziarnach pszenicy.

Pierwiastek	Zawartość w *Garcinii cambogia* [mg/100g]	Zawartość w pszenicy [mg/kg](dane lit.) [1, 2]	Zalecane dzienne spożycie dla dorosłych
Mn	10,66 ±5,20	7 - 103	2 - 2,5 mg
Se	0,0151 (ICP-MS)	0 - 1,2	mężczyźni: 70 µg, kobiety: 60 µg
Zn	5,27 ±0,24	6 - 67	mężczyźni: 16 mg, kobiety: 13 mg
Cr	16,20 ± 9,88	0,2 - 0,7	mężczyźni: 30- 35 µg, kobiety: 20 - 25 µg
Cu	0,2038 (ICP-MS)	2 - 9	2 - 2,5 mg
Fe	283,4 ± 38,4	15 - 69	mężczyźni: 15 mg, kobiety: 18 - 19 mg

Wnioski: Jak wynika z przedstawionych danych zawartości poszczególnych mikro- i makroelementów w badanych badanym surowcu są znacznie wyższe niż w ziarnach pszenicy. Można zatem stwierdzić, że *Garcinia cambogia* oprócz związków bioaktywnych (polifenoli, antyutleniaczy) może być źródłem ważnych dla zdrowia pierwiastków.

Literatura:

1. Z.E. Sikorskiego (red.), Chemia żywności - skład, przemiany i właściwości żywności, WNT, Warszawa 2000.
2. W. Grajka (red.), Przeciwutleniacze w żywności - aspekty zdrowotne, techniczne, molekularne i analityczne, WNT, Warszawa 2007.
3. Z. Abraham, S.K. Malik, G. Eashwar Rao, S. Lakshmi Narayanan, S. Biju, Genetic Resources and Crop Evolution, 53 (2006) 401.
4. T. Choppa, Ch.I. Selvaraj, A. Zachariah, Joural Food Science Technology, 52 (2015) 5906.
5. B.L. Spontoni do Espirito Santo, Molecules, 25 (2020) 4513.
6. I. Koss-Mikołajczyk, M. Baranowska, J. Namieśnik, A. Bartoszek, Postępy Higieny i Medycyny Doświadczalnej, 71 (2017) 1.
7. R. Apak, K. Güçlü, M. Özyürek, S.E. Çelik, Microchimica Acta, 160 (2008) 413.

MOŻLIWOŚCI ZASTOSOWANIA TECHNIKI NIRS JAKO METODY SKRININGOWEJ w URZĘDOWEJ KONTROLI PASZ

S. WALCZYŃSKI, W. KOROL, Instytut Zootechniki – Państwowy Instytut Badawczy, Dział Analityki Laboratoryjnej, Krajowe Laboratorium Pasz, ul. Chmielna 2, 20-079 Lublin.

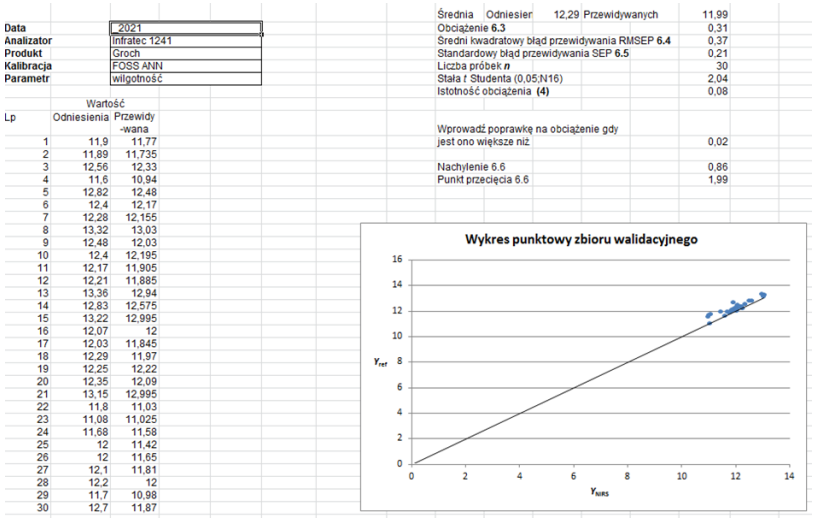
Abstrakt: w pracy oceniono potencjalne możliwości i ograniczenia techniki NIRS jako metody skriningowej, którą można wykorzystać w urzędowej kontroli pasz w Polsce. z jej pomocą można przewidywać takie parametry jak: podstawowe składniki odżywcze, skrobię, cukry, wartość energetyczną mieszanek i ich homogeniczność, a nawet zawartość aminokwasów. w zależności od posiadanych kalibracji, istnieje możliwość stwierdzania obecności przetworzonego białka zwierzęcego, czy zafałszowania produktów paszowych. Tworzenie kolejnych zbiorów danych widmowych i odpowiadających im wartości liczbowych pozwalających na przewidywanie nowych parametrów przeprowadza się zgodnie z normą PN-EN ISO 12099. Technika NIRS może być wykorzystana na potrzeby nadzoru. Szybka i tania technika może zwielokrotnić ilość analizowanych próbek pozwalając na objęcie działaniami kontrolnymi większego zakresu podmiotów w obszarze paszowym, przyczyniając się do poprawy kontroli jakości i bezpieczeństwa produktów paszowych.

Wprowadzenie: Bezpieczeństwo i jakość żywności a także pasz jest ważne dla konsumentów i monitorowane przez państwowe służby kontrolne. Powoduje to zapotrzebowanie na metody badawcze dające miarodajne wyniki dla szerokiego spektrum produktów paszowych. Spektroskopia w bliskiej podczerwieni okazała się techniką o dużych możliwościach wykorzystania w badaniach żywności i pasz. w przypadku pasz umożliwia badanie (przewidywanie) takich parametrów jak: wilgotność, popiół surowy, białko ogólne, tłuszcz surowy lub tłuszcz po hydrolizie, włókno surowe, włókno NDF, skrobia, aminokwasy. Odpowiednio opracowane kalibracje pozwalają oszacować wartość energetyczną paszy, jej homogeniczność, a nawet stwierdzić zafałszowanie produktu paszowego. Wykonywanie pomiarów w bliskiej podczerwieni (NIR) polega na naświetleniu próbki promieniowaniem elektromagnetycznym w zakresie od 770 nm do 2500 nm. Promieniowanie to pozwala określić poziom związków zawierających charakterystyczne grupy funkcyjne, takie jak takie jak CH-, OH-, NH-. Poprzez jego absorpcję wzbudza drgania wiązań chemicznych w związkach [1-3]. Po dotarciu do detektora aparatu zawiera informacje o związkach chemicznych występujących w badanej próbce. Oprogramowanie kalibracyjne identyfikuje poszczególne grupy funkcyjne i przetwarza uzyskane dane dokonując ich oceny ilościowej. Realizacja kalibracji na dany obiekt lub grupę, np. mieszaki paszowe dla drobiu, polega na zebraniu zestawu widm zgromadzonych próbek i analizie ich wybranych parametrów metodami standardowymi. Następnie metodami chemometrycznymi przeprowadzana jest obróbka wstępna widm. w kolejnym kroku wieloparametrowe techniki kalibracyjne (np. PCA, PCR, PLS) pozwalają powiązać wartości absorbancji promieniowania ze składem próbki. w końcowym etapie dokonuje się optymalizacji oraz oceny kompleksowości utworzonego modelu. Po wyborze liczby czynników, sprawdzeniu podlegają zdolności predykcyjne opracowanego modelu za

pomocą zbioru walidacyjnego i testowego wg normy PN-EN ISO 12099. Do szacowania obciążenia (bias), nachylenia i standardowego błędu przewidywania (SEP), wymagane jest zbadanie co najmniej 20 próbek. Pojawiające się na rynku nowe materiały i mieszanki paszowe wymuszają konieczność wprowadzania współczynników korygujących a także tworzenia od podstaw nowych kalibracji, które muszą być następnie walidowane [4]. Celem pracy była ocena możliwości zastosowania metody spektrometrii odbiciowej w bliskiej podczerwieni (NIRS) w urzędowej kontroli pasz.

Część eksperymentalna: w badaniach wykorzystano spektrometr NIR InfraXact 7500 firmy FOSS pracujący w zakresie widmowym od 570 nm do 1848 nm. Aparat posiada oprogramowanie kalibracyjne w zakresie następujących składników: wilgotność, popiół surowy, białko ogólne, tłuszcz surowy, włókno surowe, skrobia, energia metaboliczna, aminokwasy w grupach pasz takich jak mieszanki paszowe i materiały paszowe. Dokonywana jest ciągła ocena dokładności przewidywania wyników metodą NIRS w dwóch obszarach. Pierwszy, w warunkach Krajowego Laboratorium Pasz (KLP), przeprowadzany jest zgodnie z normą PN-ISO 12099:2017. Polega na skanowaniu wybranych co najmniej 20 próbek i jednoczesnym badaniu zawartości parametrów metodami standardowymi [5,6]. Na podstawie pozyskanych danych obliczane są parametry statystyczne określające precyzję wyników, np. standardowy błąd predykcji SEP, obciążenie i jego istotność.
Drugi sposób polega na udziale w międzynarodowych badaniach biegłości (PT) organizowanych przez stowarzyszenie BIPEA (Francja). w PT BIPEA uczestnicy wykonują badania próbek metodą NIRS, które są porównywane z wartościami odniesienia uzyskiwanymi na podstawie wyników badań chemicznych. w latach 2016-2022 KLP uczestniczyło w ponad 60 rundach PT. Próbkami testowymi były mieszanki paszowe, zboża i produkty pochodne, materiały wysokobiałkowe (śruty oleistych). Podobne badania organizuje od 2018 r. konsorcjum złożone z Międzynarodowej Grupy Analitycznej (IAG), Austriackiej Agencji Zdrowia i Bezpieczeństwa Żywności (AGES) i Szwajcarskiego Centrum Doskonalenia w Zakresie Badań w Dziedzinie Rolnictwa (Agroscope). Wartości odniesienia w tych badaniach są określane na podstawie wyników badań uczestników [5].W celu doskonalenia pracy laboratoriów producentów pasz w Polsce dysponujących aparatami NIRS, KLP organizuje także porównania międzylaboratoryjne ILC NIRS. Corocznie uczestniczy w nich kilkanaście podmiotów, które następnie otrzymują raporty z badań umożliwiające im porównanie wyników z wynikami innych laboratoriów.

Wyniki: Oceniono poprawność wyników NIRS badania próbek grochu w zakresie wilgotności. Obliczono współczynnik korekcji do posiadanej kalibracji na materiały paszowe. Otrzymane wartości wskazywały na istotność obciążenia metody NIRS w stosunku do wyników otrzymywanych metodą standardową (rys.1). Miarodajność wyników badań metodą NIRS sprawdzono również w PT BIPEA z Francji. Na podstawie wyników badań oceniano wskaźniki (z-score), a różnice pomiędzy wynikami NIRS i uzyskanymi metodami standardowymi porównano z dopuszczalnymi tolerancjami określonymi w rozporządzeniu nr 2017/2279 [7,8].



Data	2021
Analizator	Infratec 1241
Produkt	Groch
Kalibracja	FOSS ANN
Parametr	wilgotność

Lp	Wartość Odniesienia	Przewidywana
1	11,9	11,77
2	11,89	11,735
3	12,56	12,33
4	11,6	10,94
5	12,82	12,48
6	12,4	12,17
7	12,28	12,155
8	13,32	13,03
9	12,48	12,03
10	12,4	12,195
11	12,17	11,905
12	12,21	11,885
13	13,36	12,94
14	12,83	12,575
15	13,22	12,995
16	12,07	12
17	12,03	11,845
18	12,29	11,97
19	12,25	12,22
20	12,35	12,09
21	13,15	12,995
22	11,8	11,03
23	11,08	11,025
24	11,68	11,58
25	12	11,42
26	12	11,65
27	12,1	11,81
28	12,2	12
29	11,7	10,98
30	12,7	11,87

Średnia	Odniesienie	12,29	Przewidywanych 11,99
Obciążenie **6.3**			0,31
Średni kwadratowy błąd przewidywania RMSEP **6.4**			0,37
Standardowy błąd przewidywania SEP **6.5**			0,21
Liczba próbek *n*			30
Stała *t* Studenta (0,05;N16)			2,04
Istotność obciążenia **(4)**			0,08
Wprowadź poprawkę na obciążenie gdy jest ono większe niż			0,02
Nachylenie 6.6			0,86
Punkt przecięcia 6.6			1,99

Rys.1. Ocena obciążenia metody NIRS i jego istotności statystycznej wg PN-EN ISO 12099 dla badanych próbek grochu – wilgotność.

Przykładową ocenę dokładności przewidywania wyników składników pokarmowych w śrucie sojowej w PT BIPEA podano w Tabeli 1.

Tabela 1. Wyniki przewidywania podstawowych składników pokarmowych metodą NIRS w badaniach biegłości Bipea (2.2021) – śruta sojowa.

BIPEA, Francja, Runda 2, luty 2021, parametr	WR	SD	Wynik NIRS	z-score NIRS	Ocena	T. 2017/ 2279
Wilgotność,%	12,4	0,3	12,4	0,00	Z	Z
Popiół sur.,%	6,6	0,2	6,6	0,00	Z	Z
Białko og.,%	44,7	0,7	46,2	2,14	W	Z
Tłuszcz sur., %	1,6	0,5	1,3	-0,6	Z	Z
Włókno sur.,%	3,9	0,4	3,4	-1,5	Z	Z
Fosfor %	0,64	0,03	0,66	0,67	Z	Z

Z – wynik zadowalający; w – wynik wątpliwy; T – dopuszczalne tolerancje wg rozporządzenia (UE) nr 2017/2279

Kalibracje firmy FOSS w użytkowanym w KLP aparacie InfraXact sprawdzają się w odniesieniu do typowych materiałów paszowych (śruta sojowa, kukurydza, ziarna zbóż) i typowych mieszanek paszowych dla zwierząt. Nietypowe matryce paszowe (mieszanka dla królików, wysłodki buraczane, mączka guar, suszona plazma z krwi drobiowej, mączka owadzia) wymagają stosowania odpowiednich współczynników korekcyjnych lub opracowania nowych kalibracji. Organizowanie porównań międzylaboratoryjnych wyłącznie dla krajowych laboratoriów dysponujących aparatami NIRS pozwala na szacowanie obciążenia metody (bias) dla matryc paszowych znajdujących się obrocie (Tabela 2).

Tabela 2. Wyniki badania wybranych materiałów testowych ILC NIRS 2021 techniką NIRS i metodami standardowymi.

Mieszanka paszowa dla prosiąt/parametr	Wynik NIRS X	SD NIRS	z-score NIRS	Wynik metodami standardowymi	*Bias* %
Wilgotność,%	11,09	0,38	-1,64/1,24	10,99	0,91
Popiół sur.,%	5,06	0,71	-2,19/1,16	5,93	-14,67
Białko og.,%	17,73	0,47	-2,22/3,96	18,04	-1,72
Tłuszcz p.h.,%	4,12	0,24	-1,34/1,45	4,48	-8,04
Włókno sur.,%	3,80	0,49	-1,51/1,80	3,71	2,42
Skrobia, %	38,68	1,10	-1,49/1,42	39,65	-2,45
Pszenica/ parametr	Wynik NIRS X	SD NIRS	z-score NIRS	Wynik metodami standardowymi	Bias %
Wilgotność,%	11,95	0,40	-1,41/2,04	11,45	4,36
Popiół sur.,%	1,76	0,18	-1,43/2,10	1,79	-1,68
Białko og.,%	14,22	0,95	-1,15/2,05	14,18	0,28
Tłuszcz sur.,%	1,45	0,219	-1,44/4,11	1,16	25,00
Włókno sur.,%	2,73	0,37	-1,24/1,80	2,52	8,33
Skrobia, %	57,61	1,36	-7,99/1,35	57,81	-0,35
Śruta sojowa/ parametr	Wynik NIRS X	SD NIRS	z-score NIRS	Wynik metodami standardowymi	Bias %
Wilgotność,%	11,20	0,42	-2,30/1,12	11,39	-1,67
Popiół sur.,%	6,55	0,16	-0,98/2,18	6,50	0,77
Białko og.,%	45,63	0,50	-1,61/1,69	45,25	0,84
Tłuszcz sur.,%	1,25	0,30	-1,01/2,20	0,96	30,2
Włókno sur.,%	3,75	0,27	-4,28/1,12	3,79	-1,06

Zebrane dane pozwalają na zaproponowanie techniki NIRS jako metody skriningowej, którą można z powodzeniem wykorzystywać w urzędowej kontroli pasz w Polsce. Korzyści tego rozwiązania to umożliwienie przewidywania takich parametrów jak: podstawowe składniki odżywcze, skrobia, cukry, wartość energetyczna mieszanek i ich homogeniczność, a nawet zawartość aminokwasów w większej ilości próbek, przy jednoczesnym obniżeniu kosztów jednostkowych. Dopiero w przypadku wyników wskazujących na występowanie niezgodności z wymaganiami powinny być wykonywane badania potwierdzające metodami oficjalnymi. w podobny sposób technika NIRS znalazła zastosowanie w badaniach urzędowych pasz w Danii, gdzie próbki są analizowane przez laboratorium referencyjne Danish Plant Directoriate [2].

Wnioski: Główną zaletą techniki NIRS jest przede wszystkim szybkość wykonania badania wielu parametrów charakteryzujących próbkę, np. podstawowe składniki pokarmowe. Brak stosowania odczynników chemicznych zmniejsza obciążenie środowiska. Ograniczenia to przede wszystkim konieczność monitoringu uzyskiwanych wyników NIRS i porównywanie z badaniami metodami standardowymi. Dla nietypowych matryc paszowych istnieje potrzeba opracowywania własnych kalibracji. Przedstawione dane pozwalają na wykorzystanie techniki NIRS jako metody skriningowej badania pasz w urzędowej kontroli. Konieczność potwierdzenia wyników uzyskanych techniką NIRS występuje tylko w przypadku wyników badań niezgodnych z wymaganiami. Dla pojawiających się niezgodności decyzja powinna być podejmowana wyłącznie na podstawie wyników badania przeprowadzonych za pomocą metod standardowych zgodnie z rozporządzeniem 152/2009 [6].

Literatura:

1. D.A. Burns, E.W. Ciurczak, Handbook of near-infrared analysis, CRC Press. USA 2008.
2. N. Ellermann, Early experiences with using NIR for the official control animal feed, Bologna 2006.
3. C. Evangelista, L. Basirico, U. Bernabucci, Agriculture, 11 (2021) 296.
4. Pasze, ziarno zbóż i produkty przemiału. Wytyczne stosowania spektrometrii bliskiej podczerwieni, PN-ISO 12099:2017
5. Reports of NIRS Ringtest 2018-2021. International Analytical Group, Wien.
6. Rozporządzenie Komisji (WE) nr 152/2009 ustanawiające metody pobierania próbek i analiz do celów urzędowej kontroli pasz - Dz. Urz. UE L 54/1 z 26.02.2009.
7. Rozporządzenie Komisji (UE) 2017/2279 zmieniające załączniki II, IV, VI, VII i VIII do rozporządzenia PEiR (WE) nr 767/2009 - Dz. Urz. UE L 328/3 z 12.12.2017.
8. Rozporządzenie PEiR (UE) 2017/625 z dnia 15 marca 2017 r. w sprawie kontroli urzędowych żywności i pasz (Dz. Urz. UE L95/3 z 7.04.2017).

BADANIA BIEGŁOŚCI w ZAKRESIE OZNACZANIA AMINOKWASÓW w PASZACH METODĄ UPLC z DETEKCJĄ SPEKTROMETRYCZNĄ

J. RUBAJ, G. BIELECKA, W. KOROL, K. SZKUDZIŃSKA, M. MAGOCH, Instytut Zootechniki-Państwowy Instytut Badawczy, Dział Analityki Laboratoryjnej, Krajowe Laboratorium Pasz, ul. Chmielna 2, 20-079 Lublin.

Abstrakt: Celem pracy było wykorzystanie wyników badań biegłości aminokwasów w paszach, z wyjątkiem tryptofanu, metodą UPLC z detekcją spektrofotometryczną, do oszacowania obciążenia metody i jego zmienności oraz obliczania niepewności pomiarów przy wykorzystaniu podejścia doświadczalnego, zgodnie z raportem technicznym Eurachem nr 1/2007. Uzyskane wyniki niepewności pomiarów porównano z obliczonymi metodą z wykorzystaniem budżetu niepewności (metoda modelowa) wg GUM i obliczonymi przy wykorzystaniu równania Horwitza. Niepewności rozszerzone aminokwasów obliczone na podstawie wyników z PT były z reguły niższe, z wyjątkiem tyrozyny, od uzyskanych metodą modelową i metodą szacowania niepewności na podstawie równania Horwitza, przy czym niepewności oszacowane z równania Horwitza były najniższe. Wyniki badań biegłości i na podstawie tych wyników szacowanie niepewności, mogą być wykorzystane do oceny szacowania niepewności pomiaru aminokwasów w paszach metodą modelową i, w uzasadnionych przypadkach, podejmowania korekty tego parametru.

Wprowadzenie: Jednym z najważniejszych czynników wpływających na stan zdrowia zwierząt jest właściwie zbilansowana dawka pokarmowa dostarczająca wszystkich niezbędnych składników odżywczych. Białka jako podstawowy składnik budowy organizmów żywych, składają się z aminokwasów egzogennych (Arg, Phe, His, Ile, Leu, Lys, Met, Thr, Trp, Val) i endogennych (Ala, Cys, Asp, Glu, Pro, Ser, Tyr, Gly). Niektóre aminokwasy egzogenne, Lys, Met, Thr i Trp są od dawna stosowane w żywieniu zwierząt jako dodatki paszowe. Przepisy zawierają wymagania dotyczące obowiązkowej deklaracji Lys i Met na etykiecie mieszanek paszowych jako składników analitycznych; pozostałe dodawane aminokwasy są deklarowane na etykiecie jako dodatki paszowe [1-8]. Konieczne jest zatem dysponowanie sprawdzonymi metodami badań aminokwasów w materiałach paszowych i produktach, pozwalającymi na uzyskiwanie miarodajnych wyników. Klasyczną metodą badania aminokwasów jest metoda chromatografii jonowymiennej IEC-Vis z detekcją spektrofotometryczną, w której aminokwasy po rozdziale na kolumnie poddawane są derywatyzacji z ninhydryną. Metoda IEC-Vis jest metodą oficjalną zalecaną w urzędowej kontroli pasz w krajach UE [9,10]. Dopuszcza się zastosowanie zamiast IEC innej metody HPLC, przy czym parametry walidacyjne metody powinny być dostosowane do celu badania pasz. Czas analizy 17 aminokwasów metodą IEC-Vis wynosi około 4 godzin po uprzedniej hydrolizie w czasie 16-20 godzin. Metody HPLC a zwłaszcza UPLC pozwalają na wykonanie analizy chromatograficznej w krótszym czasie [11].

Laboratoria upoważnione do badań w ramach urzędowej kontroli pasz zobowiązane są do uczestnictwa w odpowiednich programach badań biegłości PT. Uzyskane wyniki są

podstawą do potwierdzenia kompetencji wykonywania badań, jak również służą do zapewnienia jakości w laboratorium [3,7]. Instytut Zootechniki, Państwowy Instytut Badawczy, Krajowe Laboratorium Pasz (KLP) w Lublinie, jako krajowe laboratorium referencyjne jest zobligowane do udziału w różnych badaniach biegłości krajowych i międzynarodowych, zgodnie z Rozporządzenia (WE) 2017/625 [10]. Celem pracy było wykorzystanie wyników PT do oceny obciążenia i zmienności obciążenia oraz niepewności pomiaru aminokwasów (z wyjątkiem tryptofanu) metodą UPLC z detekcją spektrofotometryczną w paszach a także porównanie uzyskanych danych z wynikami szacowania niepewności pomiarów aminokwasów przy wykorzystaniu innych podejść.

Część eksperymentalna: Podstawy doświadczalnego podejścia do szacowania niepewności pomiaru w wykorzystaniem wyników PT/ILC podano w Raporcie Technicznym Eurolab nr 1/2007 [1]. Do oceny obciążenia i niepewności pomiaru wykorzystano wyniki badań biegłości (PT) aminokwasów oznaczanych metodą ultrasprawnej chromatografii cieczowej UPLC z detekcją spektrofotometryczną w paszach w latach 2012-2021 [11]. Od roku 2012 KLP uczestniczy w międzynarodowych badaniach biegłości PT organizowanych przez Austriacką Agencję Bezpieczeństwa Żywności AGES. Od roku 2016 KLP uczestniczy również w międzynarodowych badaniach biegłości organizowanych przez Bipea, Francja. Aby otrzymać miarodajne wartości obciążenia i jego zmienności oraz niepewności, przyjęto następujące kryteria oceny wyników PT [5]. Badane próbki były podobne do sprawdzanych w rutynowych badaniach pasz, badania biegłości były zorganizowane zgodnie z wymaganiami normy ISO 17043 [6]. Precyzja PT była oceniona poprzez obliczenie wskaźnika HorRat H a zadowalający poziom tego parametru powinien mieścić się w przedziale 0,5 <H <2. Uwzględniano tylko zadowalające wyniki badań w których parametry z-score lub zeta-score ≤ 2.
Niepewność (u) była obliczana na podstawie odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej (s) jako miary precyzji pomiaru i obciążenia metody (b):

$$u = \sqrt{s^2 + b^2}$$

Obciążenie obliczano z poniższego równania podanego w Raporcie Technicznym Eurolab nr 1/2007 [2]:

$$b = \sqrt{\Delta^2 + {u_{PT}}^2 + \frac{{s_{PT}}^2}{n}}$$

$$b = \sqrt{\Delta^2 + {u_{PT}}^2}$$

$$\Delta = \sqrt{\frac{\sum (bias_i)^2}{n}}$$

gdzie: Δ – średnie odchylenie wyników laboratorium; u_{PT} – niepewność wartości przypisanej, obliczonej wg ISO 13528 (u_{PT} =1.25 s/√n); s_{PT}/n – zmienność pomiarów obciążenia.

Dla porównania zastosowano inne sposoby szacowania niepewności na podstawie metody modelowej GUM [2] i wykorzystując równanie Horwitza $RSD_R=2 \times c^{-0,15}$ (w którym, RSD_R - względne docelowe odchylenie standardowe odtwarzalności (%), c – zawartość badanego składnika wyrażona w ułamku masy. Niepewności rozszerzone U obliczano dla współczynnika rozszerzenie k=2 (U = 2u). w przypadku szacowania niepewności rozszerzonej U z równania Horwitz'a, stosowano równanie $U= 2\ RSD_R$.

Wyniki: Uzyskane z badań biegłości wyniki szacowania niepewności pomiaru aminokwasów przedstawiono w Tabelach 1 i 2. Wyniki przedstawione w Tabeli 1 obejmują rozszerzone niepewności obliczone na podstawie danych PT AGES Austria według Eurolab TR [1] i porównania z niepewnością uzyskaną zgodnie z GUM [2] i oszacowaną za pomocą równania Horwitza dla wartości przypisanej uzyskanej w PT [4]. Niepewności rozszerzone aminokwasów obliczone na podstawie wyników z PT były z reguły niższe, z wyjątkiem tyrozyny, od uzyskanych metodą modelową i metodą szacowania niepewności na podstawie równania Horwitza [4]. Niepewności oszacowane na podstawie równania Horwitz'a były najniższe. w przypadku treoniny, proliny, glicyny, alaniny, leucyny i lizyny uzyskano dobrą zgodność wyników obliczonych na podstawie PT i wg równania Horwitz'a [4]. w Tabeli 2 przedstawiono wyniki badania tylko dwóch aminokwasów w PT Bipea, Francja, lizyny i metioniny.

Tabela 1. Niepewność rozszerzona oszacowana metodą doświadczalną na podstawie wyników badań biegłości PT AGES Austria, metodą modelową wg GUM i obliczona z wzoru Horwitza.

Aminokwas [g/kg]	n PT	Zakres WP [%]	Wartość średnia [%]	S_{Rw} [%]	S_{bias} [%]	U z PT (Eurolab TR) [%]	GUMU [%]	Horwitz
Kwas asparaginowy	10	1,62-3,02	2,53	4,84	2,90	8,3	13,0	6,3
Treonina	10	0,84-2,24	1,25	4,27	1,94	6,5	13,0	6,9
Seryna	10	0,87-1,54	1,25	5,55	3,98	12,4	13,0	7,7
Glutamina	10	3,56-6,22	4,82	5,23	3,82	9,7	13,0	7,7
Prolina	10	1,22-1,90	1,52	6,69	2,32	7,4	9,0	6,3
Glicyna	10	0,77-1,41	1,09	4,86	1,75	7,1	8,0	7,5
Alanina	10	0,86-1,54	1,21	3,94	2,37	7,1	14,0	7,9
Walina	8	0,94-1,59	1,23	7,16	3,90	10,8	11,0	7,8
Izoleucyna	9	0,71-1,31	1,05	7,73	3,08	10,6	12,0	7,7
Leucyna	10	1,45-2,42	2,09	4,58	3,22	8,0	11,0	7,9
Tyrozyna	5	0,75-0,98	0,86	7,83	5,58	18,7	14,0	7,1
Fenyloalanina	10	0,88-1,56	1,26	4,82	3,88	10,4	13,0	8,2
Histydyna	9	0,48-0,82	0,67	7,90	5,28	14,5	13,0	7,7
Lizyna	10	1,38-3,81	2,05	4,72	2,37	9,0	9,0	8,5
Arginina	10	1,12-1,86	1,65	5,68	2,71	11,8	13,0	7,2
Cystyna	10	0,33-0,46	0,41	6,66	4,39	13,4	13,0	7,4
Metionina	7	0,36-1,33	0,62	6,40	1,38	10,9	14,0	9,1

WP – wartość przypisana dla danego aminokwasu na podstawie PT; n PT – liczba rund PT

Tabela 2. Niepewność rozszerzona oszacowana metodą doświadczalną na podstawie wyników badań biegłości PT Bipea, metoda modelową wg GUM i obliczona z wzoru Horwitza.

Aminokwas [g/kg]	nPT	Zakres WP [%]	Wartość średnia [%]	S_{Rw} [%]	S_{bias} [%]	U z PT (Eurolab TR) [%]	GUMU [%]	Horwitz
Lizyna	8	0,64-1,36	0,93	5,32	2,49	9,3	9,0	8,1
Metionina	4	0,30-0,58	0,42	7,79	2,22	11,8	14,0	9,1

WP – wartość przypisana dla danego aminokwasu na podstawie PT; n PT – liczba rund PT

Podobnie jak w przypadku wyników badań aminokwasów w PT AGES, Austria (Tabela 1) potwierdzono powyższe spostrzeżenia dotyczące porównywalności niepewności obliczonych na podstawie wyników PT (stwierdzone różnice z reguły nie przekraczały jednego punktu procentowego).

Wnioski: Podsumowując, dane z badań laboratoryjnych PT w zakresie oznaczania aminokwasów w paszach mogą być wykorzystane do oszacowania błędu systematycznego metody w danym laboratorium i jego zmienności, a na podstawie błędu systematycznego i odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej można określić niepewność pomiaru aminokwasów stosując podejście doświadczalne międzylaboratoryjne, zgodnie z Raportem Technicznym Eurolab nr 1/2007 [1]. Aby uzyskać miarodajną ocenę niepewności, zaleca się co najmniej udziału w 6 rundach PT. Ponadto PT powinny charakteryzować się odpowiednią precyzją ($0{,}5 < H < 2$) i wystarczającą liczbą laboratoriów ($p \geq 10$). Kryteria te były spełnione w przypadku większości badanych aminokwasów, z wyjątkiem tyrozyny w PT AGES, Austria (n PT = 5) i metioniny w PT Bipea, Francja (n PT = 4). Dlatego wyniki szacowania niepewności tych aminokwasów na podstawie wyników PT należy traktować jako wstępne. Przedstawione metody obliczania niepewności oparte na PTs odnoszą się głównie do metody i laboratorium. Obliczona niepewność przedstawiona w pracy może być wykorzystana do weryfikacji niepewności obliczonej metoda modelowa wg GUM [2]. Niepewność jest przydatna do wyrażania wyników badanych aminokwasów i do interpretowania wyników. Podczas badania pasz niepewność pomiaru wykorzystuje się w celu oceny zgodności z deklaracją zawartości aminokwasów podana na etykiecie mieszanki paszowej. Wyniki PT uzyskane przez wyznaczone laboratoria upoważnione do badań w ramach urzędowej kontroli pasz, mogą być wykorzystane do ustanowienia jednolitego systemu oceny niepewności i interpretacji wyników badań, przydatnego do oceny zgodności. Taki system z powodzeniem stosują niemieckie laboratoria VDLUFA, upoważnione do przeprowadzania urzędowych badań żywności i pasz.

Literatura:

1. EUROLAB Technical Report 1/2007. Measurement uncertainty revised: Alternative approaches to uncertainty evaluation, Eurolab, Paris 2007.
2. Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM) (1993) ISO Geneva; also JCMG 100 http://www.bipm.org/en/publications/guides/gum.
3. W. Horwitz, Official Methods of Analysis of AOAC International, 17th Edition. AOAC International, Gaithersburg, Maryland, USA 2000.
4. R. Horwitz, J Albert, AOAC International, 89 (2006) 1095.
5. W. Korol, J. Rubaj, G. Bielecka, S. Walczyński, J. Reszko-Zygmunt, R. Dobrowolski, Accreditation and Quality Assurance, 22 (2017) 83.
6. Norma PN-EN ISO/IEC 17043:2011. Ocena zgodności. Ogólne wymagania dotyczące badania biegłości
7. Norma PN-EN ISO/IEC 17025:2018-02. Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących.
8. Rozporządzenie PEiR (WE) nr 1831/2003 w sprawie dodatków paszowych - Dz. Urz. UE L 268/29 z 18.10.2003.
9. Rozporządzenie Komisji (WE) 152/2009 ustanawiające metody pobierania próbek i dokonywania analiz do celów urzędowej kontroli pasz - Dz. Urz. UE L 54/1 z 26.2.2009.
10. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2017/625 z dnia 15 marca 2017 r. w sprawie kontroli urzędowych żywności i pasz (Dz. Urz. UE L95/3 z 7.04.2017).
11. K. Szkudzińska, I. Smutniak, J. Rubaj, W. Korol, G. Bielecka, Accreditation and Quality Assurance, 22 (2017) 247.

ZASTOSOWANIE TECHNIKI ICP-OES DO OZNACZANIA SREBRA w INNOWACYJNYCH MINERALNYCH PRODUKTACH NAWOZOWYCH

A. DROZD, J. OSTROWSKI, A. WATROS, Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Nowych Syntez Chemicznych, Zakład Analityczny, Laboratorium Analityczne, Al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 13A, 24-110 Puławy.

Abstrakt: Opracowano metodę badania zawartości srebra w płynnych nawozach mineralnych, mineralnych środkach wspomagających uprawę roślin oraz płynnych stymulatorach wzrostu z nanocząsteczkami srebra. Badane próbki roztwarzano z wykorzystaniem mineralizatora mikrofalowego w systemie zamkniętym oraz w systemie otwartym. Przed roztwarzaniem próbki intensywnie homogenizowano za pomocą procesora ultradźwiękowego z sonotrodą wykonaną z tytanu. Korekcję interferencji międzypierwiastkowych prowadzono przy użyciu roztworu skandu jako wewnętrznego wzorca odniesienia. Zawartość srebra całkowitego oznaczano z użyciem techniki optycznej spektrometrii emisyjnej ICP-OESz osiowym lub poprzecznym oglądem plazmy. Kontrolę jakości badań przeprowadzono na podstawie odzysku wzorca srebra z wykorzystaniem próbek rzeczywistych.

Wprowadzenie: Coraz częściej w ofercie handlowej pojawiają się unikalne produkty nawozowe, zawierające nanocząsteczki srebra czy chitozan srebra. Nanosrebro to mikroskopijne cząsteczki w postaci zawiesiny od 1 do 100 nm. Srebro w formie nanocząsteczek wykazuje działanie na poziomie komórkowym, wpływając na podstawowe procesy fizjologiczne, poprawiając jakość plonu oraz stymulując naturalną odporności roślin [1,2]. Rozmiary cząsteczek srebra oraz jego duża powierzchnia czynna zapewniają wysoką skuteczność jego właściwości grzybobójczych, bakteriobójczych i wirusobójczych w porównaniu do srebra w postaci jonów. Zastosowana nanotechnologia dotyczy rolnictwa precyzyjnego, które z założenia powinno przynosić rolnikowi oszczędność czasu pracy, zużytkowanej energii i środków produkcji takich jak nawozy mineralne i pestycydy [3]. Należy przy tym brać pod uwagę, że nawet jeśli charakterystyka i właściwości nanosrebra wprowadzanego do produktu nawozowego są dokładnie znane, to z powodu różnych procesów chemicznych i fizycznych, takich jak rozpuszczanie, kompleksowanie, agregacja cząstek lub ich aglomeracja oraz reakcje redukcji i utleniania, mogą zmieniać się oczekiwane właściwości grzybobójcze, bakteriobójcze i wirusobójcze w czasie od wytworzenia produktu do jego użycia przez klienta w celach nawozowych [4]. Istotą integrowanej ochrony roślin, obowiązującej w Polsce od 2014 roku jest uzyskiwanie wysokich plonów dobrej jakości, w optymalnych warunkach uprawy, w sposób niezagrażający naturalnemu środowisku i zdrowiu człowieka [5]. w ochronie integrowanej w możliwie największym stopniu stosuje się naturalne mechanizmy biologiczne i fizjologiczne roślin, wspierane przez racjonalne zastosowanie konwencjonalnych, naturalnych i biologicznych środków ochrony roślin oraz dolistnych nawozów i stymulatorów wzrostu uaktywniających naturalne mechanizmy obronne w roślinach. w związku z powyższym produkty nawozowe zawierające łatwo przyswajalne składniki pokarmowe, np. magnez czy wapń z dodatkiem nanocząsteczek srebra zapewniają optymalne odżywianie roślin poprzez szybsze pobieranie i przemieszczanie

się jonów w roślinie jednocześnie zabezpieczając je przed chorobami. Często producenci tego typu komponentów nawozowych deklarują ich „wszechstronne" przeznaczenie, do stosowania w uprawie wszystkich gatunków roślin polowych, warzyw gruntowych i pod osłonami, roślin sadowniczych, na plantacjach roślin jagodowych oraz ozdobnych. Nie ma precyzyjnie określonych wytycznych i regulacji prawnych dotyczących metodyki oznaczania Ag w produktach nawozowych. Norma PN EN 16319 +A1:2016-02, wskazuje ICP-OES jako technikę obowiązującą do oznaczania mikroskładników i zanieczyszczeń w nawozach mineralnych. Pomimo, że jest szybką i precyzyjną metodą analityczną, pozwalającą na prowadzenie rutynowych oznaczeń zarówno na poziomie śladowym, jak również przy oznaczaniu składników głównych, wymaga ona optymalizacji szeregu parametrów, przede wszystkim właściwego doboru układu wprowadzania próbki do palnika plazmowego, optymalizacji parametrów źródła wzbudzenia, układu optycznego oraz wyboru odpowiednich linii emisyjnych analizowanych pierwiastków [6,7]. Oznaczanie srebra w złożonej mineralnej matrycy nawozowej za pomocą techniki ICP-OES powinno uwzględniać potencjalne możliwości wystąpienia interferencji spektralnych i międzypierwiastkowych mających wpływ na sygnał emisji. Należy stosować odpowiednio dobrane sposoby korekcji, np. użycie wewnętrznego wzorca odniesienia lub kalibrację z dodatkiem wzorca Ag.

Część eksperymentalna: Próbki płynnych nawozów mineralnych, środków wspomagających uprawę roślin oraz mineralnych stymulatorów wzrostu nanocząsteczkami srebra roztwarzano z wykorzystaniem energii mikrofalowej w zamkniętym systemie mikrofalowym SPD 80 (CEM Corporation) oraz w systemie otwartym Mini DigiPrep (SCP Science). Próbki uprzednio homogenizowano przy użyciu procesora ultradźwiękowego UP200Ht (Hielscher) wyposażonego w tytanową sonotrodę o średnicy 12 mm. Proces prowadzono bezpośrednio w pojemniku handlowym zawierającym badany preparat nawozowy przez 10 minut, wytwarzając za pomocą energii ultradźwięków stożek kawitacyjny pod sonotrodą tak, aby uwolnić do roztworu srebro zaadsorbowane na ściankach i dnie pojemnika. w celu roztworzenia próbek w systemie SPD 80 do około 2 g próbki dodano 10 ml 65% kwasu azotowego Suprapur® (Merck) tak, aby temperatura narastała do 195° C i była utrzymywana przez 10 minut przy ciśnieniu maksymalnym 240 psi. Mineralizaty przeniesiono ilościowo do kolb o pojemności 50 ml. Zawartość Ag w mineralizatach w/w produktów nawozowych oznaczono techniką ICP-OES z zastosowaniem spektrometru ICP-OES Varian 720-ES z poziomym oglądem plazmy argonowej, wyposażonym w rozpylacz Conikal® Glass Expansion®, komorę cyklonową szklaną Agilent®, palnik kwarcowy jednoczęściowy (Tabela 1). Dodatkowo, w przypadku produktów nawozowych na bazie nadtlenku wodoru o stężeniu 50% próbki mineralizatów analizowano z wykorzystaniem spektrometru ICP-OES Agilent model 5900 z poprzecznym oglądem plazmy, wyposażonym w intertny układ wprowadzania próbki tj. rozpylacz ceramiczny VeeSpray® (Glass Expansion®), komorę cyklonową teflonową Agilent®, palnik rozbieralny z dyszą wykonaną z korundu. Roztwory wzorcowe do wykonywania krzywych kalibracyjnych sporządzono przez rozcieńczanie handlowego roztworu wzorcowego firmy CPA Chem o stężeniu 1000 mg/l. Stężenia roztworów wzorcowych do kalibracji obejmowały następujące zakresy robocze dla Ag (0,50-20 mg/l). Korekcję interferencji międzypierwiastkowych przeprowadzono z użyciem roztworu skandu (3 mg/l) jako wewnętrznego wzorca odniesienia. Wyznaczono następujące parametry walidacyjne: zakres metody, liniowość, granicę wykrywalności, granicę oznaczalności, dokład-

ność/odzysk, precyzję oraz niepewność dla płynnych produktów nawozowych. Liniowość określono na podstawie analiz serii roztworów wzorcowych, granicę wykrywalności i oznaczalności obliczono w oparciu o wyniki analiz serii próbek ślepych, dokładność metody wyznaczono poprzez analizę rzeczywistych próbek z dodatkiem wzorca Ag, natomiast precyzja została wyrażona jako względne odchylenie standardowe wyników serii próbek powtórzonych i próbki kontrolnej. Niepewność rozszerzoną oszacowano wykorzystując względne odchylenie standardowe z pomiarów próbek kontrolnych, jak również niepewności standardowej kalibracji.

Tabela 1. Podstawowe parametry pracy jednoczesnych spektrometrów ICP-OES firmy Varian model 720-ES oraz Agilent model 5900.

Parametr	Varian model 720 ES	Agilent model 5900
długość linii analitycznej Ag [nm]	328, 068	328, 068
moc plazmy argonowej [kW]	1,20	1,10
przepływ główny Ar [dm^3/min]	15,0	12,0
przepływ pomocniczy Ar [dm^3/min]	1,50	0,90
przepływ Ar rozpylacza [dm^3/min]	0,75	0,70
liczba powtórzeń	4	4
czas integracji [s]	12	14
obroty pompy perystaltycznej [rpm]	11	10

Wyniki: Przeprowadzone badania Ag techniką ICP-OES w wybranych płynnych produktach nawozowych dostępnych w handlu potwierdziły, że dana procedura spełnia postawione przed nią wymagania i może być stosowana w określonym celu. Parametry walidacyjne i charakterystykę metod przedstawiono w Tabeli 2.

Tabela 2. Charakterystyka metody oznaczania Ag metodą ICP-OES w mineralnych produktach nawozowych.

Cecha metody	Ag
zakres metody [mg/kg]	0,5 – 50
liniowość	r=0,99995
granica wykrywalności (LOD) [mg/kg]	0,15
granica oznaczalności (LOQ) [mg/kg]	0,50
poprawność (dokładność/odzysk) [%]	97,5
precyzja (RSD) [%]	3,35
niepewność rozszerzona (p=0,95, k=2) [%]	20,0

Do istotnych parametrów charakteryzujących procedurę analityczną należą precyzja i dokładność. Metodę uważa się za właściwą, jeśli względne odchylenie standardowe dla serii analiz jest mniejsze niż 12,5%, a odzysk mieści się w granicach 80 – 110%. Uzyskane wartości tych parametrów w procesie sprawdzenia metody dla Ag przedstawiają Tabele 2 i 3. Odzyski dla Ag uzyskane w próbkach mineralnych nawozów, mineralnych środków wspomagających uprawę roślin oraz mineralnych stymulatorów wzrostu techniką ICP-OES potwierdzając kompetencje Laboratorium w zakresie badań tej grupy nawozów i nieznacznie różniły się w przypadku równoległych oznaczeń wykorzystując oba spektrometry. w przypadku oznaczenia Ag w produktach nawozowych zawierających w składzie znaczne zawartości wapnia, potasu czy magnezu zasadne jest stosowa-

nie korekcji interferencji międzypierwiastkowych z użyciem skandu jako wewnętrznego wzorca odniesienia, gdyż w odniesieniu do wartości deklarowanej przez producenta uzyskujemy lepszą zgodność.

Tabela 2. Wyniki oznaczeń Ag w wybranych produktach nawozowych.

Rodzaj produktu nawozowego	Nawóz mineralny	Środek wspomagający uprawę roślin	Stymulator wzrostu
Wartość deklarowana [mg/kg]	25,0 ± 5,0	270± 50	150± 10
1.	24,3	295	169
2.	23,8	313	158
3.	23,7	311	162
4.	24,4	288	164
5.	23,9	294	165
6.	22,7	289	163
Średnia [mg/kg]	23,8	298	164
SD	0,55	9,99	3,30
RSD [%]	2,32	3,35	2,02
Odzysk [%]	96,5	98,4	97,7

Wnioski: Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że procedura oznaczania Ag w nawozach mineralnych, mineralnych środkach wspomagających uprawę roślin oraz mineralnych stymulatorach wzrostu techniką ICP-OES jest odpowiednia do zamierzonego stosowania. Ponadto zastosowanie tej techniki pozwala na oznaczenia zawartości srebra w szerokim zakresie stężeń, natomiast istotnym ograniczeniem są potencjalne interferencje międzypierwiastkowe i spektralne, związane z zróżnicowaną matrycą produktów nawozowych, dlatego należy je we właściwy sposób korygować. Kluczowym etapem badań jest przygotowanie próbek do analizy, jak również właściwy dobór układu wprowadzania próbki do palnika plazmowego. Przeprowadzone wielokrotne analizy Ag w próbkach płynnych produktów nawozowych potwierdzają zadowalającą precyzję i dokładność. Dodatkowo zbadanie zawartości Ag przy pomocy innego spektrometru umożliwiło uzyskanie niezależnej oceny jakości i miarodajności wyników. Technika ICP-OES nie umożliwia rozróżnienia między jonową a nanocząsteczkową formą srebra. Ponadto należy spodziewać się zakłóceń w stabilności stężenia srebra w preparatach nawozów płynnych.

Literatura:

1.H. Manzer, M. Siddiqui, F. Mohammad, A. Mutahhar, Role of nanoparticles in plants. Springer International Publishing Switzerland, Nanotechnology and Plant Sciences 2015.
2. E. Zalewska, Z. Machowicz-Stefaniak, E.D. Król, Acta Scientarum Polonarum Hortorum Cultus, 15 (2016) 121.
3. S. Samborski, Precyzyjne rolnictwo, PWN 2018.
4. J. Gruszka, A. Martyna, B. Godlewska-Żyłkiewicz, Talanta, 230 (2021) 122319.
5. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 kwietnia 2013 r. w sprawie wymagań integrowanej ochrony roślin
6. R. Grombe, G. Allmaier, J. Charoud-Got, A. Dudkiewicz, H. Emteborg, T. Hofmann, E. Huusfeldt Larsen, A. Lehner, M. Llina`s, K. Loeschner, K. Mølhave, R.J. Peters, J. Seghers, C. Solans, F. Kammer, S. Wagner, S. Weigel, T.P.J. Linsinger, Accreditation and Quality Assurance, 20 (2015) 3.
7.W. Żyrnicki, J. Borkowska-Burnecka, E. Bulska, E. Szmyd, Metody Analitycznej Spektrometrii Atomowej, Wydawnictwo Malamut, Warszawa 2010.

PORÓWNANIE METOD OZNACZANIA ZAWARTOŚCI POTASU w WYBRANYM SUROWCU NAWOZOWYM

S. PENKALA, D. NIEWEŚ, J. ZIELIŃSKI, K. HOFFMANN, J. HOFFMANN, Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Katedra Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych, Ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław.

Abstrakt: Celem prowadzonych badań było określenie zawartości potasu w wybranym surowcu nawozowym – polihalicie. w badaniach wykorzystano dwie metody spektrofotometryczne: metodę fotometrii płomieniowej i spektroskopię absorpcji atomowej (AAS - Atomic Absorption Spectroscopy). Analizę potasu metodą fotometrii płomieniowej wykonano w roztworach wodnych po rozpuszczeniu próbek w temperaturze 25°C i w 90°C. Dla porównania oznaczono zawartość potasu metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej AAS. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono korzystny wpływ zastosowania podwyższonej temperatury dla oznaczeń metodą fotometrii płomieniowej.

Wprowadzenie: Potas jest jednym z trzech najważniejszych makroelementów wpływających na wzrost i rozwój roślin. Zgodnie z prawem minium Liebiga wzrost roślin ograniczony jest ilością składnika odżywczego, którego niedobór występuje w roślinie. Bierze on udział w przebiegu części procesów fizjologicznych, w szczególności w transporcie metabolitów procesu fotosyntezy, zapewnieniu odporności rośliny na choroby i szkodniki, zwiększeniu odpronności na suszę oraz w regulacji wody w roślinie. w procesach wewnątrzkomórkowych potas uczestniczy w procesie syntezy białek, osmoregulacji, aktywacji enzymów oraz w innych [1,2].
Na rynku nawozów potasowych nawozy potasowe dostępne są w głównie dwóch formach: potasowej oraz siarczanowej. Najpopularniejszą jest forma potasowa w postaci chlorku potasu. KCl zwany jest powszechnie „solą potasową", swoją popularność zawdzięcza przede wszystkim wysokiej zawartości potasu sięgającej 60% oraz niskiej cenie. Chlorek potasu stanowi ponad 90% światowej konsumpcji nawozów potasowych [3]. Nadmierne nawożenie chlorkiem potasu wpływa negatywnie na wzrost i rozwój roślin wrażliwych na chlorki takich jak ziemniaki, banany, cytrusy i inne. Intensywne nawożenie prowadzić może do zasolenia gleby i pogorszenia jej żyzności [4]. Dostępny na rynku nawozów siarczan potasu stanowić może alternatywę dla soli potasowej. Forma siarczanowa korzystnie wpływa na wzrost roślin jednakże ze względu wyższą cenę jej stosowanie jest ograniczone [5]. Innym produktem nawozowym dostępnym na rynku jest azotan potasu, jest on atrakcyjnym nawozem potasowym poprzez jednoczesną suplementację azotu oraz potasu, jednak jego stosowanie jest niewielkie w stosunku do pozostałych form ze względu na wysoką cenę [6]. w obliczu rosnących cen nawozów opartych chlorku potasu i siarczanie(VI) potasu korzystną alternatywą mogą okazać się inne minerały zawierające związki potasu. Zawierają one zazwyczaj znacznie mniejsze zawartości potasu niż konwencjonalne nawozy, lecz zwykle wprowadzają one do gleby inne składniki przykładowo: potas, magnez, siarka oraz chlorki. Składy chemiczne oraz zawartość potasu wybranych minerałów zostały przedstawione w tabeli 1. Wprowadzanie wielu składników jednocześnie może pozytywnie wpływać na stabilnosc struktury glebowej oraz zwiekszać dostępność niektórych składników odzywczych w glebie [3,6].

Korzystną cechą wybranych minerałów zawierających potas jest niska zawartość chlorków. Jest to szczególnie istotne w przypadku nawożenia roślin wrażliwych na chlorki oraz produkcji nawozów zawierających azotan amonu, ze względu na jego destabilizację wywoływaną chlorkami [4,7,8].

Tabela 1. Minerały zawierające potas oraz ich skład chemiczny [7].

Nazwa	Przybliżony skład chemiczny	Zawartość potasu jako K_2O [% wag]
Sylwin	KCl	52,4
Sylwinit	KCl·NaCl	10-15
Karnalit	$KCl·MgCl_2·6H_2O$	14
Kainit	$KCl·MgSO_4·3H_2O$	15
Glazeryt	$3K_2SO_4·Na_2SO_4$	25
Langbeinit	$K_2SO_4·2MgSO_4$	18,8
Polihalit	$K_2SO_4·MgSO_4·2CaSO_4·2H_2O$	12,9
Syngenit	$K_2SO_4·CaSO_4·H_2O$	23,8
Pikromeryt	$K_2SO_4·MgSO_4·6H_2O$	19,3

Część eksperymentalna: Eksperymenty rozpuszczania w wodzie próbki surowca potasowego – polihalitu wykonano dla różnych parametrów prowadzenia procesu. w tym celu odważono polihalit na wadze analitycznej z dokładniością do 4 miejsc po przecinku. Odważone masy próbek zamieszczono w Tabeli 2.
Pierwszą naważkę przeniesiono ilościowo do zlewki przy użyciu 100 cm^3 wody demineralizowanej. Zlewkę zawierającą roztwór przykryto szkiełkiem zegarkowym, umieszczono na mieszadle magnetycznym i ustawiono parametry: mieszanie 200 obr/min, T=90°C. Po upływie 1 godziny wyłączono mieszadło magentyczne i pozostawiono roztwór na 15 minut w celu ochłodzenia. Następnie po 15 minutach zawartość zlewki sączono. Po wysuszeniu do stałej masy (6 dni) w temperaturze pokojowej, osad ważono. Drugą naważkę z wykorzystaniem wody demineralizowanej przeniesiono ilościowo do kolby miarowej o pojemności 100 cm^3 i uzupełniono wodą demineralizowaną. Kolbę zamknięto korkiem plastikowym i mieszano zawartość przez okres 10 minut. Po upływie wyznaczonego czasu kolbę odstawiono na okres 24 h. Następnie zawartość przesączono na wcześniej przygotowanym zestawie składającym się z lejka, uprzednio zważonego sączka oraz zlewki. Zawartość kolby przesączono wykorzystując przesącz w celu całkowitego przeniesienia nierozpuszczonego osadu z kolby. Trzecią naważkę wykorzystano do przygotowania roztworu w sposób analogiczny do drugiej sącząc natychmiast po wymieszaniu.

Tabela 2. Zestawienie mas i parametrów procesów rozpuszczania polihalitu wodą.

Masy próbek	Numer i parametry eksperymentu		
	Eksperyment 1 T= 90°C t=1 h	Eksperyment 2 T=25°C t=24 h	Eksperyment 3 T=25°C t=10 min
Masa wyjściowa naważki [g]	3,0019	3,0021	3,0036
Masa osadu po rozpuszczeniu naważki [g]	1,7798	0,9827	1,9865
Masa naważki rozpuszczonej [g]	1,2221	1,0172	1,0171
Procent rozpuszczonej naważki [%]	40,71	50,86	33,86

W celu oznaczenia zawartości potasu w próbkach minerału zastosowano dopuszczone przez Rozporządzenie WE 2003/2003 w sprawie nawozów metodę fotometrii płomieniowej i atomowej spketrometrii absorpcyjnej (AAS). Metoda fotometrii płomieniowej

należy do działu spektralnej analizy emisyjnej. Polega ona na pomiarze intensywności promieniowania emitowanego przez wzbudzone w płomieniu palnika pierwiastki. Próbki do badań metodą fotometrii płomieniowej przygotowano w następujący sposób. Odmierzono pipetą po 19cm^3 wody demineralizowanej do każdego z trzech plastikowych pojemników o objętości 25cm^3. Kolejno wprowadzono po 1cm^3 badanego przesączu (eksperyment 1, 2, 3), zamknięto wieczkiem i mieszano 2 minuty. w badaniach wykorzystano fotometr płomieniowy (FP902, PG INSTRUMENTS). Ustawiono parametry charakterystyczne dla analizy potasu. Krzywą kalibracji fotometru ustawiono dla 5 punktów wzorcowych: 40, 80, 120, 160, 200 ppm potasu. Po kalibracji przystąpiono do zanalizowania przygotowanych próbek roztworów polihalitu. Metoda atomowej spektrometrii absorpcyjnej wykorzystuje zjawisko absorpcji przez wolne atomy pierwiastków, generowanego przez specjalnie dobraną lampę promieniowania o określonej długości fali. Próbki do badań metodą AAS przygotowano następująco. Przygotowano 3 kolby miarowe o pojemności 100 cm^3. Do każdej kolby wprowadzono kolejno 1 cm^3 odpowiedniego przesączu, 75 cm^3 wody demineralizowanej, 1 cm^3 HNO_3 o stężeniu 65% i uzupełniono wodą do kreski. Kolby zamknięto korkami, mieszano przez okres 2 minut. Pomiary zawartości potasu w próbkach wykonano wykorzystując spektrometr AAS (THERMO SCIENTIFIC ICE 3000) po wcześniejszym skalibrowaniu. Spektrometr wyposażono w lampę do oznaczeń potasu i odpowiedni palnik. Pomiary prowadzono przy długości fali 766,5 nm stosując mieszaninę gazów Acetylen/N_2O.

Wyniki: Oznaczone zawartości potasu w badanych próbkach metodą fotometrii płomieniowej zamieszczono w Tabeli 3. Wyniki analiz zawartości potasu w próbkach przedstawiono w formie proponowanej przez ustawę o nawozach i nawożeniu jako %mas. K i %mas. K_2O na zawartości procentowe potasu w surowcu oraz przedstawiono w postaci zawartośći procentowej w przeliczeniu na K_2O.

Tabela 3. Zestawienie wyników pomiarów zawartości potasu w polihalicie wykonane metodą fotometrii płomieniowej.

Numer eksperymentu	Parametry	Stężenie K w roztworach po rozpuszczeniu polihalitu w wodzie	Zawartość potasu w polihalicie	
		[ppm K]	[%mas. K]	[%mas. K_2O]
Próbka 1	T= 90°C	175	11,65	14,04
	t=1 h	168	11,19	13,48
Próbka 2	T=25°C	159	10,59	12,75
	t=24 h	157	10,45	12,59
Próbka 3	T=25°C	64,2	4,27	5,15
	t=10 min	66,0	4,39	5,29

W Tabeli 4 zamieszczono wyniki pomiarów zawartości potasu w polihalicie wykonane metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej.

Tabela 4. Zestawienie wyników pomiarów zawartości potasu w polihalicie wykonane metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej (AAS).

Numer eksperymentu	Parametry	Zawartość potasu w polihalicie	
		[%mas. K]	[%mas. K_2O]
Próbka 1	T= 90°C t=1 h	10,98	13,23
Próbka 2	T=25°C t=24 h	9,86	11,88
Próbka 3	T=25°C t=10 min	3,86	4,65

Wnioski: Porównując wyniki analiz zawartości potasu wykonanych dla trzech wariantów uwzględniających różne temperatury i czasy rozpuszczania związków potasu z badanego surowca nawozowego – polihalitu, można wnioskować że temperatura ma istotne znaczenie. Wyższe wyniki zawartości potasu otrzymano stosując podwyższoną temperaturę ok. 90°C. Analizując dane literaturowe ilości potasu w polihalicie w odniesieniu do otrzymanych wyników, można stwierdzić że temperatura 90°C jest wystarczająca do przygotowania próbki polihalitu do analiz. Obie rozpatrywane metody analiz można stosować do oznaczeń potasu w próbkach surowców polihalitowych. Dokładność zastosowanych metod analitycznych jest zbliżona.

Literatura:

1. G.K. Pandey, S. Mahiwal, Role of Potassium in Plants, SpringerBriefs in Plant Science, Springer, 2020.
2. C. Zörb, M. Senbayram, E. Peiter, Journal of Plant Physiology, 171 (2013) 656.
3. U. Kafkafi, G. Xu, P. Imas, H. Magen, J. Tarchitzky, A.E. Johnston, Potassium and chloride in crops and soils: the role of potassium chloride fertilizer in crop nutrition (IPI Research Topics No.22), International Potash Institute, Berne, Switzerland, 2002.
4. M. Biegun, M. Olczak, J. Zieliński, M. Huculak-Mączka, D. Nieweś, M. Kaniewski, K. Hoffmann, J. Hoffmann, Przemysł Chemiczny, 100 (2021) 951.
5. Wakeel, Abdul & Ishfaq, Muhammad. Potash Use and Dynamics in Agriculture, Singapore, 2022.
6. C. Zörb, M.Senbayram, E.Peiter, Journal of Plant Physiology, 171 (2015) 656.
7. A.M. Łapin, Konwersja KCl do K_2SO_4 w reaktorze membranowym z wykorzystaniem destylacji membranowej, praca doktorska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Szczecin, 2011.
8. T. Murray, J. Clapp, Communications in Soil Science and Plant Analysis, 35 (2004) 2867.

Praca finansowana ze środków na naukę w roku 2022 jako subwencja badawcza na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej (Nr 8211104160 - K24W03D05).

WYKORZYSTANIE FLUORESCENCJI RENTGENOWSKIEJ DO ANALIZY ŚRODKÓW POPRAWIAJĄCYCH WŁAŚCIWOŚCI GLEBY

J. BARAN, **U. SKOREK, K. RYMARCZYK, P. ŻĄDEŁEK, A. LASSAK, M. KONDRACKA, A. WATROS**, Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Nowych Syntez Chemicznych, Laboratorium Analityczne, Al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 13A, 24-110 Puławy.

Abstrakt: Spektrometry fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją długości fali (WDXRF) często stanowią wyposażenie laboratoriów kontroli jakości ze względu na łatwość przygotowania próbki i szybkość analizy. Celem niniejszej pracy było sprawdzenie możliwości analizy środków poprawiających właściwości gleby przy wykorzystaniu fluorescencji rentgenowskiej.

Wprowadzenie: Nawozy mineralne są jednym z podstawowych produktów przemysłu chemicznego. Klasyfikacja nawozów mineralnych może być przeprowadzona z uwzględnieniem różnych kryteriów. Dwa podstawowe kryteria to postać fizyczna nawozu oraz liczba składników pokarmowych w nim obecnych [1]. Produkcja, dystrybucja i stosowanie nawozów w Polsce podlegają krajowej oraz europejskiej legislacji nawozowej – ustawie o nawozach i nawożeniu [2] i związanych z ustawą aktów wykonawczych [3] oraz Rozporządzeniu WE 2019/1009 [4]. Ustawa [2] definiuje *nawóz*, jako produkt przeznaczony do dostarczania roślinom składników pokarmowych lub zwiększania żyzności gleb albo zwiększania żyzności stawów rybnych. Nawozy można podzielić na: mineralne, naturalne, organiczne oraz organiczno – mineralne. Wśród szeregu nawozów mineralnych wykorzystywanych obecnie w rolnictwie znajdują się nawozy uzupełniające takie jak mączki (skały lite rozdrobnione do frakcji pylastej) uzyskiwane m.in. z dolomitów, wapieni i innych skał węglanowych, bentonitu, gipsu, fosforytów, niektórych skał formacji solnych oraz bazaltoidów. Ze względu na naturalne pochodzenie oraz brak kontroli nad składem, niemal wszystkie substancje tego rodzaju dostarczają glebie pojedynczych składników mineralnych. Wyjątek stanowią mączki bazaltowe pochodzące od bazaltoidów umożliwiające uzupełnienie większości składników pokarmowych w glebie. Mączki bazaltowe klasyfikowane są jako *środek poprawiający właściwości gleby*, czyli jako substancję dodawaną do gleby w celu poprawy jej właściwości lub jej parametrów chemicznych, fizycznych, fizykochemicznych lub biologicznych, z wyłączeniem dodatków do wzbogacenia gleby wytworzonych wyłącznie z produktów ubocznych pochodzenia zwierzęcego [2,5,6]. Mączki skalne otrzymywane z bazytowych skał magmowych tzw. nawozy mikroelementowe charakteryzują się złożonym składem chemicznym, zarówno pod względem zawartości makro- jak i mikroskładników. Wyróżnia je duża zawartość wapnia (ok. 7,5%), magnezu (ok. 9,4%) oraz krzemu (ok. 24%) [7]. Ze względu na swój złożony skład pierwiastkowy mączki bazaltowe znajdują szerokie zastosowanie w uprawie ziemi. Środki te warto stosować w celu uzyskania równowagi mineralnej gleby oraz poprawienia jej struktury czy stopnia napowietrzenia. Stosowanie zmielonych skał bazaltowych korzystnie wpływa na odporność roślin, wzmocnienie ich systemu korzeniowego, wielkość plonów. Dlatego tego rodzaju środki poprawiające właściwości gleb znajdują zastosowanie w rolnictwie, ogrodnictwie czy leśnictwie. Dodatkową zaletą stoso-

wania mączek bazaltowych jest możliwość ograniczenia stosowania środków grzybobójczych. Ponadto, działają one stymulująco na rozwój mikroorganizmów tlenowych, hamując jednocześnie rozwój bakterii beztlenowych, co sprzyja kompostowaniu. Aplikacja zmielonych skał bazaltowych na obornik i gnojowicę powoduje ich wzbogacenie o mikroelementy i ogranicza emisję amoniaku o 27% [5-7]. Mączki bazaltowe, ze względu na swoje naturalne pochodzenie często znajdują zastosowanie w rolnictwie lub ogrodnictwie ekologicznym. Zgodnie z Rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2018/848 w ekologicznej produkcji roślinnej żyzność i aktywność biologiczna gleby utrzymywana jest poprzez stosowanie płodozmianu oraz maksymalne wykorzystanie nawozów naturalnych i organicznych powstających w gospodarstwie. w przypadku, kiedy zabiegi te nie zapewniają dostatecznej poprawy żyzności gleby, dozwolone jest stosowanie nawozów i środków poprawiających właściwości gleby, dopuszczonych do obrotu zgodnie z przepisami obowiązującymi w danym państwie członkowskim – w przypadku Polski - Ustawa o nawozach i nawożeniu. Środki poprawiające właściwości gleby przed dopuszczeniem do obrotu przez Ministerstwo Rolnictwa i Rozwoju Wsi muszą być gruntownie przebadane przez jednostki badawcze [2,8,9].

Część eksperymentalna: Przeprowadzono analizę mączek bazaltowych przy użyciu Spektrometru Fluorescencji Rentgenowskiej ARL PERFORM'X, Thermo Scientific. Technika WDXRF charakteryzuje się szybkością analizy oraz możliwością jednoczesnego oznaczania wielu pierwiastków (od Be do U) w dużym zakresie stężeń (do 100%), dodatkowo, jest nieniszcząca, i nie wymaga roztwarzania i mineralizacji prób w stężonych kwasach takich jak HNO_3 czy też HF. Do analizy składu pierwiastkowego mączek bazaltowych wykorzystano program analityczny FX-Raw Professional, który dedykowany jest do analizy m. in. próbek geologicznych, minerałów czy kopalin przygotowanych uprzednio w formie tabletek stapianych [10,11]. Aby sprawdzić możliwości zastosowania programu analitycznego FX-Raw Professional do analizy składu mączek bazaltowych przeprowadzono walidację metody stosując certyfikowany materiał odniesienia SRM 688- *Basalt rock*.

Wyniki: w procesie walidacji metody analitycznej ocenie poddano następujące parametry: specyficzność i selektywność, powtarzalność, precyzję, obciążenie i poprawność [12]. Specyficzność i selektywność potwierdzono na etapie tworzenia programu analitycznego. Określono zestaw optymalnych parametrów pomiarowych dla analizowanych pierwiastków oraz znaleziono położenie kryształu analizującego w pozycji dającej maksymalną intensywność linii analitycznej w widmie danego pierwiastka. Dla każdego pierwiastka wykonano widmo oraz profil energetyczny. Stwierdzono, że w danych warunkach metoda XRF jest wrażliwa jedynie na analizowany pierwiastek. Ewentualne interferencje są korygowane metodą korekcji matematycznych na etapie tworzenia krzywych kalibracyjnych. Zestaw optymalnych parametrów pomiarowych dla analizowanych pierwiastków oraz wartości charakteryzujące krzywe kalibracyjne zestawiono w Tabelach1 i 2.

Tabela 1. Parametry pomiarowe dla Al, Fe, K, Na, P, Si oraz Ti.

	Al, Kα1,2	Fe, Kα1	K, Kα1,2	Na, Kα1,2	P, Kα1,2	Si, Kα1,2	Ti, Kα1,2
Kąt 2Θ (real)	144,62	85,66	136,63	23,73	140,89	108,95	86,12
Kryształ analizujący	PET	LiF220	LiF200	AX06	Ge111	PET	LiF200

detektor	FPC	FPC	FPC	FPC	FPC	FPC	FPC
kolimator	0,15	0,15	0,15	0,40	0,40	0,40	0,15
kV	50	50	50	50	50	50	50
mA	50	50	50	50	50	50	50

Tabela 2. Parametry krzywych kalibracyjnych do oznaczania: Al, Fe, K, Na, P, Si oraz Ti.

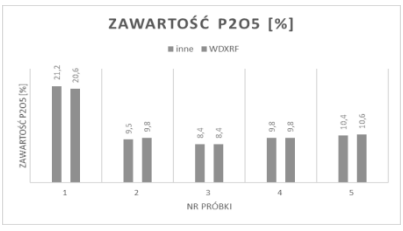
	Al	Fe	K	Na	P	Si	Ti
R^2	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9998
SEE	0,366	0,160	0,148	0,090	0,022	0,238	0,184

W celu określenia pozostałych parametrów walidacyjnych przeprowadzono analizy certyfikowanego materiału odniesienia SRM 688 wykorzystując program FX-Raw Professional. Materiał skalny poddano kalcynacji. Do tygli porcelanowych uprzednio wyprażonych do stałej masy naważono ok. 2 g próbki. Tygle umieszczono w piecu i prażono w temperaturze 1000^{o}C przez 1h. Następnie, po upływie 1h zważono i obliczono straty prażenia. Jako następny etap odważono 0,5000±0,0005 g wykalcynowanej próbki oraz 8,5000±0,0005 g topnika FLUXANA FX-X65-2 (mieszanina tetraboran litu 65% / metaboran litu 34%) z taką samą dokładnością. w celu uniknięcia pękania próbki dodano 5 kropli NH_4I. Stapianie próbki przeprowadzono w stapiarce elektrycznej firmy FLUXANA VITRIOX® w temp 1200°C, w czasie 16 minut. Wyniki przeprowadzonych analiz materiału odniesienia SRM 688 zestawiono w Tabeli 3.

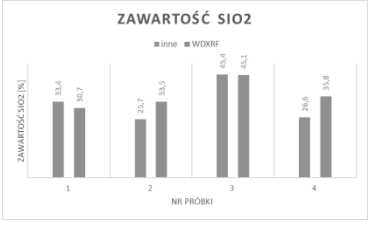
Tabela 3. Wyniki analizy materiału odniesienia SRM 688.

Wyniki	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	P_2O_5	SiO_2	TiO_2
Wartość średnia [% wag]	17,37	10,29	0,183	2,14	0,128	48,2	1,18
Wartość certyfikowana [% wag]	17,36	10,35	0,187	2,15	0,134	48,4	1,17
Odzysk [%]	100,06	99,42	97,86	99,53	95,52	99,59	100,85
Odchylenie standardowe [%]	0,15	0,11	0,003	0,03	0,003	0,3	0,01

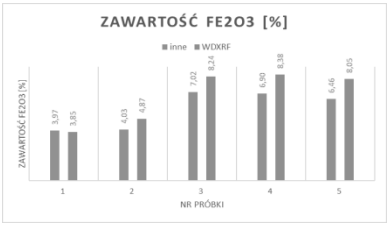
W ramach pracy laboratorium badano środki wspomagające uprawę roślin metodami akredytowanymi w celu określenia zawartości fosforu, krzemu, żelaza oraz tytanu. Porównanie wyników tak uzyskanych oraz wyników otrzymanych przy użyciu spektrometru WDXRF przedstawiono na rys.1-4.



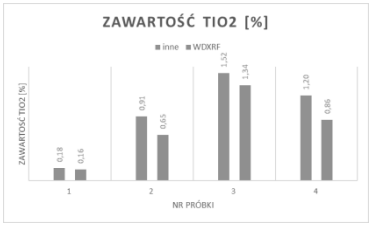
Rys.1. Zawartość P_2O_5 [%] otrzymana metodą wagową oraz WDXRF – porównanie.



Rys.2. Zawartość SiO_2 [%] otrzymana metodą ICP-OES oraz WDXRF – porównanie.



Rys.3. Zawartość Fe_2O_3 [%] otrzymana metodą FAAS oraz WDXRF – porównanie.



Rys.4. Zawartość TiO_2 [%] otrzymana metodą ICP-OES oraz WDXRF – porównanie.

Wnioski: Metoda WDXRF znajduje zastosowanie w określaniu składu pierwiastkowego środków wspomagających uprawę roślin. Ewentualne różnice w zawartości poszczególnych pierwiastków uzyskane metodami akredytowanymi i przy pomocy fluorescencji rentgenowskiej mogą być spowodowane odmiennym sposobem przygotowania próbek do badań. Prowadzone będą dalsze badania w celu określenia kompleksowego składu badanego materiału zwalidowaną metodą.

Literatura:

1. H. Dittmar, M. Drach, R. Vosskamp, M. Trenkel, R. Gutser, G. Steffens: Fertilizers, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 14 (2012) 199.
2. Ustawa o nawozach i nawożeniu – Dz. U. 2007 Nr 147 poz. 1033.
3. Rozporządzeniu Ministra Gospodarki z dnia 8 września 2010 – Dz.U.2010 Nr 183, poz. 1229.
4. Rozporządzenie (WE) NR 2019/1009 Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) z dnia 5 czerwca 2019 r. w sprawie nawozów.
5. M.P. Mierzejewski, Nawozowe mączki bazaltowe w zastosowaniu rolniczym. Polski Klub Ekologiczny, Okręg Dolnośląski.
6. J. Tryburski, Nawożenie i żyzność gleby w gospodarstwie ekologicznym, materiały dla rolników. Min. Roln. i Rozw. Wsi, Kraj. Centr. Roln. Ekol. Radom, 2004.
7. P. Zagożdżon, Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej, 34(2008) 135
8. www.wodr.poznan.pl
9. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2018/848
10. H. Sandström, Sample preparation and analysis w: R. Salminen (red.), Geochemical Atlas of Europe – Part I, Background information, methodology and maps, Geological Survey of Finland, 2005, 450-460.
11. R. Fabio, R. Zambello, J. Enzweiler, Journal of Soils and Sediments, 2 (2020) 29.
12. E. Bulska, Metrologia Chemiczna, Malamut, Warszawa 2012.

ANALIZY SPEKTROSKOPOWE ZWIĄZKU o DZIAŁANIU PRZECIWGRZYBOWYM PRZECIW *CANDIDA ALBICANS* UZYSKANEJ z PŁYNU CELOMATYCZNEGO DŻDŻOWNIC

W. SOFIŃSKA-CHMIEL[1], S. WÓJCIK-MIESZAWSKA[2], M. FIOŁKA[1], K. LEWTAK[3], [1]Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Laboratorium Analityczne, Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin, [2]Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Biologii i Biotechnologii, Katedra Immunobiologii, ul. Akademicka 19, 20-033 Lublin, [2]Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Biologii i Biotechnologii, Katedra Biologii Komórki, ul. Akademicka 19, 20-033 Lublin.

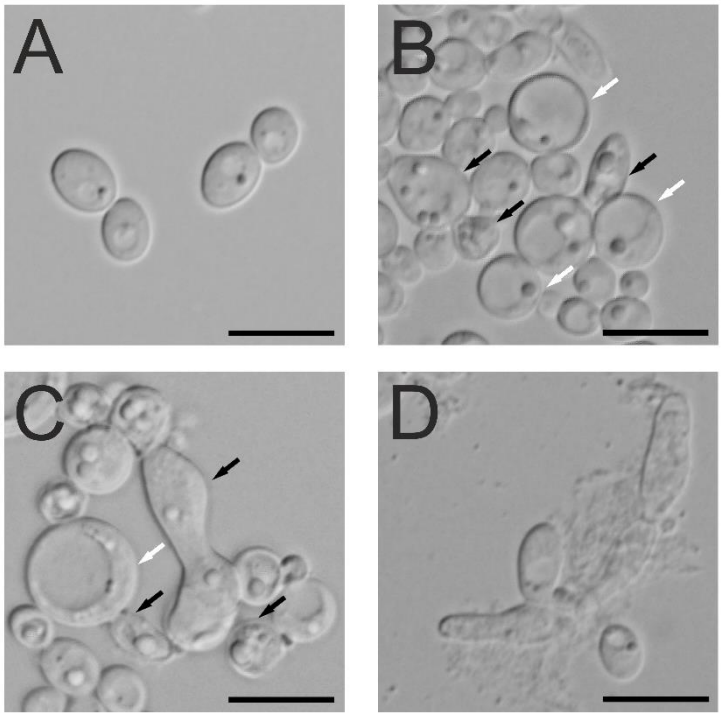
Abstrakt: Przeprowadzone doświadczenia miały na celu analizę spektroskopową przeciwgrzybowego kompleksu białkowo-polisacharydowego otrzymanego z płynu celomatycznego z dżdżownicy *Dendrobaena veneta.* Do obserwacji morfologii komórek grzyba *Candida albicans* po inkubacji z preparatem zastosowano mikroskopię kontrastu różnicowo-interferencyjnego (DIC). Do analizy wiązań chemicznych oraz pierwiastków obecnych w preparacie wykorzystano metodę XPS. Analiza otrzymanego preparatu pozwoliła na charakterystykę składu pierwiastkowego oraz wiązań chemicznych związków budujących aktywny czynnik.

Wprowadzenie: Życie w stałym kontakcie z szeroką gamą mikroorganizmów stanowiących mikroflorę glebową sprawiło, że dżdżownice musiały wykształcić mechanizmy zapobiegające infekcjom wywoływanym przez patogeny. Preparaty z dżdżownic, takie jak pasty, pudry czy ekstrakty mają udowodnione naukowo działanie przeciwko grzybom takim jak *Candida albicans* czy *Aspergillus niger,* bakteriom *Escherichia coli, Staphylococcus aureus* czy *Porphyromonas gingivalis* [1-3]. Ponadto, opisane zostało działanie fibrynolityczne, przeciwzapalne oraz przeciwnowotworowe substancji wyizolowanych z tych pierścienic [2,4,5]. Prowadzone badania dowiodły, że frakcja płynu celomatycznego wyizolowanego z dżdżownic *D. veneta* nie wykazuje działania cytotoksycznego na fibroblasty skóry [6]. Badany preparat wykazuje efektywne działanie w stosunku do patogena szpitalnego *C. albicans*, wywołując zaburzenia metabolizmu, zmiany kształtu komórek i śmierć komórek [7,8]. Otrzymana frakcja płynu celomatycznego stanowi obiecujący preparat, który może posłużyć do opracowania przeciwgrzybiczego leku dla pacjentów z osłabionym układem odpornościowym.

Część eksperymentalna: Dżdżownice gatunku *D. veneta* wykorzystane do otrzymania aktywnego związku z płynu celomatycznego pozyskano z hodowli prowadzonej w Katedrze Immunobiologii UMCS. Osobniki poddawano działaniu szoku elektrycznego o napięciu 4,5V w obecności 0,9% NaCl. Płyn celomatyczny uzyskany w ten sposób wirowano w celu oddzielenia celomocytów. Supernatant filtrowano przez sączki Millipore 0,22 µm oraz inkubowano w podwyższonej temperaturze warunkach, w celu pozbycia się cytotoksyczności preparatu. Końcowym etapem przygotowania związku była dializa w wodzie, w workach o punkcie odcięcia 12-14 kDa przez 24h. Tak przygotowany preparat zliofilizowano i przechowywano w temp. -20°C. Przed doświadczeniem

stężenie białka o znaczono metodą Bradford. Do doświadczeń komórki *C. albicans* namnażano w płynnym podłożu YPD, przez 24h w temperaturze 28°C. Inkubację *C. albicans* z preparatem o stężeniu białka 25, 50 i 100 µg/ml prowadzono w ubogim podłożu YPD z dodatkiem siarczanu streptomycyny przez 48h w temperaturze 37°C. Obserwacje zmian morfologicznych komórek *C. albicans* poddanych działaniu kompleksu prowadzono przy zastosowaniu mikroskopii światła przechodzącego z funkcją DIC (*Differential Interference Contrast)* używając mikroskopu Olympus BX61. Badania chemiczne aktywnego związku o działaniu przeciwgrzybowym wykonano metodą spektroskopii elektronowej XPS. Badania przeprowadzono w wielokomorowym systemie analitycznym UHV firmy Prevac. Fotoelektrony wzbudzano promieniowaniem rentgenowskim o linii charakterystycznej AlKα i energii 1486,7eV, generowanym przez lampę VG Scienta SAX 100 z anodą aluminiową wraz z monochromatorem VG Scienta XM 780. Wykonano widma przeglądowe w szerokim zakresie energii wiązania z krokiem pomiarowym 0,5 eV i czasem zbierania w pojedynczym kroku 0,2. Po uzyskaniu widma przeglądowego, wykonano również widma w wąskim zakresie energii wiązania dla: węgla, tlenu, azotu, fosforu oraz siarki. Badania wykonano przy kroku pomiarowym 0,1 eV i czasie zbierania w pojedynczym kroku 0,667 s. w celu dokonania obliczeń ilościowych, otrzymane widma poddano obróbce z wykorzystaniem oprogramowanie CasaXPS. Osie X odpowiadające energii wiązania, zostały skalibrowane z wykorzystaniem piku węgla alifatycznego C1s. Przyjęto, że energia wiązania odpowiadająca temu pikowi wynosi EB = 285,0 eV [8].

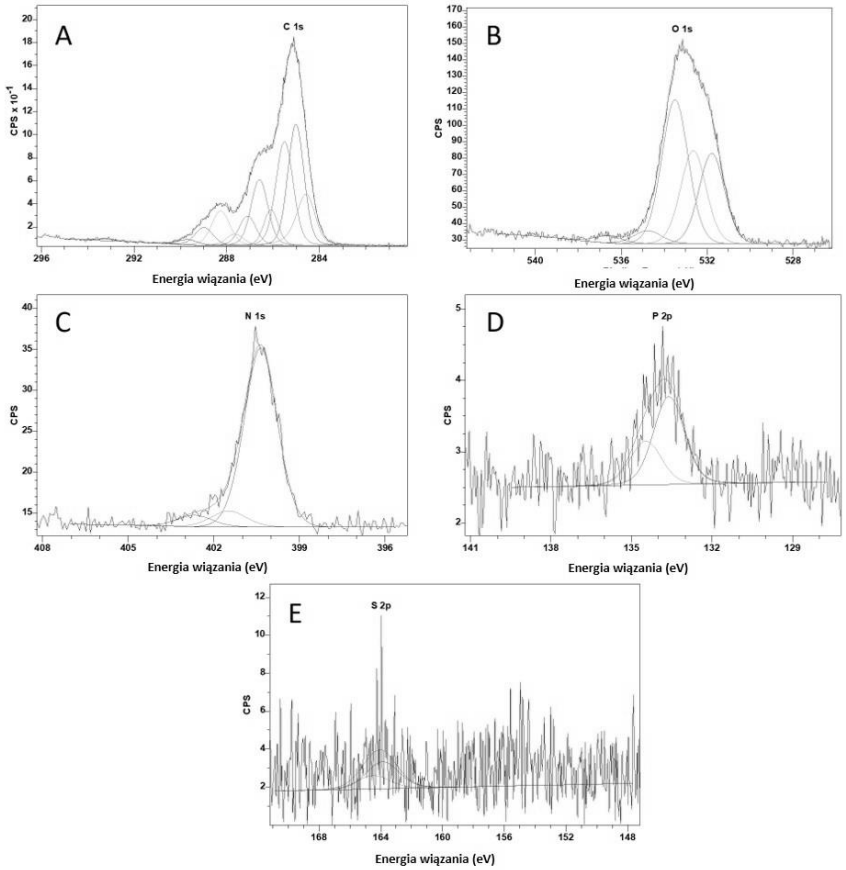
Wyniki: Obserwacje mikroskopowe komórek *C. albicans* pozwoliły na uwidocznienie zmian morfologicznych komórek drożdżaków po inkubacji z aktywną frakcją (rys.1). Komórki hodowli kontrolnej (rys.1A) charakteryzowały się regularnym kształtem i miały niedużą wakuolę. Po traktowaniu komórek aktywnym związkiem zaobserwowano zmiany kształtu komórek oraz znaczne powiększenie wakuoli, wypełniającej nawet całe światło komórki (rys.1.B-C). Po zastosowaniu preparatu stężeniu 100 µg/ml obserwowano pozostałości po dezintegracji komórek (rys. 1D). Przeprowadzane badania składu pierwiastkowego wykazały obecność węgla (64,1%), tlenu (23,5%), azotu (6,3%), fosforu (1,6%) oraz siarki (0,3%). Wszystkie z wymienionych pierwiastków są charakterystyczne dla białek. Badania wykazały również obecność chloru (3,0 %) oraz sodu (1,3%) (Tabela 1). w celu identyfikacji wiązań chemicznych obecnych w analizowanym preparacie wykonano również widma w wąskim zakresie energii wiązania dla węgla, tlenu, azotu, siarki oraz fosforu. Po przeprowadzeniu operacji pick fitting na podstawie danych literaturowych dopasowano wiązania chemiczne dla poszczególnych energii wiązania. Na rysunku 2 przedstawiono widma szczegółowe XPS. Przeprowadzone badania dowiodły występowanie wiązań charakterystycznych zarówno dla polisacharydów oraz białek (Tabela 2). Widma w wąskim zakresie energii wiązania dla węgla wykazały wiązania: C-C, C-H, C-OH, C=O oraz C-O-C obecne w polisacharydach. Zaobserwowano również obecność wiązania karboksylowego O=C-OH charakterystycznego dla białek. Stwierdzono grupy C=O oraz C-N charakterystyczne dla wiązania peptydowego. Analizy wykazały obecność azotu w formie wiązań aminowych oraz fosforu i siarki w formie organicznej, co także potwierdza obecność białek w badanym preparacie.



Rys.1. Komórki *C. albicans* obrazowane za pomocą mikroskopii DIC; a - komórki hodowli kontrolnej, B - komórki inkubowane z aktywnym kompleksem białkowo-węglowodanowym o stężeniu 25 µg/ml, C - o stężeniu 50 µg/ml, D- o stężeniu 100µg/ml. Białe strzałki wskazują komórki z powiększoną wakuolą. Czarne strzałki wskazują komórki o zdeformowanym kształcie. Znacznik skali odpowiada 10 µm.

Tabela 1. Skład pierwiastkowy wyznaczony z powierzchni aktywnego kompleksu białkowo-węglowodanowego z płynu celomatycznego dżdżownicy *D. veneta* metodą XPS.

Nazwa	Pozycja (eV)	Pole powierzchni	% atomowy	% masowy
C 1s	285,0	2522,490	71,6	64,1
N 1s	400,0	384,404	6,1	6,3
O 1s	532,0	2036,990	19,7	23,5
Na 1s	1072,0	223,642	0,7	1,3
P 2p	133,5	28,229	0,7	1,6
S 2p	162,5	6,283	0,1	0,3
Cl 2p	197,5	89,987	1,1	3,0



Rys.2. Widma XPS aktywnego kompleksu białkowo-węglowodanowego z płynu celomatycznego dżdżownicy *D. veneta* wykonane w wąskim zakresie energii wiązania dla: a) węgla, b) tlenu, c) azotu, d) fosforu, e) siarki.

Tabela 2. Skład pierwiastkowy kompleksu białkowo-węglowodanowego z płynu celomatycznego dżdżownicy *D. veneta* z identyfikacją charakterystycznych wiązań chemicznych (2-7).

Nazwa	Pozycja (eV)	Pole powierzchni	% atomowy	Faza
C 1s A	285,00	95,275	24,2	C-C sp3
C 1s B	284,53	48,347	12,3	C=C sp2
C 1s C	285,51	88,619	22,5	C-H
C 1s D	286,59	53,979	13,7	C-OH
C 1s E	287,11	24,327	6,2	C-O-C
C 1s F	287,66	9,004	2,3	C=O
C 1s G	288,26	30,138	7,6	O=C-O-
C 1s H	288,98	15,387	3,9	O=C-OH
C 1s I	289,70	4,988	1,3	CO_3^{-2}

C 1s C-N	286,10	24,342	6,2	C-N
N 1s A	400,36	32,361	86,1	-NH-
N 1s B	401,49	3,031	8,1	$-NH^{+}-$
N 1s C	402,67	2,202	5,9	$=NH^{+}-$
O 1s A	531,78	83,346	26,1	O=C-O
O 1s B	532,65	85,671	26,8	C-OH
O 1s C	533,50	137,338	43,0	C-O-C
O 1s D	534,78	12,883	4,0	O-C=O
P 2p 3/2	133,61	1,85823	50,53	P=O, PO_4^{3-}
P 2p 1/2	134,47	0,929117	49,47	
S 2p 3/2	163,87	3,91327	50,53	C-S-C
S 2p 1/2	164,48	1,95664	49,47	

Wnioski: Mikroskopia DIC pozwoliła na zaobserwowanie zmian morfologicznych komórek po inkubacji z otrzymanym aktywnym kompleksem białkowo-węglowodanowym o działaniu przeciwgrzybowym, w zależności od stężenia białka w preparacie, takich jak zaburzenia kształtu, powiększenie wakuoli i rozpad komórek. Analiza składu pierwiastkowego metodą XPS wykazała obecność pierwiastków charakterystycznych dla białek, takich jak tlen, węgiel, azot, fosfor i siarka, a także chloru i sodu. Badania spektroskopowe XPS aktywnego kompleksu białkowo-węglowodanowego otrzymanego z płynu celomatycznego dżdżownic potwierdziła obecność wiązań charakterystycznych dla polisacharydów oraz związków białkowych.

Literatura:

1. A.J. Bhorgin, K. Uma, International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences, 3 (2014) 437.
2. A. Mathur, K. Satish, S.K. Verma, P.A. Singh, G.B.K.S. Prasad, V.K. Dua, International Journal of Pharmaceutical Sciences Research, 2 (2011) 278.
3. P.K. Ramasamy, R. Jeyaraaj, I.A. Jayraaj, Asian Journal of Microbiology Biotechnology & Environmental Sciences, 10 (2008) 927.
4. A. Czerwonka, M.J. Fiołka, K. Jędrzejewska, E. Jankowska, A. Zając, W. Rzeski, Biomedicine and Pharmacotherapy, 126 (2020) 1.
5. M.J. Fiołka, J. Rzymowska, S. Bilska, K. Lewtak, M. Dmoszyńska-Graniczka, K. Grzywnowicz, W. Kaźmierski, T. Urbanik-Sypniewska, APMIS, 127 (2019) 435.
6. M.J. Fiołka, P. Czaplewska, K. Macur, T. Buchwald, J. Kutkowska, R. Paduch, Z. Kaczyński, J. Wydrych, T. Urbanik-Sypniewska, PLoS ONE, 14 (2019) 1.
7. M.J. Fiołka, S. Mieszawska, P. Czaplewska, A. Szymańska, K. Stępnik, W. Sofińska-Chmiel, T. Buchwald, K. Lewtak, Scientific Reports, 10 (2020) 1.
8. M.J. Fiołka, P. Czaplewska, S. Wójcik-Mieszawska, A. Lewandowska, K. Lewtak, W. Sofińska-Chmiel, T. Buchwald, Scientific Reports, 11 (2021) 1.
9. M. Koinuma, H. Tateishi, K. Hatakeyama, S. Miyamoto, C. Ogata, A. Funatsu, T. Taniguchi, Y. Matsumoto, Chemistry Letters, 42 (2013) 1.
10. M.K. Rabchinski, S.A. Ryzhkov, D.A. Kirilenko, N. V. Ulin, M.V. Baidakova, V.V. Shnitov, S.I. Pavlov, R.G. Chumakov, D.Y. Stolyarova, N.A. Besedina, A. V. Shvidchenko, D.V. Potorochin, F. Roth, D.A. Smirnov, M.V. Gudkov, M. Brzhezinskaya, O. I. Lebedev, V.P. Melnikov, P.N. Brunkov, Scientific Reports, 10 (2020) 1.
11. G. Radaelli, J.A. Heredia-Guerrero, M.T. Masood, A. Athanassiou, Advanced Materials Interfaces, 3 (2016) 1.

12. M. Raicopol, C. Andronescu, R. Atasiei, A. Hanganu, L. Pilan, Journal of the Electrochemical Society, 161 (2014) 1.
13. R. Larciprete, S Gardonio, L. Petaccia, S. Lizzit, Carcon, 47 (2009) 2579.
14. M. Wagstaffe, A.G. Thomas, M.J. Jackamn, M. Torres-Molina, K.L. Syres, K. Handrup, The Journal of Physical Chemistry C, 101 (2016) 1693.

Badania zostały wykonane w ramach projektu OPUS 19 Narodowego Centrum Nauki, Nr 2020/37/B/NZ7/00763.

ZASTOSOWANIE SPEKTROSKOPII RAMANA DO CHARAKTERYSTYKI KOMPLEKSU o DZIAŁANIU PRZECIWRZYBOWYM, OTRZYMANEGO z PŁYNU CELOMATYCZNEGO DŻDŻOWNIC

T. BUCHWALD[1], K. LEWTAK[2], M. FIOŁKA[3], P. CZAPLEWSKA[4], S. WÓJCIK-MIESZAWSKA[1], [1]Politechnika Poznańska, Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej, Instytut Badań Materiałowych i Inżynierii Kwantowej, ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań, [2]Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Biologii i Biotechnologii, Katedra Biologii Komórki, ul. Akademicka 19, 20-033 Lublin, [3]Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Biologii i Biotechnologii, Katedra Immunobiologii, Ul. Akademicka 19, 20-033 Lublin, [4]Międzyuczelniany Wydział Biotechnologii Uniwersytetu Gdańskiego i Gdańskiego Uniwersytetu Medycznego, ul. Abrahama 58, 80-307 Gdańsk.

Abstrakt: Patogeny oportunistyczne *Candida*, są główną przyczyną kandydoz na całym świecie i stanowią poważne zagrożenie dla zdrowia publicznego. Przeprowadzone badania miały na celu charakterystykę przeciwgrzybowego kompleksu białkowo-polisacharydowego otrzymanego z płynu celomatycznego dżdżownic *Dendrobaena veneta* na komórki grzyba *Candida albicans* z zastosowaniem spektroskopii Ramana. Analiza spektroskopowa preparatu pozwoliła oszacować procentową zawartość poszczególnych struktur drugorzędowych części białkowej związku. Analizy proteomiczne wykazały, że białkami, które wchodzą w skład preparatu są głównie białka z grupy lizenin, których struktura i właściwości zostały zmienione w wyniku inkubacji w podwyższonej temperaturze.

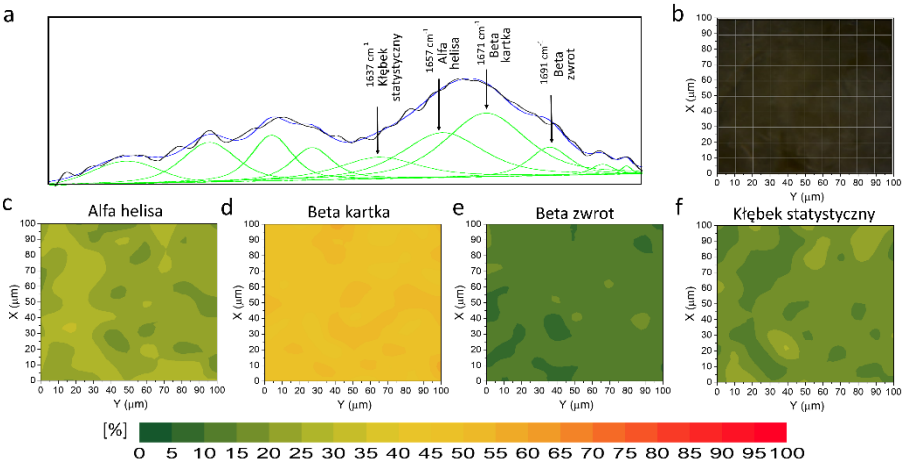
Wprowadzenie: Niektóre gatunki grzyba *Candida* mogą powodować infekcje u ludzi, a najczęstszym jest *Candida albicans*. Drożdżak ten normalnie żyje na skórze i wewnątrz ciała, w miejscach takich jak usta, gardło, jelita i pochwa, nie powodując żadnych problemów zdrowotnych [1]. *Candida* może powodować infekcje, jeśli wymyka się spod kontroli immunologicznej lub wnika głęboko do organizmu, na przykład do krwiobiegu lub narządów wewnętrznych, takich jak nerki, serce lub mózg. Rodzaj *Candida* obejmuje grzyby oportunistyczne, które mogą stać się patogenne, gdy zawiedzie układ odpornościowy gospodarza. *C. albicans* to najważniejszy i najbardziej rozpowszechniony gatunek. Jako komercyjne środki przeciwgrzybicze w leczeniu kandydozy są stosowane polieny, fluoropirymidyny, echinokandyny i azole [2]. Jednak obecność wrodzonej i rozwiniętej oporności na azolowe środki przeciwgrzybicze została obszernie udokumentowana dla kilku gatunków *Candida*. Pojawienie się klasycznych chorób grzybiczych nastąpiło jako konsekwencja rozwoju zjawiska oporności przeciwgrzybiczej. w związku z tym rozwój nowej satysfakcjonującej terapii chorób grzybiczych pozostaje głównym wyzwaniem współczesnej medycyny. Istnieje zatem potrzeba opracowania alternatywnych leków, które są bardziej skuteczne i tolerancyjne niż te tradycyjne, które są już stosowane. Możliwa jest również identyfikacja nowych substancji o potencjalnym działaniu przeciwgrzybiczym w niskich stężeniach lub w połączeniu z tradycyjnymi lekami. w naszych badaniach z płynu celomatycznego dżdżownic *Dend-*

robaena veneta otrzymano kompleks białkowo-polisacharydowy, który powodował istotne obniżenie aktywności metabolicznej komórek *C. albicans*, ich zmiany morfologiczne oraz śmierć przez apoptozę i nekrozę [3,4]. Preparat nie powodował przy tym toksyczności w stosunku do prawidłowych ludzkich fibroblastów [5], a jednocześnie wykazywał między innymi działanie przeciwbakteryjne, przeciwgrzybowe oraz przeciwnowotworowe [5-7].

Część eksperymentalna: w celu otrzymania preparatu o działaniu przeciw *C. albicans* z płynu celomatycznego wykorzystano dżdżownice z gatunku *D. veneta*. Płyn celomatyczny pobierano przy zastosowaniu szoku elektrycznego, po uprzednim oczyszczeniu przewodu pokarmowego dżdżownic. Następnie preparat z płynu celomatycznego wirowano, przesączano przez filtr mikrobiologiczny i inkubowano w podwyższonej temperaturze w celu usunięcia toksyczności. Preparat dializowano w wodzie w 4°C przez 24 godziny w workach dializacyjnych o punkcie odcięcia 12-14 kDa. Uzyskaną frakcję poddano liofilizacji i przechowywano w temperaturze -20°C. Tak przygotowane próbki poddano dalszym analizom [5]. Analizę zmian struktury drugorzędowej białek na powierzchni kompleksu przeprowadzono na podstawie map widm Ramana zarejestrowanych z wykorzystaniem mikroskopu inVia (Renishaw, Wielka Brytania). Pomiary spektroskopowe przeprowadzono z zastosowaniem lasera emitującego 785 nm i siatki dyfrakcyjnej 1200 l/mm. Wiązka lasera została automatycznie skupiona na powierzchni kompleksu przy użyciu obiektywu mikroskopu ×100 (Leica Microsystems) o temperaturze numerycznej 0,85. System Ramana kalibrowano z wykorzystaniem pasma 520,7 cm^{-1} krzemu. Widma Ramana rejestrowano w zakresie od 1400 cm^{-1} do 1800 cm^{-1} w temperaturze pokojowej (około 23˚C). Intensywność integralna pasm Ramana otrzymanych w procesie dopasowania krzywej w zakresie pasma amid I, występującego między 1590 cm^{-1} a 1710 cm^{-1}, posłużyła do określenia ilości struktury drugorzędowej poszczególnych białek (alfa helisa, beta kartka, beta zwrot i kłębek statystyczny). Proces dopasowywania krzywych i położenie pasm przyporządkowanych poszczególnym drugorzędowym strukturom białek został szczegółowo opisany we wcześniejszym badaniu [5]. Mapę Ramana zebrano w obszarze 100 µm × 100 µm z krokiem 10 µm. w celu analizy proteomicznej kompleks poddano lizie w buforze zawierającym dodecylosiarczan sodu i ditiotreitol oraz trawieniu trypsyną i chymotrypsyną z zastosowaniem protokołu MED‑FASP. Widma fragmentacyjne uzyskanych peptydów rejestrowano na spektrometrze Triple TOF 5600+ (SCIEX, Framingham, MA) wyposażonym w system EkspertMicroLC 200 Plus (Eksigent, Redwood City, CA). Rejestrację przeprowadzono w trybie akwizycji zależnej od danych (DDA), a identyfikację białek przeprowadzono w programie Peaks Studio względem bazy danych Annelida (Uniprot).

Wyniki: Mapowanie widm Ramana posłużyło do określenia rozkładu struktury drugorzędowej białek. Rozkład struktury drugorzędowej białek na powierzchni aktywnego związku przedstawiono na rys.1. Na rys.1a pokazano proces dopasowania krzywej w zakresie spektralnym od 1530 cm^{-1} do 1710 cm^{-1}. w tym zakresie występuje pasmo amid I, które zostało wykorzystane do oszacowania procentowej zawartości poszczególnych struktur drugorzędowych. Pasma przypisane do alfa helisy, beta kartki, beta zwrotu i kłębka statystycznego są przedstawione na rys. 1a. Siatkę pomiarów widm Ramana ze zdjęciem analizowanej powierzchni związku przedstawiono na rys.1b. Mapy Ramana na rys.1c-f przedstawiają procentową zmianę zawartości białek w strukturze, odpowiednio

alfa helisy, beta kartki, beta zwrotu i kłębka statystycznego. Kolory na mapach odpowiadają określonej procentowej zawartości struktury drugorzędowej. Na podstawie map można wywnioskować, że zawartość beta kartki i beta zwrotu zmienia się odpowiednio z 40% na 58% oraz z 7% na 17%. Natomiast zawartość alfa helisy i kłębka statystycznego zmienia się odpowiednio z 15% do 30% i z 12% do 26%. Średnie wartości zawartości beta kartki, beta zwrotu, alfa helisy i kłębka statystycznego wynoszą odpowiednio 47,7 ± 3,5%, 11,9 ± 2,1%, 23,3 ± 3,5% i 17,0 ± 2,9%. Wyniki te są zbieżne z wynikami uzyskanymi w naszych wcześniejszych badaniach [5]. Analiza proteomiczna pozwoliła zidentyfikować 400 białek wchodzących w skład aktywnego związku. Główne składniki kompleksu, tj. białko związane z lizeniną (LRP-2, ang. lysenin-related protein) i lizenina, zostały zidentyfikowane z dokładnością odpowiednio 95% i 90% pokrycia sekwencji. Zgodnie z ich funkcjami biologicznymi w dżdżownicach, lizeniny biorą udział w odpowiedzi obronnej na bakterie, hemolizie i transporcie jonów. Pod względem funkcji molekularnych lizeniny wykazują działanie toksyczne. Inne białka z grupy lizenin, mające znaczenie dla aktywności biologicznej preparatu, to białka lizeninopodobne o sekwencji zidentyfikowanej w 25% oraz białka pokrewne lizeninie, których sekwencja aminokwasów została potwierdzona w 16 i 38%.



Rys.1. Widmo Ramana aktywnego kompleksu białkowo-polisacharydowego z dopasowanymi krzywymi w zakresie od 1530 cm^{-1} do 1710 cm^{-1} (a). Zdjęcie analizowanej powierzchni aktywnego związku z siatką pomiarów widm Ramana (b). Mapy Ramana przedstawiające procentowy rozkład struktury alfa helisy (c), beta kartki (d), beta zwrotu (e) i kłębka statystycznego (f) na powierzchni kompleksu.

Wnioski: Analiza spektroskopii mas wykazała, że głównymi składnikami aktywnego związku jest białko związane z lizeniną (LRP-2, ang. lysenin-related protein) oraz lizenina. Ponad połowa reszt w lizeninie ma tendencję do tworzenia struktur beta. Procentowa zawartość struktury drugorzędowej białek uzyskanych z analizy widm Ramana wskazuje, że struktury beta stanowią około 58%. Wynik ten koresponduje z wynikami analizy spektrometrii masowej.

Literatura:

1. J.P. Richardson, D.L. Moyes, Virulence, 6 (2015) 327.
2. G.C.O. Santos, C.C. Vasconcelos, A.J.O. Lopes, M.S.S. Cartágenes, A.K.D.B. Filho, F.R.F. Nascimento, R.M. Ramos, E.R.R.B. Pires, M.S. Andrade, F.M. G. Rocha, C.A. Monteir, Frontiers in Microbiology, 9 (2018) 1351.
3. M.J. Fiołka, S. Mieszawska, P. Czaplewska, A. Szymańska, K. Stępnik, W. Sofińska-Chmiel, T. Buchwald, K. Lewtak, Scientific Reports, 10 (2020) 1.
4. M.J. Fiołka, P. Czaplewska, S. Wójcik-Mieszawska, A. Lewandowska, K. Lewtak, W. Sofińska-Chmiel, T. Buchwald, Scientific Reports, 11 (2021) 1.
5. M.J. Fiołka, P. Czaplewska, K. Macur, T. Buchwald, J. Kutkowska, R. Paduch, Z. Kaczyński, J. Wydrych, T. Urbanik-Sypniewska, PLoS ONE, 14 (2019) 1.
6. M.J. Fiołka, J. Rzymowska, S. Bliska, K. Lewak, M. Dmoszyńska-Graniczka, K. Grzywnowicz, W. Kaźmierski, T. Urbanik-Sypniewska, APMIS, 127 (2019) 435.
7. A.A. Czerwonka, M.J. Fiołka, K. Jędrzejewska, E. Jankowska, A. Zając, W. Rzeski, Biomedicine & Pharmacotherapy, 126 (2020) 1.

Badania zostały wykonane w ramach projektu OPUS 19 Narodowego Centrum Nauki, Nr 2020/37/B/NZ7/00763.

OBRAZOWANIE TKANEK ZA POMOCĄ SPEKTROMETRII MAS z LASEROWĄ DESORPCJĄ/JONIZACJĄ

J. NIZIOŁ[1], A. PŁAZA-ALTAMER[2], A. KOŁODZIEJ[2], T. RUMAN[1], [1]Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza, Wydział Chemiczny, Katedra Polimerów i Biopolimerów, Al. Powstańców Warszawy 635-959 Rzeszów, [2]Szkoła Doktorska Nauk Inżynieryjno-Technicznych na Politechnice Rzeszowskiej, Al. Powstańców Warszawy 8, 35-959 Rzeszów.

Abstrakt: Analiza powierzchniowego rozkładu związków małocząsteczkowych w skomplikowanych układach biologicznych takich jak tkanki ludzkie, roślinne czy zwierzęce ciągle stanowi spore wyzwanie. Celem badań było zastosowanie nanocząstek srebra-109 w obrazowaniu związków małocząsteczkowych za pomocą spektrometrii mas z laserową desorpcją/jonizacją. w badaniach wykorzystano ludzką tkankę nerki, pozyskaną w wyniku nefrektomii od pacjenta ze zdiagnozowanym nowotworem tego narządu, zawierającą zarówno nowotworową jak również zdrową tkankę. Wyniki obrazowania pozwoliły wskazać osiem związków, które wykazywały największe zróżnicowanie pod względem lokalnej zawartości w tkance nowotworowej i normalnej, z dużą czułością, specyficznością i krótkim czasem analizy przy minimalnym wstępnym przygotowywaniu próbki.

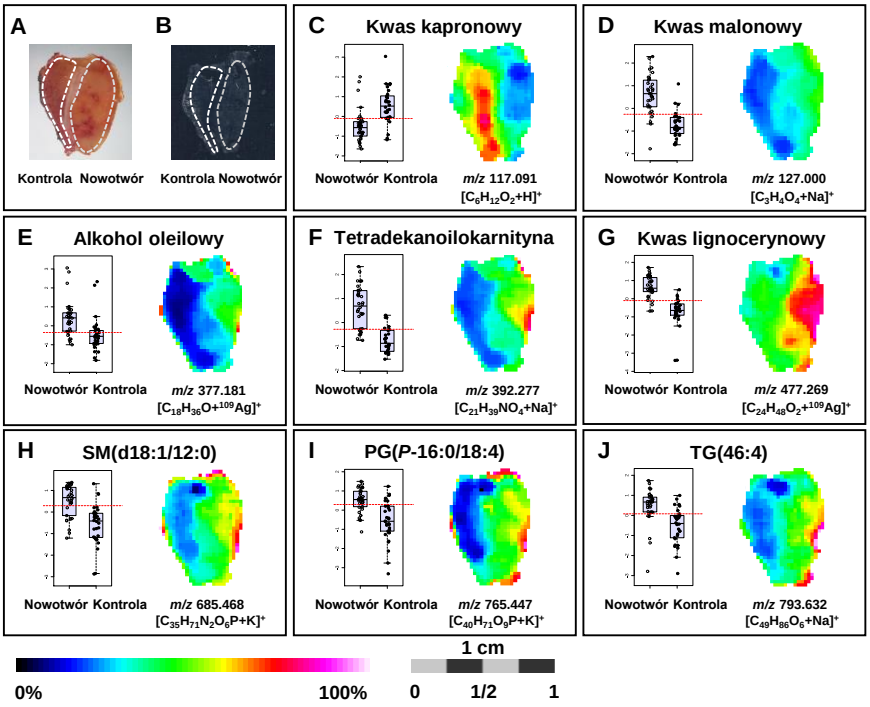
Wprowadzenie: Obrazowanie spektrometrią mas (MSI, z ang. mass spectrometry imaging) oprócz detekcji i identyfikacji różnych związków umożliwia wizualizację lokalizacji powierzchniowej analitów w zróżnicowanych stałych próbkach [1]. Obecnie do MSI najczęściej stosuje się trzy główne metody desorpcji oraz jonizacji. Pierwsza z metod to spektrometria mas jonów wtórnych (SIMS), w której powierzchnia próbki jest bombardowana przez wiązkę prostych lub złożonych jonów pierwotnych prowadzącą do wybicia jonów wtórnych z badanej powierzchni [2]. Druga metoda jonizacji może zachodzić w warunkach ciśnienia zbliżonego do atmosferycznego poprzez interakcję naładowanych mikrokropel rozpuszczalnika z powierzchnią próbki, w technice zwanej desorpcją/jonizacją przez elektrorozpylanie (DESI) [3]. Trzecia metoda polega na ablacji próbki próbki laserem impulsowym w technice desorpcji/jonizacji laserowej wspomaganej matrycą (MALDI)[1]. Obrazowanie MALDI (MALDI MSI) stało się referencyjną techniką analizy różnych biomolekuł o dużej masie cząsteczkowej, otwierającą nowe możliwości w dziedzinie biologii molekularnej, biologii roślin i biomedycynie Jednakże, MALDI-MSI również posiada szereg ograniczeń. Po pierwsze, typ i jakość matrycy osadzanej na próbce ma duży wpływ na wydajność analityczną eksperymentu MALDI-MSI. Niejednorodność w ko-krystalizacji matrycy i analitu jest odpowiedzialna za powstawanie efektu „sweet spot" prowadzącego do braku powtarzalności pomiędzy próbkami i strzałami lasera. Ponadto, integralność molekularnego rozkładu przestrzennego może być zaburzona przez niewłaściwe nałożenie matrycy, co może z kolei spowodować znaczną migrację lub delokalizację cząsteczek będących przedmiotem zainteresowania, wpływając także negatywnie na rozdzielczość przestrzenną i/lub prowadzić do błędnej interpretacji wyników MSI. Ponadto, powstawanie kryształów matrycy większych niż rozmiar plamki lasera może również wpływać na rozdzielczość przestrzenną. Przykła-

dowo, rozmiary kryształów matrycy DHB (kwas 3,4-dihydroksybenzoesowy) i CHCA (kwas 4-hydroksy-α-cyjanocynamonowy) uzyskane metodą natryskowego osadzania zwykle mieszczą się między 5, a 20 μm. Nakładanie matrycy na sucho metodą sublimacji, pomaga zwiększyć rozdzielczość przestrzenną poprzez zapewnienie wysoce jednorodnego nałożenia matrycy z minimalną boczną dyfuzją analitu i mniejszym rozmiarem kryształów [4]. Konwencjonalne MALDI MSI stanowi wyzwanie, szczególnie jeśli chodzi o przestrzenne rozmieszczenie małych cząsteczek (<1000 Da). Małe cząsteczki odgrywają, istotną role w procesach biochemicznych, takich jak rozwój chorób lub komunikacja międzykomórkowa. w konsekwencji analiza małych cząsteczek i metabolitów metodami MS cieszy się dużym zainteresowaniem na przestrzeni ostatnich lat. Problemy związane z matrycą napotkane w MALDI-MSI zachęcały do poszukiwania nowych rozwiązań. Pomimo zaproponowanych alternatyw polegających m.in. na sposobie przygotowania próbki (np derywatyzacja analitu/matrycy lub optymalizacja aplikacji matrycy), znacznym ulepszeniu instrumentów MS czy też opracowywaniem nowych matryc organicznych obecnie żadna ze znanych metod LDI MS nie jest wolna od ograniczeń i nie znalazła szerokiego zastosowania w analizie związków małocząsteczkowych. Aby przezwyciężyć ograniczenia z jakimi spotyka się technika MALDI w zakresie obrazowania MS, nasz zespół zaproponował kilka nowych metod obrazowania MS wykorzystujących stalowe targety pokryte pokrytą kationowymi nanocząstkami srebra, srebra-109 lub złota (AgNPs, ^{109}AgNPs i AuNPs) [5-8]. Nanocząstki srebra wykazują szereg zalet, które umożliwiają ich szerokie zastosowanie w metodach MS. Szczególnie przydatna jest ich zdolność do jonizacji szerokiego spektrum związków chemicznych ze stosunkowo dużą wydajnością. AgNPs skutecznie jonizują polarne i niepolarne związki chemiczne w niskim zakresie mas cząsteczkowych włączając często kłopotliwe w analizie alkaloidy, węglowodany, glikozydy, kwasy nukleinowe, nukleozydy czy nukleotydy. w porównaniu do MALDI zastosowana metoda niweluje niedogodności związane z wpływem większości komercyjnie dostępnych matryc na widmo próbki. Zastosowanie srebra-109 uprościło widma MS oraz rozkłady izotopowe zwłaszcza w rejonie <1500 Da a także pozwoliło uzyskać dużo wyższą dokładność, rozdzielczość oraz czułość nawet rzędu attomoli. Ponadto, dzięki redukcji ilości sygnałów na widmie metoda ta umożliwia badania niezwykle skomplikowanych układów biologicznych takich jak tkanki ludzkie, co jest trudne w przypadku MALDI MS. Dzięki precyzyjnej kalibracji oraz minimalnej grubości warstwy analitu na płytce uzyskano precyzję pomiaru świadczącą o tym, iż ta metoda jest ograniczona głównie przez możliwości techniczne instrumentu.

Część eksperymentalna: Materiał badany stanowiła ludzka tkanka nerki (8 x 11 mm) pobrana od pacjenta ze zdiagnozowanym nowotworem tego narządu. Badana tkanka zawierała część nowotworową oraz mały fragment sąsiedniej tkanki, która została uznana za normalną na podstawie badania histopatologicznego. Obrazowanie MS wykonano w ciągu około godziny od pobrania materiału. Do czasu pomiarów próbki tkanek przechowywano w temp. 4°C. MSI tkanek wykonano metodą LDI MS z wykorzystaniem stalowej płytki modyfikowanej nanocząstkami srebra monoizotopowego (^{109}AgNPET), przygotowanej zgodnie z procedurą opisaną wcześniej w publikacji [6]. Tkankę najpierw umieszczono na bibule filtracyjnej w celu usunięcia nadmiaru cieczy a następnie wykonano jej imprint na powierzchni ^{109}AgNPET poprzez krótkie dotknięcie do powierzchni stali. Badany materiał umieszczono w spektrometrze mas typu MALDI ToF/ToF

i wykonano obrazowanie MS w trybie jonów dodatnich z reflektronem w zakresie *m/z* 100-2000 z rozdzielczością powierzchniowa 250 x 250 µm stosując 20 000 impulsów lasera w każdym punkcie rastra. Kalibrację mas przeprowadzono w oparciu o 10 punktów z wykorzystaniem standardów wewnętrznych - jonów $^{109}Ag^+$ do $^{109}Ag_{10}^+$.

Wyniki: Rezultatem analizy ludzkiej tkanki nerki z wykorzystaniem metody ^{109}AgNPET-LDI-MSI było uzyskanie kilkuset reprezentacji graficznych rozkładu powierzchniowego związków małocząsteczkowych w obrębie badanej tkanki. Wybrane przykłady przedstawiono na rys.1.



Rys.1. Wyniki obrazowania metodą ^{109}AgNPET-LDI-MS fragmentu tkanki nerki. (A) Zdjęcie mikroskopowe badanej powierzchni tkanki oraz (B) jej odbitki na płytce. (C-J) Reprezentacje graficzne dla wybranych wartości *m/z* wykrytych w obrębie analizowanej powierzchni z rozdzielczością powierzchniową 250 × 250 µm

Najlepsze wyniki obrazowania, w których zaobserwowano największe zróżnicowanie intensywności sygnałów wiązku pomiędzy rejonem nowotworowym a normalnym iologicznego uzyskano dla 8 związków: kwasu kapronowego, kwasu malonowego, kwasu lignocerynowego, alkoholu oleilowego, tetradekanoilokarnityny oraz trzech lipidów (sfingomielina, SM(d18:1/12:0); fosfatydyloglicerolu PG(P-16:0/18:4); oraz triacyloglicerydu TG(46:4)). Obraz jonowy kwasu kapronowego wskazywał na jego zwiększony poziom w tkance zdrowej w porównaniu do tkanki nowotworowej. Natomiast w pozostałych przypadkach stwierdzono większe stężenie tych związków w tkance nowotworowej w porównaniu z tkanką normalną.

Wnioski: W prezentowanej pracy przedstawiona została możliwość wykorzystania nanocząstek srebra-109 w obrazowaniu ludzkich tkanek. Zastosowanie ^{109}AgNPET LDI MSI było pierwszym w literaturze zobrazowaniem przestrzennego rozmieszczenia kwasu kapronowego, kwasu malonowego, kwasu lignocerynowego, alkoholu oleilowego, tetradekanoilokarnityny SM(d18:1/12:0), PG(P-16:0/18:4) oraz TG(46:4) w obrębie ludzkich tkanek nerki. Ze względu na niezwykle uproszczony proces przygotowywania próbki do pomiaru obrazowanie MS tą metodą wydaje się być idealnym rozwiązaniem zwłaszcza dla szybkich analiz różnego typu tkanek nowotworowych. Część eksperymentalna związana z przygotowaniem materiału do analizy wymagała jedynie odbicia badanego fragmentu tkanki na stalowej płytce pokrytej nanocząstkami srebra-109. Uzyskane obrazy jonowe dla wybranych ośmiu związków prezentowały znaczące różnice w intensywności między rakiem, a prawidłową tkanką nerki, co sugeruje, że ta metoda może być bardzo przydatna do odkrywania nowych kandydatów na biomarkery nowotworowe.

Literatura:

1. R.M. Caprioli, A. T. B. Farmer, J. Gile, Analytical Chemistry, 67 (1997) 4751.
2. E. Niehuis, T. Heller, H. Feld, A. Benninghoven, Journal Vacuum Science and Technology A, 5 (1987) 1243.
3. Z. Takáts, J.M. Wiseman, B. Gologan, R.G. Cooks, Science, 306 (2004) 471.
4. K. Chughtai, R.M.A. Heeren, Chemical Reviews, 110 (2010) 3237.
5. J. Nizioł, W. Rode, Z. Zieliński, T. Ruman, International Journal of Mass Spectrometry, 335 (2013) 22.
6. J. Nizioł, W. Rode, B. Laskowska, T. Ruman, Analytical Chemistry, 85 (2013) 1926.
7. J. Nizioł, T.Ruman, Analytical Chemistry, 85 (2013) 12070.
8. J. Sekuła, J. Nizioł, W. Rode, T. Ruman, Analytica Chimica Acta, 875 (2015) 61.

ANALIZA CHEMICZNA MOCZANOWYCH KAMIENI NERKOWYCH

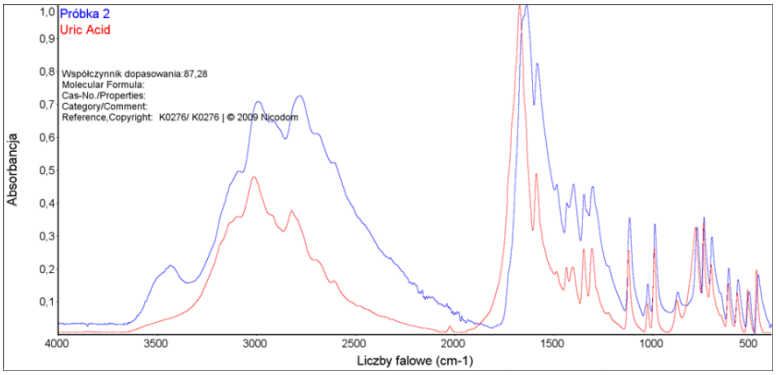
W. SOFIŃSKA-CHMIEL[1], A. ADAMCZUK[2], E. BLICHARSKA[3], M. DREWNIAK[1], A. NOWICKA[1], K. JANISZ[1], [1]Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Laboratorium Analityczne, Plac Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin, [2]Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego Polskiej Akademii Nauk, Zakład Fizykochemii Materiałów Porowatych, ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin, [3]Uniwersytet Medyczny w Lublinie, Zakład Chemii Analitycznej, Katedra Chemii, ul. Chodźki 4A, 20-093 Lublin.

Abstrakt: w pracy przeprowadzono badania składu chemicznego, składu fazowego oraz morfologii moczanowych kamieni nerkowych. Przedstawiono wyniki badań wykonanych metodą spektroskopii w podczerwieni (FTIR-ATR) oraz wyniki badań składu fazowego przeprowadzone metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Zaprezentowano również zdjęcia mikroskopowe oraz wyniki badań składu chemicznego wykonane metodą skaningowej mikroskopii elektronowej z systemem EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) (SEM-EDS). Głównym celem prezentowanej pracy była analiza składu pierwiastkowego, morfologii powierzchni oraz składu fazowego moczanowych kamieni nerkowych z wykorzystaniem nowoczesnych technik badawczych.

Wprowadzenie: Kamica nerkowa to powszechna, cywilizacyjna choroba, o której pierwsze zmianki pojawiły się już w starożytności. Przyczyny powstawania kamieni nerkowych związane są z zaburzeniem gospodarki elektrolitowej [1]. Dieta wysokobiałkowa i niska podaż wypijanych płynów w ciągu dnia znacząco wpływa na zagęszczenie się moczu i krystalizację w kanalikach nerkowych kryształków kamieni nerkowych [2]. Poznanie procesu ich krystalizacji, morfologii oraz składu chemicznego pozwala na skuteczniejszą walkę z tą chorobą i przeciwdziałanie jej nawrotom. Do najpopularniejszych metod badania struktury oraz składu kamieni nerkowych należą: analiza chemiczna, termograwimetria, mikroskopia polaryzacyjna, skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), dyfrakcja rentgenowska (XRD) i spektroskopia w podczerwieni (FTIR) [3-4].

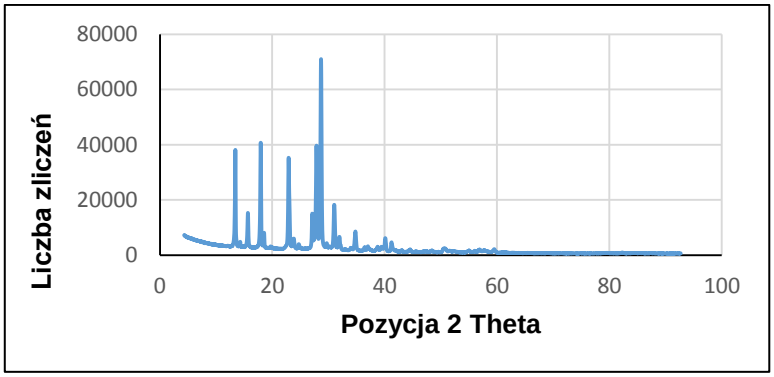
Część eksperymentalna: Materiałem badawczym do przeprowadzanych badań były kamienie nerkowe, które wydalone zostały samoistnie przez pacjentów lub usunięte operacyjnie. Badania zostały przeprowadzone w ramach współpracy z laboratorium przyszpitalnym i za zgodą Komisji Bioetycznej przy Lubelskim Uniwersytecie Medycznym (nr zgody KE-0254/140/2020). Do przeprowadzenia analizy kamieni nerkowych wykorzystano następującą aparaturę naukowo-badawczą: spektrometr FTIR Nicolet 8700A, (Thermo Scientific), wysokorozdzielczy skaningowy mikroskop elektronowo - jonowy Quanta 3D FEG (FEI), napylarka EM SCD005 (Leica), dyfraktometr rentgenowski Empyrean (PANalytical). Do interpretacji wyników badań przeprowadzonych metodą FTIR wykorzystano komercyjną bazę danych Nicodem Kidney Stones, zaś do interpretacji wyników badań przeprowadzonych metodą XRD bazę danych dyfrakcyjnych ICDD PDF4+2020.

Wyniki: Na rys.1 przedstawiono widmo FTIR-ATR kamieni nerkowych oraz ich porównanie z komercyjną bazą danych.



Rys.1. Porównanie widma FTIR-ATR z bazą danych.

W celu identyfikacji faz krystalicznych badanych kamieni nerkowych przeprowadzono także badania dyfrakcyjne metodą XRD. Dyfraktogram przedstawiono na rys.2.



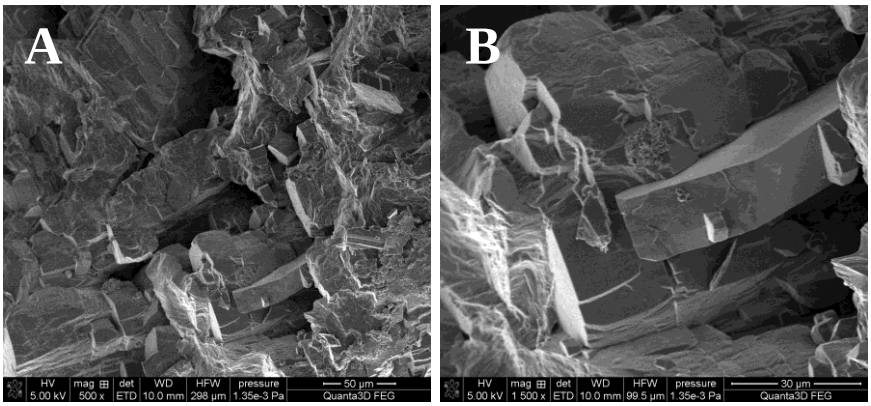
Rys.2. Dyfraktogram XRD.

W Tabeli 1 przedstawiono wyniki porównania otrzymanego dyfraktogramu z bazą danych dyfrakcyjnych.

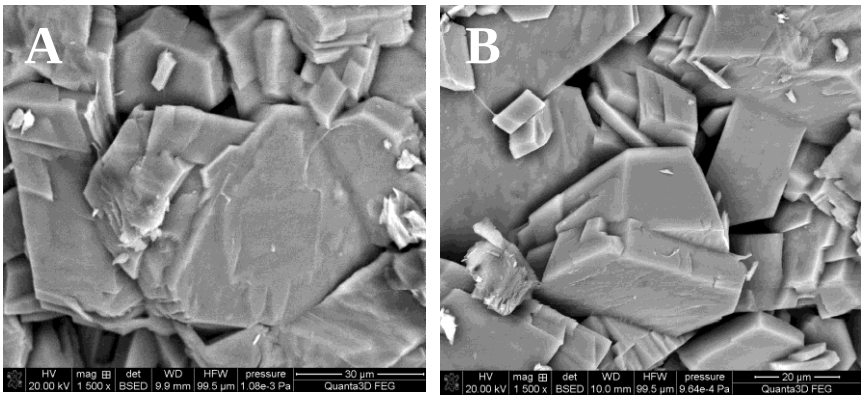
Tabela 1. Porównanie otrzymanego dyfraktogramu z bazą danych dyfrakcyjnych.

Kod	Nazwa związku	Wzór chemiczny	Skład procentowy [%]
00-031-1982	Kwas moczowy	C5H4 N4O3	100

W celu zbadania morfologii próbek kamieni nerkowych wykonano badania metodą skaningowej mikroskopii elektronowej SEM (rys.3).



Rys.3. Zdjęcia mikroskopowe SEM: a) powiększenie x500, b) powiększenie x1500.



Rys.4. Zdjęcia mikroskopowe obszarów badania składu pierwiastkowego metodą SEM-EDS.

Przeprowadzono również badania składu pierwiastkowego z 2 wybranych obszarów. Wyniki analizy przedstawiono na rys.3 oraz w Tabeli 2.

Tabela 2. Skład pierwiastkowy obszarów przedstawionych na rys.4 wyznaczony metodą SEM-EDS.

Pierwiastek	Obszar A		Obszar B	
	% masowy	% atomowy	% masowy	% atomowy
C	38,57	43,82	36,90	42,07
N	32,55	31,71	33,50	32,75
O	28,42	24,24	29,17	24,97
Na	0,24	0,14	0,24	0,14
Cl	0,21	0,08	0,15	0,06
K	0,00	0,00	0,04	0,01
Suma	100,00	100,00	100,00	100,00

Wnioski: Przeprowadzone badania kamieni nerkowych metodą FTIR-ATR wykazały największe dopasowanie badanego materiału do kwasu moczowego. Współczynnik dopasowania otrzymanego widma do bazy danych wynosi 87,28 %.
Na widmach FTIR - ATR zaobserwowano pasma o dużej intensywności w zakresie 3600-3200 cm^{-1}. Pasma te odpowiadają drganiom rozciągającym gryp O-H oraz grup N-H. Przy liczbach falowych z zakresu 3090-3000 cm^{-1} zaobserwowano drgania rozciągające grup C-H, natomiast w zakresie 3000-2850 cm^{-1} występują pasma odpowiadające symetrycznym i asymetrycznym drganiom rozciągającym pochodzącym od grup CH_2. Badania wykazały obecność pasma w zakresie 1870 -1600 cm^{-1} odpowiadającego drganiom rozciągającym grup C=O. w zakresie 1610-1500 cm^{-1} zaobserwowano pasma charakterystyczne dla drgań rozciągających pochodzących z wiązań C=C wewnątrz pierścienia aromatycznego. Zaobserwowano również pasma poniżej 900 cm^{-1} odpowiadające pozapłaszczyznowym deformacyjnym drganiom grup C-H [5] . Wyniki badań analizy składu fazowego metodą XRD wykazały największe dopasowanie badanego materiału do kwasu moczowego. Porównanie dyfraktogramu z bazą danych dyfrakcyjnych wykazały, że głównym składnikiem badanej próbki jest kwas moczowy. Przeprowadzone badania SEM wykazały, że skład pierwiastkowy obszaru a i B zbliżony jest do składu czystego kwasu moczowego, który wynosi: 41,67% węgla, 33,33% azotu oraz 25,00% tlenu. Składy pierwiastkowe wyliczone zostały bez zawartości wodoru, ze względu na fakt, iż nie oznacza się zawartości wodoru metodą SEM-EDS. Zawartość innych pierwiastków w ilościach śladowych świadczy o obecności innych związków na powierzchni badanych kamieni nerkowych. Przeprowadzone badania wykazały, że wszystkie z zastosowanych metod badawczych są skuteczne w analizie kamieni nerkowych.

Literatura:

1. A. Bose, D.A. Bushinsky,Williams Textbook of Endocrinology (Thirteenth Edition), 2016.
2. Z. Wang, Y. Zhang, W. Wei, PLoS One, 16 (2021) e0250257.
3. V.K. Singh, P.K. Rai, Biophysical Reviews, 6 (2014) 291.
4. W. Sofińska-Chmiel, E. Blicharska, A. Adamczuk, K. Janisz, A. Świetlicki, S. Wójtowicz, M. Drewniak, „Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości", Lublin 2021.
5. M. Drewniak, Oznaczanie składu fazowego (analiza jakościowa i ilościowa) metodą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), Procedura badawcza. Ilościowy skład fazowy metodą dyfrakcji promieniowania Rentgenowskiego. Metoda Rietvelda.

CHARAKTERYSTYKA MIKROSKOPOWA I SPEKTROSKOPOWA WŁOSÓW LUDZKICH

W. SOFIŃSKA-CHMIEL[1], U. MACIOŁEK[1], K. SKRZYPIEC[1], A. SOBIESZEK[1], G. ŚWIETLICKA[2], [1]Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Laboratorium Analityczne, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin, [2]Uniwersytet Medyczny w Lublinie, Wydział Lekarski, Al. Racławickie 1, 20-059 Lublin.

Abstrakt: w pracy przedstawiono wyniki badań nad włosami ludzkimi: naturalnymi, farbowanymi i siwymi. Materiał badawczy scharakteryzowano, wykorzystując techniki: mikroskopowe (mikroskopię optyczną) i spektroskopowe (spektroskopię w podczerwieni i spektroskopię fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim). Przeprowadzone badania miały na celu obserwację różnic cech fizycznych włosów naturalnych, farbowanych i siwych oraz ich składu chemicznego.

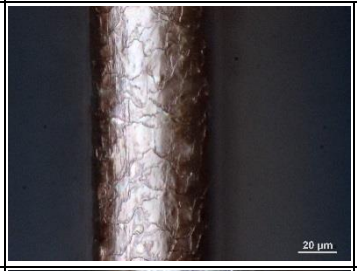
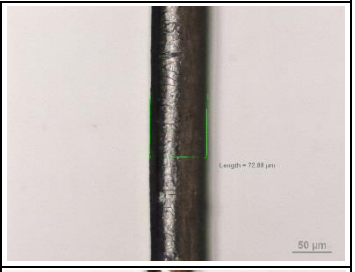
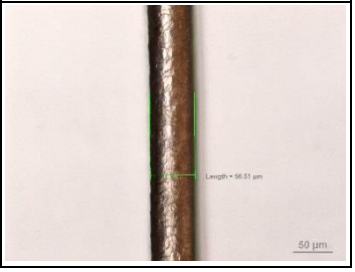
Wprowadzenie: Włos ludzki to biomateriał, który pod względem chemicznym zbudowany jest głównie z białek, w szczególności keratyny – białka o charakterze włókienkowym, w którym przeważają aminokwasy zawierające siarkę, tj. cysteinę i metioninę [1]. Struktura włosa jest dobrze znana. w przekroju poprzecznym włos składa się z kory, rdzenia i osłonki. Kora złożona jest z keratynowych mikro i makro włókien, w której zlokalizowane są również ziarenka barwnika (melaminy). Korę włosa otacza wielowarstwowa otoczka (naskórek) o strukturze rybiej łuski, która pełni funkcję ochroną przed utratą wody oraz uszkodzeniami mechanicznymi [2]. Naturalne zabarwienie włosom zapewnia pigment zwany melaniną, który stanowi około 3% masy włosa. w warstwie korowej włosa zawartość melaniny wzrasta od wewnątrz na zewnątrz, a największa jej zawartość znajduje się pod łuską włosa. Chemiczne melaniny (eumelaniny i feomelaniny) są pochodnymi indolu i to one zapewniają wysoką trwałość koloru naturalnego włosów. Melaniny są: (i) nierozpuszczalne w wodzie, (ii) odporne na czynniki zewnętrzne w tym: działanie światła, promieniowanie UV i podwyższoną temperaturę, (iii) trudno rozkładane przez enzymy. We włosach obserwuje się obecność obydwu rodzaju melanin jednocześnie. Większą zawartością eumelaniny w stosunku do feomelaniny charakteryzują się włosy ciemne, brązowe oraz czarne. Odwrotna zależność jest obserwowana dla włosów blond i rudych. Włosy siwe z kolei charakteryzują się całkowitym brakiem melalin [3-5].
W niniejszej pracy przedstawiono charakterystykę mikroskopową i spektroskopową włosów: naturalnych – niefarbowanych, farbowanych oraz siwych.

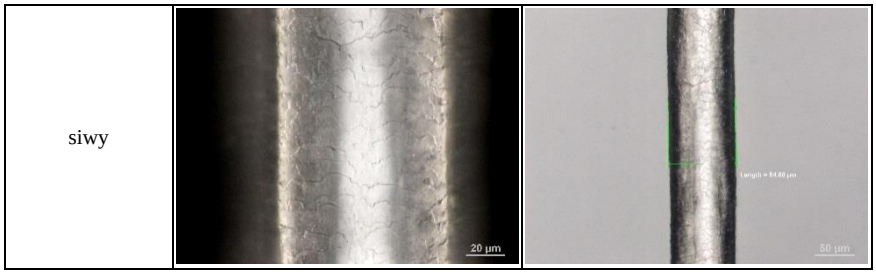
Część eksperymentalna: Morfologię włosów zbadano przy użyciu mikroskopu optycznego Nikon Eclipse MA200. Mikrografie wykonano w świetle odbitym spolaryzowanym. Widma FTIR włosów ludzkich wykonano techniką odbiciową z zastosowaniem mikroskopu FTIR Nicolet iN10 MX (Thermo Scientific). Widma rejestrowano w zakresie spektralnym 4000 ÷ 650 cm^{-1}. Widma poddano operacjom korekcji Kubelek-Munk, korekcji linii bazowej oraz skalowanej normalizacji.

Próbki włosów analizowano również w wielokomorowym systemie UHV firmy Prevac. Próbki zamontowno na nośniku molibdenowym, poddano odgazowaniu w temperaturze pokojowej do próżni rzędu ~5x10^{-8} mbar. Po wprowadzeniu do komory analitycznej systemu UHV, przeprowadzono właściwą analizę XPS. Jako źródło wzbudzenia fotoelektronów użyte zostało monochromatyczne źródło promieniowania AlKα. Fotoelektrony wzbudzano promieniowaniem rentgenowskim o linii charakterystycznej AlKα i energii 1486,7eV, generowanym przez lampę VG Scienta SAX 100 z anodą aluminiową wraz z monochromatorem VG Scienta XM 780. Wykonano widma przeglądowe włosów naturalnych oraz farbowanych.

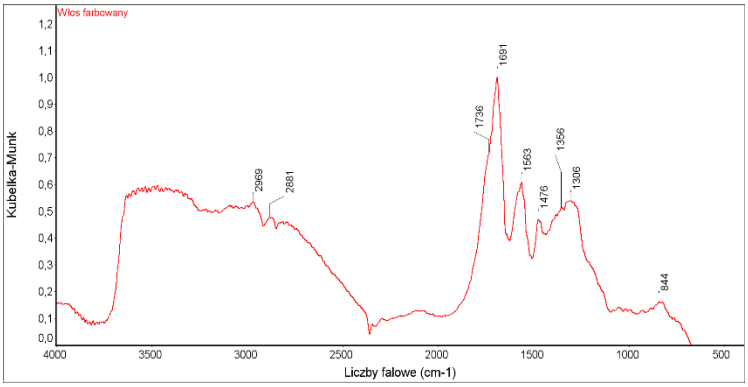
Wyniki: Wyniki mikroskopowego obrazowania morfologii powierzchni włosów oraz pomiary grubości włosów zostały przedstawione w Tabeli 1. Przeprowadzona charakterystyka mikroskopowa pozwoliła stwierdzić, że największą średnicę posiadają włosy siwe. Natomiast po zastosowaniu koloryzacji widoczny jest znaczący efekt wygładzania, co przejawia się zmniejszeniem średnicy włosa farbowanego w stosunku do włosa naturalnego, niefarbowanego.
Wykonane widma IR dodatkowo potwierdziły, że przeprowadzony zabieg koloryzacji nie wpłynął na charakterystykę spektralną włosa (rys.1).

Tabela 1. Wyniki analizy mikroskopowej badanych próbek.

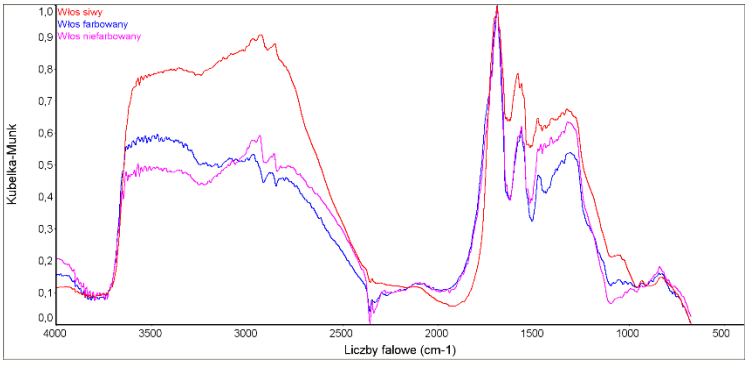
Rodzaj badanego włosa	Zdjęcia mikroskopowe	
naturalny, niefarbowany		
farbowany		



(a)

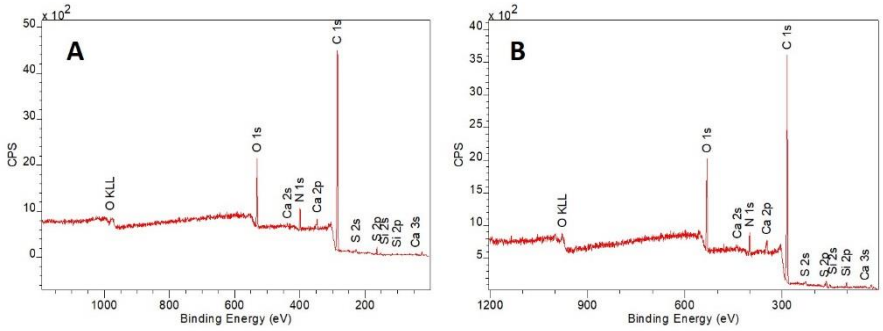


(b)



Rys.1. Widmo odbiciowe włosa farbowanego z zaznaczonym położeniem pasm spektralnych (a). Zestawie widm odbiciowych dla włosa: niefarbowanego (naturalnego), farbowanego i siwego (b).

Przy użyciu metody XPS określono zawartość pierwiastków w próbce włosów naturalnych oraz farbowanych, (rys.2). Wyniki analiz potwierdzają obecność węgla, tlenu, azotu, wapnia, siarki oraz krzemu na powierzchni badanych włosów.



Rys.2. Przeglądowe widma XPS: A) włosów naturalnych, B) włosów farbowanych.

Tabela 2. Skład pierwiastkowy wyznaczony metodą XPS.

Nazwa próbki	Pierwiastek	Pozycja [eV]	% Atomowy	% Masowy
włosy naturalne	C 1s	284,7	82,04	74,13
	O 1s	531,2	9,82	11,82
	N 1s	399,7	4,47	4,71
	Ca 2p	346,7	1,2	3,61
	S 2p	163,2	1,67	4,02
	Si 2p	101,7	0,81	1,71
włosy farbowane	C 1s	284,7	81,94	74,75
	O 1s	531,7	11,00	13,37
	N 1s	400,2	4,13	4,4
	Ca 2p	347,2	1,29	3,93
	S 2p	168,2	0,2	0,48
	Si 2p	101,7	1,44	3,07

Przeprowadzone badania techniką XPS nie wykazały znaczących różnic w składzie pierwiastkowym włosów naturalnych oraz farbowanych. Zaobserwowano jedynie większą zawartość siarki na powierzchni włosów nie poddanych procesowi farbowania.

Wnioski: Głównym budulcem włosów jest twarde spoiste białko fibrylarne – keratyna, wytwarzane przez keratynocyty. Włos składa się z części zewnętrznej wystającej nad powierzchnię skóry – łodygi włosa (scapus pili) oraz z części ukrytej w skórze – korzenia włosa (radix pili). Korzenie włosów tkwią w zagłębieniach naskórka – mieszkach włosowych. Przeprowadzone badania miały na celu obserwacje powierzchni łodygi włosów o barwie naturalnej, farbowanych oraz siwych. Ze względu na dostępność materiału (pobierany od jednej osoby) badania spektroskopowe XPS wykonano tylko dla włosów naturalnych oraz farbowanych.

Przeprowadzone badania mikroskopowe wykazały największą średnicę włosów siwych. Po zastosowaniu koloryzacji widoczny jest znaczący efekt wygładzania, co przejawia się zmniejszeniem średnicy włosa farbowanego w stosunku do włosa o barwie naturalnej. Nie zaobserwowano natomiast znaczących różnic w widmach FTIR oraz w składzie pierwiastkowym w zależności od koloru włosów. Włosy naturalne charakteryzują się większą zawartością siarki na swojej powierzchni w porównaniu z włosami poddanymi procesowi koloryzacji.

Literatura:

1. T. Wolski, B. Kędzia, Post Fitoter, 20 (2019) 61.
2. B. Erdoğan, Hair and Scalp Disorders, 18 (2017) 13.
3. R. Aleksandrowicz, Mały atlas anatomiczny, PZWL, Warszawa 2004.
4. A. Krechowiecki, W. Kubik J. Sokołowska-Pituchowa, W. Łasiński. Anatomia człowieka. PZWL, Warszawa 1992.
5. A. Fernandez-Flores, M. Saeb-Lima, D.S. Cassarino, Journal of Cutaneous Pathology, 46 (2019) 508.

ZASTOSOWANIE SPEKTROSKOPII FTIR w ANALIZIE CHEMICZNEJ BURSZTYNU GDAŃSKIEGO I UKRAIŃSKIEGO

T. OKHOLINA[1], W. SOFIŃSKA-CHMIEL[2], G. KUZMANENKO[1], U. MACIOŁEK[2], S. KOZIEŁ[2], [1]Narodowa Akademia Nauk Ukrainy, Instytut Nauk Geologicznych, O. Honchar Str. 55-b, 01054 Kyiv, [2]Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Laboratorium Analityczne, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin.

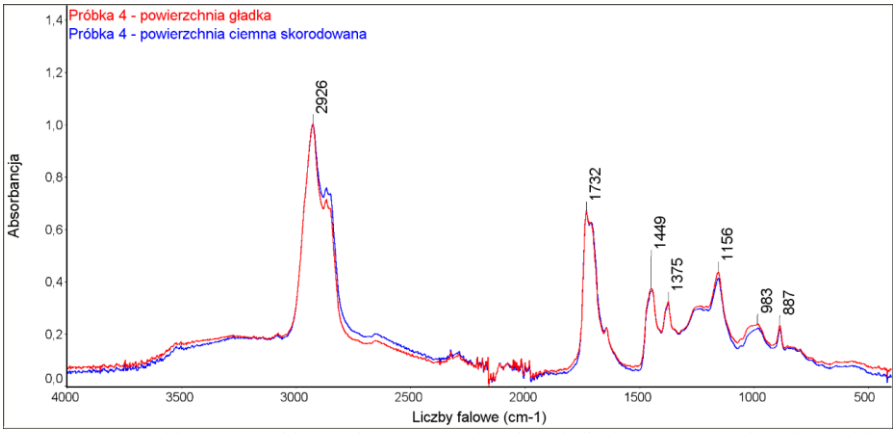
Abstrakt: w pracy przeprowadzono badania spektroskopowe bursztynów pochodzących ze złoża gdańskiego oraz ukraińskiego. Dokonano porównania widm FTIR-ATR wykonanych w miejscach skorodowanych oraz gładkich. Przeprowadzono również mapowanie chemiczne mieszaniny bursztynu gdańskiego oraz ukraińskiego z wykorzystaniem mikroskopii FTIR. Wykonane badania pozwoliły na znalezienie różnic spektralnych na widmach badanych bursztynów oraz zobrazowanie ich dystrybucji w mieszaninie.

Wprowadzenie: Żywice kopalne, jak również współczesne znajdują się na całym świecie. Dla mineralogów, archeologów, chemików czy geologów stanowią one fascynujący obiekt badań [1-2]. Przykładem takim jest bursztyn, który wciąż cieszy się dużym zainteresowaniem wśród naukowców. Nazwa „bursztyn'' – niegdyś zarezerwowana wyłącznie dla bursztynu bałtyckiego, aktualnie używana jest w nomenklaturze praktycznie dla większości żywic kopalnych. Znaleziska bursztynu, które występują niemal na całym świecie, różnią się nie tylko pochodzeniem, ale również właściwościami chemicznymi i fizycznymi [2].Współczesna nauka wykorzystuje wiele technik analitycznych do badań naturalnych żywic kopanych. Spektroskopia w podczerwieni jest jedną z najczęściej wykorzystywanych metod spektroskopowych w badaniach naturalnych żywic kopalnych. Najczęściej stosowane techniki do badań bursztynu obejmują: transmisyjną spektroskopię w podczerwieni oraz techniki odbiciowe: ATR i DRIFT [3-8]. w badaniach żywic naturalnych zastosowanie znajduje również spektroskopia ramanowska. Technika tak jest jednak znacznie mniej skutecznym narzędziem identyfikacji żywic naturalnych ze względu na niską czułość tej metody [9-11].
W niniejszej pracy przeprowadzono badania spektroskopowe FTIR. Celem badań była obserwacja różnic spektralnych w zależności od złoża bursztynu.

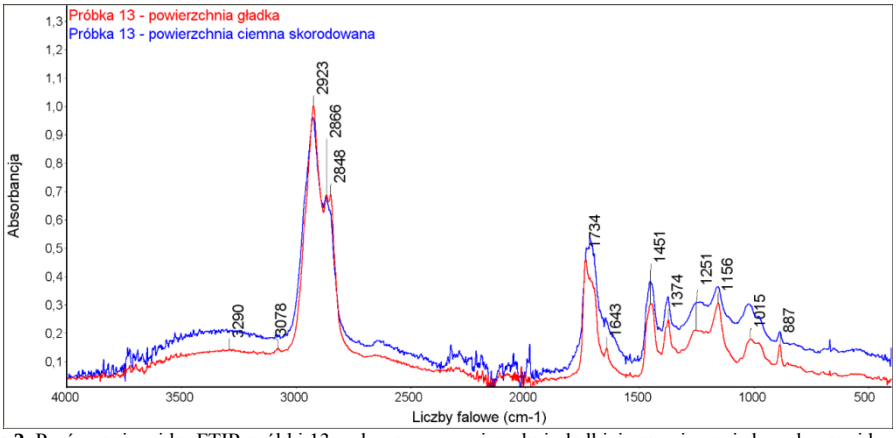
Część eksperymentalna: Badania przeprowadzono na dwóch próbkach oznaczonych następującymi symbolami: próbka 4 – bursztyn gdański oraz próbka 13 – bursztyn ukraiński. w celu porównania otrzymanych próbek bursztynów wykonano widna FTIR z miejsc gładkich oraz skorodowanych. Badania wykonano techniką ATR. Do rejestracji widm wykorzystano spektrometr FTIR Thermo Nicolet 8700 z przystawką Smart Orbit™ diamond ATR i detektorem DTGS (Deuterated Triglycine Sulphate). Detektor gwarantuje stałość sygnału w zakresie spektralnym średniej podczerwieni: 4000 – 400 cm^{-1}. Widma ATR poddano operacjom korekcji linii bazowej, korekcji ATR oraz skalowanej normalizacji, dzięki czemu widma te są równoważnie widmom transmisyjnym.

W dalszej części badań wykonano mapy chemiczne mieszaniny bursztynu gdańskiego i ukraińskiego. Mapowanie przeprowadzono z powierzchni pastylki wykonanej z ciemnego bursztynu ukraińskiego i jasnomlecznego bursztynu gdańskiego z wykorzystaniem mikroskopu FTIR iN10 MX, firmy Thermo Scientific. w celu odróżnienia na mapie bursztynu gdańskiego od ukraińskiego wykorzystano różnice spektralne w obszarze 3000-2850 cm^{-1}. Mapy wykonane techniką odbicia poddano korekcji Kubelek-Munk za pomocą oprogramowania OmnicPicta™.

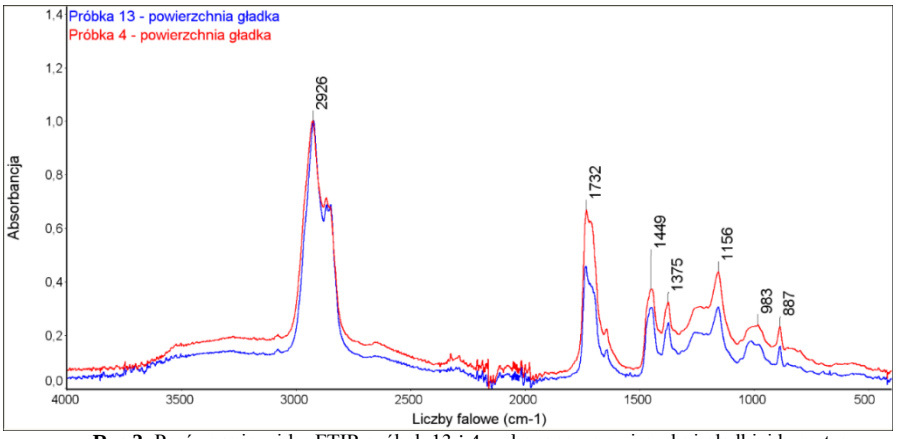
Wyniki: Na rys.1-3 przedstawiono widma FTIR-ATR badanych próbek bursztynów.



Rys.1. Porównanie widm FTIR próbki 4 wykonane z powierzchni gładkiej oraz ciemnej skorodowanej bursztynu.

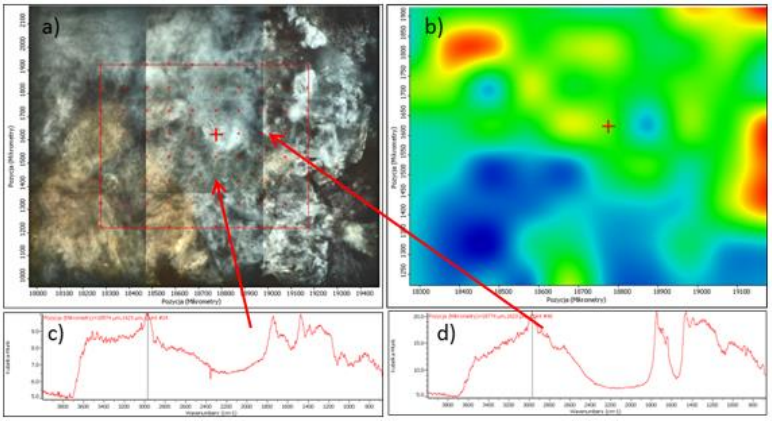


Rys.2. Porównanie widm FTIR próbki 13 wykonane z powierzchni gładkiej oraz ciemnej skorodowanej bursztynu.



Rys.3. Porównanie widm FTIR próbek 13 i 4 wykonane z powierzchni gładkiej bursztynu.

Przeprowadzone badania FTIR-ATR bursztynu gdańskiego nie wykazały różnic spektralnych w widmach wykonanych z powierzchni gładkiej oraz skorodowanej. Zaobserwowano natomiast nieznaczne różnice w intensywnościach sygnałów widm bursztynu ukraińskiego wykonanych z powierzchni gładkiej i skorodowanej. Największe różnice zaobserwowano w obszarze 2900-2850 cm^{-1} odpowiadającym drganiom rozciągającym grup: $-CH_3$, $-CH_2$ i –CH oraz w obszarze 1735-1695 cm^{-1} odpowiadającym drgania rozciągającym C=O w grupach karbonylowych w estrach, ketonach oraz kwasach karboksylowych.



Rys.4. Obraz mapowania chemicznego próbek bursztynu gdańskiego i ukraińskiego: a) zdjęcie mikroskopowe z zaznaczonym obszarem mapowania, b) mapa chemiczna, c) widmo FTIR wyznaczone z pozycji 18574 µm, 1423 µm z obszaru niebieskiego, d) widmo FTIR wyznaczone z pozycji 18774 µm, 1623 µm z obszaru zielonego.

Badania porównawcze próbki bursztynu gdańskiego oraz ukraińskiego wykazały nieznaczne różnice w położeniu pasm spektralnych w zakresie 3000-2850 cm^{-1} oraz w intensywnościach sygnałów na widmie FTIR-ATR. Różnice te wykorzystano do przeprowadzenia badań z wykorzystaniem mikroskopii FTIR.

Na rys.4 przedstawiono mapy chemiczne wygenerowane i przetworzone za pomocą oprogramowania OmnicSpecta metodą korelacji z wybranym pasmem w pozycji 2967 cm^{-1}. Przeprowadzone badania wykazały dystrybucję bursztyny gdańskiego oraz bursztynu ukraińskiego w pastylce wykonanej z mieszaniny tych żywic.

Wnioski: Mapowanie i obrazowanie chemiczne są obiecującymi metodami badania naturalnych żywic kopalnych. Mikroskopowe techniki chemicznego obrazowania umożliwiają połączenie informacji przestrzennej oraz spektralnej. Mikroskop FTIR może być z powodzeniem wykorzystany do określenia składu chemicznego różnych faz widocznych na obrazie wideo, a mapy chemiczne umożliwiają korelację przestrzenną ze składem chemicznym analizowanych obszarów. Na widmach FTIR-ATR badanych bursztynów: gdańskiego i ukraińskiego zaobserwowano różnice w intensywnościach sygnałów odpowiadających drganiom rozciągającym grup C=O.

Literatura:

1. A. Matuszewska, R. Wrzalik, A. Hacura, Prace Muzeum Ziemi, 46 (2001) 67.
2. A. Matuszewska, Bursztyn (sukcynit) inne żywice kopalne subfosylne i współczesne, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Gliwice 2010.
3. B. Kosmowska-Ceranowicz, Estudios del Museo de Ciencias Naturales de Alava, 14 (1999) 73.
4. E. Mendyk, Z. Komosa, W. Sofińska-Chmiel, Z. Strzelczyk, Identyfikacja bursztynów bałtyckich metodą FTIR-ATR w Nauka i przemysł - metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości. UMCS, Lublin 2011.
5. M. Guiliano, L. Asia, G. Onoratini, G. Mille, Spectrochimca Acta Part A, 67 (2007) 1407.
6. Y. Shashoua, M. L. Degn Bertelsen, O. F. Nielsen, Journal of Raman Spectroscopy, 37 (2005) 1221.
7. C.W. Beck, E. Wilbur, S. Meret, D. Kossove, K. Kermani, Archeometry, 8 (1965) 96.
8. I. Angelini, P. Bellintani, Archeometry, 47 (2005) 441.
9. H.G.M. Edwards, D.W. Farwell, Journal of Raman Spectroscopy, 35 (2005) 761.
10. H.G.M. Edwards, D.W. Farwell, S.E.J. Villar, Spectrochimica Acta Part A, 68 (2007) 1089.
11. Y.M. Moreno, D.H. Christensen, O.F. Nielsen, Journal of Spectroscopy, 4 (2000) 49.

BADANIA SPEKTROSKOPOWE XPS BURSZTYNÓW BAŁTYCKICH

T. OKHOLINA[1], W. SOFIŃSKA-CHMIEL[2], G. KUZMANENKO[1], U. MACIOŁEK[2], M. KUŚMIERZ[2], S. KOZIEŁ[2], [1]Narodowa Akademia Nauk Ukrainy, Instytut Nauk Geologicznych, O. Honchar Str. 55-b, 01054 Kyiv, [2]Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut nauk Chemicznych, Laboratorium Analityczne, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 20-031 Lublin.

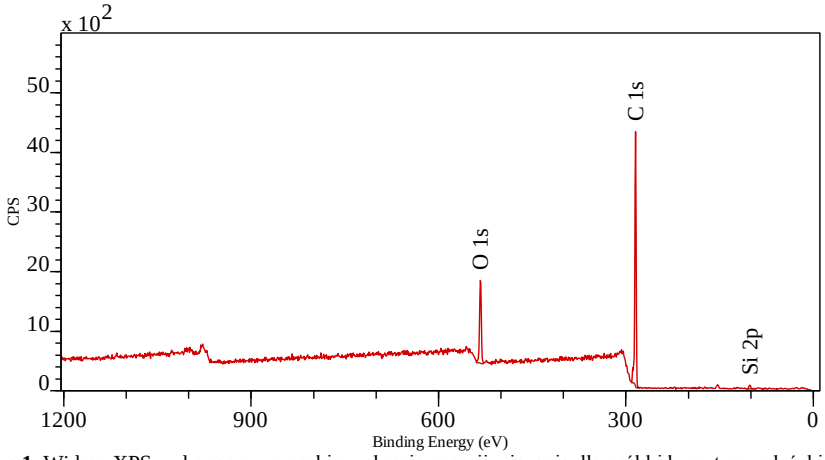
Abstrakt: w pracy przedstawiono badania spektroskopowe XPS bursztynów pochodzących ze złoża gdańskiego oraz ukraińskiego. Wyznaczono skład pierwiastkowy badanych bursztynów oraz dokonano ich porównania. Przeprowadzone badania wykazały obecność węgla oraz tlenu (pierwiastków charakterystycznych dla żywic naturalnych). Na powierzchni badanego materiału zidentyfikowano również krzem.

Wprowadzenie: Znajomość składu pierwiastkowego danego materiału jest jednym z podstawowych elementów charakterystyki fizykochemicznej. Jedną z technik spektroskopowych, która może znaleźć zastosowanie w badaniu żywic naturalnych, w tym również bursztynu, jest spektroskopia XPS (X-ray photoelectron spectroscopy). Spektroskopia fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim (XPS) jest skuteczną, analityczną metodą badania składu pierwiastkowego, rodzajów grup funkcyjnych i wiązań chemicznych na powierzchni ciał stałych. Promieniowanie rentgenowskie o odpowiednio wysokiej energii kinetycznej wybija elektrony (zwane fotoelektronami) z rdzeni atomów warstwy powierzchniowej badanej próbki. Zakłada się, że głębokość penetracji wynosi średnio 3-5 nm. Ilość i energia wybitych elektronów zależą od składu atomowego oraz stanu chemicznego badanej powierzchni. Otoczenie chemiczne (typ wiązań chemicznych pomiędzy atomami, stopień utlenienia oraz sąsiedztwo innych atomów) indukuje zmiany energii wiązania elektronów w atomach. Rejestracja fotoelektronów w hemisferycznym detektorze generuje widmo XPS, które po odpowiedniej obróbce i analizie daje jakościowe i ilościowe informacje o charakterze chemicznym powierzchni materiałów.
Dla grupy sukcynitu przybliżony wzór sumaryczny przedstawia się jako $C_9H_{14}O$. Badania A. Matuszewskiej wskazują, że zawartość pierwiastków w próbkach bursztynu zmienia się w granicach 76-80% dla węgla, 9,5-11% dla wodoru oraz 9-14% dla tlenu [1-2].
W przypadku kopali zawartość węgla, wodoru, jak i tlenu mieści się w bardzo podobnych granicach, jak w przypadku wyżej wymienionego sukcynitu. Niemniej jednak pojawiają się różnice na przełomie okresu kredowego. Wówczas zawartość pierwiastków mieści się w granicach 78-83% dla węgla, 10-12% dla wodoru oraz 5-12% dla tlenu. Przyczyną tych różnic jest fakt, że żywice kredowe przypisuje się drzewom iglastym, natomiast dla sukcynitu charakterystyczne są drzewa nagozalążkowe [1-2].

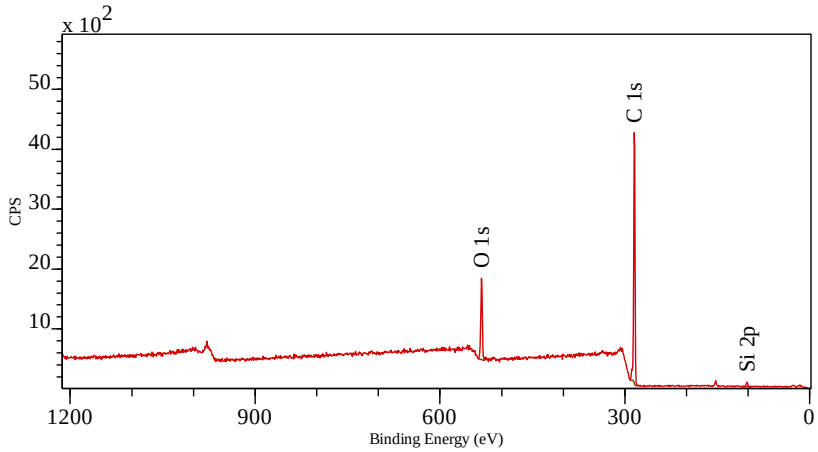
Część eksperymentalna: w celu wyznaczenia składu pierwiastkowego bursztynu bałtyckiego oraz ukraińskiego wykonano analizy metodą spektroskopii elektronowej XPS. Badane próbki bursztynu gdańskiego i ukraińskiego po zamontowaniu na nośniku mo-

libdenowym poddano odgazowaniu w temperaturze pokojowej do stałej wysokiej próżni rzędu ~5x10^{-8} mbar, w śluzie załadowczej systemu UHV. Analizę XPS wykonano po wprowadzeniu próbki do komory analitycznej systemu UHV. Źródłem wzbudzenia fotoelektronów było monochromatyczne źródło promieniowania AlKα. Fotoelektrony wzbudzano promieniowaniem rentgenowskim o linii charakterystycznej AlKα i energii 1486,7eV, generowanym przez lampę VG Scienta SAX 100 z anodą aluminiową wraz z monochromatorem VG Scienta XM 780. Wykonano widma przeglądowe w szerokim zakresie energii wiązania, przy zastosowaniu następujących parametrów analizatora: tryb pracy - przemiatanie, energia przejścia 200 eV, mierzony zakres energii wiązania fotoelektronów 0–1200 eV, krok pomiarowy 0,5 eV, czas zbierania w pojedynczym kroku 0,2 s liczba iteracji 4. Po wykonaniu widma przeglądowego, wykonano również widma w wąskim zakresie energii wiązania dla: węgla, tlenu oraz krzemu. Badania wykonano przy następujących parametrach analizatora: tryb pracy - przemiatanie, energia przejścia 50 eV, krok pomiarowy 0,1 eV, czas zbierania w pojedynczym kroku 0,667 s.
W celu dokonania obliczeń ilościowych, otrzymane widma poddano obróbce z wykorzystaniem oprogramowania CasaXPS. Osie X odpowiadające energii wiązania, zostały skalibrowane z wykorzystaniem piku węgla alifatycznego C1s. Przyjęto, że energia wiązania odpowiadająca temu pikowi wynosi EB = 285,0 eV.

Wyniki: Na rysunkach 1-2 przedstawiono widma XPS wykonane w szerokim zakresie energii wiązania.



Rys.1. Widmo XPS wykonane w szerokim zakresie energii wiązania dla próbki bursztynu gdańskiego.



Rys.2. Widmo XPS wykonane w szerokim zakresie energii wiązania dla próbki bursztynu ukraińskiego.

W Tabeli 2 przedstawiono skład pierwiastkowy wyznaczony techniką XPS z powierzchni badanych bursztynów.

Tabela 1. Skład pierwiastkowy wyznaczony z powierzchni bursztynu gdańskiego oraz ukraińskiego techniką XPS.

Nazwa próbki	Nazwa	Pozycja	Pole powierzchni	% atomowy	% masowy
bursztyn gdański	C 1s	284,6	10841,400	85,4	79,8
	O 1s	532,8	1604,490	12,6	15,7
	Si 2p	101,6	256,695	2,0	4,4
bursztyn ukraiński	C 1s	285,0	10930,900	87,0	81,8
	O 1s	532,5	1383,440	11,0	13,8
	Si 2p	102,0	253,613	2,0	4,4

Przeprowadzone badania wykazały następujący skład pierwiastkowy próbki bursztynu gdańskiego: węgiel (79,8%), tlen (15,7%), krzem (4,4%). Dla bursztynu ukraińskiego wyznaczono następujący skład pierwiastkowy: węgiel (81,8%), tlen (13,8%), krzem (4,4%). Wyniki badań przedstawiono w procentach masowych. Metodą XPS nie oznaczono zawartości wodoru w badanych próbkach bursztynów. Przeprowadzone badania wykazały większą zawartość tlenu w próbce bursztynu gdańskiego w porównaniu z bursztynem ukraińskim, co koreluje z badaniami przeprowadzonymi metodą spektroskopii FTIR-ATR. Na widmach FTIR badanych bursztynów zaobserwowano znaczniej bardziej intensywne pasmo w obszarze 1735-1695 cm^{-1} dla bursztynu gdańskiego odpowiadające drganiom rozciągającym C=O grup karbonylowych w estrach, ketonach oraz kwasach karboksylowych.

Przeprowadzone badania XPS w wąskim zakresie energii wiązania charakterystyczn dla krzemu wykazały obecność następujących form krzemu w próbkach bursztynu gdańskiego oraz ukraińskiego: Si-OH oraz SiO_2 [3-4].

Wnioski: Spektroskopia XPS jest skuteczną metodą badania składu pierwiastkowego naturalnych żywic kopalnych. Badania XPS wykazały różnice w zawartości tlenu w próbce bursztynu gdańskiego i bursztynu ukraińskiego, czego potwierdzeniem są również badania FTIR. Na widmach FTIR-ATR bursztynu gdańskiego i ukraińskiego zaobserwowano różnice w intensywnościach sygnałów odpowiadających drganiom rozciągającym grup C=O.

Literatura:

1. A. Matuszewska, R. Wrzalik, A. Hacura, Prace Muzeum Ziemi, 46 (2001) 67.
2. A. Matuszewska, Bursztyn (sukcynit) inne żywice kopalne subfosylne i współczesne, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Gliwice 2010.
3. P. Post, L.Wurlitzer, W. Maus-Friedrichs, A.P. Weber, Nanomaterials, 8 (2018) 530.
4. A. Mehonic, M. Buckwel, L. Montesi, L.Garnett, S. Hudziak, S. Fearn, Richard Chater, D. McPhail, A.J. Kenyon, Journal of Applied Physics, 117 (2015) 124505.

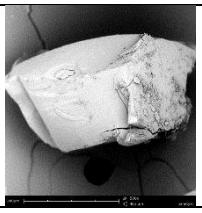
ZASTOSOWANIE METOD SPEKTROSKOPOWYCH DO IDENTYFIKACJI KAMIENI SZLACHETNYCH i PÓŁSZLACHETNYCH NA PRZYKŁADZIE AMETYSTU

W. SOFIŃSKA-CHMIEL[1], M. DREWNIAK[1], M. KUŚMIERZ[1], A. ŚWIETLICKI[2] A. CHABROS[1], P. MALINOWSKA[1], A. GAWRYSZUK-RŻYSKO[1], [1]Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Laboratorium Analityczne, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin, [2]Politechnika Lubelska, Wydział Mechaniczny, ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin.

Abstrakt: w prezentowanej pracy opisano metody identyfikacji kamieni szlachetnych i półszlachetnych na przykładzie próbki ametystu. Badania przeprowadzono techniką dyfrakcji rentgenowskiej XRD, spektroskopii XPS oraz spektroskopii FTIR. Na podstawie otrzymanego dyfraktogramu oraz bazy danych dyfrakcyjnych ICDD PDF4+2020 dokonano identyfikacji fazy krystalicznej obecnej w badanej próbce. Otrzymane widmo FTIR porównano z bazą danych. Przeprowadzone badania pozwoliły na identyfikacje badanego minerału.

Wprowadzenie: Ametyst jest odmianą kwarcu o fioletowej barwie (rys.1). Intensywność koloru tego minerału nie zmienia się do 250°C, podgrzewany powyżej tej temperatury ametyst staje się bezbarwny. w temperaturze 500°C fioletowy ametyst staje się cytrynowy. w takiej formie sprzedawany jako kamień ozdobny cytryn. Po podgrzaniu do 600°C, stając się bezbarwny, a po podgrzaniu do 1728°C topi się [1-3]. Spośród innych odmian kwarcu wyróżnia się obecnością Fe_2O_3, dochodzącą do setnych części procenta. Eksperymentalnie udowodniono, że domieszki Fe^{+3} mają istotny wpływ na intensywność barwy kamienia. Zgodnie z danymi literaturowymi ametyst krystalizuje z wodnych roztworów żelazowo-krzemowych o podwyższonej zawartości potasu. Krystalizacja odbywa się w końcowych stadiach procesu hydrotermalnego, w temperaturach nie przekraczających 200°C, w środowisku kwaśnym (pH < 6). Ametyst znajduje zastosowanie głównie w jubilerstwie.

Tabela 1. Charakterystyka badanego materiału – ametyst.

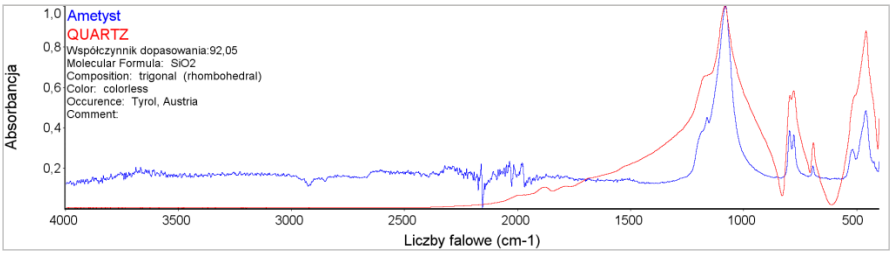
Nazwa i wzór chemiczny	Zdjęcie	Obraz SEM
Ametyst SiO_2		

Identyfikacja kamieni szlachetnych i półszlachetnych stanowi wyzwanie dla wielu laboratoriów. Jak wynika z danych literaturowych zastosowanie jednej techniki badawczej wielokrotnie nie daje jednoznacznej identyfikacji badanego minerału [1].
Jedną z najtańszych oraz najszybszych metod spektroskopowych identyfikacji minerałów jest spektroskopia FTIR oparta na analizie intensywności i położenia pasm drgań

charakterystycznych różnych grup atomów obecnych w cząsteczce. Położenia każdego pasma (piku) na widmie jest ściśle związane z określoną strukturą molekularną i obecnością specyficznych wiązań lub grup funkcyjnych. Każde przesunięcie w położeniu piku ma bezpośredni związek ze zmianą siły, kąta lub krotności wiązania chemicznego. Osłabienie lub wzmocnienie siły chemicznego wiązania przesuwa pasmo charakterystyczne odpowiednio, do niższych lub wyższych liczb falowych (częstotliwości). Brak określonych pasm absorpcji świadczy o rozczepieniu lub rozerwaniu wiązań. Ponadto, zmiany w intensywności pasm pozostają w ścisłej proporcji do ilości odpowiadającym im grup funkcyjnych.
Kolejną metodą pozwalającą na identyfikację kamieni szlachetnych i półszlachetnych jest spektroskopia elektronowa XPS.
Jedną z najbardziej skutecznych metod stosowanych do identyfikacji kamieni szlachetnych i półszlachetnych jest dyfrakcja rentgenowska XRD. z jej pomocą uzyskujemy informacje na temat struktury krystalicznej i składu fazowego badanych materiałów polikrystalicznych.
Celem niniejszej pracy była identyfikacja chemiczna minerału półszlachetnego – ametystu.

Część eksperymentalna: Widmo FTIR wykonano techniką ATR z kryształem diamentowym w zakresie liczb falowych 4000-400 cm^{-1} oraz rozdzielczością spektralną 4 cm-1 bezpośrednio z powierzchni minerału w temperaturze pokojowej. Do badań wykorzystano detektor DTGS (Deuterated Triglycine Sulphate). Otrzymane widmo poddano korekcji ATR korekcji linii bazowej, oraz normalizacji za pomocą oprogramowania Omnic SpectaTM, dzięki temu otrzymane widma są równoważne widmom transmisyjnym.
Próbki ametystu analizowano w wielokomorowym systemie UHV firmy Prevac. Po zamontowaniu na nośniku molibdenowym próbki poddano odgazowaniu w temperaturze pokojowej do stałej wysokiej próżni rzędu ~5x10-8 mbar, w śluzie załadowczej systemu UHV. Po wprowadzeniu do komory analitycznej systemu UHV, przeprowadzono właściwą analizę XPS. Jako źródło wzbudzenia fotoelektronów użyte zostało monochromatyczne źródło promieniowania AlKα. Fotoelektrony wzbudzano promieniowaniem rentgenowskim o linii charakterystycznej AlKα i energii 1486,7 eV, generowanym przez lampę VG Scienta SAX 100 z anodą aluminiową wraz z monochromatorem VG Scienta XM 780. w trakcie zbierania widm XPS próbki były równocześnie naświetlane niskoenergetycznym źródłem elektronów EFG (Elektron Flood Gun (E=2 V, Ie=200 uA) celem eliminacji elektrostatycznego ładowania się preparatu. Próżnia w komorze analitycznej podczas pomiaru była utrzymywana na poziomie minimum 2 x 10-8 mbar. Wykonano widmo przeglądowe oraz widma w wąskim zakresie energii wiązania dla tlenu.
Badania dyfrakcyjne XRD wykonano przy użyciu dyfraktometru rengenowskiego Empyrean, PANalytical. Przed przystąpieniem do analizy próbki utarto ją w moździerzu agatowym, a następnie przeniesiono do kuwety i wyrównano jego opszar przy pomocy niewielkiego nacisku. Analizowaną próbkę umieszczono w uchwycie goniometru i wykonano pomiar. Otrzymany dyfraktogram porównano z bazą danych dyfrakcyjnych ICDD PDF4+2020.

Wyniki: Próbkę ametystu poddano badaniom za pomocą spektroskopii w podczerwieni FTIR-ATR. Otrzymane widmo zaprezentowano na rys.1.



Rys.1. Widmo FTIR-ATR próbki ametystu.

Przeprowadzone badania FTIR wykazały największe dopasowanie ametystu do kwarcu z bazy danych HR Inorganics.W celu oznaczenia składu pierwiastkowego próbki ametystu, przeprowadzono również badanie za pomocą spektroskopii elektronowej XPS. Wykonano widmo przeglądowe oraz widmo w wąskim zakresie energii wiązania dla tlenu. Uzyskane wyniki badań przedstawiono w Tabeli 2 i 3.

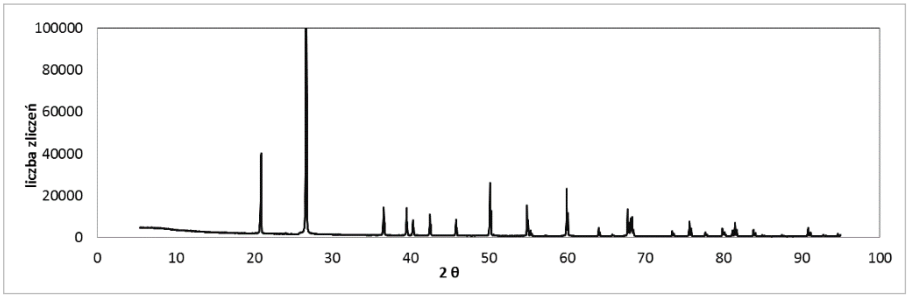
Tabela 2. Skład pierwiastkowy próbki ametystu wyznaczony metodą XPS na podstawie widma w szerokim zakresie energii wiązania.

Nazwa	Pozycja	Pole powierzchni	% atomowy
C 1s	284,2	2604,980	16,3
O 1s	532,4	7619,500	47,8
Si 2p	103,4	5729,940	35,9

Tabela 3. Skład pierwiastkowy próbki ametystu z identyfikacją charakterystycznych wiązań chemicznych wyznaczonych na podstawie widm wykonanych w wąskim zakresie energii wiązania [4].

Nazwa	Pozycja	pole powierzchni	% atomowy	Faza
O 1s A	532,48	130,134	87,1	SiO_2
O 1s B	533,23	19,244	12,9	SiO_2

Przeprowadzone badania wykazały na powierzchni próbki obecność węgla (16,3%), tlenu (47,8%) oraz krzemu (35,9%). Badania wykazały obecność pierwiastków charakterystycznych dla ametystu czyli tlenu i krzemu. Dodatkowo analiza wykazała obecność węgla, który prawdopodobnie stanowi zanieczyszczenie badanego materiału.
Badania wykonane w wąskim zakresie energii wiązania dla tlenu wykazały obecność tlenu wyłącznie w formie wiązań SiO_2.
W celu identyfikacji faz krystalicznych badanego minerału przeprowadzono badania dyfrakcyjne metodą XRD. w tym celu wykonano dyfraktogram badanej próbki. Wyniki badań przedstawiono na rys.2 oraz w Tabeli 4.



Rys. 2. Dyfraktogram XRD próbki ametystu.

Tabela 4. Porównanie otrzymanego dyfraktogramu próbki celestynu z bazą danych dyfrakcyjnych ICDD PDF4+2020.

Lp.	Kod referencyjny	Nazwa	Wzór chemiczny	Zawartość %
1	04-005-4718	Tlenek krzemu	SiO_2	100

Przeprowadzone badania wykazały 100% dopasowanie badanego materiału do tlenku krzemu SiO_2. Porównanie dyfraktogramu ametystu z bazą danych dyfrakcyjnych ICDD PDF4+2020 potwierdziło, że głównym i jedynym składnikiem badanej próbki jest tlenek krzemu SiO_2.

Wnioski: Ametyst to przeźroczysta odmiana kwarcu o fioletowym zabarwieniu spowodowanym obecnością domieszek żelaza. Minerał ten wydobywany jest głównie w Brazylii, mniejsze złoża znajdują się w Boliwii, Kanadzie i Indiach, a także w Meksyku, Birmie, Namibii, Rosji, Stanach Zjednoczonych, Sri Lance, Urugwaju i Zambii [5]. Jest zaliczany do kamieni półszlachetnych. Ze względu na szerokie zastosowanie w jubilerstwie bardzo istotna jest jego identyfikacja. Przeprowadzone badania FTIR pozwoliły na określenie składu chemicznego badanego materiału. Otrzymane widmo FTIR porównano z komercyjna bazą danych. Uzyskano największe dopasowanie do SiO_2. Współczynnik dopasowania wyniósł 92,05%. Badania z wykorzystaniem spektroskopii XPS pozwoliły na określenie składu pierwiastkowego oraz wyznaczenie wiązań chemicznych obecnych w badanym minerale. Przeprowadzone badania potwierdziły obecność SiO_2. Badania dyfrakcyjne również potwierdziły obecność fazy krystalicznej w formie SiO_2. Przeprowadzone badania pozwoliły na jednoznaczną identyfikację badanego minerału.

Literatura:

1. H. Wen-Qing, Rock and Mineral Analysis, 38 (2019) 403.
2. G.Kryza, R.Kryza, Przegląd Geologiczny, 24 (1976) 9.
3. https://www.e-szklarska.com/ametysty.php (dostęp z dn. 27.03.2022).
4. E. McCafferty, J. P. Wightman, Surface and Interface Analysis, 26 (1998) 549.
5. https://www.twojabizuteria.pl/kamienie-szlachetne-ametyst.html (dostęp z dn. 30.03.2022).

ANALIZA SKŁADU FAZOWEGO i STABILNOŚCI TERMICZNEJ CZTEROMOCZNIKANU SIARCZANU(VI) WAPNIA

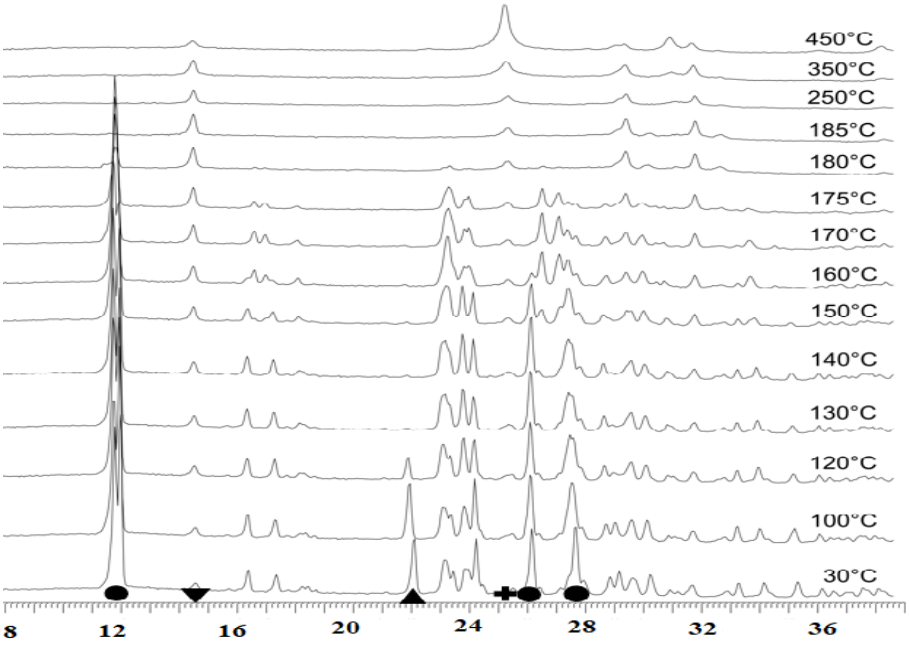
A. MYKA[1], R. ŁYSZCZEK[2], M. BOROWIK[1], P. RUSEK[1], [1]Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Nowych Syntez Chemicznych, Grupa Badawcza Nawozy, Al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 13a, 24-110 Puławy, [2]Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Katedra Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii, Instytut Nauk Chemicznych, Wydział Chemii, Pl. M. Curie-Skłodowskiej 2, 20-031 Lublin.

Abstrakt: w pracy przedstawiono wyniki badań składu fazowego oraz stabilności termicznej nawozu azotowo-wapniowo siarkowego otrzymanego w warunkach laboratoryjnych. Do badań czteromocznikanu siarczanu(VI) wapnia - adduktu wykorzystano: metodę wysokotemperaturowej dyfrakcji rentgenowskiej (HT-XRD), analizę termiczną TG-DSC w atmosferze powietrza oraz analizę gazowych produktów rozkładu termicznego (EGA) metodą TG-FTIR. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że w badanym nawozie dominującą fazą krystaliczną jest addukt mocznika. Faza ta jest widoczna na dyfraktogramie do temperatury ok. 180 °C.

Wprowadzenie: Realizacja aspektów środowiskowych związanych z przepisami unijnej dyrektywy w sprawie redukcji emisji niektórych rodzajów zanieczyszczeń atmosferycznych (założenia Komisji Europejskiej dotyczące tzw. Europejskiego Zielonego Ładu) spowodowała, że w Polsce samodzielne stosowanie mocznika w formie granulowanej ustawowo zostało zabronione. Od 1 sierpnia 2021 roku zastosowanie mocznika wiąże się z koniecznością obecności w nawozie inhibitora ureazy lub powłoki biodegradowalnej. Wprowadzenie takich zapisów ma na celu zmniejszenie emisji amoniaku do środowiska [1]. Mocznik stosowany samodzielnie na powierzchnię gleby hydrolizuje pod wpływem enzymu ureazy obecnej w glebach, co generuje straty azotu na poziomie przekraczającym nawet 50 proc. oraz emisję amoniaku do atmosfery [2]. Mimo to, do tej pory, jednymi z najpowszechniej stosowanymi nawozami azotowymi były mocznik i nawozy zawierające mocznik. Mocznik stanowił około 56% światowej produkcji nawozów azotowych [3]. Oprócz zastosowania inhibitora ureazy lub powłoki biodegradowalnej spowolnienie uwalniania azotu z mocznika można również uzyskać wykorzystując jego zdolność do tworzenia z solami nieorganicznymi tzw. adduktów [4]. Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Nowych Syntez Chemicznych prowadzi badania nad doskonaleniem technologii wytwarzania nawozu azotowo-wapniowo siarkowego na bazie adduktu mocznika i siarczanu wapnia ($CaSO_4 \cdot 4CO(NH_2)_2$), które są kontynuacją badań realizowanych w latach ubiegłych [5,6]. Prowadzone badania dotyczące stopnia uwalniania składników pokarmowych z gleby potwierdziły, że z adduktów mocznika składniki pokarmowe są uwalniane od 2,7-4 razy wolniej niż z konwencjonalnego mocznika, co ogranicza straty azotu nawozowego [7]. Prezentowana praca przedstawia wyniki badań próbki adduktu wykonane metodami (HT-XRD, TG-DSC oraz TG-FTIR). Celem pracy była weryfikacja składu fazowego otrzymanego nawozu oraz ocena jego stabilności termicznej.

Część eksperymentalna: Próbkę granulowanego czteromocznikanu siarczanu(VI) wapnia wykorzystaną w badaniach otrzymano w warunkach laboratoryjnych. Jako surowce wykorzystane były mocznik nawozowy (Pulrea z Grupy Azoty Puławy) oraz syntetyczny gips pochodzący z instalacji odsiarczania spalin po częściowym odwodnieniu ($CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ z Doliny Nidy). Surowce zmieszano w stosunku molowym $CaSO_4/CO(NH_2)_2$ =1:4. Do badań wykorzystana została frakcja nawozu w zakresie 2-5 mm, która uprzednio została zmielona w młynku laboratoryjnym. Pomiary XRD przeprowadzono na dyfraktometrze proszkowym Empyrean firmy PANalytical pracującym w geometrii Bragga-Brentano. Próbki przygotowano na krążku refleksyjnym i poddano badaniom XRD. Analizę jakościową wykonano w oparciu o porównanie uzyskanego dyfraktogramu badanej próbki z dyfraktogramami proszkowymi referencyjnych związków dostępnych w bazie danych ICDD ((International Center for Diffraction Data). Pomiary temperaturowe XRD-HT wykonano w komorze wysokotemperaturowej HTK-16N. Trwałość termiczną produktu zbadano na analizatorze termicznym Setsys 16/18 (Setaram) w przepływowej atmosferze powietrza. Zastosowano tygiel ceramiczny i szybkość ogrzewania 10°/min. Gazowe produkty rozkładu zanalizowano metodą TG-FTIR z wykorzystaniem termowagi Q5000 (TA) sprzężonej z spektrofotometrem Nicolet 6700 (Thermo Scientific). Otrzymany produkt ogrzewano w otwartym platynowym tyglu w dynamicznej atmosferze azotu z szybkością grzania 20°/min.

Wyniki: Na rys.1 przedstawiono dyfraktogramy proszkowe otrzymane podczas ogrzewania badanego adduktu mocznika i siarczanu wapnia ($CaSO_4 \cdot 4CO(NH_2)_2$ w zakresie temperatury 30-450°C. Na podstawie analizy dyfraktogramu można stwierdzić, że w temperaturze 30°C dominuje faza krystaliczna pochodząca od czteromocznikanu siarczanu(VI) wapnia, co potwierdza otrzymanie założonego produktu. Została ona zidentyfikowana na podstawie karty bazy danych ICDD 00-047-0785. Charakterystyczne refleksy dla tej fazy występują przy wartościach kąta 2Θ: 11,9°; 12,1°; 26,3° oraz 27,9°. w próbce widoczna jest również faza odpowiadająca mocznikowi (ICDD 00-008-0822 o czym świadczą charakterystyczne refleksy przy kątach 2Θ: 22,2°; 24,6° oraz 29,2°). Na dyfraktogramie zauważalne są także refleksy charakterystyczne dla kąta 2Θ: 14,7°; 25,6°; 29,7° oraz 31,9° odpowiadające obecności $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ (LPF 04-013-3694). Obecność tych dwóch faz świadczy o niecałkowitym przereagowaniu mocznika i półwodnego siarczanu(VI) wapnia do adduktu. w próbce prawdopodobnie znajduje się również $CaSO_3$ (ICDD 00-036-0530). Podczas kalcynacji próbki wraz ze wzrostem temperatury od 30°C do 130°C maleje intensywność refleksów pochodzących od mocznika. w temperaturze 130°C dochodzi do całkowitego zaniku tych refleksów, związane jest to z topnieniem i rozkładem mocznika. w przypadku $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ zanik tej fazy następuje już w temperaturze ok. 100°C, a w miejscu refleksów od tej fazy, pojawiają się refleksy należące do γ-$CaSO_4$ (LPF 04-013-3271). Faza γ-$CaSO_4$ jest najlepiej widoczna w temperaturze 185°C, po czym następuje jej powolne zanikanie aż do 350°C. Pomiędzy 350°C a 450°C faza ta rekrystalizuje do innej formy - $CaSO_4$ (ICDD 01-085-6121) i refleksy od γ-$CaSO_4$ praktycznie całkowicie znikają. w przypadku adduktu, intensywność refleksów czteromocznikanu siarczanu(VI) wapnia nie zmienia się do temperatury ok. 150°C. Powyżej tej temperatury obserwuje się obniżenie intensywności refleksów pochodzących od adduktu, które całkowicie zanikają w temperaturze 185°C. Świadczy to, o tym, że addukt uległ rozkładowi termicznemu.



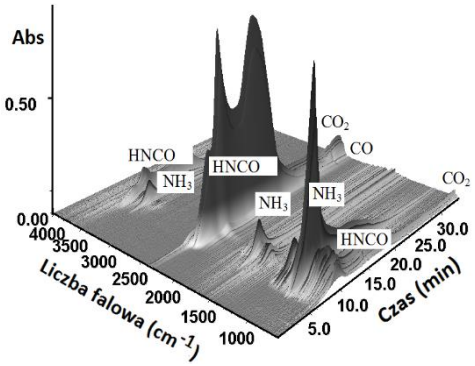
● $CaSO_4 \cdot 4CO(NH_2)_2$; ▲ $CO(NH_2)_2$; ▼ $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$; ✚ $CaSO_3$

Rys.1. Obraz dyfrakcyjny XRD-HT próbki badanego adduktu mocznika.

Badana próbka wykazuje stabilność termiczną do temperatury ok. 115°C w atmosferze powietrza. Następnie ma miejsce wieloetapowy rozkład termiczny, któremu towarzyszą efekty endoenergetyczne w temperaturze: 128, 192, 228 oraz 327°C. Końcowym stałym produktem rozkładu badanego adduktu jest $CaSO_4$.

W atmosferze azotu, badana próbka jest stabilna do temperatury 125°C. w czasie dalszego ogrzewania obserwuje się ubytki masy wynoszące 36,78% oraz 21,23% odpowiednio w zakresach temperatury: 126-243°C oraz 244-430°C. Głównymi gazowymi produktami rozkładu analizowanej próbki są NH_3 i HNCO. Gazy te powstają w wyniku pirolizy cząsteczek mocznika związanego z jonami wapnia. Widma FTIR zarejestrowane w przedziale czasowym 5-25 min (125-500°C) wykazują charakterystyczne pasma pochodzące od drgań rozciągających ν(NH) oraz ν(NCO) odpowiednio przy liczbach falowych 3544; 3507 cm^{-1} oraz 2283, 2250 cm^{-1} od wydzielanych cząsteczek kwasu izocyjanowego. w zakresie 850-760 cm^{-1} występuje szereg pasm związanych z drganiami zginającymi δ(HNC) i δ(NCO) od cząsteczek kwasu HNCO [8,9]. Jednocześnie obserwuje się pasma przy 3333 cm^{-1} oraz 1626 cm^{-1} jak również charakterystyczny dublet pasm przy liczbach falowych 965 i 930 cm^{-1} od drgań rozciągających i deformacyjnych wydzielanego amoniaku.

Powyżej 400°C, wzrasta intensywność wydzielania cząsteczek CO_2, o czym świadczy obecność pasm drgań rozciągających i deformacyjnych przy liczbach falowych 2358 oraz 669 cm^{-1}. w wyższej temperaturze (>500°C), zanikają pasma od uwalnianych cząsteczek HNCO i można zaobserwować słabe pasma od tlenku węgla(II).



Rys.2. Widma FTIR gazowych produktów rozkładu próbki badanego adduktu mocznika.

Wnioski: Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że zgodnie z założeniami głównym i dominującym produktem otrzymanym w wyniku reakcji mocznika i półwodnego siarczanu(VI) wapnia był addukt mocznika. Obecność w otrzymanym produkcie niezwiązanego $CO(NH_2)_2$ jak też $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ świadczy o niecałkowitym przereagowaniu surowców. Otrzymany produkt jest stabilny termicznie w atmosferze powietrza do temperatury ok. 115°C, co związane jest z rozkładem pozostałości nieprzereagowanego mocznika. Dalsze jego ogrzewanie prowadzi do wieloetapowego rozkładu zdominowanego przez efekty endotermiczne.
Głównymi gazowymi produktami rozkładu badanej próbki w przepływowej atmosferze azotu są następujące związki chemiczne: HNCO, NH_3, H_2O, CO_2 i CO. Stałym produktem rozkładu badanej próbki jest siarczan(VI) wapnia.

Literatura:

1.https://www.farmer.pl/produkcja-roslinna/nawozy/od-sierpnia-2021-r-mocznik-granulowany-tylko-z-inhibitorem-lub-powloka,95060.html.
2. K. Honer, C. Pico, J. Baltrusaitis, ACS Sustainable Chemical Engineering, 6 (2018) 4680.
3. H. Wang, S. Kobke, K. Dittert, Global Ecology and Conservation, 22 (2020) e00933.
4. K. Barčauskaitė, Z. Brazienė, D. Avižienytė, M. Silva, D. Drapanauskaite, K. Honer, K. Gvildienė, R. Slinksiene, K. Jancaitiene, R. Mazeika, G. Staugaitis, T. Dambrauskas, K. Baltakys J. Baltrusaitis, Journal of Environmental Chemical Engineering, 8 (2020) 103965.
5. Patent PL 206964 B1.
6. A. Myka, M. Borowik, A. Bińczak, P. Rusek, Nauka i Przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości, Wydawnictwo UMCS, Lublin 2020.
7. E. Kotuła, R. Nowak, Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej, 547 (1998) 91.
8. J.M. Jones, A. N. Rollinson, Thermochimica Acta, 565 (2013) 39.
9. M. Barreau, X. Courtois, F. Can, Applied Catalysis A: General, 552 (2018) 147.

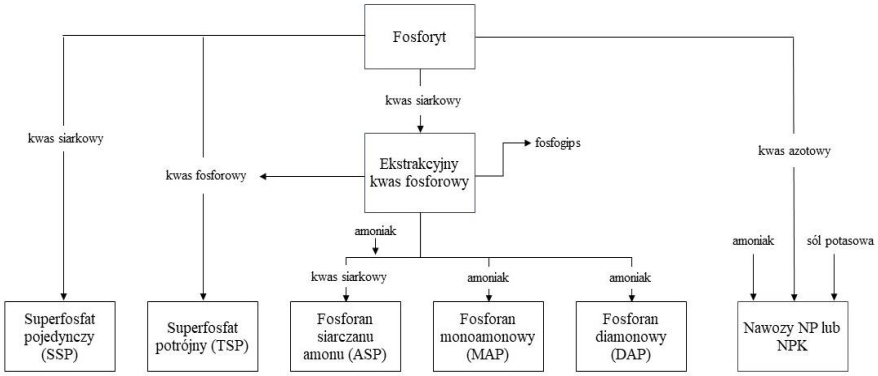
ANALIZA SKŁADU SUROWCÓW FOSFORYTOWYCH DO PRODUKCJI EKSTRAKCYJNEGO KWASU FOSFOROWEGO

U. RYSZKO[1], D. KOŁODYŃSKA[2], K. BOROWIK[3], P. RUSEK[3], [1]Sieć Badawcza Łukasiewicz-Instytut Nowych Syntez Chemicznych, Laboratorium Analityczne, Al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 13a, 24-110 Puławy, [2]Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Nieorganicznej, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 20-031 Lublin, [3]Sieć Badawcza Łukasiewicz-Instytut Nowych Syntez Chemicznych, Grupa Badawcza Nawozy, Al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 13a, 24-110 Puławy.

Abstrakt: Zbadano skład surowców fosforytowych o różnym pochodzeniu z zastosowaniem technik: optycznej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES), absorpcyjnej spektroskopii atomowej techniką zimnych par (CVAAS), chromatografii jonowej z derywatyzacją postkolumnową (IC-DPC) oraz metod grawimetrycznych.

Wprowadzenie: Skały fosforanowe (fosforyty) stanowią główny surowiec do produkcji nawozów mineralnych, zarówno jednoskładnikowych, jak i wieloskładnikowych zawierających fosfor. Eksploatację złóż fosforanowych prowadzi się gównie metodami odkrywkowymi w 40 krajach, z których 12 dostarcza aż 92% światowej produkcji. Wydobyte skały fosforanowe oceniane są pod względem zawartości P_2O_5 oraz niepożądanych zanieczyszczeń, których poziom zależy od pochodzenia i miejsca wydobycia i wynosi nawet do kilku % mas. [1-2]. Mineralne i organiczne domieszki zanieczyszczające fosforyt decydują o jego przydatności dla procesu wytwarzania kwasu fosforowego metodą ekstrakcyjną oraz znacznie obniżają jego wartość handlową [3]. Ponadto wysokie stężenie zanieczyszczeń (w tym głównie żelaza) negatywnie wpływa na filtrację kwasu fosforowego i rozpuszczalność produkowanych nawozów, a także ma szkodliwy wpływ na środowisko i zdrowie ludzi. Ekstrakcyjny kwas fosforowy (EKF) otrzymywany w procesie ekstrahowania surowców fosforowych kwasem siarkowym(VI) zawiera zanieczyszczenia, których rodzaj uzależniony jest w głównie od składu chemicznego i właściwości fizycznych surowca, rodzaju kwasu mineralnego użytego do roztworzenia skał fosforytowych (kontaktowy, metalurgiczny, odpadowy) oraz zastosowanej technologii [4]. Podstawowe zanieczyszczenia EKF stanowią związki Ca, Al, Fe, Mg, Na, K, oraz jony F^-, Cl^- i siarczany(IV) pochodzące z nadmiaru kwasu siarkowego [2]. EKF zawiera również metale ciężkie: Cd, As, Hg, Pb, Cr, krzemionkę, substancje organiczne, węgiel oraz platynowce, lantanowce i uran obecne w mniejszych ilościach. Zanieczyszczenia te przemieszczają się w różnym stopniu z surowców do ekstrakcyjnego kwasu fosforowego i stałego produktu ubocznego (fosfogipsu) [5]. Wymagania dotyczące poziomu zanieczyszczeń w nieorganicznych nawozach makroskładnikowych wg rozporządzenia [6] dotyczą sześciu pierwiastków: Cd, As, Pb, Ni, Hg, Cr(VI) oraz Zn i Cu, w przypadku gdy nie zostały one dodane w sposób zamierzony, aby skorygować braki tych składników pokarmowych w glebie. Limity występowania zanieczyszczeń wynoszą do 40 mg/kg As, 120 mg/kg Pb, 100 mg/kg Ni oraz 1 mg/kg Hg i 2 mg/kg Cr(VI). w przypadku gdy całkowita zawartość fosforu w nieorganicznym nawozie makroskład-

nikowym w przeliczeniu na P_2O_5 jest mniejsza niż 5%, to dopuszczalna zawartość Cd wynosi 3 mg/kg P_2O_5, natomiast jeśli wartość ta jest większa lub równa 5%, to zawartość Cd nie może być wyższa niż 60 mg/kg P_2O_5 [7].



Rys.1. Ogólny schemat produkcji nawozów fosforowych.

Część eksperymentalna: Próbki surowców fosforytowych F1, F2, F3 i F4 pochodzące z następujących złóż: Djebel Onk (region Tébessa, Algier), Khunayfis (Syria), Negev (Izrael) i Bou Craa (Wschodnia Sahara, Maroko) poddano procesowi mineralizacji mikrofalowej w systemie zamkniętym Mars (CEM) w mieszaninie 65% HNO_3 (Suprapur, Merck Millipore) i 37% HCl (Suprapur, Merck Millipore) w stosunku obj. 3:1, tak aby temperatura narastała do 190°C i była utrzymywana przez 12 minut przy ciśnieniu maksymalnym 19,6 bar. Mineralizaty przeniesiono ilościowo do kolb 50 ml, uzupełniono wodą demineralizowaną z systemu Milli-Q (Merck Millipore), a następnie przefiltrowano za pomocą filtrów bibułowych. w celu oznaczenia Si próbki mineralizowano w mieszaninie 40% HF (Suprapur, Merck Millipore), 65% HNO_3 (Suprapur, Merck Millipore) i 37% HCl (Suprapur, Merck Millipore), a mineralizaty przeniesiono ilościowo do kolb 100 ml. Zawartość Ca, Na, Mg, Fe, Al, K, Mn, Cu, Ti, V, Cr, Ni, Cd, As i U oznaczono techniką ICP-OES z zastosowaniem spektrometru emisyjnego Varian 720-ES z poziomym ułożeniem plazmy argonowej, wyposażonym w rozpylacz Conical (Glass Expansion), komorę cyklonową szklaną (Agilent Technologies), palnik kwarcowy jednoczęściowy. Oznaczenie Si wykonano z wykorzystaniem spektrometru emisyjnego ICP-OES, wyposażonego w komorę teflonową TraceyTFE (Glass Expansion) rozpylacz VeeSpray (Glass Expansion) i palnik D-Torch z rurką wewnętrzną wykonaną z korundu (Glass Expansion). Zawartość Hg oznaczono za pomocą analizatora rtęci DMA-80 evo (Milestone) z wykorzystaniem metody CVAAS, która polega na termicznej dekompozycji związków rtęci w atmosferze tlenu, amalgamacji i pomiarze absorbancji przy długości fali 253,65 nm. Zawartość fosforanów(V) oznaczono metodą grawimetryczną chinolinowo-molibdenową wg normy [8], a zawartość siarki całkowitej metodą grawimetryczną wg normy [9]. Do selektywnego oznaczenia Cr(VI) w postaci jonu CrO_4^{2-} zastosowano technikę chromatografii jonowej z detekcją UV-Vis, w układzie z wysokosprawnym chromatografem jonowym ICS-3000 firmy Dionex (USA) (Tabela 1). Układ wyposażony był w zbiornik eluentu, pompę izokratyczną, zawór, podajnik reagenta do reakcji postkolumnowej (PC-10), pętlę reakcyjną (Dionex Reaction Coil

375 µl) oraz dwuwiązkowy detektor UV-Vis (AD-25) z lampą deuterową i wolframową. Jako reagent postkolumnowy zastosowano roztwór H_2SO_4 (95% pure p.a. POCH/Avantor) zawierający 2 mmol/L 1,5-difenylokarbazydu (99%, Sigma-Aldrich) i 10% metanolu (100-proc. methanol for HPLC, gradient grade, VWR Chemicals). Do przygotowania próbki użyto alkaliczny roztwór trawiący (pH>11,5) oraz bufor fosforanowy (pH 7). Do sporządzania roztworów kalibracyjnych Cr(VI) zastosowano dostępny w handlu roztwór wzorcowy chromianów(VI) o stężeniu 1000 µg/ml (AccuStandard), wodę dejonizowaną z systemu Water ProPS Labconco i alkaliczny roztwór trawiący. Przygotowano roztwory robocze o stężeniach jonu CrO_4^{2-} odpowiednio 0, 2, 5, 10, 20 i 50 µg/l.

Tabela 1. Parametry pracy chromatografu jonowego ICS-3000, Dionex.

Kolumna analityczna	IonPac AS7 (4 x 250 mm)
Kolumna ochronna	IonPac AG7 (4 x 50 mm)
Eluent	250 mmol/l $(NH_4)_2SO_4$ / 100 mmol/l NH_{3aq}
Prędkość przepływu eluentu	1,0 ml/min
Prędkość przepływu DPC jako PCR	0,6 ml/min
Objętość nastrzyku	120 µl
Detekcja UV/VIS	λ=540 nm

Wyniki: Dokładność metody oznaczania P_2O_5 metodą grawimetryczną oraz Ca, Cd Al, Fe, K, Mg, Mn, Na, Si, U i V metodą ICP-OES, została ustalona poprzez analizę certyfikowanego materiału odniesienia SRM 694, Western Phosphate Rock (NIST). Dokładność wyrażona jako współczynnik odzysku wyniosła od 85,9% dla Fe_2O_3 do 112% dla K_2O. Certyfikowane stężenia składników, ich niepewności oraz uzyskane wyniki podano w Tabeli 2.

Tabela 2. Wyniki uzyskane dla SRM 694 w odniesieniu do wartości certyfikowanych.

Składnik	Wartość certyfikowana ± U, [% mas.]	Wartości uzyskane, [% mas.]	Odzysk, %
Al_2O_3	1,8 ± 0.1	1,7	95,4
CaO	43,6 ± 0,4	43,5	100
CdO	0,015 ± 0,003	0,015	100
Fe_2O_3	0,79 ± 0,06	0,68	85,9
K_2O	0,51 ± 0,02	0,57	112
MgO	0,33 ± 0,02	0,32	96,3
MnO	0,0116 ± 0,0012	0,0110	94,5
Na_2O	0,86 ± 0,04	0,77	89,7
P_2O_5	30,2 ± 0,1	30,2*	100*
SiO_2	11,2 ± 0,4	10,9	97,3
U	0,01414 ± 0,00006	0,01237	87,5
V_2O_5	0,31 ± 0,07	0,30	95,7

* wynik uzyskany metodą grawimetryczną

Analiza składu surowców fosforytowych do produkcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego wykazała, że we wszystkich 4 próbkach najliczniej występowały związki P, Ca, S i Si, których zawartości w przeliczeniu na formy tlenkowe wyniosły odpowiednio 28,7% - 29,4% P_2O_5; 48,4% - 57,1% CaO; 1,46% - 3,36% SO_3 i 1,67% - 8,67% SiO_2. Ponadto

w składzie badanych fosforytów stwierdzono obecność zanieczyszczeń związkami Na, Mg, Fe, Al, K na poziomie % mas. oraz Mn, Cu, Zn, Ti, V, U, Ni, As, Hg, Cr i Cr(VI) na poziomie mg/kg. Najniższą zawartość zanieczyszczeń oznaczono w przypadku Hg oraz Pb, którego zawartość we wszystkich próbkach fosforytów była poniżej granicy oznaczalności metody ICP-OES.

Tabela 3. Skład chemicznych fosforytów pochodzących z różnych źródeł

	F1	F2	F3	F4
Stężenie [% mas.]				
P_2O_5	29,0	28,7	30,4	29,4
CaO	53,2	53,4	57,1	48,4
SO_3	3,36	1,46	2,68	3,05
SiO_2	2,93	8,67	1,67	2,66
Na_2O	1,23	0,488	0,417	1,09
MgO	1,31	0,341	0,348	1,01
Fe_2O_3	0,635	0,205	0,269	0,554
Al_2O_3	0,507	0,327	0,131	0,443
K_2O	0,202	0,104	0,220	0,224
Stężenie [mg/kg]				
Mn	72,9	10,7	15,3	70,8
Cu	10,6	26,5	28,9	10,5
Zn	161	302	475	152
Ti	109	67,2	32,4	84,4
V	63,5	125	99,4	64,3
Cr_{total}	187	124	77,5	176
Cr(VI)	0,418	0,575	0,783	0,466
Ni	14,9	23,5	54,4	17,5
Cd	14,3	7,52	24,8	14,5
U	40,5	72,1	110	34,7
As	12,8	5,24	10,8	14,2
Pb	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0
Hg	0,0201	0,0227	0,0525	0,0202

Literatura:

1. W. Grzebisz, Nawożenie roślin uprawnych. Nawozy i systemy nawożenia, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Poznań 2009.
2. M.F. Cheira, M.N. Rashed, A.E. Mohamed, G.M. Hussein, M.A. Awadallah, Materials Today Chemistry, 14 (2019) 100176.
3. D. Łuczkowska, E. Kuźdżał, B. Cichy, Przemysł Chemiczny, 95 (2016) 1538.
4. S. Kouzbour, B. Gourich, F. Gros, C. Vial, F. Allam, Y. Stiriba, Hydrometallurgy, 188 (2019) 222.
5. B. Kic, B. Grzmil, O. Żurek, Przemysł Chemiczny, 94 (2015) 1376.
6. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/1009 z dnia 5 czerwca 2019 r. ustanawiające przepisy dotyczące udostępniania na rynku produktów nawozowych UE, Dz.Urz. Unii Europejskiej L 170, 1.
7. U. Ryszko, P. Rusek, A. Watros, J. Ostrowski, Przemysł Chemiczny, 99 (2020) 1072.
8. Norma PN-EN 15956:2011, PN-EN 15959:2011.
9. Norma PN-EN 15960:2011, PN-EN 15749:2012 metoda A.

ROZWÓJ BADAŃ NAD KOMPOZYTAMI CEMENTOWYMI DOMIESZKOWANYMI NANO- i MIKROMATERIAŁAMI FUNKCJONALNYMI

Ł. KLAPISZEWSKI[1], A. ŚLOSARCZYK[2], [1]Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, [2]Politechnika Poznańska, Wydział Inżynierii Lądowej i Transportu, ul. Piotrowo 5, 60-965 Poznań.

Abstrakt: Wzrastająca liczba ludności powodująca niekontrolowane rozrastanie się aglomeracji miejskich jest przyczyną coraz gorszego składu powietrza. Myśl o dobru przyszłych pokoleń jest motorem do poszukiwania coraz to nowszych, biodegradowalnych i odnawialnych technologii. Stąd też w ostatnich latach obserwowana jest zintensyfikowana potrzeba badań i charakterystyki materiałów budowlanych, która coraz częściej wiąże się z odpowiednią ich selekcją, jak również z rosnącym zapotrzebowaniem rynku na produkty o określonej wydajności użytkowej i funkcjonalności oraz precyzyjnie zaprojektowanych właściwościach. w ramach niniejszego rozdziału zaprezentowano najważniejsze trendy dotyczące funkcjonalnych domieszek stosowanych w kompozytach cementowych, w tym coraz częściej nowo projektowanych układów hybrydowych o zdefiniowanych, ściśle określonych właściwościach.

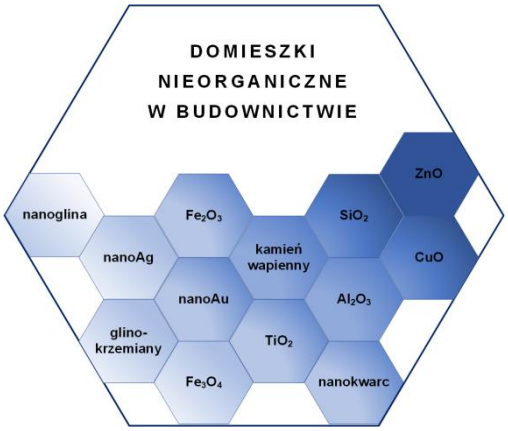
Wprowadzenie: Wzrastające wymagania, co do trwałości i jakości materiałów budowlanych, w szczególności widoczne w ostatnich kilkunastu latach sprawiają, że coraz częściej przemysł budowlany zwraca się ku nowym technologiom, w tym przede wszystkim w kierunku nanotechnologii. w 2002 roku Komisja Europejska zaakceptowała projekt „NANOCONEX" – GMA1–2002–72160, którego celem było zbadanie aktualnego stanu wiedzy i charakteru badań prowadzonych w zakresie nanotechnologii w budownictwie oraz opracowanie przewidywanych dróg rozwoju dla materiałów budowlanych z wykorzystaniem nanotechnologii na najbliższe kilkanaście lat. Badania prowadzone były przez 2 lata wśród naukowców i przedsiębiorców działających głównie w Europie. Efektem projektu był raport określający kierunki rozwoju materiałów budowlanych w oparciu o osiągnięcia nanotechnologii: (*i*) w zakresie modyfikacji nanostruktury materiałów nanowłóknami, nanocząstkami czy szeroko rozumianymi nanodomieszkami (co dotyczy wysoce wydajnych materiałów konstrukcyjnych typu stal/metale, ceramika/szkło, polimery, cement/beton, inne kompozyty); (*ii*) poznanie układu w nanoskali – szczególnie ustalenie relacji pomiędzy nanostrukturą materiału, a jego właściwościami w skali makro przy zastosowaniu nowych technik badawczych; (*iii*) wytwarzanie funkcjonalnych nanofolii/nanopowłok – wzmocnienie właściwości powierzchniowych materiałów, np. mechanicznych, optycznych, cieplnych, samooczyszczających się; (*iv*) projektowanie nowych sensorów, urządzeń i struktur „smart" – wzmocnienie monitorowania konstrukcji i jej otoczenia; (*v*) rozwój budownictwa zrównoważonego, „zielonych" materiałów i technologii – nowe źródła energii odnawialnej, specjalne materiały izolacyjne, oczyszczacze wody i powietrza [1].

Domieszkowanie kompozytów cementowych: Wśród wyróżnionych we wprowadzeniu obszarów badawczych za jeden z istotniejszych uważa się modyfikowanie matrycy ce-

mentowej na poziomie nanometrycznym, z uwagi na to, że beton jest dzisiaj, obok stali, jednym z najważniejszych materiałów konstrukcyjnych. Jego nieustannie wzrastające zastosowanie wiąże się z intensywnym rozwojem budownictwa, ale również ze wzrostem populacji, która w ciągu ostatnich 50 lat zwiększyła się prawie dwukrotnie i osiągnęła niemal 7 miliardów [2]. Przewiduje się, że w ciągu kolejnych trzydziestu lat zapotrzebowanie na spoiwo cementowe, a tym samym beton, w niektórych regionach świata (gospodarki rozwijające się, takie jak: Chiny, Indie, Korea itp.) zwiększy się ponad dwukrotnie i osiągnie wartości blisko 6000 Mt/rok. Negatywnym aspektem produkcji tak dużych ilości betonu jest emisja ditlenku węgla, związana zarówno z produkcją spoiwa cementowego, jak i energią niezbędną do wytworzenia mieszanki betonowej. Modyfikacja procesu produkcji klinkieru cementowego [3,4], udział coraz większych ilości materiałów odpadowych o właściwościach pucolanowych lub hydraulicznych w spoiwie cementowym i/lub betonie [5,6] oraz stosowanie paliw alternatywnych w procesie współspalania [7,8] jest coraz wyższe, niemniej jednak niewystarczające do znacznego ograniczenia emisji CO_2. Poprawa negatywnego *footprintu* produkcji spoiwa cementowego, a tym samym betonu może być minimalizowana również przez wyższą trwałość betonu, co zostało określone w normie PN-EN 206 [9]. Zgodnie z wytycznymi normy odpowiednie zaprojektowanie i wykonanie betonów, z uwagi na potencjalne zagrożenia czynnikami zewnętrznymi, z uwzględnieniem minimalnej ilości cementu, minimalnego stosunku wodno/cementowego oraz minimalnej klasy wytrzymałości w danej klasie ekspozycji, umożliwia zapewnienie trwałości tego materiału i wydłużenie jego czasu eksploatacji [10-12]. Dodatkowo, stosowanie domieszek, w tym coraz częściej nanodomieszek, poprawiających zarówno właściwości mechaniczne spoiwa cementowego, jak i jego odporność na działanie środowiska zewnętrznego, prowadzi do uzyskania materiału o podwyższonej trwałości [13-15].

Nanotlenki stosowane jako domieszki w budownictwie: Wśród nanotlenków najszerzej przebadanych w kierunku wzmocnienia wytrzymałości i trwałości kompozytów cementowych można wyróżnić krzemionkę [16-20] czy tlenki żelaza [21-25]. Pojawiają się również w ostatnich latach prace, choć w przypadku niektórych układów cały czas w niewielkiej ilości, które wskazują na pozytywne działanie: ditlenku tytanu [26-28], tlenku cynku [29,30], tlenku glinu [31-33], glinokrzamianów [34,35] czy kamienia wapiennego [35], głównie o wymiarach nanometrycznych (rys.1). Większość nanotlenków z uwagi na rozmiary w granicach od 10 do 100 nm (najczęściej od 10-20 nm) oraz rozwinięte powierzchnie właściwe w zakresie 100-250 m^2/g zagęszcza strukturę matrycy cementowej poprzez efekt wypełnienia oraz stanowi dodatkowe centra aktywne do zapoczątkowania wzrostu fazy C-S-H. Efektem tego jest w początkowym okresie wzrost zagęszczenia mikrostruktury zaczynu cementowego oraz strefy przejściowej między zaczynem a kruszywem i związany z tym wzrost hydratacji krzemianów wapnia, prowadzący do wzrostu wytrzymałości na ściskanie w początkowym okresie wiązania. w przypadku nanokrzemionki, dzięki właściwościom pucolanowym otrzymuje się dodatkowy wzrost 28-dniowej wytrzymałości na ściskanie. Pozytywny efekt działania nanokrzemionki znacznie przewyższa działanie stosowanej dotychczas mikrokrzemionki, w przypadku 10% dodatku nanokrzemionki wartości wytrzymałości na ściskanie są o 16% wyższe niż wartości uzyskane dla odpowiednika w skali mikrometrycznej w ilości 15% wag. [36]. Poza tym już niewielkie ilości nanokrzemionki, rzędu 0,25% wag. wpływają na podwyższenie 28-dniowej wytrzymałości na ściskanie o 10% i wytrzymałości na zginanie aż o 25%, w porównaniu do kompozytów bez tego dodatku

[37]. Nanododatki, głównie nanokrzemionka, nanotlenki: glinu, żelaza, tytanu i cynku przez zagęszczenie struktury, zmniejszenie porowatości i przepuszczalności matrycy cementowej poprawiają dodatkowo odporność na działanie czynników środowiskowych, między innymi: chlorków [38-40], siarczanów [39,41], a ponadto obniżonych i podwyższonych temperatur [42-46], prowadząc w konsekwencji do zwiększenia trwałości i wydłużenia czasu eksploatacji kompozytu cementowego.



Rys.1. Domieszki nieorganiczne stosowane w budownictwie.

Drugim, niezwykle istotnym nurtem badań w ostatnich kilkunastu latach w technologii materiałów budowlanych o podwyższonej trwałości, w tym również w technologii betonu, jest zastosowanie tlenków metali nadających materiałom budowlanym właściwości samooczyszczające i antybakteryjne. Najczęściej w tych rozwiązaniach stosuje się ditlenek tytanu, który po raz pierwszy został wykorzystany w Japonii, w 1980 roku [47]. Dodatek TiO_2 do kompozytów cementowych, oprócz poprawy ich właściwości mechanicznych, wiąże się również z wprowadzeniem funkcji użytkowych wynikających z półprzewodnikowego charakteru tego materiału [48]. Pod wpływem absorpcji promieniowania z zakresu UV (λ<380 nm dla anatazu, odpowiada energii pasma wzbronionego 3,2 eV) przez TiO_2 następuje przejście elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa i w konsekwencji tworzą się pary elektron (e–) – dziura (h+), które w obecności tlenu uczestniczą w reakcjach redoks i w ten sposób dochodzi do powstania reaktywnych form tlenu, takich jak: $\bullet O_2^-$, H_2O_2, $1O_2$, •OH [49]. Formy te odpowiadają za właściwości fotokatalityczne ditlenku tytanu, związane z procesami utleniania zanieczyszczeń, a także hamowania wzrostu mikroorganizmów [50]. Ponadto, powierzchnie pokryte TiO_2 charakteryzują się fotoindukowaną superhydrofilowością [51], która w połączeniu z właściwościami fotokatalitycznymi warunkuje efekt samoczyszczący tych powierzchni [52]. Dodatkowo ditlenek tytanu jest często poddawany modyfikacji, celem przesunięcia jego właściwości fotoabsorpcyjnych w kierunku promieniowania widzialnego [53], a także zwiększenia wydajności fotonicznej reakcji fotokatalitycznych, poprzez zmniejszenie niekorzystnego zjawiska rekombinacji ładunku (par e—h+) [49], co rozszerza możliwości aplikacyjne tego materiału pozwalając na m.in. lepsze wykorzystanie promieniowania słonecznego, jako źródła światła. z perspektywy właściwości fotokatalitycznych TiO_2, jego obecność w strukturze kompozytów cementowych umoż-

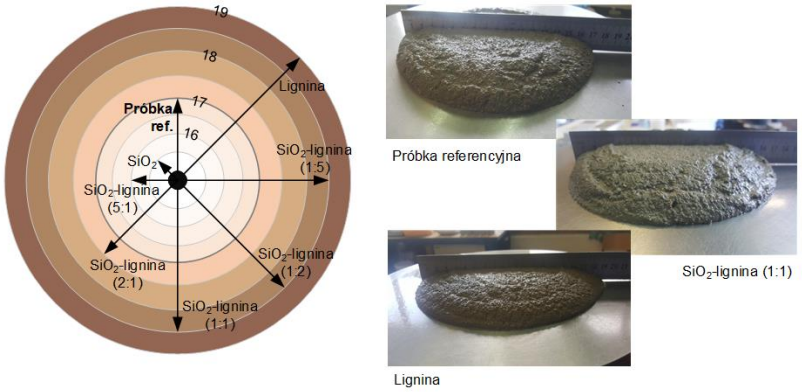
liwia wprowadzenie trzech funkcjonalności dotyczących: (*i*) udziału tych materiałów w oczyszczaniu powietrza (NO_x, SO_2, lotne związki organiczne), (*ii*) charakteru samoczyszczącego ich powierzchni (m.in. rozkład zaadsorbowanych związków organicznych) oraz (*iii*) właściwości samodezynfekujących [54,55]. Właściwości samodezynfekujące kompozytu cementowego uzyskano również w przypadku modyfikacji struktury nanomateriałami w układzie tlenek cynku i srebro [56].

Liczne badania prowadzone w ciągu ostatnich kilku/kilkunastu lat w zakresie kompozytów cementowych modyfikowanych nanododatkami dotyczyły głównie właściwości mechanicznych i fotokatalitycznych. Wśród nich niewiele prac poświęcono tematyce przeciwdziałania biodegradacji kompozytów cementowych i roli nanododatków w przeciwdziałaniu temu zjawisku. Biodegradacja kompozytu cementowego wywoływana jest przez bakterie, grzyby, algi i porosty, które uwalniając niszczące metabolity prowadzą do stopniowego uszkodzenia mikrostruktury spoiwa cementowego, co jest szczególnie niebezpieczne dla stali zbrojeniowej. Na biodegradację szczególnie narażone są żelbetowe elementy konstrukcyjne, będące w ciągłym lub okresowym kontakcie z wodą, szczególnie morską [57]. Wysokie pH matrycy cementowej stanowi barierę dla rozwoju, kolonizacji i wzrostu mikroorganizmów. Problem rozpoczyna się w momencie neutralizacji matrycy cementowej, spowodowanej głównie karbonatyzacją. Penetracja ditlenku węgla w strukturę spoiwa cementowego i reakcja z wodorotlenkiem wapnia prowadzi do obniżenia pH do wartości 9. Tak istotna zmiana wartości pH jest czynnikiem inicjującym wzrost mikroorganizmów [58]. Badania prowadzone przez autorów prac [55,56,59] wykazały że obecność w strukturze kompozytu cementowego nanotlenków: tytanu, cynku i nanosrebra powoduje wzrost odporności na działanie bakterii głównie Gram ujemnych np. *Escherichia coli*. z kolei odporność matrycy cementowej z nanotlenkiem cynku i srebra na bakterie Gram dodatnie, typu *Bacillus cereus* była zdecydowanie niższa. Jak dowiedziono, warunkiem efektywnego działania nanotlenków w przeciwdziałaniu biodeterioracji jest ich dobre rozproszenie w matrycy cementowej i brak aglomeracji [56].

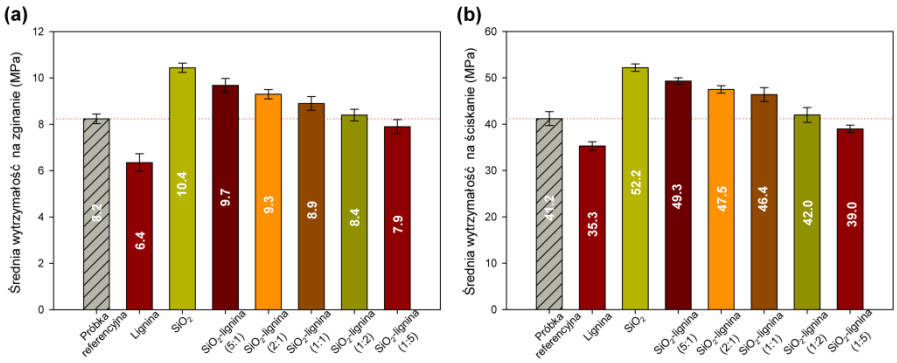
Mimo bardzo dobrych efektów działania nanododatki wykazują niestety także pewne wady. Istotnym problemem ich stosowania, z uwagi na nanometryczne wymiary i rozwinięte powierzchnie właściwe, jest brak ich równomiernego rozproszenia w matrycy cementowej, gwarantującego uzyskanie powtarzalnych parametrów fizykochemicznych finalnych kompozytów. Poza problemem z rozproszeniem liczne badania wskazują na tendencję do agregacji i aglomeracji cząstek w spoiwie cementowym [60-65]. Problemy z rozproszeniem domieszek/dodatków i tendencja do tworzenia rozbudowanych struktur, szczególnie przy większych zastosowanych ilościach, wiąże się ze wzrostem zapotrzebowania na wodę, co z kolei może powodować zmianę struktury porów w stwardniałym spoiwie cementowym, prowadząc dalej do obniżenia parametrów mechanicznych kompozytu. Ponadto, agregacja i aglomeracja cząstek prowadzi do obniżenia efektywności ich działania, między innymi aktywności fotokatalitycznej ditlenku tytanu [66] czy właściwości dezynfekujących tlenku cynku [56]. w celu przeciwdziałania aglomeracji stosuje się między innymi: (*i*) mieszanie dodatku z częścią wody i spoiwa, w celu wytworzenia zawiesiny, a następnie dodanie do reszty składników mieszanki [61-63], (*ii*) wstępne rozproszenie nanodomieszki/nanododatku w wodzie za pomocą ultradźwięków [35] (*iii*) czy stosowanie układów typu *core-shell* [59,67,68]. Według Sancheza [69] wyzwaniem stawianym przed badaczami jest opracowanie nowych sposobów wytwarzania odpowiednich domieszek/dodatków umożliwiających ich

dobre rozproszenie w matrycy cementowej i przeciwdziałanie ich aglomeracji. Spełnienie tego warunku umożliwi szerszą aplikację nowoczesnych technologii w budownictwie i może przyczynić się do obniżenia kosztów wytwarzania kompozytów cementowych. w istniejących dotychczas rozwiązaniach przeciwdziałających tworzeniu większych struktur cząstek najbardziej obiecujące są struktury *core-shell*, w których nanotlenek metalu (żelaza lub tytanu) pokrywany jest między innymi nanokrzemionką lub polimerem [59,67,68]. Efektem działania jest dobre zdyspergowanie nanododatku w strukturze matrycy cementowej oraz ochrona powierzchni tlenków żelaza przed utlenianiem w kontakcie z powietrzem i spoiwem cementowym. Niestety negatywnym efektem takiej struktury jest utrata części właściwości fotokatalitycznych i antybakteryjnych ditlenku tytanu – czysty tlenek w postaci P25 wykazywał wyższe właściwości samooczyszczające i samodezynfekujace niż występujący w strukturze $TiO_2@SiO_2$. Ponadto, problemem jest niska wydajność otrzymywania takich struktur, co ze względu na aspekt zastosowania w budownictwie jest kluczowe.

Badania własne dotyczące domieszek hybrydowych stosowanych w budownictwie: w ramach prowadzonych badań własnych otrzymano, scharakteryzowano, a następnie zastosowano jako domieszki do kompozytów cementowych m.in. materiały hybrydowe krzemionka-lignina [70]. Do wytworzenia układów o odpowiedniej jednorodności zastosowano wysokoenergetyczny młyn kulowy oraz ucierak moździerzowy. w wyniku analizy spektroskopii w podczerwieni z transformatą Fouriera potwierdzono występowanie słabych oddziaływań fizycznych między składnikami. Umożliwiło to zaklasyfikowanie powstałych układów do materiałów hybrydowych i klasy. Ponadto, na podstawie uzyskanych parametrów struktury porowatej oraz danych kolorymetrycznych wnioskowano również o efektywności otrzymywania produktów końcowych. w kolejnej części badań ligninę, ditlenek krzemu oraz układy hybrydowe SiO_2-lignina o różnych udziałach wagowych, zastosowano jako domieszki w kompozytach cementowych. w toku realizowanych badań dowiedziono, że już 0,5% wag. domieszki ligniny oraz układów hybrydowych ditlenek krzemu-lignina może mieć korzystny wpływ na poprawę konsystencji zaprawy cementowej (rys.2). Stwierdzono ponadto, że domieszka mikrometrycznego SiO_2 mimo to, że pogarszała plastyczność zapraw, to bardzo korzystnie wpływała na wzrost średniej wytrzymałości na zginanie i ściskanie (rys.3). z kolei, wprowadzenie ligniny pozwala na osiągnięcie bardzo dobrej plastyczności zaprawy, nie powodując tym samym zwiększenia poziomu wytrzymałości, określonego przez próbkę referencyjną (zaprawa bez domieszek). Materiałami, które przyczyniają się do osiągnięcia kompromisu w zakresie preferowanych finalnych parametrów produktów są materiały hybrydowe. Odpowiednio zaprojektowane, pozwalają łączyć wymierny charakter zastosowania materiałów odpadowych z poprawą właściwości plastycznych i mechanicznych (jak dla układów SiO_2-lignina 2:1, 1:1 oraz 1:2) [70].



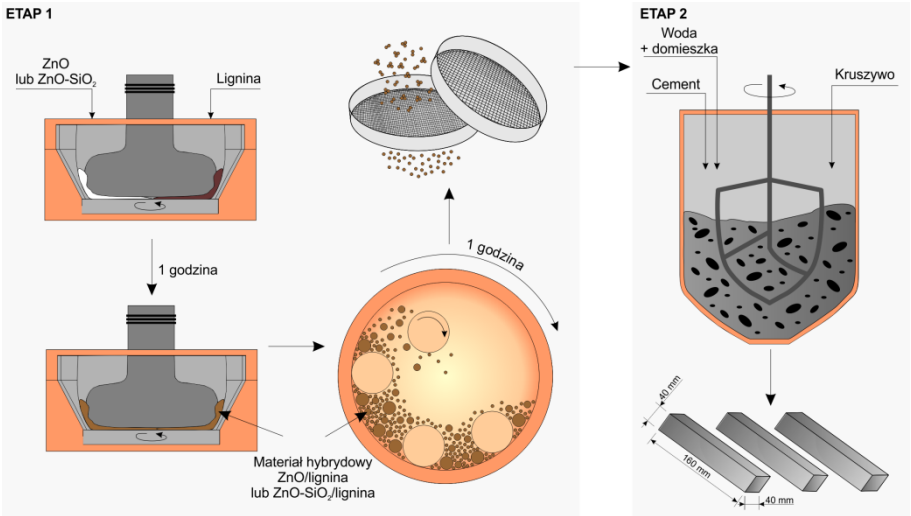
Rys.2. Badania wielkości rozpływu oraz zdjęcia cyfrowe próbek zawierających 0,5% wag. otrzymanych domieszek wraz z porównaniem do próbki referencyjnej, na podstawie [70].



Rys.3. Wyniki badań mechanicznych: (a) wytrzymałość na zginanie i (b) wytrzymałość na ściskanie dla próbek zawierających 0,5% wag. domieszek w stosunku do próbki odniesienia, na podstawie [70].

W ramach innych prac zaprojektowano materiały hybrydowe Al_2O_3-lignosulfonian magnezu i Al_2O_3-lignina, jako funkcjonalne domieszki do zapraw cementowych [71, 72]. Skuteczność otrzymywania układów nieorganiczno-organicznych metodą mechanicznego rozdrabniania składników potwierdzono na podstawie widm uzyskanych za pomocą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera. Stwierdzono, że pomiędzy składnikami występują słabe oddziaływania wodorowe, co potwierdzają niewielkie przesunięcia maksimów absorpcji odpowiednich grup funkcyjnych, zwłaszcza grup hydroksylowych. Dzięki temu możliwe było uzyskanie odpowiednich materiałów hybrydowych klasy I. Dodatkowo charakteryzowały się stosunkowo dobrą stabilnością termiczną oraz jednorodnym charakterem mikrostruktury. Ważnym aspektem było wykorzystanie uzyskanych materiałów hybrydowych i czystych komponentów jako domieszek do zapraw cementowych. Podczas badań potwierdzono, że czysty tlenek glinu nie zmienia plastyczności mieszanki i pozytywnie wpływa na poprawę wytrzymałości na ściskanie, będąc jednocześnie najbardziej jednorodnym materiałem o najwyższej stabilności termicznej. z kolei, dodatek biopolimerów (zarówno ligniny, jak i lignosulfonianu) zwiększył plastyczność kompozytów zaprawy cementowej, zmieniając jej właściwości wy-

trzymałościowe. Ostatecznie wprowadzenie funkcjonalnych materiałów hybrydowych do zapraw cementowych spowodowało zmianę plastyczności związków przy zachowaniu wytrzymałości na ściskanie (Al_2O_3-lignosulfonian) lub poprawie tejże właściwości (Al_2O_3-lignina). Uzasadnione jest zatem zastosowanie hybrydy, która z jednej strony poprawia właściwości plastyczne mieszanki (dzięki obecności biopolimeru), a z drugiej strony przyczynia się do poprawy właściwości mechanicznych (głównie dzięki zastosowaniu składnika nieorganicznego) [71,72].
W innej pracy zaprojektowano i z powodzeniem wyprodukowano materiały hybrydowe ZnO-lignina i ZnO-SiO_2-lignina [73]. Układy takie zostały następnie zastosowane po raz pierwszy jako funkcjonalne domieszki do kompozytów cementowych o zdefiniowanych właściwościach antybakteryjnych (rys.4).



Rys.4. Schemat otrzymywania materiałów hybrydowych ZnO-lignina oraz ZnO-SiO_2-lignina (etap 1) oraz kompozytów cementowych z domieszką nieorganiczno-organicznych układów hybrydowych (etap 2), zaadoptowane z [73].

Wszystkie wytworzone układy tworzyły stabilne dyspersje wodne w prawie całym analizowanym zakresie pH. Ponadto wykazano, że dodatek ligniny obniża wartość kąta zwilżania wodą i modyfikuje zwilżalność przez ciecze niepolarne (dijodometan). Powyższe właściwości mają fundamentalne znaczenie dla docelowego zastosowania tych układów jako funkcjonalnych domieszek hybrydowych w kompozytach cementowych o silnie zasadowym pH. Dodatkowo, wyniki eksperymentalne wyraźnie wykazały korzystny wpływ dodanej ligniny, która poprawiała plastyczność zarówno układów mono-, jak i międzytlenkowych. Analiza czasu wiązania i pomiar ciepła hydratacji zapraw cementowych z domieszkami potwierdziła opóźniające właściwości tlenku cynku. Wprowadzenie krzemionki oraz produkcja domieszek ZnO-SiO_2 i ZnO-SiO_2-lignina zmniejszyło niekorzystne działanie tlenku cynku, a tym samym spowodowało przyspieszenie procesu hydratacji spoiwa cementowego. Przeprowadzone badania doświadczalne wytrzymałości mechanicznej wytworzonych kompozytów cementowych potwierdziły zasadność wprowadzenia krzemionki do matrycy cementowej. Obecność ligniny w domieszce, choć zmniejszała wytrzymałość, proporcjonalnie do wzrastającej ilości biopolimeru w ukła-

dzie, pozwoliła na ograniczenie problemu dyspersji domieszek tlenkowych w matrycy cementowej, co potwierdzają wartości wytrzymałości na ściskanie dla kompozytów zawierających domieszki ZnO i ZnO-lignina (5:1). Badania nad mikrostrukturą obrazują różnorodny charakter wytwarzanych układów cementowych. Matryce zawierające tylko ZnO lub ZnO-SiO_2 mają bardzo gęstą strukturę, natomiast kompozyty zawierające ligninę mają zwiększoną porowatość ze względu na drobne mikropory wprowadzone wraz z ligniną, co potwierdziła analiza porozymetrii rtęciowej. Dodatkowo, co bardzo istotne, w toku przeprowadzonych badań stwierdzono, że układy wzbogacone w ZnO wykazywały wysoką oporność na środki przeciwdrobnoustrojowe, potwierdzoną wyraźnym brakiem wzrostu mikroorganizmów. w przypadku stosowania układu ZnO-SiO_2 dodatek krzemionki powodował pogorszenie działania przeciwdrobnoustrojowego, co prawdopodobnie wiąże się ze spadkiem stężenia ZnO w układzie. Podobną tendencję zaobserwowano w przypadku próbek z dodatkiem ligniny, choć w tym przypadku wzrost drobnoustrojów był znacznie niższy niż w kompozycie bez domieszki lub z układem ZnO-SiO_2. Uzyskane wyniki jednoznacznie potwierdzają więc pozytywny wpływ dodatku ZnO i ZnO-ligniny na hamowanie rozwoju drobnoustrojów w kompozytach cementowych [73].
Na podstawie dostępnej literatury przedmiotu stwierdzono, że ditlenek tytanu w połączeniu z ligniną może mieć także bardzo korzystne zastosowanie w roli domieszek do kompozytów cementowych [74]. Obecnie trwają intensywne badania związane z wykorzystaniem różnych form TiO_2 o zdefiniowanej aktywności fotokatalitycznej oraz właściwościach antybakteryjnych w roli przyszłościowych, prośrodowiskowych materiałów wykorzystywanych w szeroko rozumianym budownictwie.

Wnioski: Od wielu lat w renomowanych ośrodkach badawczych prowadzone są badania mające na celu stworzenie nowatorskich, funkcjonalnych materiałów budowlanych, mogących sprostać wymogom konsumentów, jak i ograniczeniom stawianym przez środowisko. Dla konsumenta najważniejszymi parametrami materiału są jego wytrzymałość, wysoki poziom izolacji ciepła oraz cena. Badania pokazują, że stosowane przez lata rozwiązania prowadzą często do zjawiska *sick building syndrome*. Wymienione zjawisko powoduje pojawienie się objawów lub wręcz samych przewlekłych chorób, spowodowanych stanem budynku oraz zanieczyszczeń, jakie produkuje lub pochłania. Materiały stosowane do tej pory emitowały do atmosfery różnego rodzaju związki chemiczne, które przy długotrwałym kontakcie mogą powodować alergie, bóle głowy lub stany zapalne.
W obecnych czasach naukowcy intensyfikują swoje działania i starają się sprostać tym wymaganiom, dlatego poszukują materiałów, które nie tylko będą przeciwdziałać temu zjawisku, a wręcz będą w stanie usunąć z powietrza zanieczyszczenia produkowane przez ośrodki miejskie i przemysłowe. Jednym ze sposobów jest wprowadzenie do materiału konstrukcyjnego substancji o właściwościach fotokatalitycznych i/lub przeciwdrobnoustrojowych, które są w stanie rozłożyć związki organiczne, znajdujące się w atmosferze, do ditlenku węgla oraz wody.
Tak więc nowe rozwiązania materiałowe są odpowiedzią na potrzebę nowoczesnych i innowacyjnych rozwiązań dla budownictwa zrównoważonego oraz niskoemisyjnego i jednoznacznie wpisują się w zaprezentowaną przez Europejskie Stowarzyszenie Cementowe *Cembureau* Mapę Drogową „Spajamy Europejski Zielony Ład" prowadzącą do zeroemisyjnej produkcji cementu. Takie podejście wymaga zintensyfikowanych

i szeroko zakrojonych działań nie tylko na etapie produkcji klinkieru cementowego i cementów, ale również na etapie wbudowania betonu w konstrukcję, poprzez optymalizację składu betonów oraz zapewnienie trwałości materiału w długim czasie eksploatacji, jak i umożliwienie ponownego wykorzystania materiału.

Literatura:

1. W. Zhu, P.J.M. Bartos, A. Porro, Materials and Structures, 37 (2004) 649.
2. H. Van Damme, Cement and Concrete Research, 112 (2018) 5.
3. F. Sorrentino, Cement and Concrete Research, 41 (2011) 616.
4. M. Schneider, M. Romer, M. Tschudin, H. Bolio, Cement and Concrete Research, 41 (2011) 642.
5. C. Shi, A.F. Jiménez, A. Palomo, Cement and Concrete Research, 41 (2011) 750.
6. M.M. Hossain, M.R. Karim, M. Hasan, M.K. Hossain, M.F.M. Zain, Construction and Building Materials, 116 (2016) 128.
7. A.K. Chatterjee, Cement and Concrete Research, 41 (2011) 624.
8. M. Schneider, Cement and Concrete Research, 78 (2015) 14.
9. PN-EN 206 Concrete – Part 1 Specification, performance, production and conformity.
10. A. Neville, Materials and Structures, 33 (2000) 14.
11. A. Sarja, Materials and Structures, 34 (2001) 114.
12. S.W. Tang, Y. Yao, C. Andrade, Z.J. Li, Cement and Concrete Research, 78 (2015) 143.
13. L.P. Singh, S.R. Karade, S.K. Bhattacharyya, M.M. Yousuf, S.Ahalawat, Construction and Building Materials, 47 (2013) 1069.
14. M.S. Muhd Norhasri, M.S. Hamidah, A. Mohd Fadzil, Construction and Building Materials, 133 (2017) 91.15. F. Pacheco-Torgal, S. Jalali, Construction and Building Materials, 25 (2011) 582.
16. J.I. Tobon, J. Paya, O.J. Restrepo, Construction and Building Materials, 80 (2015) 92.
17. S. Abd, El. Aleem, M. Heikal, W.M. Morsi, Construction and Building Materials, 59 (2014) 151.
18. K. Behfarnia, M. Rostami, Construction and Building Materials, 131 (2017) 205.
19. A. Nazari, S. Riahi, Materials Science and Engineering: A, 527 (2010) 7663.
20. A.M. Said, M.S. Zeidan, M.T. Bassuoni, Y. Tian, Construction and Building Materials, 36 (2012) 838.
21. A. Nazari, S. Riahi, S. Riahi, S.F. Shamekhi, A. Khademno, Journal of American Science, 6 (2010) 90.
22. A. Nazari, S. Riahi, S. Riahi, S.F. Shamekhi, A. Khademno, Journal of American Science, 6 (2010) 102.
23. N.A. Yazdi, M.R. Arefi, E. Mollaahmadi, B.A. Nejand, Life Science Journal, 8 (2011) 550.
24. A. Khoshakhlagh, A. Nazari, G. Khalaj, Journal of Materials Science & Technology, 28 (2012) 73.
25. A. Nazari, S. Riahi, Journal of Composite Materials, 45 (2011) 923.
26. M. Jalal, A.A. Ramezanianpour, M.K. Pool, Composites Part B: Engineering, 55 (2013) 324.
27. C. Cárdenas, J.I. Tobón, C. García, J. Vila, Construction and Building Materials, 36 (2012) 820.
28. A.A. Essawy, S. Abd El.Aleem, Construction and Building Materials, 52 (2014) 1.
29. T. Nochaiya, Y. Sekine, S. Choopun, A. Chaipanich, Journal of Alloys and Compounds, 630 (2015) 1.
30. J. Liu, H. Jin, C. Gu, Y. Yang, Construction and Building Materials, 217 (2019) 352.
31. A. Nazari, S. Riahi, Energy and Buildings, 43 (2011) 1480.
32. S. Barbhuiya, S. Mukherjee, H. Nikraz, Construction and Building Materials, 52 (2014) 189.
33. Z.B. Jian, X.D. Xing, P.C. Sun, Construction and Building Materials, 202 (2019) 169.
34. M. Heikal, N.S. Ibrahim, Construction and Building Materials, 112 (2016) 19.
35. S. Kawashima, P. Hou, D.J. Corr, S.P. Shah, Cement and Concrete Composites, 36 (2013) 8.
36. H. Li, H-G. Xiao, J. Yuan, J. Ou, Composites Part B: Engineering, 35 (2004) 185.
37. K. Sobolev, I. Flores, L.M. Torres-Martinez, P.L. Valdez, E. Zarazua, E.L. Cuellar, Engineering of SiO_2 nanoparticles for optimal performance in nano cementbased materials In: Nanotechnology in Construction 3. Proceedings of the NICOM3, Z. Bittnar, P.J.M. Bartos, J. Nemecek, V. Smilauer, J. Zeman (Eds.), Springer, Berlin Heidelberg, 2009, pp. 139-148.
38. A. Joshaghani, Structural Concrete, 19 (2018) 1318.
39. M. Bragança, K.F. Portella, M.M. Bonato, E. Alberti, C.E.B. Marino, Construction and Building Materials, 117 (2016) 152.
40. M. Heikal, S.M. Ibrahim, Ceramics-Silikaty, 59 (2015) 81.
41. H.N. Atahan, K.M. Arslan, Sustainable Cities and Society, 22 (2016) 40.
42. K. Behfarnia, N. Salemi, Construction and Building Materials, 48 (2013) 580.
43. F. Liu, T. Zhang, T. Luo, M. Zhou, W. Ma and K. Zhang, Materials 12 (2019) 1.
44. M. Heikal, A.I. Ali, M.N. Ismail, S.A.N.S. Ibrahim, Construction and Building Materials, 70 (2014) 339.
45. N. Farzadnia, A.A.A. Ali, R. Demirboga, Cement and Concrete Research 54 (2013) 43.

46. M. Heikal, M.N. Ismail, N.S. Ibrahim, Construction and Building Materials, 91 (2015) 232.
47. K. Hashimoto, TiO2 photocatalysts towards novel building materials, International RILEM Symposium on Photocatalysis, Environment and Construction Materials 2007, Florence, Italy, pp. 3-8. 48. Z. Li, S. Ding, X. Yu, B. Han, J. Ou, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 111 (2018) 115.
49. Y. Nosaka, A.Y. Nosaka, Chemical Reviews, 117 (2017) 11302.
50. J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D.W. Bahnemann, Chemical Reviews, 114 (2014) 9919.
51. M. Takeuchi, K. Sakamoto, G. Martra, S. Coluccia, M. Anpo, The Journal of Physical Chemistry B, 109 (2005) 15422.
52. S. Banerjee, D.D. Dionysiou, S.C. Pillai, Applied Catalysis B: Environmental, 176–177 (2015) 396. 53. M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O'Shea, M.H. Entezari, D.D. Dionysiou, Applied Catalysis B: Environmental, 125 (2012) 331.
54. J. Chen, C. Poon, Building and Environment, 44 (2009) 1899. 55. D.E. Macphee, A. Folli, Cement and Concrete Research, 85 (2016) 48. 56. T. Noeiaghaei, N. Dhami, A. Mukherjee, Construction and Building Materials, 150 (2017) 880. 57. C. Gaylarde, M.R. Silva, T. Warscheid, Materials and Structures, 36 (2003) 342. 58. N. Kip, J.A. van Veen, ISME J. 9 (2015) 542. 59. P. Sikora, K. Cendrowski, A. Markowska-Szczupak, E. Horszczaruk, E. Mijowska, Construction and Building Materials, 150 (2017) 738.
60. G. Appa Rao, Cement and Concrete Research, 33 (2003) 1765.
61. M. Oltulu, R.S Şahin, Energy and Buildings, 58 (2013) 292.
62. E. Mohseni, B.M. Miyandehi, J. Yang, M.A. Yazdi, Construction and Building Materials, 84 (2015) 331.
63. R. Madandoust, E. Mohseni, S. Y. Mousavi, M. Namnevis, Construction and Building Materials, 86 (2015) 44.
64. M. Heikal, M.N. Ismail, N.S. Ibrahim, Construction and Building Materials, 91 (2015) 232.
65. M.M. Khotbehsara, E. Mohseni, M.A. Yazdi, P. Sarker, M.M. Ranjbar, Construction and Building Materials, 94 (2015) 758.
66. S. Dantas, R. Serafini, R. de Oliveira Romano, F. Vittorino, K. Loh, Construction and Building Materials, 215 (2019) 544.
67. J. Sun, K. Xu, C. Shi, J. Ma, W. Li, X. Shen, Construction and Building Materials, 156 (2017) 114. 68. Y. Gu, Q. Ran, X. Shu, C. Yu, H. Chang, J. Liu, Construction and Building Materials, 114 (2016) 673.
69. F. Sanchez, K. Sobolev, Construction and Building Materials, 24 (2010) 2060.
70. A. Ślosarczyk, I. Klapiszewska, P. Jędrzejczak, Ł. Klapiszewski, T. Jesionowski, Polymers 12 (2020) 1180.
71. I. Klapiszewska, A. Ślosarczyk, Ł. Klapiszewski, T. Jesionowski, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 55 (2019) 1401.
72. Ł. Klapiszewski, I. Klapiszewska, A. Ślosarczyk, T. Jesionowski, Molecules 24 (2019) 3544.
73. I. Klapiszewska, A. Parus, Ł. Ławniczak, T. Jesionowski, Ł. Klapiszewski, A. Ślosarczyk, Cement and Concrete Composites 124 (2021) 104250.
74. M. Janczarek, Ł. Klapiszewski, P. Jędrzejczak, I. Klapiszewska, A. Ślosarczyk, T. Jesionowski, Chemical Engineering Journal 430 (2022) 132062.

Praca została zrealizowana w ramach projektu badawczego nr 2019/35/B/ST8/02535 sfinansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

PORÓWNANIE WYBRANYCH WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOMECHANICZNYCH BETONÓW WYKONANYCH z UŻYCIEM KRUSZYW RECYKLINGOWYCH o RÓŻNYM POCHODZENIU

A. KOSTAŃSKA, A. ŚLOSARCZYK, Politechnika Poznańska, Wydział Inżynierii Lądowej i Transportu, Instytut Budownictwa, ul. Piotrowo 5, 60-965 Poznań.

Abstrakt: Odpady budowlane generują istotne problemy ekologiczne, dlatego też ich ponowne wykorzystanie w nowym materiale budowlanym o dobrych lub nawet lepszych parametrach jest kluczowym zadaniem sektora budowlanego na najbliższe lata. Przykładowo, kruszywo z recyklingu może być zamiennikiem kruszywa naturalnego w betonie. w pracy porównano dwa rodzaje kruszywa recyklingowego pochodzącego z rozbiórki elementów konstrukcyjnych oraz ze świeżych pozostałości betonowych. Zaprojektowano osiem mieszanek betonowych różniących się ilością cementu oraz ilością i rodzajem poszczególnych frakcji kruszywa. Kruszywo naturalne zastąpiono kruszywem recyklingowym w ilości 30 i 60 % wag. Wykazano, że poprzez właściwe zaprojektowanie składu mieszanek z wykorzystaniem kruszyw recyklingowych, można otrzymać betony charakteryzujące się klasami wytrzymałości od C20/25 do C40/45, zarówno przy mniejszych, jak i większych udziałach objętościowych kruszyw.

Wprowadzenie: Budownictwo jest branżą rozwijającą się w zaskakującym tempie. Zapotrzebowanie na rozbudowę infrastruktury ciągle wzrasta, a co za tym idzie, szybko rozwijające się kraje potrzebują dużych ilości betonu do budowy nowych, często wyższych budowli od tych już istniejących. Rocznie produkuje się około 25 mld ton betonu [1]. w związku z faktem, iż beton jest najczęściej wykorzystywanym materiałem konstrukcyjnym na świecie, należy zwrócić uwagę na aspekty środowiskowe dotyczące produkcji jego składników, wytworzenia mieszanki betonowej, eksploatacji konstrukcji betonowych oraz ich zagospodarowania po utraceniu właściwości użytkowych. Negatywnym skutkiem produkcji betonu jest między innymi emisja CO_2 do atmosfery na poziomie 8–10%, co jest głównie związane z produkcją klinkieru cementowego i transportem materiałów i mieszanki betonowej [2,3]. Ponadto produkcja betonu skutkuje ciągłym zapotrzebowaniem na nieodnawialne zasoby naturalne (woda i kruszywa), które zajmują około 60–70% objętości betonu. w celu zmniejszenia zużycia kruszyw naturalnych proponuje się wykorzystywanie kruszyw pochodzących z odpadów rozbiórkowych i budowlanych. Kruszywo z betonu z recyklingu tzw. RA (ang. Recycled Aggregate) różni się od kruszywa naturalnego NA (ang. Natural Aggregate) zawartością starej zaprawy cementowej, która otacza grubsze frakcje kruszywa. w celu otrzymania betonu recyklingowego – RAC (ang. Recycled Aggregate Concrete), beton pochodzący z odpadów jest najpierw odzyskiwany, następnie kruszony i uszlachetniany. Kolejnym etapem jest dodanie kruszywa recyklingowego do pozostałych składników mieszanki betonowej. Obecnie, zgodnie z wytycznymi normy betonowej, zaleca się wykorzystanie kruszyw recyklingowych w ilości do 30% wag. oraz wytwarzanie betonów o klasach wytrzymałości do C30/37. Dzięki temu można zapobiec wyczerpywaniu się zasobów kruszyw naturalnych oraz zagospodarować zalegające odpady rozbiórkowe i budowlane,

co przyczynia się do znacznego zmniejszenia śladu węglowego produkcji cementu i betonu oraz jest zgodne z gospodarką obiegu zamkniętego. Kruszywo z recyklingu, co prawda, nigdy nie zastąpi kruszywa naturalnego, natomiast zalety jakie niesie za sobą ponowne użycie kruszyw (np. ochrona naturalnych złóż oraz recykling odpadów), jest obecnie koniecznością, a badania dotyczące projektowania i wytwarzania betonów recyklingowych są niezbędne do zapewnienia zrównoważonego rozwoju w budownictwie.
Celem pracy jest porównanie wybranych właściwości fizykomechanicznych betonów wykonanych z użyciem kruszyw recyklingowych o różnym pochodzeniu i różnym udziale objętościowym oraz ocena mikrostruktury betonu za pomocą elektronowej mikroskopii skaningowej.

Część eksperymentalna: Przygotowano osiem receptur mieszanek betonowych na kruszywach betonowych recyklingowych – proporcje przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Skład receptur mieszanek betonowych (kg na m^3 mieszanki betonowej).

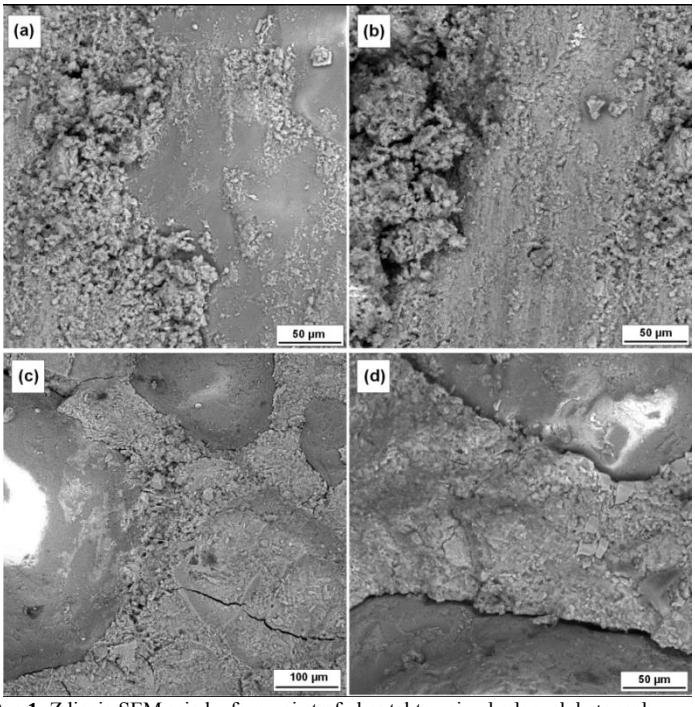
Nr receptury		1	2	3	4	5	6	7	8
Woda		360 kg				420 g			
Cement		180 kg				210 kg			
Kruszywo [mm]	0,0 – 2,0	747 kg (NA)				695 kg (NA)			
	2,0 – 8,0	559 kg (NA)		559 kg (ORA)	559 kg (NRA)	520 kg (NA)		520 kg (ORA)	520 kg (NRA)
	8,0 – 16,0	559 kg (ORA)	559 kg (NRA)	559 kg (ORA)	559 kg (NRA)	520 kg (ORA)	520 kg (NRA)	520 kg (ORA)	520 kg (NRA)

Zastosowano cement CEM i 42,5R, wodę oraz trzy frakcje kruszyw: 0,0–2,0 mm (stanowiąca 40% masy całego kruszywa), 2,0–8,0 mm oraz 8,0–16,0 mm (30%). Najdrobniejsza frakcja to piasek. Grubsze frakcje to żwir, a także dwa rodzaje kruszyw recyklingowych: ORA (ang. Old Recycled Aggregate) oraz NRA (ang. New Recycled Aggregate). ORA to pokruszony gruz pochodzący z rozbiórki elementów konstrukcyjnych, składający się z części betonowych, ceramicznych, szklanych oraz zanieczyszczeń, takich jak styropian, drewno, pręty stalowe. NRA to pozostałości betonowe, które można znaleźć na każdym placu budowy. Pozbyto się zanieczyszczeń z kruszywa recyklingowego, następnie rozkruszono je do odpowiednich frakcji. Mieszanki betonowe przygotowano przy stosunku wodno–cementowym 0,5. Mieszanie rozpoczęto od kruszywa, począwszy od jego największych frakcji. Do stosu okruchowego wmieszano cement, na końcu stopniowo dodawano wodę. Zbadana została konsystencja betonu metodą Ve-Be. Mieszanka została przełożona do sześciennych form o krawędzi 100 mm, które zagęszczono na stole wibracyjnym, a na koniec wyrównano górną powierzchnię próbek. Kostki zostały rozformowane po 24h. Przez 28 dni próbki utrzymywano w temperaturze 20±3ºC przy wilgotności względnej 95%. Po upływie tego czasu, przystąpiono do badania wytrzymałości na ściskanie. Ze względu na badanie próbek sześciennych o długości krawędzi 100 mm, do wszystkich uzyskanych wyników zastosowano współczynnik 0,95 [4]. Obliczono średnią wytrzymałość na ściskanie (f_{cm}) oraz określono najmniejszą wytrzymałość na ściskanie ($f_{ci,min}$). Na podstawie kryteriów zgodności podanych w normie PN-EN 206: $f_{cm} \geq f_{ck} + 4$ oraz $f_{ci} \geq f_{ck} - 4$, wyznaczono klasę betonu.

Wyniki: Wyniki badania konsystencji, gęstości i wytrzymałości na ściskanie wraz z określoną klasą wytrzymałości betonu przedstawiono w Tabeli 2, natomiast mikrostrukturę betonu przedstawiono na rys.1.

Tabela 2. Wyniki badania konsystencji oraz wytrzymałości na ściskanie.

Nr receptury	Konsystencja Ve-Be	Gęstość [kg/m^3]	f_{cm} [MPa]	$f_{ci,min}$ [MPa]	Klasa betonu
1	V2	2315,6	50,4	47,3	C30/37
2	V2	2346,0	48,5	47,9	C30/37
3	V1	2282,0	49,8	49,0	C35/45
4	V1	2310,6	41,1	34,3	C25/30
5	V3	2312,1	50,6	47,9	C30/37
6	V3	2354,4	49,8	48,5	C30/37
7	V2	2295,3	43,3	30,4	C20/25
8	V2	2301,9	51,6	50,6	C35/45



Rys.1. Zdjęcia SEM międzyfazowej strefy kontaktowej w badanych betonach.

W badaniach wykazano, że mieszanki betonowe (1–4) z mniejszą zawartością cementu i większą kruszywa, a także te z dużą ilością RA w swoim składzie, gdzie zastąpiono obie frakcje (2,0–8,0 oraz 8,0–16,0 mm), charakteryzowały się gorszą urabialnością. Jest to spowodowane dużo większą nasiąkliwością kruszyw recyklingowych, w porównaniu do NA. Efekt poprawy urabialności uzyskano przy zastosowaniu większej ilości cementu oraz mniejszej zawartości kruszyw w mieszance betonowej (receptury 5–8), przy

czym również w tych przypadkach, zastosowanie większych udziałów RA, skutkowało pogorszeniem urabialności mieszanek. Niezależnie od ilości zastosowanego cementu oraz pochodzenia kruszywa recyklingowego (ORA lub NRA) w recepturach 1 i 2 oraz 5 i 6, gdzie kruszywem recyklingowym zastąpiono tylko frakcję 8,0–16,0, uzyskano taką samą klasę wytrzymałości C30/37. w pozostałych recepturach, gdzie zastąpiono obie frakcje kruszywa grubego, uzyskane wartości wytrzymałości charakteryzowały się dużym rozrzutem wyników, co skutkowało różnymi klasami wytrzymałości od C25/30 do C35/45.

Analiza mikrostruktury betonów przy pomocy elektronowej mikroskopii skaningowej, wykazała obecność luźnej i bardziej porowatej zaprawy na kruszywie recyklingowym (rys.1a-b), zarówno na starym, jak i nowym RA. Zaprawa ta przyczynia się do zwiększenia porowatości strefy przejściowej między kruszywem recyklingowym, a nową zaprawą, co zostało przedstawione na rys.1c – powoduje to wzrost wodożądności tego kruszywa. Zaobserwowano również obszary o dobrej przyczepności kruszywa do zaczynu cementowego, charakteryzującego się wysoką jednorodnością bez mikrospękań, czy porów powietrznych (rys.1d).

Wnioski: Badania wykazały, że niezależnie od pochodzenia RA, możliwe jest zaprojektowanie i wytworzenie betonów recyklingowych charakteryzujących się dobrymi parametrami mechanicznymi. Zarówno dla betonów wykonanych z ORA, jak i NRA, uzyskano klasę wytrzymałości C30/37. Potwierdzono również, że bezpieczną granicą zastąpienia kruszyw naturalnych kruszywami recyklingowymi jest udział wagowy 30%. Większe ilości kruszyw pogorszały urabialność, następował spadek jednorodności mieszanki, co skutkowało dużym rozrzutem wyników wytrzymałości na ściskanie, przy czym wykazano, że zwiększenie ilości cementu w mieszance betonowej, może te parametry poprawiać. Potwierdzono również, że obecność RA może przyczyniać się do większej ilości porów w betonie, ze względu na zwiększenie porowatości strefy przejściowej kruszywo–nowy zaczyn cementowy, z uwagi na obecność porowatej warstwy starej zaprawy na kruszywie recyklingowym.

Literatura:

1. M. Behera, S.K. Bhattacharyya, A.K. Minocha, R. Deoliya, S. Maiti, Construction and Building Materials, 68 (2014) 501.
2. Agenda 21, the Rio Declaration on Environment and Development, the Statement of Forest Principles, the United Nations Framework Convention on Climate Change and the United Nations Convention on Biological Diversity, United Nations Conference on Environment and Development (UNCED), Rio de Janeiro 1992.
3. J. Lehne, F. Preston, The Royal Institute of International Affairs, London 2018.
4. PN-EN 206:2014–04 Beton – Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność.

Praca została sfinansowana ze środków Ministerstwa Edukacji i Nauki w ramach przyznanej subwencji badawczej dla Politechniki Poznańskiej (numer 412/SBAD/0061).

KOMPOZYTY CEMENTOWE DOMIESZKOWANE TLENKIEM CYNKU – OBECNY STAN WIEDZY, WYZWANIA i MOŻLIWOŚCI

I. KLAPISZEWSKA, O. LUBIANIEC, A. ŚLOSARCZYK, Politechnika Poznańska, Wydział Inżynierii Lądowej i Transportu, Instytut Budownictwa, ul. Piotrowo 5, 60-965 Poznań.

Abstrakt: Zrównoważony rozwój w budownictwie sprawia, że w ostatnich latach szczególną uwagę zwraca się na dodatki, dzięki którym możliwe jest wytworzenie materiałów o wyższej jakości i trwałości. Jednym z takich materiałów jest tlenek cynku o właściwościach antybakteryjnych, który dodatkowo może poprawiać parametry wytrzymałościowe matrycy cementowej. Mankamentem jego zastosowania jest tendencja do aglomeracji i agregacji w matrycy cementowej, przez co część jego właściwości może być tracona. w pracy zaproponowano różne sposoby wprowadzenia tlenku cynku do zapraw cementowych oraz określono wpływ sposobu mieszania na wybrane parametry fizykomechaniczne i antybakteryjne wytworzonych kompozytów.

Wprowadzenie: Wykorzystanie nanocząstek tworzy możliwość nowych rozwiązań, w tym również poprawę właściwości materiałów stosowanych w sektorze budowlanym, ponieważ wprowadzenie takich układów np. do matrycy cementowej powoduje zagęszczenie struktury, zmniejszenie porowatości, co z kolei prowadzi do poprawy jej wytrzymałości i trwałości. Nanocząstki często charakteryzują się rozwiniętą powierzchnią właściwą, co oddziałuje na proces hydratacji cementu, przyspieszając go, i może również w przypadku cząstek reaktywnych wpływać na reakcję pucolanową, w wyniku której powstaje dodatkowa faza uwodnionych krzemianów wapnia C-S-H o znacznie drobniejszym pokroju krystalitów. Powoduje to poprawę strefy przejściowej między kruszywem a zaczynem cementowym i polepszoną trwałość kompozytu [1]. Wprowadzenie tlenku cynku do kompozytu cementowego pozwala na zmniejszenie porowatości matrycy cementowej, co przekłada się na skuteczność hamowania procesu korozji i obniżenie prędkości wnikania szkodliwych substancji w strukturę materiału. Badania pokazują również, że poprawę trwałości można uzyskać przez właściwe rozproszenie tlenku cynku w matrycy cementowej z zastosowaniem superplastyfikatora [2]. Warto zauważyć także, że tlenek cynku jest jednym z bardziej atrakcyjnych materiałów charakteryzujących się wysoką aktywnością przeciwdrobnoustrojową. Dodatkowymi atutami, jakie posiada, jest jego stosunkowo niska cena, wysoka aktywność chemiczna i światłoczułość [3].

Część eksperymentalna: w ramach przeprowadzonych badań wykorzystano nanotlenek cynku, firmy Sigma-Aldrich, Niemcy (ZnO^{SA}), który poddano analizie struktury porowatej, dzięki czemu określono: powierzchnię właściwą BET, całkowitą objętość porów oraz średnią wielkość porów. Analiza ta została wykonana przy wykorzystaniu aparatu ASAP 2020, Micromeritics Instrument Co., USA. Aparaty Zetasizer Nano ZS oraz Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd., Wielka Brytania) umożliwiły przeprowadzenie analizy dyspersyjnej tlenku.

W kolejnym etapie przeprowadzonych badań tlenek wprowadzono, w formie domieszki, do zapraw cementowych. w tym celu, zgodnie z normą PN-EN 196-1, zmieszano 450 g cementu CEM i 42,5 R (Górażdże Cement SA, Polska), 1350 g normowego kruszywa (piasek kwarcowy 0-2 mm, Kwarcmix, Polska), 225 mL wody oraz stosowną domieszkę. Wykonano kompozyty cementowe bez domieszki oraz z 0,1% wag. domieszką ZnO. Analizie poddano wpływ sposobu wprowadzania domieszki do matrycy cementowej. Zastosowano takie metody, jak: wytworzenie zawiesiny na mieszadle magnetycznym (MM) oraz początkowe zdyspergowanie domieszki w wodzie z zastosowaniem mieszadła magnetycznego wraz z późniejszą kąpielą w myjce ultradźwiękowej (MM+MU). Próbki formowano w beleczki o wymiarach 40 x 40 x 160 mm, które po 24 godzinach zostały rozformowane, a na czas dojrzewania (3, 7 oraz 28 dni) przechowywane były w wodzie.
Badanie plastyczności świeżej zaprawy cementowej przeprowadzono z wykorzystaniem stolika wstrząsowego. Analizy wytrzymałości na zginanie i ściskanie zostały przeprowadzone dla próbek po 3, 7 oraz 28 dniach dojrzewania z wykorzystaniem maszyny wytrzymałościowej Servo Plus Evolution, Matest, Włochy. Do obserwacji mikrostruktury materiałów wykorzystano skaningowy mikroskop elektronowy TESCAN VEGA 3, Czechy. Badania właściwości przeciwdrobnoustrojowych wykonano wobec wybranych kolonii bakterii Gram-ujemnych (*Pseudomonas putida*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*), Gram-dodatnich (*Bacillus cereus*, *Staphylococos aureus*) oraz przedstawiciela grzybów (*Candida albicans*) metodą mikrorozcieńczeń, zgodnie z wytycznymi EUCAST. Dla każdego z testowanych związków przygotowano trzy powtórzenia. Płytki następnie inkubowano w temperaturze 30°C przez 24 godziny, stale mieszając na wytrząsarce.

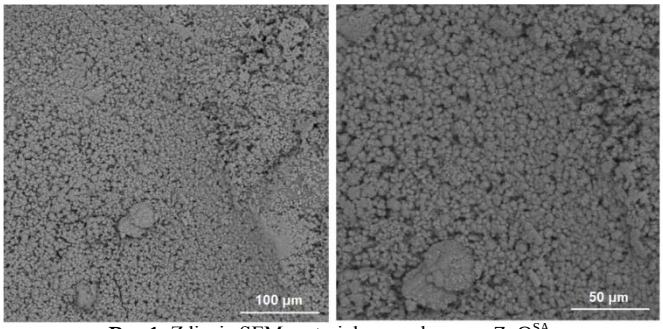
Wyniki: W ramach prowadzonych badań określono właściwości dyspersyjne zastosowanego tlenku cynku. Otrzymane wyniki zaprezentowano w Tabeli 1. Na podstawie przedstawionych danych stwierdzono, że zastosowany tlenek charakteryzuje się rozmiarem cząstek w przedziale 142-531 nm, a PdI wynosi 0,052. w Tabeli 1 zamieszczono również dane uzyskane z przeprowadzonej analizy struktury porowatej tlenku. Wykazano, że ZnO^{SA} charakteryzuje się wartością powierzchni właściwej A_{BET}, równą 12,5 m^2/g, całkowitą objętością porów (V_p) na poziomie 0,0047 cm^3/g oraz wielkością porów (S_p) wynoszącą 2,19 nm.

Tabela 1. Właściwości dyspersyjne oraz analiza struktury porowatej zastosowanego tlenku cynku.

Nazwa próbki	Właściwości dyspersyjne		Analiza struktury porowatej		
	Rozmiar cząstek [nm]	PdI indeks	A_{BET} [m^2/g]	V_p [cm^3/g]	S_p [nm]
ZnO^{SA}	142-531	0,052	12,5	0,0047	2,19

Zamieszczone na rys.1 zdjęcia SEM przedstawiają obraz mikrostrukturalny tlenku cynku. Analiza otrzymanych zdjęć potwierdza zróżnicowane wielkości cząstek, czego dowiedziono na podstawie danych dyspersyjnych (Tabela 1).
W kolejnym etapie tlenek cynku wykorzystano w roli domieszki do zapraw cementowych. Dodatkowej analizie poddano sposób wprowadzenia domieszki do matrycy ce-

mentowej. Zestawienie wyników badań dla kompozytów cementowych domieszkowanych tlenkiem cynku przedstawiono w Tabeli 2.



Rys.1. Zdjęcia SEM materiału proszkowego ZnO^{SA}.

Analizując otrzymane dane wielkości rozpływu zaobserwowano, że próbka referencyjna osiągnęła rozpływ wielkości 17,5 cm, natomiast zaprawa domieszkowana ZnO z zastosowaniem mieszadła magnetycznego (MM) 16,5 cm. Wartość pośrednią – 17,0 cm – osiągnięto dla zaprawy domieszkowanej ZnO z wykorzystaniem mieszadła magnetycznego oraz myjki ultradźwiękowej (MM+MU). Największe różnice dostrzeżono analizując wyniki badań mechanicznych. Próbka MM charakteryzowała się najwyższymi wartościami wytrzymałości na zginanie i ściskanie po 28 dniach sezonowania (odpowiednio 9,6±0,5 MPa oraz 69,7±3,9 MPa), co w porównaniu do próbki referencyjnej stanowi wzrost o odpowiednio 1% oraz nieco ponad 9%.

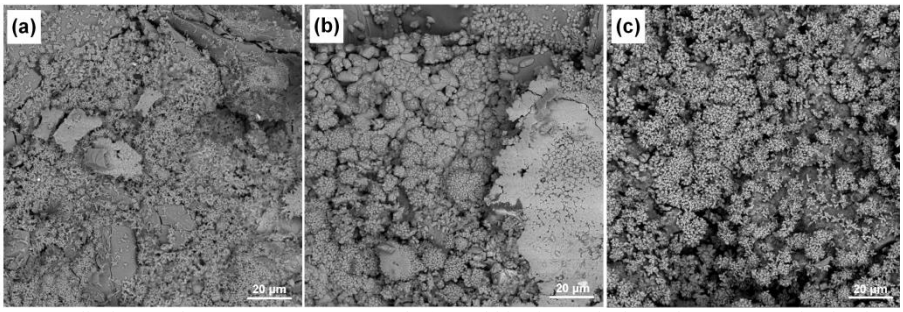
Tabela 2. Dane eksperymentalne otrzymane dla kompozytów cementowych o zmiennym sposobie domieszkowania tlenkiem cynku.

Nazwa próbki	Wielkość rozpływu [cm]	Wytrzymałość na zginanie [MPa]			Wytrzymałość na ściskanie [MPa]		
		3 dni	7 dni	28 dni	3 dni	7 dni	28 dni
Próbka ref.	17,5	5,7±0,3	7,3±0,3	9,5±0,4	35,0±1,1	47,3±1,8	63,3±2,8
MM	16,5	6,2±0,2	8,2±0,3	9,6±0,5	39,3±2,5	52,7±2,5	69,7±3,9
MM+MU	17,0	6,0±0,3	8,2±0,6	9,1±0,7	37,9±2,9	52,8±2,2	66,7±2,2

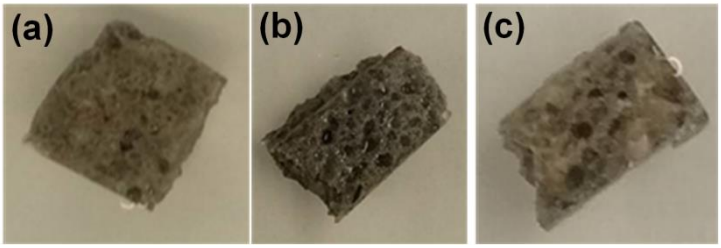
Na rys.2 przedstawiono zdjęcia SEM kompozytów cementowych. Produkty oznaczone jako 2a oraz 2a’ przedstawiają próbkę referencyjną, a pozostałe obrazy kompozyty cementowe domieszkowane tlenkiem cynku z zastosowaniem mieszadła magnetycznego (rys.2b oraz 2b’) oraz mieszadła magnetycznego i myjki ultradźwiękowej (rys.2c oraz 2c’). Analiza przedstawionych zdjęć SEM dowiodła, że kompozyty zawierające domieszkę tlenku cynku wykazują większą ilość centrów aktywnych, od których rozpoczyna się wzrost fazy C-S-H.

Kluczowym parametrem w analizie sposobu wprowadzenia domieszki była ocena aktywności przeciwdrobnoustrojowej. Zdjęcia cyfrowe próbek zapraw cementowych po 48 godzinach inkubacji na podłożu stałym przedstawiono na rys.3. Na zaprezentowanych zdjęciach (rys.3a oraz 3c) zaobserwować można wyraźne kolonie. z kolei przed-

stawiona na rys.3b próbka charakteryzuje się wysoką czystością mikrobiologiczną i brakiem kolonii mikroorganizmów.



Rys.2. Zdjęcia SEM kompozytów cementowych: (a) próbki referencyjnej oraz kompozytów domieszkowanych tlenkiem cynku z zastosowaniem (b) mieszadła magnetycznego, (c) mieszadła magnetycznego i myjki ultradźwiękowej.



Rys.3. Zdjęcia cyfrowe próbek zapraw cementowych po 48 godzinach inkubacji na podłożu stałym (a) próbka referencyjna oraz kompozyty cementowe domieszkowane tlenkiem cynku z zastosowaniem (b) mieszadła magnetycznego, (c) mieszadła magnetycznego i myjki ultradźwiękowej.

Wnioski: Otrzymane wyniki badań dla kompozytów cementowych z dodatkiem tlenku cynku wykazały korzystny wpływ zastosowanej domieszki na właściwości mechaniczne oraz przeciwdrobnoustrojowe. Ponadto, wybrano najkorzystniejszy sposób wprowadzania tlenku do matrycy cementowej. Najlepsze rezultaty, w postaci największej czystości mikrobiologicznej, osiągnięto dla ZnO wprowadzanego z wykorzystaniem mieszadła magnetycznego.

Literatura:

1. R. Carmo, H. Costa, E. Soldado, E. Julio, Journal of Advanced Concrete Technology, 19 (2021) 40.
2. K. Thangapandi, R. Anuradha, N. Archana, P. Muthuraman, O. Awoyera Paul, R. Gobinath, KSCE Journal of Civil Engineering, 24 (2020) 596.
3. B. Mu, X. Ying, E. Petropoulos, S. He, Materials Letters, 285 (2021) 129143.

Praca została sfinansowana ze środków Ministerstwa Edukacji i Nauki w ramach przyznanej subwencji badawczej dla Politechniki Poznańskiej (numer 412/SBAD/0061) oraz w ramach projektu badawczego nr 2019/35/B/ST8/02535 sfinansowanego przez Narodowe Centrum Nauki. Autorzy składają serdeczne podziękowania członkom zespołu profesora Teofila Jesionowskiego oraz dr inż. Annie Parus i dr. inż. Łukaszowi Ławniczakowi z Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej za pomoc w realizacji wybranych badań.

WPŁYW RÓŻNYCH FORM TLENKÓW TYTANU(IV) NA WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE KOMPOZYTÓW CEMENTOWYCH

P. JĘDRZEJCZAK, Ł. KLAPISZEWSKI, Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań.

Abstrakt: Nanotechnologia, a zwłaszcza nanoinżynieria, pozwalają na wytworzenie materiałów budowlanych o lepszych właściwościach mechanicznych i trwałości, oraz o nowych, pożądanych cechach, takich jak: zdolność do samooczyszczania czy usuwania zanieczyszczeń powietrza, a także właściwości antybakteryjne. w ramach niniejszej pracy do kompozytów cementowych dodano 6 różnych tlenków tytanu(IV) w celu zbadania ich wpływu na wytrzymałość na ściskanie otrzymanych materiałów po 3, 7 i 28 dniach sezonowania. w celu określenia stabilności dyspersji analizowanych tlenków wykreślono krzywe potencjału elektrokinetycznego od pH. Widma uzyskane z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) pozwoliły natomiast na potwierdzenie skuteczności syntezy TiO_2 z wykorzystanych prekursorów oraz identyfikację grup funkcyjnych obecnych w strukturze wszystkich badanych tlenków.

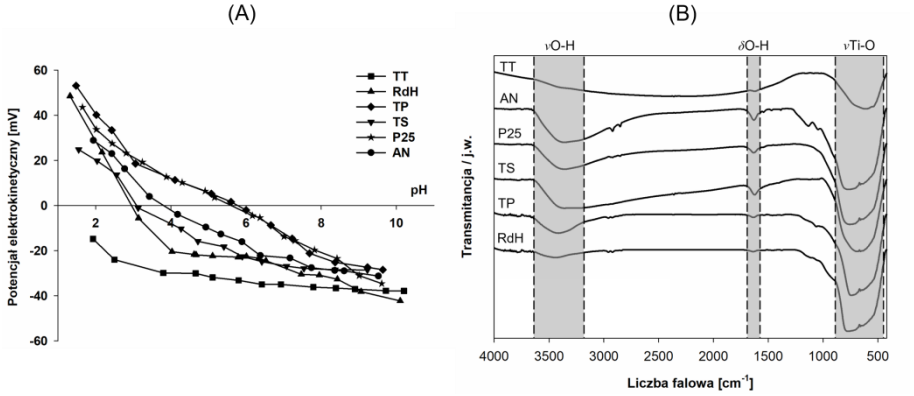
Wprowadzenie: Nanotechnologia, którą powszechnie definiuje się jako zrozumienie, kontrolowanie i manipulowanie strukturą materiałów w skali nanometrycznej, doprowadziła do opracowania funkcjonalnych materiałów o nowych, często ulepszonych właściwościach. Materiały takie znajdują zastosowania w wielu branżach przemysłu, w tym w budownictwie, m.in. w produkcji betonów i kompozytów cementowych [1,2]. w przypadku projektowania takich materiałów wyróżnia się dwa podejścia, mianowicie oddolne (z ang. *bottom-up*), w którym kształt i wielkość cząstek mogą być kontrolowane za pomocą warunków produkcji, oraz odgórne (z ang. *top-down*) polegające na redukowaniu większych struktur do rozmiaru nanometrycznego przy jednoczesnym zachowaniu ich pierwotnych właściwości, bez kontrolowania ich na poziomie atomowym [1,2]. z nanotechnologią nieodzownie związane jest pojęcie nanoinżynierii, która obejmuje techniki manipulowania strukturą w skali nanometrycznej, m.in. w celu opracowania kompozytów cementowych nowej generacji o polepszonych właściwościach mechanicznych i trwałości, ale także posiadających nowe właściwości, takie jak: zdolność do samooczyszczania czy usuwania zanieczyszczeń powietrza oraz samoregeneracji [1,2]. Jedną z metod pozwalających na otrzymanie takich materiałów jest wprowadzenie do matrycy cementowej nanocząstek. w literaturze można znaleźć wiele prac, w których do kompozytów cementowych wprowadza się materiały o rozmiarze nanometrycznym, takie jak: TiO_2, ZnO, SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, $CaCO_3$, nanoglinki [3-10] oraz różne materiały węglowe, np. grafen [11], tlenek grafenu [12] czy nanorurki węglowe [13]. z przywołanych nanododatków szczególnym zainteresowaniem cieszy się tlenek tytanu(IV), który nie tylko poprawia właściwości mechaniczne kompozytów cementowych, po dodaniu go w odpowiedniej ilości [14-15], ale nadaje też nowe cechy, takie jak: zdol-

ność do samooczyszczania [5,8], usuwania zanieczyszczeń powietrza (NO_x) [5-8] czy właściwości antybakteryjne [5,16,17].

Część eksperymentalna: w ramach niniejszej pracy zbadano wpływ różnych tlenków tytanu(IV), zarówno komercyjnych, jak i zsyntezowanych, na właściwości mechaniczne kompozytów cementowych. Pierwszy etap badań polegał na zsyntezowaniu tlenków tytanu(IV) z dwóch prekursorów, tj. tetraizopropanolanu tytanu (TTIP), zakupionego w firmie Sigma-Aldrich, oraz uwodnionego siarczanu(VI) tytanylu ($TiOSO_4$), dostarczonego przez firmę Alfa Aesar. Synteza TiO_2 z TTIP składała się z kilka etapów. Najpierw 25 cm^3 TTIP zostało dodane do 200 cm^3 izopropanolu i mieszane przez 60 minut, po czym układ został podgrzany do 60°C. Po osiągnięciu tej temperatury rozpoczęto wkraplanie roztworu kwasu azotowego(V) przez 2 godziny. Roztwór ten wytworzono poprzez dodanie 3 cm^3 stężonego HNO_3 do 150 cm^3 wody destylowanej. Otrzymany tlenek tytanu(IV) został następnie oddzielony od rozpuszczalnika przy użyciu wyparki próżniowej. Kolejny etap stanowiło suszenie produktu w 80°C przez 24 godziny, po czym poddano go procesowi kalcynacji w temperaturze 400°C przez 4 godziny. Finalny produkt rozdrobiono w moździerzu, otrzymując tlenek tytanu(IV) (TP). w syntezie TiO_2 z siarczanu(VI) tytanylu rozpuszczono 50 g prekursora w 1250 cm^3 wody destylowanej. Po całkowitym rozpuszczeniu roztwór podgrzano do 80°C, po czym dozowano kroplami 1 M roztwór NaOH w celu podwyższenia pH do 5,5. Po osiągnięciu zadanego pH wyłączono ogrzewanie i pozostawiono układ na 24 godziny ciągle mieszając. Następnie osad oddzielono w wyniku filtracji, przemyto ok. 1000 cm^3 wody destylowanej i suszono w temperaturze 80°C przez 24 godziny. Ostatnim etapem była kalcynacja w 400°C przez 4 godziny i rozdrabnianie TiO_2 w moździerzu. z prekursora $TiOSO_4$ otrzymano tlenek tytanu(IV), w skrócie TS. Oprócz zsyntezowanych TiO_2 w dalszych badaniach wykorzystano także komercyjne tlenki tytanu(IV), takie jak: (*i*) anataz o wysokim stopniu krystaliczności uzyskany z firmy Honeywell, dawniej Riedel-de Haën (RdH), (*ii*) rytulową odmianę TiO_2 o nazwie handlowej „Tytanpol R-001" (TP), zakupioną od Grupy Azoty Zakłady Chemiczne „Police" S.A., (*iii*) TiO_2 Aeroxide® P25 dostarczony przez firmę Sigma-Aldrich, (P25) oraz (*iv*) anataz uzyskany z tej samej firmy (AN). Otrzymane tlenki tytanu(IV) oraz komercyjne odmiany scharakteryzowano przy wykorzystaniu spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) oraz dokonano pomiaru potencjału elektrokinetycznego w zależności od pH. Ponadto, wszystkie tlenki, tj.: TT, RdH, TP, TS, P25 i AN wprowadzono do kompozytów cementowych otrzymując odpowiednio: CEM_TT, CEM_RdH, CEM_TP, CEM_TS, CEM_P25, CEM_AN. w przypadku każdego tlenku wprowadzono 3 różne ilości domieszek, mianowicie 0,5%, 1,0% i 1,5% wag. w stosunku do masy użytego cementu. Oprócz tlenków tytanu(IV) do wytworzenia kompozytów cementowych wykorzystano także 450 g cementu portlandzkiego CEM i 42.5R (Górażdże Cement S.A.), 225 cm^3 wody destylowanej oraz 1350 g kruszywa w postaci standardowego piasku kwarcowego zakupionego w firmie Kwarcmix. Oprócz kompozytów cementowych zawierających nanocząstki tlenku tytanu(IV) wytworzono także próbkę referencyjną CEM nie zawierającą żadnej domieszki. w celu przeprowadzenia pomiaru wytrzymałości na ściskanie z kompozytów cementowych wytworzono belki o wymiarach 40 mm x 40 mm x 160 mm, które do momentu przeprowadzenia odpowiedniego testu przechowywane były w warunkach wysokiej wilgotności. Następnie po 3, 7 i 28 dniach dokonano pomiarów wytrzymałości na ściskanie.

Wyniki: Dzięki pomiarowi potencjału zeta w zależności od pH udało się wykreślić odpowiednie krzywe (rys.1A), a ich analiza pozwoliła na określenie, w jakich warunkach badane tlenki tytanu(IV) są stabilne elektrokinetycznie (wartość potencjału wyższa niż 20 mV lub poniżej -20 mV). Jak wynika z rys.1A wszystkie analizowane TiO_2 charakteryzują się względnie dobrą stabilnością elektrokinetyczną w pH powyżej 7. Ma to duże znaczenie w zastosowaniu TiO_2 w kompozytach cementowych, ponieważ w zaprawach panuje silnie alkaliczne środowisko. Ponadto, wszystkie analizowane tlenki, z wyjątkiem TiO_2 zsyntezowanego z TTIP, wykazują dodatni ładunek powierzchniowy w pH poniżej 6.

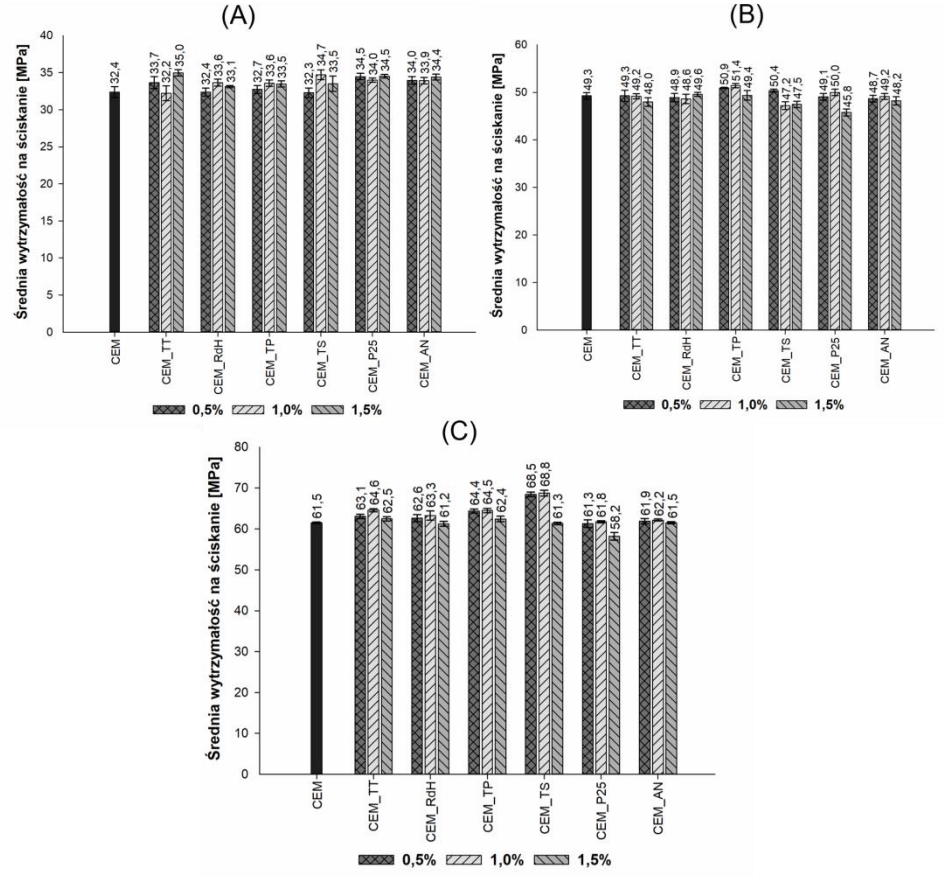
Analiza widm uzyskanych za pomocą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (rys.1B) pozwoliła na zidentyfikowanie charakterystycznych grup funkcyjnych obecnych w strukturze otrzymanych, jak i komercyjnych materiałów. w przypadku każdego analizowanego tlenku tytanu(IV) zaobserwować można trzy pasma. Przy liczbach falowych w przybliżeniu 3370 cm^{-1} i 1625 cm^3 występują maksima pasm pochodzących odpowiednio od drgań rozciągających i zginających wiązań grup OH obecnych na powierzchni tlenku. w przypadku każdego tlenku można także zaobserwować szerokie pasmo, które występuje w zakresie liczby falowych od 900-430 cm^{-1} spowodowane drganiami rozciągającymi wiązań Ti-O. Obecność tego pasma w widmach uzyskanych dla tlenków tytanu(IV) zsyntezowanych z TTIP i $TiOSO_4$ częściowo potwierdza skuteczność syntezy.



Rys.1. Krzywe zależności potencjału elektrokinetycznego od pH (A) oraz widma w podczerwienii (B) analizowanych tlenków tytanu(IV).

Testy wytrzymałości na ściskanie kompozytów cementowych zawierających tlenki tytanu(IV) przeprowadzone po 3, 7 i 28 dniach posłużyły do określenia wpływu domieszek na właściwości mechaniczne otrzymanych materiałów. w przypadku wytrzymałości na ściskanie po 3 dniach hydratacji jedynie w przypadku kompozytu zawierającego 0,5% wag. TiO_2 zsyntezowanego z $TiOSO_4$ zaobserwowano nieznaczne pogorszenie (o 0,1 MPa) tego parametru względem próbki referencyjnej. Pomiary dokonane po 7 dniach hydratacji uwidaczniają, że dodatek prawie wszystkich analizowanych tlenków tytanu(IV) w ilości 1,5% wag., w stosunku do masy cementu, pogarsza wytrzymałość na ściskanie, w porównaniu do próbek zawierających po 0,5 i 1,0% wag. TiO_2. Na podstawie testów przeprowadzonych po 4 tygodniach dojrzewania można natomiast stwierdzić,

że największe wartości wytrzymałości na ściskanie wykazują kompozyty cementowe zawierające po 1,0% wag. tlenków tytanu(IV). Dalsze zwiększanie udziałów TiO_2 przyczynia się do pogorszenia właściwości mechanicznych materiałów, co związane może być z tendencją nanometrycznych tlenków tytanu(IV) do agregacji i aglomeracji. Poprawa wytrzymałości na ściskanie kompozytów cementowych na skutek dodania do nich tlenków tytanu(IV) w odpowiedniej ilości jest natomiast związana z faktem, że zastosowane tlenki stanowią dodatkowe centra aktywne, z których rozpoczyna się nukleacja i wzrost fazy C-S-H. Dodatek tlenków tytanu(IV) prowadzi do uzyskania zagęszczonej struktury i przyśpieszenia procesu hydratacji, a to finalnie objawia się we wzroście wytrzymałości, w stosunku do zaprawy referencyjnej. Największą wartość wytrzymałości na ściskanie po 28 dniach uzyskano w przypadku kompozytu cementowego zawierającego 1,0% wag. tlenku tytanu(IV) zsyntezowanego z siarczanu(IV) tytanylu i wynosiła ona 68,8 MPa, była zatem o prawie 12% większa niż w przypadku próbki referencyjnej.



Rys.2. Wytrzymałość na ściskanie kompozytów cementowych, zawierających tlenki tytanu(IV) zarówno komercyjne, jak i zsyntezowane, odpowiednio po 3 (A), 7 (B) i 28 (C) dniach sezonowania.

Wnioski: Wszystkie analizowane tlenki tytanu(IV) wykazują względnie dobrą stabilność elektrokinetyczną w wysokim pH, co jest istotne ze względu na to, że w świeżych

zaprawach cementowych panuje silnie alkaliczne środowisko. Na podstawie analizy widm FTIR stwierdzono, że w badanych produktach występują pasma pochodzące od drgań wiązań grup O-H oraz Ti-O. Obecność tych pierwszych związana jest z występowaniem na powierzchni tlenków tytanu(IV) fizycznie związanej wody. Pomiary wytrzymałości na ściskanie po 3, 7 i 28 dniach dojrzewania wykazały, że kompozyty cementowe zawierające tlenki tytanu(IV) wykazują lepsze właściwości mechaniczne w większości analizowanych przypadków. Największe wartości wytrzymałości na ściskanie po 28 dniach uzyskano dla próbek zawierających 1,0% wag. tlenków tytanu(IV). Dalszy wzrost udziału TiO_2 przyczynia się do pogorszenia wytrzymałości na ściskanie, co jest związane ze skłonnością nanocząstek do agregacji i aglomeracji.

Literatura:

1. K. Sobolev, Frontiers of Structural and Civil Engineering, 10 (2016) 131.
2. F. Sanchez, K. Sobolev, Construction and Building Materials, 24 (2010) 2060.
3. A. Ślosarczyk, I. Klapiszewska, P. Jędrzejczak, Ł. Klapiszewski, T. Jesionowski, Polymers,F 12 (2020) 1180.
4. P. Jędrzejczak, Ł. Ławniczak, A. Ślosarczyk, Ł. Klapiszewski, Materials, 15 (2022) 661.
5. M. Janczarek, Ł. Klapiszewski, P. Jędrzejczak, I. Klapiszewska, A. Ślosarczyk, T. Jesionowski, Chemical Engineering Journal, 430 (2022) 132062.
6. I. Klapiszewska, A. Parus, Ł. Ławniczak, T. Jesionowski, Ł. Klapiszewski, A. Ślosarczyk, Cement and Concrete Composites, 124 (2021) 104250.
7. S. Banerjee, D.D. Dionysiou, S.C. Pillai, Applied Catalysis B: Environmental, 176-177 (2015) 396.
8. A. Folli, C. Pade, T.B. Hansen, T. De Marco, D.E. Macphee, Cement and Concrete Research, 42 (2012) 539.
9. H. Li, H. Xiao, J. Ou, Cement and Concrete Research, 34 (2004) 435.
10. Y. Reches, Construction and Building Materials, 175 (2018) 483.
11. E. Shamsaei, F.B. de Souza, X. Yao, E. Benhelal, A. Akbari, W. Duan, Construction and Building Materials, 183 (2018) 642.
12. Y. Xu, J. Zeng, W. Chen, R. Jin, B. Li, Z. Pan, Construction and Building Materials, 171 (2018) 291.
13. A. Carriço, J.A. Bogas, A. Hawreen, M. Guedes, Construction and Building Materials, 164 (2018) 121.
14. T.R. Praveenkumar, M.M. Vijayalakshmi, M.S. Meddah, Construction and Building Materials, 217 (2019) 343.
15. P. Niewiadomski, J. Hoła, A. Ćwirzeń, Archives of Civil and Mechanical Engineering, 18 (2018) 877.
16. M. Janus, E. Kusiak-Nejman, P. Rokicka-Konieczna, A. Markowska-Szczupak, K. Zając, A.W. Morawski, Molecules, 24 (2019) 3026.
17. B.A. Dehkordi, M.R. Nilforoushan, N. Talebian, M. Tayebi, Materials Research Express, 8 (2021) 035403.

Praca została zrealizowana w ramach projektu badawczego nr 2019/35/B/ST8/02535 sfinansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

INTENSYFIKACJA PROCESU IZOLACJI SUBSTANCJI HUMUSOWYCH z TORFU – ANALIZA JAKOŚCIOWA i ILOŚCIOWA POZYSKANYCH FRAKCJI

M. HUCULAK-MĄCZKA, M. TYMOSZEWICZ, K. MARECKA, J. ZIELIŃSKI, K. HOFFMANN, Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Katedra Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław.

Abstrakt: w związku z szeregiem zastosowań substancji humusowych w przemyśle, istotne staje się znalezienie optymalnego procesu ich pozyskiwania z wybranych surowców organicznych. Celem badań było porównanie dwóch metod izolacji substancji humusowych z torfu, pod względem jakości jak i ilości otrzymywanych frakcji. Porównano metodę znormalizowaną, sugerowaną do analizowania substancji humusowych w warunkach laboratoryjnych oraz metodę PWr, opartą na metodzie znormalizowanej z parametrami dobranymi pod kątem prowadzenia procesu w warunkach przemysłowych. w ramach określenia wydajności danej metody przeprowadzono analizę ilościową w postaci oznaczenia wagowego. Jakość poszczególnych frakcji (kwasów huminowych, frakcji hydrofilowej oraz hydrofobowych kwasów fulwowych) była natomiast oceniana na podstawie wykonanych widm FTIR.

Wprowadzenie: Substancje humusowe (SH), zwane inaczej związkami próchniczymi, to wielkocząsteczkowe związki organiczne, w których podstawę struktury stanowią pierścienie aromatyczne, połączone ze sobą mostkami O-, -N=, =NH, -$[CH_2]_n$, -S- [1]. Powstają one w procesie humifikacji glebowej materii organicznej i występują zarówno w glebie, jak i wodach słodkich oraz słonych [2,3].
Pomimo, że SH są szeroko rozprzestrzenione w przyrodzie, opłacalna jest ich izolacja jedynie z kilku surowców organicznych. Najbogatszymi i najważniejszymi źródłami związków próchniczych są: torf, leonardyty oraz węgiel brunatny [1,3].
SH można podzielić na kilka frakcji. Podział ten oparty jest na ich rozpuszczalności [2,4]. Wydzielone z materiału macierzystego frakcje można scharakteryzować następująco: Huminy (H) – grupa związków nierozpuszczalnych w warunkach naturalnych w kwasach, zasadach i wodzie w całym zakresie pH. z punktu widzenia przemysłowego, frakcja ta stanowi odpad. Kwasy huminowe (KH) – związki rozpuszczające się w roztworach alkalicznych i wytrącające się po ich zakwaszeniu. Jest to frakcja szczególnie pożądana i wykorzystywana w przemyśle rolnym. Kwasy fulwowe (KF) – frakcja rozpuszczalna zarówno w kwasach, zasadach jak i w wodzie, niezależnie od pH [1,3-5]. Dzięki zastosowaniu żywic niejonowych, makroporowatych (np. DAX-8) można podzielić KF na część hydrofobową (HFO), zatrzymującą się na złożu przy niskim pH, a następnie wymywaną przy użyciu alkaliów oraz część hydrofilową (HFI). Frakcję HFO stanowią głównie hydrofobowe kwasy fulwowe – jest ona pożądana z punktu widzenia przemysłowego, natomiast frakcja HFI to frakcja zawierająca liczne zanieczyszczenia pochodzenia roślinnego i traktowana jest jako odpad [6].
W przemyśle rolniczym, SH wykorzystywane są na szeroką skalę, ze względu na szereg bardzo istotnych właściwości, z których do najważniejszych zaliczamy: udział w procesach sorpcji wymiennej, wpływ na migrację i rozpuszczalność jonów metali oraz regulacje pH

gleby [2,3,7]. Ponadto substancje te znalazły zastosowanie również w innych gałęziach przemysłu np. w medycynie, przemyśle barwiarskim czy kosmetyce [8].
Ze względu na tak liczne zastosowania i niezwykle pożądane właściwości SH, istotnym problemem staje się opracowanie optymalnego procesu ich pozyskiwania. Na jakość oraz ilość uzyskanych substancji humusowych z surowców organicznych ma wpływ wiele parametrów procesowych. Dzięki ich optymalizacji można znacznie wpłynąć na intensyfikację procesu ekstrakcji tychże substancji.

Część eksperymentalna: Przeprowadzone badania miały na celu porównanie 2 metod pozyskiwania substancji humusowych: metody znormalizowanej opisanej w normie ISO 19822:2018(E) oraz metody autorskiej, opracowanej przez pracowników Katedry Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych PWr. Metoda ta dalej zwana jest w pracy metodą PWr. Metoda znormalizowana, to metoda proponowana do analizowania SH w warunkach laboratoryjnych. w metodzie PWr, parametry procesu zostały dobrane z uwzględnieniem optymalnej wydajności oraz opłacalności procesu otrzymywania SH w warunkach przemysłowych.
Surowcem wykorzystywanym w procesie ekstrakcji substancji humusowych był torf, pochodzący z okolic Żuław Wiślanych.
Oceny wydajności procesu ekstrakcji SH z torfu przeprowadzono dwoma wcześniej wymienionymi metodami: metodą PWr oraz metodą znormalizowaną. Niezależnie od metody, proces oznaczania zawartości substancji humusowych trwał około 72 h. Obie metody polegały na wagowym oznaczeniu zawartości: KH, HFO, HFI i pozostałości stałej.

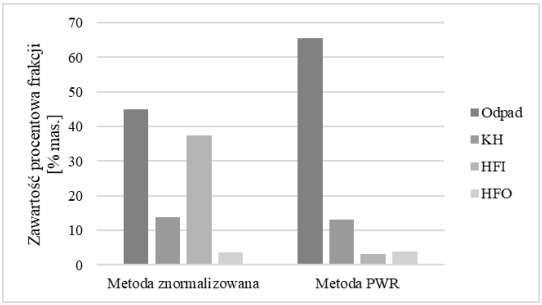
Tabela 1. Porównanie parametrów procesowych metody znormalizowanej i metody PWr.

Porównywany parametr	Metoda PWr	Metoda znormalizowana
Przygotowanie surowca	Brak wcześniejszego przygotowania	Suszenie na powietrzu i rozdrobnienie <0,10 mm
Stosunek masy surowca do objętości ekstrahenta	1:7	1:400
pH po zakwaszeniu	< 2	< 1
Prędkość elucji	2,81 ml/min	5,00 ml/min
Podawanie czynnika wymywającego na kolumnę	Od góry	Od dołu

W obu metodach KH pozyskiwano z materiału macierzystego za pomocą ekstrakcji alkalicznej 0,1 M roztworem wodnym NaOH. Proces prowadzono przez 18 godzin w temperaturze pokojowej. Otrzymaną po ekstrakcji mieszaninę rozdzielano na pozostałość stałą i roztwór substancji humusowych poprzez odwirowanie i sączenie pod zmniejszonym ciśnieniem na sączku jakościowym miękkim. w celu wytrącenia z roztworu frakcji KH w postaci żelu, supernatant zakwaszano 6 M roztworem wodnym HCl i pozostawiano na 5 godzin, po czym wytrącone KH oddzielano od roztworu KF, poprzez sączenie grawitacyjne na sączku ilościowym miękkim. Uzyskany roztwór KF podano na kolumnę w celu rozdzielenia na frakcję HFI oraz HFO. Kolumna była upakowana złożem niejonowymiennym, makroporowatym DAX-8. Na złożu adsorbowano frakcję HFO, a odbierana była frakcja HFI. Po przepuszczeniu całej ilości KF przez kolumnę, podawano na nią 100 cm^3 wody demineralizowanej w celu wymycia pozosta-

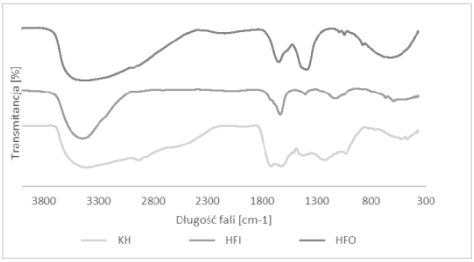
łości niezaadsorbowanej na żywicy frakcji HFI. Zaadsorbowaną na złożu frakcję HFO, wymywano używając 0,1 M roztworu wodnego NaOH. Różnice parametrów procesowych w obu metodach przedstawiono w Tabeli 1.
Pozostałość stałą, KH oraz frakcje HFI i HFO poddano oznaczeniu wagowemu, aby określić ich zawartość w stosunku do surowca w przeliczeniu na stan suchy i bezpopiołowy. Stan suchy był określony dla 65^{o}C. By określić zawartość popiołu, próbki prażone były przez 4 h w temperaturze 500^{o}C.
KH oraz frakcje HFI i HFO poddano analizie jakościowej za pomocą badań spektroskopowych w podczerwieni z transformacją fourierowską (FTIR). Przed pomiarami, próbki zostały wysuszone w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 45^{o}C, a następnie roztarte na moździerzu. Następnie próbki sprasowano w prasie hydraulicznej pod naciskiem 5 ton. Widma wykonano z rozdzielczością 2 cm^{-1}, a spektrometr przedmuchiwano suchym azotem

Wyniki: Niezależnie od metody ilość otrzymanych KH i HFO jest bardzo zbliżona. Znacząco różnią się jednak ilości otrzymywanego odpadu i HFI. w metodzie PWr otrzymuje się około 20 punktów procentowych więcej odpadu niż w metodzie znormalizowanej (rys.1). Jeśli chodzi o frakcję HFI to jest jej około 40 punktów procentowych więcej niż w metodzie znormalizowanej.

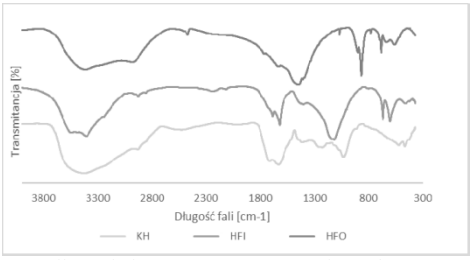


Rys.1. Zawartość procentowa wybranych frakcji SH w przeliczeniu na stan suchy i bezpopiołowy.

Porównując otrzymane widma FTIR (rys.2-3) poszczególnych frakcji można zauważyć, że pomimo odmiennych metod ekstrakcji, są one do siebie bardzo zbliżone. Na widmach FTIR frakcji KH bardzo wyraźnie odznaczają się pasma absorpcji świadczące o częstym występowaniu w strukturze grup hydroksylowych. Występują również pasma świadczące o prawdopodobnej obecności ketonów, aldehydów i kwasów karboksylowych. w przypadku HFO zaobserwować można natomiast piki świadczące o dużym udziale struktur alifatycznych w tej frakcji. Natomiast na widmach frakcji HFI – pasma absorpcji charakterystyczne zarówno dla hydrofobowych kwasów fulwowych jak i dla zanieczyszczeń roślinnych i polisacharydów [9].



Rys.2. Widma FTIR dla próbek KH, HFI i HFO uzyskanych za pomocą metody znormalizowanej.



Rys.3. Widma FTIR dla próbek KH, HFI i HFO uzyskanych za pomocą metody PWr.

Wnioski: Otrzymane wyniki potwierdzają, iż wybrana metoda ekstrakcji SH ma znaczący wpływ na ilość i stosunek otrzymywanych frakcji. w obu metodach otrzymano dość podobny udział procentowy HFO oraz KH. Frakcje te są najważniejsze z punktu widzenia przemysłowego, ponieważ stanowią one właściwe kwasy humusowe posiadające wiele zastosowań użytkowych. Dużą różnicą jest natomiast ilość otrzymanej frakcji HFI i odpadu. Największy wpływ na ten fakt ma zastosowany stosunek surowca do ekstrahenta oraz uprzednie wysuszenie surowca w metodzie znormalizowanej. Jednak metoda znormalizowana, to metoda analityczna służąca do oznaczania SH, której parametry nie są opłacalne z punktu widzenia przemysłowego. Wszystkie powyższe informacje, mogą świadczyć o tym, że metoda PWr jest optymalną do pozyskiwania SH w warunkach przemysłowych.
Porównując widma wybranych frakcji dla dwóch metod ekstrakcji z tego samego surowca, wysnuć można wniosek, iż grupy funkcyjne występujące w danej frakcji są praktycznie niezależne od metody. Na widmach można zaobserwować te same charakterystyczne pasma absorpcji, zmienia się jedynie ich intensywność.

Literatura:

1. M. Huculak-Mączka, Proceedings of ECOpole, 12 (2018) 499.
2. S. Zawadzki, Gleboznawstwo, PWRiL, Warszawa 1999.
3. M. Koronowa, Substancje organiczne gleby, ich budowa, właściwości i metody badań, PWRiL, Warszawa 1968.
4. M. Fuentes, Journal of Soils and Sediments, 18 (2018) 1389.
5. F.J. Stevenson, Humus chemistry. Genesis, composition, reactions, JWaS, New York 1994.
6. R.T. Lamar, Journal of AOAC International, 97 (2014) 721.
7. R. Bednarek, Badania ekologiczno-gleboznawcze, PWN, Warszawa 2011.
8. H. Wen-Shih, International Journal of Molecular Science, 16 (2015) 29370.
9. J.S. Ribeiro, Spectroscopy Letters, 34 (2001) 179.

Praca finansowana ze środków na naukę w roku 2022 jako subwencja badawcza na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej (Nr 8211104160 - K24W03D05).

WPŁYW CZASU EKSTRAKCJI WSPOMAGANEJ ULTRADŹWIĘKAMI NA WYDAJNOŚĆ POZYSKIWANIA KWASÓW FULWOWYCH z ZASTOSOWANIEM WODY JAKO EKSTRAHENTA

K. MARECKA, M. HUCULAK-MĄCZKA, D. NIEWEŚ, M. BIEGUN, J. HOFFMANN, Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Katedra Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

Abstrakt: Celem prowadzonych badań było określenie wpływu czasu na wydajność ekstrakcji hydrofobowych kwasów fulwowych przy użyciu wody demineralizowanej. w doświadczeniu zastosowano ekstrakcję wspomaganą ultradźwiękami o mocy 400 $mW \cdot cm^{-1}$. Hydrofobowe kwasy fulwowe (HFO) wyizolowano z frakcji fulwowej (KF) wykorzystując żywicę makroporowatą DAX-8. w celu określenia wydajności procesu zastosowano metodę analizy ilościowej w postaci oznaczenia wagowego. w ramach analizy jakościowej wykonano widma FTIR dla próbek zarówno KF jak i HFO otrzymanych z najwyższą wydajnością. Porównano je również z widmami dostępnymi w literaturze przedmiotu. Stwierdzono, że ultradźwięki nie wpływają w znaczącym stopniu na strukturę żadnej z frakcji a DAX-8 umożliwia efektywny rozdział KF na HFO oraz frakcję hyfrofilową (HFI) zawierającą inne substancje organiczne.

Wprowadzenie: Substancje humusowe (SH) to występujące naturalnie heterogeniczne substancje pochodzenia organicznego, wykazujące właściwości optyczne, o barwie od żółte do czarnej i wysokiej masie cząsteczkowej [1]. Powstają w wyniku humifikacji, czyli rozciągniętego w czasie procesu przekształcania materii organicznej pod wpływem działania enzymów glebowych i mikroorganizmów [2]. SH dzieli się ze względu na rozpuszczalność na trzy frakcje: huminy (HU), kwasy huminowe (KH) oraz frakcję fulwową (KF) [3].

KF stanowią: hydrofobowe kwasy fulwowe (HFO) oraz polisacharydy, aminokwasy, kwasy tłuszczowe, białka, aminocukry, tłuszcze czy węglowodany zebrane we frakcji hydrofilowej (HFI). HFO można zdefiniować jako materiał ulegający zatrzymaniu na niejonowych makroporowatych żywicach estru akrylowego o umiarkowanej polarności, np. DAX-8, w niskim pH, kiedy wykazują mniejsze powinowactwo do wody, a wymywane są w wysokim pH, kiedy ich polarność się zwiększa [4].

SH są powszechnie obecne w wodach i glebie [1]. Ważne źródła stanowią również gleba wulkaniczna, osady morskie, torf, leonardyty i węgiel brunatny. Handlowe kwasy humusowe (KH i KF) pozyskuje się najczęściej w procesie ekstrakcji z torfu i leonardytów, które stanowią ich nieodnawialne źródła [5].

Czasochłonna ekstrakcja konieczna jest do wolnej depolimeryzacji kompleksów cząsteczek o dużej wielkości, gdy opiera się ją na reakcjach kwas-zasada (ekstrakcja Międzynarodowego Stowarzyszenia Substancji Humusowych (IHSS)) i mieszaniu mechanicznym (ekstrakcja konwencjonalna). Stosując natomiast nowoczesne metody wspomagania ekstrakcji oparte na energii ultradźwięków (ekstrakcja wspomagana ultradźwiękami - UAE) czy mikrofal (ekstrakcja wspomagana mikrofalami) możliwe jest znaczne skrócenie czasu jej trwania, a często także zwiększenie wydajności procesu [6].

HFO wykazują działanie przeciwzapalne, przeciwnowotworowe i przeciwbiegunkowe, zapobiegają owrzodzeniom. Są dobrze przyswajalne przez ludzki organizm. Regulują i zwiększają mikrocyrkulację. Dodatkowo, dzięki mniejszemu rozmiarowi i większemu udziałowi tlenowych grup funkcyjnych niż w KH są one bardziej aktywne [7].
W związku ze zwiększającym się zainteresowaniem SH jako składnikami żywności funkcjonalnej oraz suplementów diety lub nawet leków, konieczne jest opracowanie metody pozyskiwania KH i HFO w sposób bezpieczny. Obejmuje to zastosowanie odpowiednich ekstrahentów i efektywny rozdział na poszczególne frakcje przy jednoczesnej minimalizacji zanieczyszczeń oraz zachowaniu optymalnej wydajności i czasu trwania procesu.

Część eksperymentalna: KF, wyekstrahowano z surowca wodą demineralizowaną (demineralizator HLP 20) w stosunku masy surowca do objętości ekstrahenta równym 1:15 ze wspomaganiem ultradźwiękami o mocy 400 $mW \cdot cm^{-2}$ w termostatowanej łaźni z generatorem ultradźwiękowym Emmi-40HC firmy Emag. Surowcem wykorzystanym w procesie był torf z Żuław Wiślanych. Torf przygotowano zgodnie z wytycznymi IHSS.

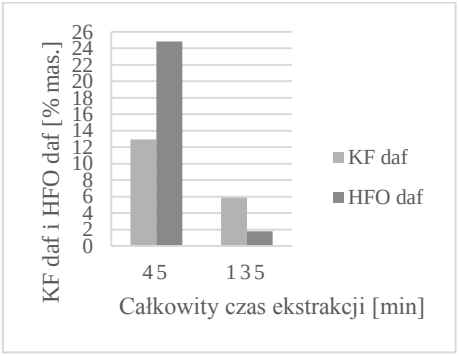
Tabela 1. Warunki prowadzenia procesu ekstrakcji wspomaganej ultradźwiękami o mocy 400 $mW \cdot cm^{-2}$ z torfu przy użyciu wody jako ekstrahenta.

Ekstrakcja	Moc ultradźwięków [$mW \cdot cm^{-2}$]	Całkowity czas ekstrakcji [minut]
UAE, torf - przygotowany wg IHSS, ekstrahent - woda demineralizowana	400	45
		135

Ekstrakcję realizowano w trzech seriach po 15 (próbka 1) lub 45 (próbka 2) minut z 15-minutowymi przerwami, co przedstawiono w Tabeli 1. Po ekstrakcji mieszaninę wirowano przez 10 minut z prędkością 3000 obrotów na minutę w wirówce MPW-352R. Supernatant zakwaszono do pH poniżej 2 wykorzystując 1 M roztwór kwasu siarkowego(VI). Kontroli pH dokonywano laboratoryjnym miernikiem pH Orion 2-Star firmy Thermo Scientific. Całość pozostawiono na 16 godzin w lodówce w celu strącenia KH. Następnie zawiesinę rozdzielono grawitacyjnie.
Część KF poddano rozdziałowi na niejonowej żywicy makroporowatej Supelite™ DAX-8 firmy Sigma-Aldrich. Próbkę o objętości 500 cm^3 przepuszczono z prędkością 15 objętości złoża na minutę przez upakowaną kolumnę. HFO wymywano z taką samą prędkością stosując 500 cm^3 0,1 M roztworu wodorotlenku sodu. Zarówno KF, jak i HFO zatężono na rotacyjnej wyparce próżniowej ROTAVAPOR R-100 z łaźnią wodną B-100 firmy BUCHI.
Sumaryczną zawartość KF, a także HFO przeliczoną na stan suchy, bezpopiołowy określono na podstawie oznaczenia wagowego. 100 cm^3 roztworu zatężono i przeniesiono ilościowo do uprzednio wyprażonego, zważonego tygla. Zawartość wilgoci i popiołu w surowcu określono odważając do wcześniej wyprażonego i zważonego tygla naważkę mokrego torfu. Wszystkie próbki suszono w suszarce laboratoryjnej SL115 producenta POL-EKO w 105°C do momentu uzyskania stałej masy. Po zważeniu wyprażono je w piecu muflowym FCF12 SHM firmy Czylok w temperaturze 650°C przez 5 godzin.

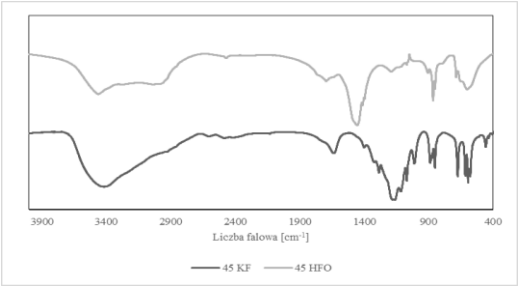
Dla KF i HFO wykonano widma FTIR z wykorzystaniem spektrofotometru FTIR VERTEX70 firmy BRUKER. Zatężone próbki suszono do uzyskania stałej masy w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 45°C. Ich niewielkie ilości wymieszano z suchym KBr, roztarto w moździerzu do postaci proszku i sprasowano w prasie hydraulicznej pod naciskiem 5 ton. Widma wykonano z rozdzielczością 2 cm^{-1} a spektrometr przedmuchiwano suchym azotem w celu zniwelowania wpływu na jakość widma dwutlenku węgla lub wody zawartej w próbce.

Wyniki: W zadanych warunkach procesem bardziej korzystnym pod kątem uzyskanych wydajności pozyskanych KF oraz frakcji HFO jest proces o krótszym całkowitym czasie ekstrakcji. w jego wyniku udało się uzyskać 2-krotnie więcej KF niż w przypadku ekstrakcji 135-minutowej i ponad 12-krotnie więcej HFO, co przedstawiono na rys.1.



Rys.1. Ilość wyekstrahowanej KF i HFO z torfu przy użyciu wody jako ekstrahenta.

Interpretacja widm FTIR w przypadku mniej skomplikowanych związków chemicznych niż SH jest trudna i nie zawsze możliwa całkowicie. w związku z czym opisując widma próbek SH nie tyle stara się rozszyfrowywać znaczenie poszczególnych pików, co poszukuje powtarzalności w otrzymanych wynikach oraz sprawdza obecność charakterystycznych dla nich grup funkcyjnych.
Widma FTIR przedstawione na rys.2 różnią się między sobą. HFO powinna zawierać w sobie przede wszystkim kwasy fulwowe wymyte z niejonowego złoża makroporowatego.
Porównując oba widma można zauważyć, że dla HFO znacznie mniej intensywny jest pik w okolicy 1650 cm^{-1} charakterystyczny dla wiązania C=C w strukturach aromatycznych. Pojawia się natomiast dużo mocniejszy pik w okolicach 1400 cm^{-1} charakterystyczny dla drgań deformujących O-H w grupach hydroksylowych oraz C-H w strukturach alifatycznych. Prawdopodobnie odpowiada za to alifatyczny charakter HFO wyekstrahowanych z torfu wodą [8,9].



Rys.2. Widmo FTIR dla KF i HFO przy całkowitym czasie UAE równym 45 minut.

Inne różnice widoczne są dla wartości z przedziału 1170 – 950 cm^{-1}, którym przypisuje się najczęściej drgania rozciągające C-O pochodzące z polisacharydów lub innych związków do nich podobnych [8]. Poniżej tych wartości rzadko dokonuje się charakteryzacji grup funkcyjnych, często przyjmując ogólnie, że poniżej 1000 cm^{-1} występują drgania charakterystyczne dla polisacharydów [9]. Pik pochodzący od polisacharydów ma bardzo niewielką intensywność we frakcji hydrofobowej, co może świadczyć o skutecznym rozdziale HFO od HFI na żywicy makroporowatej.

Wnioski: Dowiedziono, że możliwa jest ekstrakcja HFO wykorzystując jako ekstrahent wodę demineralizowaną ze stosunkowo dobrą wydajnością, jeśli proces ekstrakcji wspomaga się ultradźwiękami. Wydajność ekstrakcji KF i HFO przy zastosowaniu ultradźwięków o mocy 400 $mW \cdot cm^{-2}$ zgodnie z tendencją przedstawionych w pracy wyników, będzie prawdopodobnie nadal spadać wraz z wydłużeniem czasu procesu. Przy założonych parametrach procesu korzystne jest zatem prowadzenie ekstrakcji wspomaganej ultradźwiękami o stosunkowo dużej mocy i krótkim czasie jego trwania. Widma FTIR umożliwiły identyfikację grup charakterystycznych dla HFO oraz wykazały, że zastosowanie do frakcjonowania żywicy DAX-8 ma uzasadnienie a obie frakcje zgodnie z oczekiwaniem różnią się pod kątem budowy. Porównując między sobą widma uzyskanych próbek z widmami dostępnymi w literaturze nie zaobserwowano znaczących różnic w rodzaju występujących w nich grup funkcyjnych [10]. Na podstawie przedstawionych argumentów można stwierdzić, że ultradźwięki o zbadanej mocy nie wpływają negatywnie na jakość ekstrahowanych związków w testowanych warunkach.

Literatura

1. M.H.B. Hayes, C.E. Clapp, Soil Sciene, 166 (2001) 723.
2. J.F. Stevenson, Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reactions, John Wiley & Sons, USA, 1982.
3. B.A.G. De Melo, Material Science and Engineering C, 62 (2016) 967 .
4. R.T. Lamar, Journal of AOAC International, 97 (2014) 721.
5. L. Bondareva, N. Kudryasheva, Agronomy, 11 (2021) 198.
6. S. Javed, Journal of Pharmaceutical Innovation, 8 (2013) 175.
7. Y. Qin, Fitoterapia, 137 (2019) 21.
8. K. Gnananath, Environmental Research, 187 (2020) 137.
9. W. Machado, Heliyon, 6 (2020) 1.
10. L. Aranganathan, Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, 29 (2020) 101762.

Praca finansowana ze środków na naukę w roku 2022 jako subwencja badawcza na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej (Nr 8211104160 - K24W03D05).

WYKORZYSTANIE SPEKTROMETRII ABSORPCJI ATOMOWEJ ORAZ WOLTAMPEROMETRII PULSOWO-RÓŻNICOWEJ w OCENIE STOPNIA SCHELATOWANIA ŻELAZA w CHELACIE Fe-DTPA

M. BIEGUN, E. KLEM-MARCINIAK, M. KANIEWSKI, S. PENKALA, J. HOFFMANN, Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Katedra Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław.

Abstrakt: Celem podjętej pracy było zaprezentowanie uproszczonej metody oznaczania stopnia schelatowania jonu żelaza(III) w próbce chelatu Fe-DTPA o czystości nawozowej. Przedstawiono metody analityczne popularnie stosowane w badaniach nad oceną stopnia skompleksowania jonów metali przejściowych. w pracy wykorzystano łączoną metodę polegającą na oznaczeniu całkowitej zawartości żelaza w analizowanej próbce, a następnie pomiar ilości wolnych jonów żelaza(III). w tym celu zastosowano odpowiednio metodę spektrometrii absorpcji atomowej oraz woltamperometrii pulsowo-różnicowej. Wykonane badania wskazują na pomyśle oznaczenie rzeczywistego stopnia schelatowania jonów żelaza(III) w próbce Fe-DTPA.

Wprowadzenie: Zgodnie z wprowadzanym Rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/1009 jako czynniki chelatujące uznaje się organiczne substancję posiadające dwa lub więcej miejsc o charakterze dawców par elektronowych, potrafiąca związać kationy metali przejściowych [1]. Istotnym elementem wprowadzanym przez Rozporządzenie 2019/1009 jest wymóg, by minimalny stopień skompleksowania kationów metalu przekraczał 80% m/m w odniesieniu do całkowitej zawartości metalu rozpuszczalnej w wodzie.

Wśród licznych dostępnych na rynku związków chelatujących, najczęściej stosowane są związki z grupy aminopolikarboksylowych (APCA). Ich niewątpliwymi zaletami jest wysoka stabilności chemiczna, zdolność do chelatowania kationów metali w szeroki zakresie pH, a także niska cena [2]. Dzięki tym zaletom chelaty APCA znalazły zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. Wśród nich zakwalifikować można przemysł papierniczy, kosmetyczny, farmaceutyczny, tekstylny, spożywczy, metalurgiczny. Na szczególe uwzględnienie zasługuję zastosowanie chelatów w produkcji agrochemikaliów [3].

Wysoka stabilność chemiczna, związana z wysoką wartością stałej kompleksowania związków APCA sprawia, że po ich zastosowaniu, niezwykle długo pozostają dostępne w środowisku. Ich akumulacja w środowisku wynika z faktu, że preparaty zawierające chelaty APCA wykazują się różnym stopniem biodegradacji [4]. Poszukuje się zatem nowych związków chelatujących o zdolnościach biodegradacyjnych, których właściwości fizykochemiczne są zbliżone, bądź lepsze od dotychczas stosowanych [5].

Badania nad stopniem skompleksowania metali przez związki chelatujące są wyznacznikiem wydajności zastosowania danego preparatu chelatującego. Zróżnicowanie ze względu na pH umożliwia skuteczny dobór związku do potencjalnego zastosowania [6,7]. w celu właściwego oznaczenia stopnia schelatowania danego kationu metalu można posłużyć się wieloma metodami. Popularnym rozwiązaniem jest

rozdzielenie mieszaniny na fazę zawierającą wyłącznie czynniki chelatujące oraz fazę zawierającą wolne jony metalu. w Tabeli 1 przedstawiono wybrane metody, które można zastosować w procesie rozdzielania fazy zawierającej czynniki chelatujące oraz wolne jony metalu [8].

Tabela 1. Metody separacyjne stosowanie w oznaczeniu stopnia skompleksowania.

Lp.	Metoda	Zalety metody
1	Chromatografia żelowa	Dobra wydajność rozdzielcza
2	Wytrącanie rozpuszczalnikiem organicznym	Wysoka rozdzielczość oraz czułość metody, wysoka powtarzalność, niski koszt
3	Żywica jonowymienna	Dobra wydajność rozdzielcza, wysoka czułość
4	Wysokosprawna chromatografia cieczowa	Najlepsza rozdzielczość, największa powtarzalność, wysoka czułość
5	Separacja membranowa	Wysoka rozdzielczość, wysoka powtarzalność

W celu oznaczenie stopnia skompleksowania wybranych jonów metalu przez wybrany czynnik chelatujacy niezbędne jest oznaczenie całkowitego stężenia jonów metalu oraz stężenia wolnych jonów metalu, które nie zostały związane przez czynnik chelatujacy. w Tabeli 2 przedstawiono popularne metody oznaczania zawartości jonów metalu w badanych próbkach.

Tabela 2. Metody stosowanie w oznaczeniu zawartości kationu metalu w próbce.

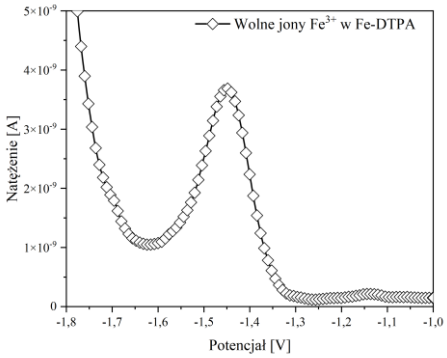
Lp.	Metoda	Zakres detekcji	Możliwość jednoczesnego oznaczania wielu pierwiastków
1	Titrametryczna	ppm	Nie
2	Absorpcyjna spektrometria atomowa	ppt – ppb	Nie
3	Atomowa spektroskopia emisyjna w plazmie sprzężonej indukcyjnie	ppb	Tak
4	Spektrometria mas sprzężona z plazmą wzbudzaną indukcyjnie	ppq – ppt	Tak
5	Metody elektrochemiczne	ppb	Tak

Część eksperymentalna: W celu wyznaczenia rzeczywistego stopnia skompleksowania związku chelatującego posłużono się metodą FAAS (spektrometria absorpcji atomowej z atomizacją płomieniową) oraz DPV (woltamperometria pulsowo-różnicowa). Zastosowanie FAAS umożliwiło oznaczenie całkowitego stężenia żelaza w badanej próbce chelatu nawozowego Fe-DTPA (dietylotriaminopentaoctanie żelaza(III)). Zastosowanie metody DPV dostarczyło informacji o stężeniu wolnych zdysocjowanych jonów żelaza(III) w badanej próbce chelatu nawozowego.

Analizę FAAS wykonano przy pomocy aparatu ThermoScientific ICE 3000 Series z uniwersalnym palnikiem 50 mm oraz korekcją tła gwarantowaną przez lampę deuterową (korekcja D2). Jony żelaza oznaczano przy długości fali 248,3 nm, stosując płomień acetylen – podtlenek azotu, z przegrodą o szerokości 0,2 nm.

Badania stężenia wolnych - zdysocjowanych jonów żelaza wykonano aparatem PGSTAT 12 z oprogramowaniem GPES. Aparat pracował z wykorzystaniem elektrody rtęciowej (663 VA Stand) pracującej w trybie SMDE, względem elektrody chlorosrebrowej jako elektroda odniesienia oraz pomocniczej elektrody węglowej z włókna szklistego. Analizę

prowadzono przy potencjale depozycji 1,3 V, a czas depozycji ustalono na 60 s. Oznaczenia wolnych jonów żelaza(III) wykonano w środowisku elektrolitu podstawowego - $NaClO_4$, którego stężenie w próbce wynosiło 0,1 mol/dm^3, 1% m/V roztworu żelatyny, a pH próbki analitycznej ustalono za pomocą 0,1 mol/dm^3 NaOH oraz 0,1 mol/dm^3 HCl do wartości 5,00.
Wartości stężeń zostały obliczone stosując metodę krzywej wzorcowej. Wyniki analizy FAAS stanowi średnią z dwóch kolejnych oznaczeń próbki. Wyniki analizy DPV stanowi wartość średnią z dwóch następczych skanów badanej próbki analitycznej. Rysunek 1 przedstawia graficzną interpretację stężenia wolnych jonów Fe^{3+} w badanej próbce.



Rys.1. Wykres analizy woltamperometrycznej ilustrujący stężenie wolnych jonów Fe^{3+} w nawozowej próbce chelatu Fe-DTPA

Wyniki: Wyniki analizy całkowitej zawartości żelaza w próbce nawozowego chelatu Fe-DTPA zebrano w Tabeli 3.

Tabela 3. Wyniki analizy całkowitego stężenia żelaza w próbce nawozowego chelatu Fe-DTPA.

Lp.	Absorbancja	Stężenie żelaza w próbce [mg/dm^3]	Stopień rozcieńczenia	Całkowite stężenie metalu w próbce [% mas.]	Średnia
1	0,5151	59,63	2500	14,91	15,33 ± 0,59
2	0,5401	62,95	2500	15,74	

Wartość poziomu schelatowania obliczono według poniższej zależności:

$$\alpha = \frac{C_{Me}^{całkowite} - C_{Me}^{wolne}}{C_{Me}^{całkowite}} \cdot 100\%$$

gdzie $C_{Me}^{całkowite}$ oznaczają całkowite stężenie jonów Fe^{3+} w badanej próbce [mol/dm^3], C_{Me}^{wolne} oznaczają stężenie wolnych jonów Fe^{3+} w badanej próbce [mol/dm^3].

W Tabeli 4 zaprezentowano wyniki analizy DPV oraz wyznaczoną wartość stopnia schelatowania żelaza(III) w nawozowym chelacie Fe-DTPA.

Tabela 4. Wyniki analizy stężenia wolnych jonów żelaza(III) w próbce nawozowego chelatu Fe-DTPA.

Napięcie [V]	Natężenie [A]	Stężenie wolnych jonów żelaza w próbce [mol/dm^3]	Całkowite stężenie żelaza w próbce [mol/dm^3]	Rzeczywisty stopień skompleksowania [% mas.]
-1,4531	$3{,}52664 \cdot 10^{-9}$	$2{,}88488 \cdot 10^{-4}$	$1{,}2721 \cdot 10^{-3} \pm 4{,}88 \cdot 10^{-5}$	$77{,}32 \pm 0{,}88$

Wnioski: Zastosowanie połączenie metod FAAS oraz DPV umożliwia oznaczenie rzeczywistego stopnia skompleksowania jonów żelaza(III) w nawozowym chelacie Fe-DTPA. Przedstawiona procedura pozwala na określenie stopnia shcelatowania wybranego jonu metalu w próbce o nieznanym składzie, oraz nie wymaga wiedzy odnoście stosunku metal:ligand. Całkowite stężenie żelaza wyznaczone przy użyciu metody FAAS wyniosło 15,33% mas. Jony żelaza(III) w badanym układzie ulegały redukcji w potencjale -1,4531 V, a wartość sygnału natężenia względem linii bazowej wyniosła $3{,}52664 \cdot 10^{-9}$ A. Stopień skompleksowania próbki Fe-DTPA wyniósł $77{,}32 \pm 0{,}88$% mas. Otrzymany wynik jest niższy niż minimalny stopień skompleksowania wymagany przez Rozporządzenie nawozowe 1009/2009. Znanym jest fakt, że na stopień skompleksowania metali przez związki chelatujące wpływa znacząco pH próbki. Wykonanie badania w pH wynoszącym 5,00 wskazuje, że nie jest to optymalna wartość pH dla chelatu Fe-DTPA.

Literatura:

1. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/1009 z dnia 5 czerwca 2019 r.
2. E. Bloem, S. Haneklaus, R. Haensch, E. Schnug, Science of the Total Environment, 577 (2017) 166.
3. E. Klem-Marciniak, K. Hoffmann, M. Kaniewski, J. Hoffmann, Proceedings of ECOpole, 11 (2017) 157.
4. C. Schmidt, H. Brauch, Environmental Toxicology, 19 (2004) 620.
5. I. Pinto, I. Neto, H. Soares, Environmental Science and Pollution Research, 21 (2014) 11893.
6. J. Wanga, M. Maoa, S. Atifa, Y. Chen, Reactive and Functional Polymers, 156 (2020) 104720.
7. M. Huculak-Mączka, M. Porwoł, M. Braun-Giwerska, J. Zieliński, E. Klem-Marciniak, K. Hoffmann, Przemysł Chemiczny, 98 (2019) 1485.
8. L. Bai, W. Sun, M. Huang, L. Li, C. Geng, K. Liu, Critical Reviews in Analytical Chemistry, 50 (2020) 78.

Praca finansowana ze środków na naukę w roku 2022 jako subwencja badawcza na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej (Nr 8211104160 - K24W03D05).

NIEORGANICZNE ANIONY i KATIONY w WODACH POBIERANYCH z KRANÓW MIESZKAŃCÓW GÓRNEGO ŚLĄSKA - STUDIUM PRZYPADKU

R. MICHALSKI, P. PECYNA-UTYLSKA, J. KERNERT, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, ul. M. Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze.

Abstrakt: Jakość spożywanej wody decyduje w dużym stopniu o naszym zdrowiu, samopoczuciu i komforcie życia. Ilość substancji w niej oznaczanych systematycznie rośnie, co związane jest przede wszystkim z nową wiedzą na temat ich szkodliwości oraz zmianami legislacyjnymi. Niestety konsumenci czasami są niezadowoleni z jakości spożywanej wody, przede wszystkim ze względu na jej smak, barwę oraz zapach. Ponadto zaznaczają, że jej skład badany w stacji uzdatniania może być inny niż w kranie. w pracy opisano wyniki rocznych badań zawartości głównych nieorganicznych anionów i kationów w wodach z kranu pobieranych w 29 miejscach na terenie Górnego Śląska oraz dla porównania w jednej studni przydomowej.

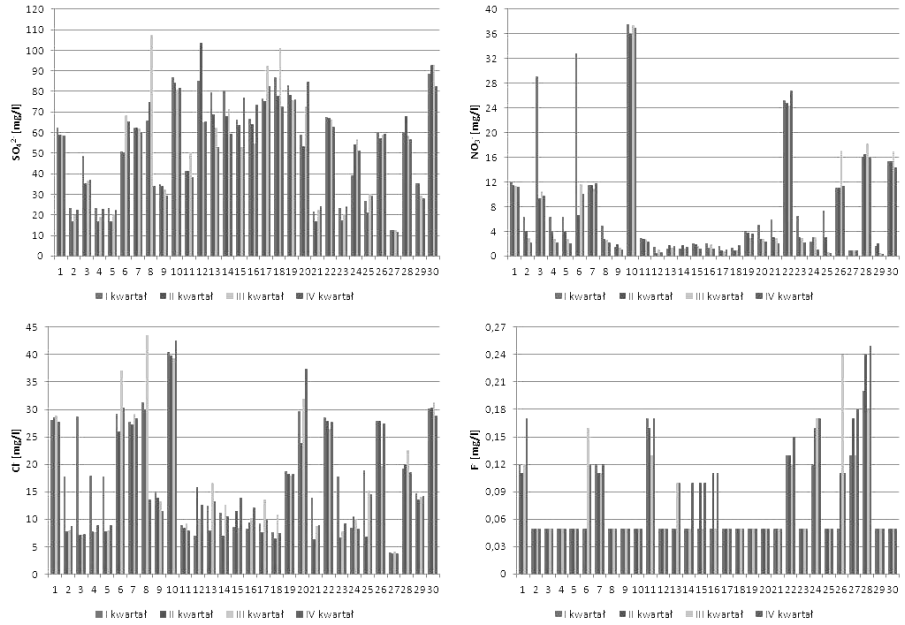
Wprowadzenie: Woda przeznaczona do spożycia przez ludzi jest powszechnym obiektem badań. Wynika to zarówno z przepisów i dbania o nasze zdrowie, jak i coraz większych możliwości analitycznych [1]. Niestety pomimo troski ustawodawców i producentów wody, czasami nie jesteśmy zadowoleni z tego co nam płynie z kranu [2]. Stąd wielu z nas zastanawia się czy lepsza jest woda z kranu czy może jednak wody butelkowane? [3]. Bezpieczna woda przeznaczona do spożycia przez ludzi oznacza nie tylko nieobecność w nich szkodliwych mikroorganizmów i substancji chemicznych. Woda taka powinna zawierać określone ilości naturalnych minerałów i pierwiastków podstawowych, ponieważ długotrwałe spożywanie wody demineralizowanej lub wody o bardzo niskiej zawartości pierwiastków podstawowych, takich jak wapń i magnez, może zagrażać naszemu zdrowiu [4]. Zmiany w przepisach czekają nas już wkrótce ze względu na implementację do polskich przepisów wymagań nowej Dyrektywy Europejskiej [5]. Celem badań było sprawdzenie zawartości głównych nieorganicznych jonów (F^-, Cl^- NO_2^-, NO_3^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, Li^+, Na^+, K^+, NH_4^+, Ca^{2+} i Mg^{2+}) w wodach z kranu pobieranych w 29 mieszkaniach na terenie województwa śląskiego oraz dla porównania w jednej studni przydomowej. Uzyskane wyniki zostały porównane z danymi producenta.

Część eksperymentalna: Przedmiotem badań były wody pobierane co kwartał przez cały rok 2019. w Tabeli 1 podano lokalizacje miejsc pobierania próbek wód do badań. Zawartość anionów i kationów oznaczano metodą chromatografii jonowej (Thermo Scientific Dionex ICS-1100) wg normy PN-EN ISO 10304-1:2009 (aniony) i PN-EN ISO 14911:2002 (kationy).

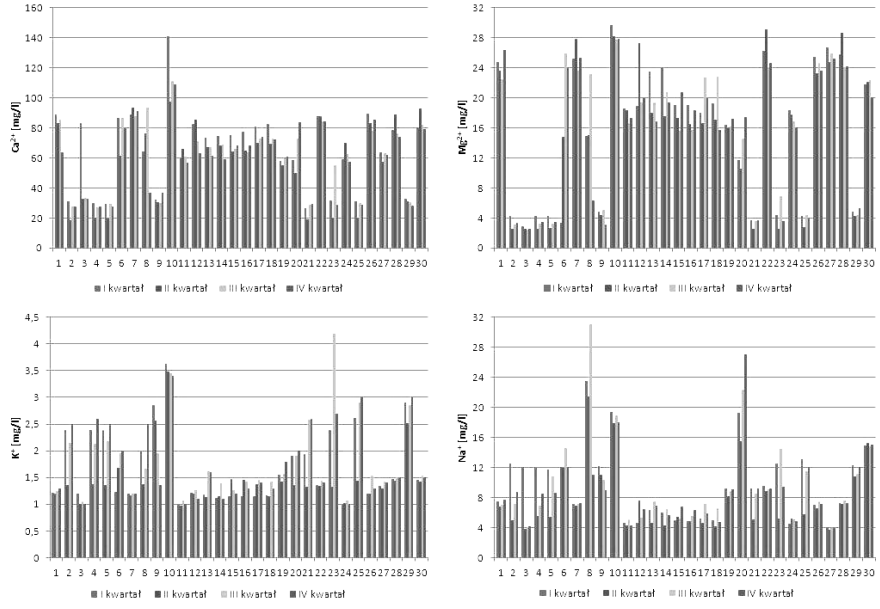
Tabela 1. Miejsca pobierania próbek z kranów mieszkańców Górnego Śląska.

1	Zabrze, ul. M. Skłodowskiej-Curie	16	Bytom, ul. Modrzewskiego
2	Zabrze, ul. Sikorskiego	17	Piekary Śląskie, ul. Ogrodowa
3	Rudy, ul. Świętojańska	18	Piekary Śląskie, ul. Jana Ludygi
4	Zabrze, ul. Sikorskiego	19	Jaworzno, Chropaczówka
5	Zabrze, ul. 3-go Maja	20	Zabrze, ul. Tuwima
6	Gliwice, ul. Obrońców Pokoju	21	Katowice ul. Marcina
7	Zabrze, ul. Dubiela	22	Gliwice, ul. Zygmuntowska
8	Zabrze, ul. Damrota	23	Ruda Śląska ul, Kingi
9	Sosnowiec, ul. Orląt Lwowskich	24	Bytom, ul. Felińskiego
10	Studnia głębinowa Zbrosławice ul. Łąkowa	25	Katowice, ul. Cicha
11	Tarnowskie Góry, ul. Opatowiecka	26	Zabrze, ul. Jordana
12	Radzionków, ul. Adamieckiego	27	Księży Las, ul. Jesionowa
13	Bytom, ul. Estreichera	28	Łubie, ul. 1-go Maja
14	Ruda Śląska, ul. Ogrodowa	29	Mysłowice, ul. Norwida
15	Bytom, ul. Podhalańska	30	Tarnowskie Góry, ul. Mazowiecka

Wyniki: Wyniki oznaczania nieorganicznych anionów przedstawiono na rys.1, a na rys.2 zestawiono wyniki uzyskane dla nieorganicznych kationów. Na 30 przebadanych próbek wody w 17 przypadkach w całym okresie pomiarowym zawartości jonów F^- były poniżej granic wykrywalności metody. Najwyższe stężenia 0,25 mg/L stwierdzono w punkcie pomiarowym nr 28. Najwyższą zmienność sezonową stwierdzono w punktach pomiarowych nr 6,14, 15, 16 oraz 26. w żadnym punkcie nie stwierdzono przekroczeń zawartości fluorków powyżej wartości dopuszczalnej (1,5 mg/L). Zawartości jonów Cl^- były znacznie poniżej wartości dopuszczalnej w wodach przeznaczonych do spożycia przez ludzi (250 mg/L). Mieściły się one w przedziale od około 4 mg/L (punkt 27) do 44 mg/L (punkt 8). We wszystkich punktach pomiarowych znaczna była zmienność sezonowa stężeń jonów Cl^- i najczęściej dotyczyły sezonu jesienno-zimowego.
Interesujące wyniki uzyskano dla tak istotnych dla zdrowia jonów NO_3^-. Wprawdzie w żadnym przypadku nie stwierdzono przekroczeń dopuszczalnych stężeń (50 mg/L), ale w dwóch próbkach (10 i 22) ich wartości były znacznie wyższe od pozostałych w całym okresie pomiarowym. Najwyższe stężenia jonów SO_4^{2-} w badanych próbkach stwierdzono w punkcie 8 (108 mg/L) i 12 (104 mg/L). Zmienność sezonowa nie była znacząca, a największa różnice dotyczyły kwartału III w punktach 8 i 29 oraz kwartału II w punkcie 12. w przypadku sodu w większości punktów pomiarowych stężenia nie przekraczały 8 mg/L. Zawartości potasu w badanych wodach nie przekraczały 4,5 mg/L. Bardziej stabilne w porównaniu do magnezu były oznaczone zawartości w badanych wodach jonów wapnia. Ich średnie wartości wynosiły około 80 mg/L. z kolei wartości pH w badanych próbkach mieściły się w przedziale od 7,11 do 8,43, a ich przewodnictwo właściwe od 157 µS/cm do 837 µS/cm. w Tabeli 2 zestawiono wartości dopuszczalne oraz maksymalne oznaczone w badanych próbkach wód.



Rys.1. Zawartość anionów (SO_4^{2-}, F^-, Cl^-, NO_3^-) w badanych wodach w 4 kwartałach 2019r.



Rys.2. Zawartość kationów (Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Na^+) w badanych wodach w 4 kwartałach 2019r.

Tabela 2. Dopuszczalne zawartości oznaczanych parametrów w wodach oraz stężenia maksymalne oznaczone podczas prowadzenia badań.

Jony	Wartość dopuszczalna [mg/L]	Wartość maksymalna [mg/L]	Miejsce pobrania próbki	Kwartał
F^-	1,5	0,25	Łubie, ul. 1-go Maja	IV
Cl^-	250	43,55	Zabrze, ul. Damrota	III
NO_3^-	50	37,57	Zbrosławice, ul. Łąkowa	I
SO_4^{2-}	250	107,59	Zabrze, ul. Damrota	III
Na^+	200	31,05	Zabrze, ul. Damrota	III
K^+	-	4,19	Ruda Śląska ul. Kingi	III
Mg^{2+}	7-125	29,68	Zbrosławice, ul. Łąkowa	I
Ca^{2+}	-	140,77	Zbrosławice, ul. Łąkowa	I
pH	6,5-9,5	8,43	Gliwice, ul. Zygmuntowska	III
Przewodnictwo [µS/cm]	2500	837	Zbrosławice, ul. Łąkowa	I

Wnioski: Wszystkie badane próbki wód z kranu spełniają wymagania określone w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Najwyższe stężenie azotanów(V) tj. 37,57 mg/L stwierdzono w studni przydomowej w Zbrosławicach. Jest to dowód na to, że woda ze studni na terenach rolniczych niekoniecznie musi być lepszej jakości od wody z kranu, co oczywiście wiąże się z zanieczyszczeniami pochodzącymi z terenów rolniczych. Nie stwierdzono istotnej zmienności czasowej dla oznaczanych jonów, co świadczy o stabilności badanych wód. Ma to istotne znaczenie w kontekście bezpieczeństwa wody spożywanej przez mieszkańców Aglomeracji Górnośląskiej.

Literatura:

1. R. Michalski (red.), Analityka wód i ścieków – wybrane zagadnienia, Wydawnictwo Elamed, Katowice 2017.
2. R. Michalski, A. Łyko, Laboratorium, 9-10 (2010) 60.
3. R. Michalski, Woda z kranu czy z butelki?, IX Wielka Ogólnopolska Konferencja Producentów Wód i Napojów, 22-24 kwietnia 2020, Polanica Zdrój.
4. R. Michalski, P. Pecyna-Utylska, J. Kernert, K. Grygoyć, J. Klyta, Journal of Environmental Health Science and Engineering, 18 (2020) 1607.
5. R. Michalski, Laboratorium – Przegląd Ogólnopolski, 2 (2021) 16.
6. R. Michalski, P. Pecyna-Utylska, J. Kernert, Laboratorium – Przegląd Ogólnopolski, 1 (2020) 60.

Badania sfinansowane przez Park Technologiczny EkoEnergia - Woda – Bezpieczeństwo w Katowicach.

METALE ALKALICZNE i ZIEM ALKALICZNYCH w WODACH POWIERZCHNIOWYCH CZĘSTOCHOWY i GMIN OŚCIENNYCH

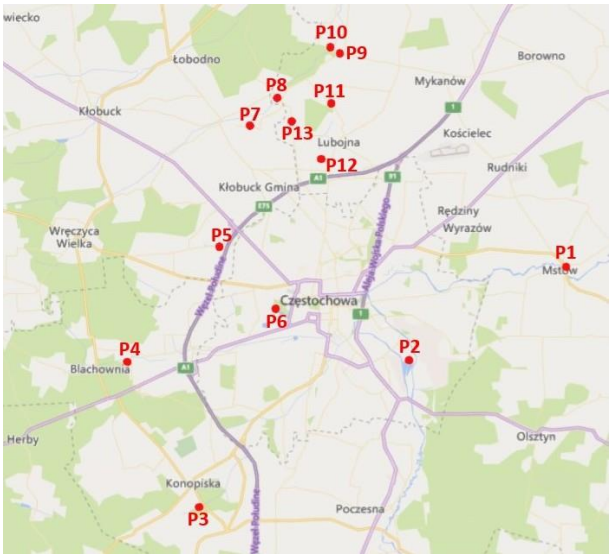
J. KOŃCZYK[1], I. SZYMANEK[1], J. GĘGA[2], [1]Uniwersytet Humanistyczno-Przyrodniczy im. Jana Długosza w Częstochowie, Wydział Nauk Ścisłych, Przyrodniczych i Technicznych, Al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa, [2]Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów, Al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa.

Abstrakt: W pracy przedstawiono wyniki oznaczeń litu, sodu, potasu, rubidu, magnezu, wapnia, strontu i baru w wodach powierzchniowych pobranych z terenów miasta Częstochowy i gmin ościennych, na których znajdują się ujęcia wód oraz studnie głębinowe eksploatowane przez Przedsiębiorstwo Wodociągów i Kanalizacji Okręgu Częstochowskiego na potrzeby zaopatrzenia mieszkańców w wodę pitną. w oparciu o uzyskane wyniki analiz wód pobieranych co miesiąc w okresie od stycznia do września 2020 roku w 9 punktach, stwierdzono zmienność czasową i przestrzenną stężeń badanych metali, w większym stopniu dla metali alkalicznych niż ziem alkalicznych.

Wprowadzenie: Jakość wód powierzchniowych ma istotny wpływ na stopień czystości wód podziemnych ujmowanych do celów komunalnych. Obecność zanieczyszczeń w wodach powierzchniowych jest w głównej mierze skutkiem, prowadzonej na danym terenie, działalności człowieka, a ich rodzaj i ilość zależą ściśle od formy i intensywności tych działań [1]. Woda wodociągowa w dużym stopniu odzwierciedla skład wód powierzchniowych zlokalizowanych na terenach, gdzie jest ujmowana. Może ona zawierać szerokie spektrum zarówno substancji nieorganicznych i organicznych naturalnie występujących w środowisku, jak i związków pochodzących z działalności człowieka, które w mniejszym bądź większym stopniu mogą wpływać na jej jakość i użyteczność do celów spożywczych, komunalnych czy przemysłowych. Pobrane wody poddano analizie na zawartość następujących metali alkalicznych i ziem alkalicznych: litu (Li), sodu (Na), potasu (K), rubidu (Rb), magnezu (Mg), wapnia (Ca), strontu (Sr) i baru (Ba). Spośród tych metali, jedynie cztery wymieniane są w polskich aktach prawnych dotyczących jakości wód pitnych, powierzchniowych lub ścieków wprowadzanych do środowiska. w Rozporządzeniu Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 29 sierpnia 2019 roku [1] w sprawie wymagań jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia przez ludzi nie określono wymagań w zakresie przedmiotowych metali. z kolei, najnowsza Dyrektywa Wodna [2] i Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 2017 roku [3], wskazują na dopuszczalne stężenia wodzie pitnej dla: sodu – nie większe niż 200 mg/L, magnezu – od 7 do 125 mg/L oraz izotopu strontu Sr-90 – 0,4 Bq/L. Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z 2019 roku [4] dotyczące wymagań dla oczyszczonych ścieków wprowadzanych do środowiska podaje maksymalne stężenia sodu i potasu w oczyszczonych ścieków powstałych we wszystkich gałęziach przemysłu na poziomie 800 i 80 mg/L, odpowiednio dla sodu i potasu. Mimo, że polskie prawo nie określa wymagań co do ilości pozostałych metali alkalicznych i ziem alka-

licznych w wodzie pitnej, światowe organizacje i eksperci, w oparciu o badania naukowe, podkreślają zarówno terapeutyczne jak i szkodliwe oddziaływanie tych metali na organizm człowieka, w zależności od przyjętej dawki. o ile wpływ sodu, potasu, wapnia i magnezu jest powszechnie znany, a ich stężenia w wodach pitnych nie stanowią zwykle zagrożenia dla zdrowia, tak działanie litu, rubidu, strontu i baru są mniej znane, a ich obecność w wodach powierzchniowych i pitnych jest rzadziej kontrolowana.

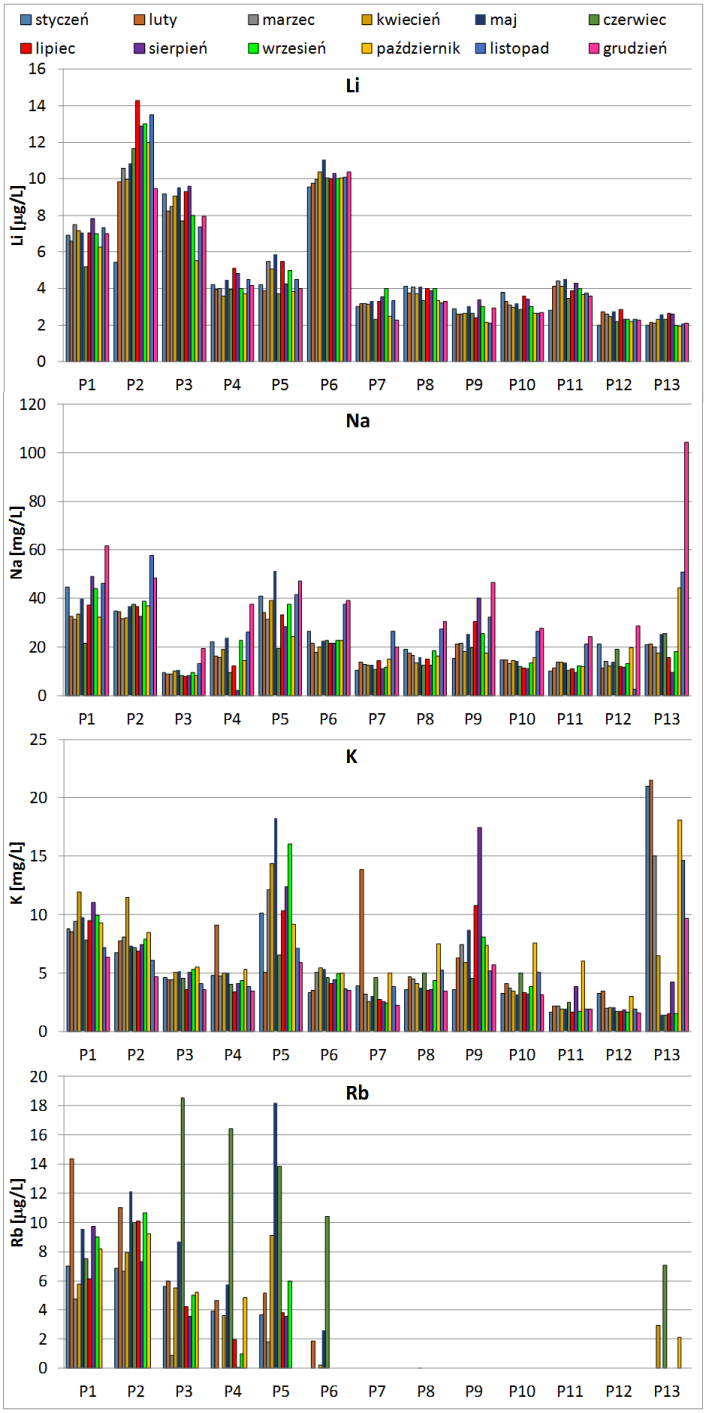
Część eksperymentalna: Przedmiotem badań były wody środowiskowe pobierane raz w miesiącu, w okresie od stycznia do grudnia 2020 roku, w 13 punktach zlokalizowanych na terenie miasta Częstochowa i jego okolic, zgodnie z mapą zamieszczoną na rys. 1.



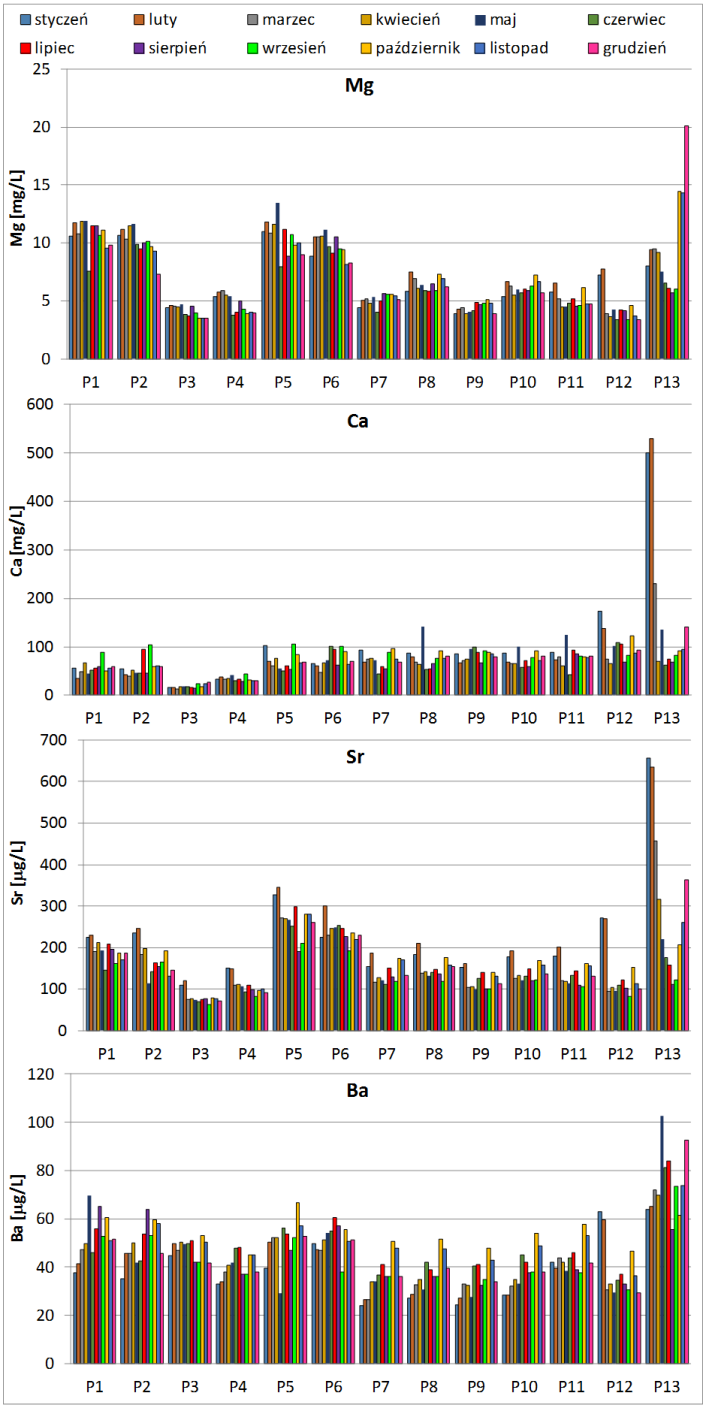
Rys.1. Lokalizacja punktów pobierania wody (P1 – Mstów, rzeka Warta, P2 – Częstochowa, stawy hodowlane; P3 – Konopiska, zbiornik Pająk; P4 – Blachownia, zbiornik Blachownia; P5 – Szarlejka, rzeka Białka; P6 – Częstochowa, zbiornik Adriatyk; P7 – Kopiec, rzeka Białka; P8 – Kuźnica Kiedrzyńska, rzeka Kocinka; P9 – Rybna, rzeka Sękawica; P10 – Rybna, rzeka Kocinka; P11 – Tylin, rzeka Tylinka; P12 – Wierzchowisko, rzeka Tylinka; P13 – Czarny Las, rów odpływowy.

Wody pobierano do butelek HDPE o pojemności 500 mL. Po przetransportowaniu do laboratorium, z każdej próbki wydzielano porcję, którą zakwaszano ultraczystym kwasem azotowym (V) do pH ok. 2,0, filtrowano przez sączek membranowy o średnicy porów 0,45 μm i określano stężenie wybranych metali przy użyciu atomowego spektrometru emisyjnego z plazmą wzbudzaną mikrofalowo (MP-AES Agilent 4200). Każdą analizę powtarzano trzykrotnie. Twardość ogólną badanych wód określano metodą miareczkową, zgodnie z normą PN-ISO 6059:1999.

Wyniki: Wyniki analiz badanych wód przestawiono na rys.2 i 3.



Rys.2. Zmienność czasowa i przestrzenna stężeń badanych metali alkalicznych.



Rys.3. Zmienność czasowa i przestrzenna stężeń badanych metali ziem alkalicznych.

Otrzymane wyniki wskazują, że obecność i ilość badanych metali w wodach zależy od miejsca i czasu, w którym te wody były pobrane, niemniej jednak żadna z wartości dopuszczalnych określonych zarówno w polskich aktach prawnych jak i światowych, takich jak Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) czy Agencja Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych (US EPA), nie zostały przekroczone. Badania żywieniowe sugerują, że lit jest niezbędnym dla organizmu pierwiastkiem śladowym. Dzienne zapotrzebowanie człowieka na ten metal, zgodnie z wytycznymi US EPA, wynosi 1000 μg, przy minimalnej dziennej dawce na poziomie 100 μg. w dawkach terapeutycznych (zwykle 600 – 1800 μg na dobę) jest on szeroko stosowany w leczeniu epizodów maniakalnych i depresyjnych i może wiązać się ze zmniejszeniem częstości samobójstw i prób samobójczych u pacjentów z zaburzeniami afektywnymi dwubiegunowymi [5]. Lit jest wykrywany w różnych stężeniach w wodzie pitnej na całym świecie, co dowodzi, że woda pitna może stanowić istotne źródło tego pierwiastka. w oparciu o wytyczne US EPA obliczono szacunkowe graniczne stężenie litu w wodzie pitnej na poziomie 700 μg/L [6]. Badane wody powierzchniowe zawierały nie więcej niż 14,3 μg Li/L, czyli w stężeniach nie mających większego wpływu na organizmy żywe, w tym człowieka. Nieco wyższe stężenia litu, w porównaniu do pozostałych punktów, zaobserwowano w wodach pobranych w punktach P1, P2, P3 i P6, bez istotnego wpływu terminu pobierania próbek. Sód jest niezbędny do prawidłowego funkcjonowania organizmu człowieka. Zaburzenia jego stężenia (zarówno nadmiar jak i niedobór) mogą jednak prowadzić do poważnych problemów zdrowotnych. Sód w wodzie pitnej zwykle nie stanowi zagrożenia dla zdrowia, niemniej jednak podwyższony poziom sodu, możliwy np. w wodzie studziennej, może być uważany za zagrożenie dla zdrowia osób z niektórymi chorobami serca, układu krążenia, nerek lub marskością wątroby. Osobom tym niekiedy rekomenduje się wody zawierające sód w stężeniu wyższym niż 20 mg/L. Analiza przedmiotowych wód powierzchniowych skazuje na obecność w nich sodu w stężeniach od 2,09 mg/L (sierpień, punkt P4) do 104,3 mg/L (grudzień, punkt P13). Nieco wyższe stężenia tego pierwiastka obserwowano w miesiącach zimowych, niemniej jednak uzyskane wartości nie przekraczają wartości 200 mg/L wskazanej w obowiązujących w Polsce rozporządzeniach dotyczących jakości wód pitnych, zatem wody rowu w Czarnym Lesie zawierające w grudniu powyżej 100 mg/L, zlokalizowane w bezpośrednim sąsiedztwie obiektu CzPWiK, nie wpłynęły istotnie na ilość jonów tego metalu w wodach ujmowanych w tym miejscu do celów spożywczych. Potas **w** wodzie pitnej zwykle nie występuje w ilościach, które mogłyby stanowić problem dla zdrowych ludzi, niemniej jednak jest pierwiastkiem ważnym dla życia i rozwoju gatunków zwierząt wodnych i roślin i powinien być przyjmowany wraz z pożywieniem. Zalecane dzienne zapotrzebowanie na potas u ludzi jest większe niż 3000 mg. w badanych wodach metal ten występuje w niskich stężeniach nie przekraczających 21,5 mg/L, bez znaczącego wpływu pory roku na jego ilość. Należy jednak pamiętać o tym, że pomimo niskich zawartości jonów potasu w wodach powierzchniowych ujmowanych do celów spożywczych, wysoka rozpuszczalność chlorku potasu i jego stosowanie w urządzeniach do uzdatniania, takich jak zmiękczacze wody, może prowadzić do znacznie zwiększonego narażenia na ten pierwiastek. Nadmiar potasu w organizmie może powodować ucisk w klatce piersiowej, nudności i wymioty, biegunkę, hiperkaliemię, duszność i niewydolność serca, a w skrajnych przypadkach nawet śmierć. „Bezpieczne" stężenia rubidu nie są znane, chociaż eksperymentalne reakcje toksyczne związane z podwyższonym poziomem tego pierwiastka obserwowano u ssaków przyjmujących pokarmy o niskiej zawartości potasu

i wysokiej zawartości rubidu, co powiązano z fizjologicznymi zaburzeniami jonów sodu i potasu [10]. Rubid może rozregulować, zależne od potasu, procesy transportu i metabolizm oraz zwiększać uwalnianie noradrenaliny. Wysoki poziom rubidu w tkankach prowadzi do nadmiernej pobudliwości i agresywnego zachowania. Obecność rubidu w badanych wodach w stężeniach powyżej granicy oznaczalności odnotowano jedynie w siedmiu punktach (P1 – P6 i P13), przy czym nie w każdym z badanych miesięcy. Największe stężenia tego pierwiastka odnotowano w maju i czerwcu (z maksymalną wartością 18,5 µg/L w czerwcu w punkcie P3). Magnez odpowiada za wiele procesów zachodzących w organizmie oraz współdziała z dużą liczbą składników odżywczych (m. in. Na, K, Ca, Li). Jednak, czy to z powodu nadmiernego spożycia, czy niedostatecznego wydalania, zbyt dużo magnezu może spowodować poważne problemy zdrowotne u ludzi, szczególnie u tych z chorobami nerek czy nowotworami. Zgodnie z danymi WHO [7] woda pitna, w której obecne są zarówno jony magnezu jak i siarczany (VI) w wysokich stężeniach (powyżej 250 mg/L każdy), może działać przeczyszczająco. w wodach powierzchniowych pierwiastek ten występuje naturalnie w postaci jonów Mg^{2+}, których ilość ściśle zależy od budowy geochemicznej otaczającego obszaru czy sposobu użytkowania gruntów. w badanych wodach stwierdzono obecność tego metalu w stężeniach od ok. 3,40 mg/L (czerwiec, wrzesień, punkt P12) do 20,12 mg/L (grudzień, punkt P13), przy czym nieco wyższe wartości (w stosunku do pozostałych punktów) odnotowano w całym badanym roku w punktach P1, P2, P5 i P6 oraz w miesiącach zimowych w punkcie P13. Otrzymane wyniki mieszczą się w zakresie określonym w rozporządzeniu [3] dotyczącym wymagań dla wód pitnych. Należy jednak mieć na uwadze fakt, że jony magnezu wraz z jonami wapnia odpowiadają także za twardość wody. Wapń, podobnie jak magnez, jest niezbędnym minerałem do prawidłowego funkcjonowania organizmu człowieka. Niewystarczające jego spożycie może mieć niekorzystne konsekwencje dla zdrowia, takie jak osteoporoza, kamica nerkowa, rak jelita grubego, nadciśnienie i udar, choroba wieńcowa, insulinooporności czy otyłość. w wodach naturalnych pierwiastek ten występuje zwykle w stężeniach od kilku do nawet kilkudziesięciu razy wyższych niż magnez i to w głównej mierze jony wapnia odpowiadają za twardość tych wód. Badane wody zawierały od 13,4 mg (marzec, punkt P3) do 528,8 mg Ca (luty, punkt P13) w 1 litrze, przy stosunku Ca : Mg wahającym się od 2,95 (marzec, punkt P3) do 55,92 (luty, punkt P13). Twardość wody, która wynika z obecności w niej jonów Ca^{2+} i Mg^{2+}, ma istotne znaczenie zarówno z punktu widzenia zastosowań spożywczych jak i komunalnych i przemysłowych wody. WHO [7] nie potwierdza negatywnego wpływu twardej wody na zdrowie ludzi, niemniej jednak badania naukowe wskazują, że bardzo twarda woda zawierająca w litrze powyżej 200 mg wapnia (w postaci $CaCO_3$) $_i$ poniżej 7 mg magnezu może wpływać na różne narządy, w tym fizjologię układu sercowo-naczyniowego [8]. Ponadto, obecność w wodzie dużych ilości soli wapnia i magnezu (wody o twardości powyżej 200 mg $CaCO_3$ /L) wpływa niekorzystnie na pracę urządzeń stosowanych w gospodarstwach domowych czy zakładach przemysłowych (osadzanie się w nich tzw. kamienia kotłowego) oraz może zakłócać procesy chemiczne prowadzone w liniach technologicznych. Wody miękkie również nie są korzystne dla zdrowia człowieka, a ponadto nasilają procesy korozyjne, np. sieci wodociągowej. Określone średnie roczne wartości twardości badanych wód wynosiły od 62 do 272 mg $CaCO_3$/L. Wartości te mieszczą się w zakresie wskazanym dla polskich wód pitnych od 60 do 500 mg $CaCO_3$/L. Zgodnie ze skalą twardości ogólnej, za wodę bardzo miękką można uznać wodę ze zbiornika Pająk w Konopiskach, miękką – wodę ze

zbiornika w Blachowni, natomiast pozostałe wody to wody o średniej twardości. Dane te pokrywają się z wynikami publikowanymi przez CzPWiK dla wód wodociągowych, których odbiorcami są mieszkańcy Częstochowy i gmin ościennych, na terenach których pobierano badane wody powierzchniowe [9]. Incydentalny wzrost twardości ogólnej do wartości 328 mg $CaCO_3$/L, świadczącej o znacznej twardości wody, odnotowano w punkcie P13 w maju. US EPA zaleca maksymalne stężenie strontu w wodzie pitnej na poziomie 4 mg/L [11]. Wody zawierające ten pierwiastek w stężeniach powyżej wskazanej wartości nie należy używać do celów spożywczych. Mimo, że nie ma dowodów sugerujących, że spożywanie pokarmów lub napojów naturalnie zawierających śladowe ilości strontu jest szkodliwe, narażenie na wysoki poziom strontu w okresie niemowlęcym i dzieciństwa może wpływać na wzrost kości i powodować zmiany w zębach. Skutki w wieku dorosłym są słabiej poznane, ale istnieją dowody na to, że stront zwiększa gęstość kości. Analiza badanych wód powierzchniowych wykazała obecność strontu w stężeniach od 62 µg/L (wrzesień, punkt P3) do 634,7 µg/L (luty, punkt P13). Prawdopodobną przyczyną dwukrotnie wyższego stężenia tego metalu (w stosunku do marca) w wodzie z rowu w Czarnym Lesie (punkt P13) była, podobnie jak w przypadku wapnia i baru, budowa mostu dojazdowego do posesji.

Bar nie jest pierwiastkiem o istotnym znaczeniu dla organizmu człowieka. w przypadku wody pitnej maksymalne stężenie dla baru, ustalone przez USEPA, wynosi 2,0 mg/L [12], podczas gdy WHO [13] rekomenduje maksymalne stężenie tego pierwiastka na poziomie 0,7 mg/L. Jony Ba^{2+} mogą niekorzystnie wpływać na układ nerwowy i krążeniowy, powodować wzrost ciśnienia krwi, problemy żołądkowo-jelitowe i osłabienie mięśni. Toksyczne działanie baru wynika z wypierania potasu oraz nadmiernego wydzielanie katecholamin w nadnerczach [14]. Badane wody powierzchniowe zawierały od 23,9 µg baru/L (styczeń, punkt P7) do 102,7 µg baru/L (maj, punkt P13), co nie stanowi zagrożenia dla zdrowia ludzi w kontekście ich zastosowania do celów spożywczych. Najwyższe wartości stężenia w niemal wszystkich miesiącach odnotowano w punkcie P13. Ponadto, można zaobserwować nieznaczną zmienność sezonową, z wyższymi wartościami stężeń baru w miesiącach wiosennych i letnich.

Wnioski: W przypadku badanych wód nie odnotowano ilości litu, sodu, potasu, rubidu, magnezu, wapnia, strontu i baru na poziomach zagrażających jakości wód pitnych ujmowanych przez Przedsiębiorstwo Wodociągów i Kanalizacji Okręgu Częstochowskiego do celów spożywczych. Badane wody charakteryzują się raczej niewielkimi stężeniami tych pierwiastków, co jednak nie pozostaje bez znaczenia, zważywszy na fakt, że większość z badanych metali jest niezbędna do prawidłowego funkcjonowania zarówno organizmu człowieka, rozwoju, żyjących w tych wodach, zwierząt jak i wzrostu otaczającej te wody roślinności. Nie zauważono istotnej zmienności sezonowej ilości tych metali w wodach oraz niewielką zmienność przestrzenną, bez zauważalnego wpływu prowadzonej na danych terenach działalności rolniczej, ogrodniczej czy przemysłowej. Incydentalne istotne wzrosty stężenia niektórych pierwiastków wynikają z krótkoterminowych działań człowieka na terenach w pobliżu punktów pobierania próbek wody (np. budowa mostu). Należy mieć jednak na uwadze fakt, że w roku 2020, w którym pobierano próbki wód, obowiązywały obostrzenia związane z pandemią koronawirusa SARS-CoV-2, które spowolniły, a w niektórych przypadkach w dużym stopniu ograniczyły lub zawiesiły, działalność gospodarczą, co mogło istotnie wpłynąć na wyniki przeprowa-

dzonych badań. w tej sytuacji zasadne wydaje się ponowne wykonanie analiz po ustaniu pandemii i powrocie gospodarki do normalnego trybu funkcjonowania.

Literatura:

1. J. Kończyk, Ecological Engineering and Environmental Technology, 22 (2021) 100.
2. Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 29 sierpnia 2019 roku, Dz.U. poz. 1747.
3. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2020/2184 z dnia 16 grudnia 2020 r.
4. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 roku, Dz.U. 2017, poz. 2294.
5. Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 12 lipca 2019 roku, Dz.U. poz. 1311.
6. V. Liaugaudaite, N. Mickuviene, N. Raskauskiene, R. Naginiene, L. Sher, Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 43 (2017) 197.
7. Water Reaseach Center.https://water-research.net/index.php/lithium.
8. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, WHO/HSE/WSH/10.01/10/Rev/1, World Health Organization, Geneva 2011.
9. E. Evens, S. Yanick, J. Osnick, Aqua-LA, 5/2 (2013) 35.
10. https://www.pwik.czest.pl/twardosc-wody
11. T. Kosla, E. Skibniewska, B. Debski, G. Urbanska-Slomka, Trace Elements and Electrolytes 4 (2002) 171.
12. 2018 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories, EPA 822-F-18-001, Office of Water U.S. Environmental Protection Agency Washington
13. WHO. Guidelines for Drinking-Water Quality, 4th ed., World Health Organization: Geneva 2017.
14. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, WHO/FWC/WSH/16.48. World Health Organization: Geneva 2016.

Badania zostały zrealizowane w ramach Parku Technologicznego Ekoenergia–Woda–Bezpieczeństwo oraz wsparta finansowo przez zarządzającego Parkiem – Ekoenergia Silesia S.A.

BADANIA WSTĘPNE ZATRZYMYWANIA PLATYNY I PALLADU NA MIKROPLASTIKU

K. SADŁOWSKA, S. SAJKOWSKA, B. LEŚNIEWSKA, Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Chemii, Katedra Chemii Analitycznej i Nieorganicznej, Ul. K. Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok.

Abstrakt: Zbadano możliwość zatrzymywania platyny i palladu z roztworów modelowych na mikroplastiku (MP). Procesy sorpcji analitów na MP scharakteryzowano przez wyznaczenie kinetyki sorpcji z zastosowanie modelu reakcji pseudo-pierwszego i pseudo-drugiego rzędu oraz izoterm sorpcji według modelu Langmuira, Freundlicha i Temkina.

Wprowadzenie: Z roku na rok wzrasta ilość tworzyw sztucznych wprowadzanych do środowiska naturalnego jako skutek działalności człowieka. Tworzywa te w środowiska ulegają rozdrobnieniu mechanicznemu na skutek procesów fizycznych i chemicznych, co prowadzi do powstawania mikroplastiku o wielkości cząstek > 5 mm [1]. Mikroplastik jest uważany za wektor przenoszenia zanieczyszczeń w środowisku, ponieważ na jego powierzchni mogą być zatrzymywane substancje organiczne (WWA, pestycydy, polichlorowane bifenyle, farmaceutyki) [2] oraz metale ciężkie (Zn, Cd, Ni, Pb) [3]. Szerokie zastosowanie platyny i palladu w przemyśle, jubilerstwie i medycynie przyczyniło się do wzrostu stężenia tych metali w środowisku naturalnym [4]. Możliwość sorpcji platynowców na powierzchni mikroplastiku może stwarzać dodatkowe zagrożenie większego rozprzestrzenienia się tych metali w środowisku i ich przemieszczania się na dalekie odległości. Zaadsorbowane na powierzchni mikroplastiku metale mogą zwiększać swoją biodostępność, toksyczność i stać się potencjalnym zagrożeniem zarówno dla zwierząt, które spożyły mikroplastik, jak i dla roślin, które mogą wchłaniać zdesorbowany metal. Przeniesienie mikroplastiku z zaadsorbowanymi metalami z wody słodkiej do wody morskiej może spowodować desorpcję metali z powierzchni MP i ich akumulację w środowisku morskim. Dlatego zatrzymywanie metali, w tym platynowców, na powierzchni mikroplastiku może prowadzić do niezauważalnych szkód dla organizmów żywych i całych ekosystemów.

Część eksperymentalna: Jako mikroplastik stosowano mikropolietylen o średnicy cząstek 0,5-1 mm otrzymany przez rozdrobnienie polietylenu o dużej gęstości (HD-PE, Aldrich Chemistry) w młynku kriogenicznym SPEX SamplePrep 6875. Badania prowadzono w warunkach statycznych stosując porcje MP o masie 100 mg i 5 mL roztworu analitów. Badania efektywności sorpcji analitów na MP przeprowadzono w zakresie pH 3-8 z wykorzystaniem roztworu wzorcowego Pt i Pd o stężeniu 10 ng/mL i czasu kontaktu 30 min.

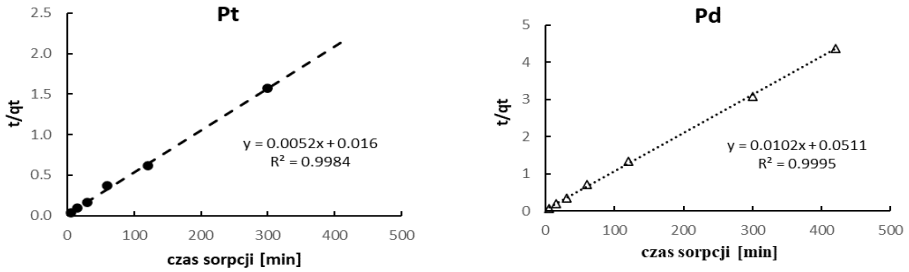
Badania kinetyki sorpcji analitów na MP prowadzono wytrząsając 100 mg MP z 5 mL roztworu Pt i Pd o stężeniu 10 ng/mL i pH= 4 przez 5, 15, 30, 60, 120, 300, 360, 420 minut (25°C, 150 rpt, łaźnia wodna, seria SWB, Laboplay). Izotermy sorpcji Pt i Pd wyznaczono prowadząc wytrząsanie roztworu o zmiennym stężeniu Pt i Pd (5 ng/mL - 500 ng/mL) i pH= 4 z MP przez 300 minut. Każda seria pomiarowa zawierała

3 równoległe próbki z MP oraz roztwory porównawcze bez MP. Roztwory po sorpcji oddzielono od MP z zastosowaniem filtrów z regenerowanej celulozy (średnica porów 0,20 μm) i oznaczono w nich stężenie analitów. Stężenie w roztworach porównawczych traktowano jako stężenie początkowe analitów.
Oznaczanie Pt i Pd prowadzono metodę spektrometrii mas z plazmą indukcyjnie sprzężoną (ICP-MS) z wykorzystaniem spektrometru Triple Quad ICP MS 8800 wyposażonego w komorę kolizyjno/reakcyjną ORS^3 w celu eliminacji interferencji spektralnych.

Wyniki: Na możliwość sorpcji Pt i Pd na mikroplastiku wpływa struktura adsorbenta, właściwości adsorbatów oraz rodzaj zastosowanego rozpuszczalnika. Jednym z ważniejszych czynników wpływających na adsorpcję pierwiastków na sorbentach jest pH roztworu. Badanie wpływu pH roztworu Pt i Pd na sorpcję na MP wykazały, że Pd zatrzymywał się lepiej niż Pt na MP. Ze wzrostem pH roztworu zatrzymywanie Pt maleje, natomiast zatrzymywanie Pd wykazuje spadek przy pH 5 i powyżej pH 7. Sorpcja analitów na MP może wynikać z oddziaływania elektrostatycznego pomiędzy powierzchnią MP a jonami Pt i Pd w roztworze. Powierzchnia PE jest naładowana ujemnie w roztworach o pH >7, natomiast w roztworach kwasowych jest naładowana dodatnio [5]. W takich warunkach anality występują w formie anionowej, co korzystnie wpływa na ich sorpcję na powierzchni MP. Spadek zatrzymywania Pt wraz ze wzrostem pH roztworu może być spowodowany zmianą formy jej występowania. W roztworach o pH<4 dominującą formą Pt są jony $PtCl_6^{2-}$ i $PtCl_5(H_2O)^-$, natomiast ze wzrostem pH roztworu dominującymi formami Pt stają się zhydrolizowane formy: $PtCl_5(OH)^{2-}$ (pH 5-8) i $PtCl_4(OH)_2^{2-}$ (pH>8). W roztworze o pH < 4 Pd występuje w formie $PdCl_3^-$, natomiast ze wzrostem pH w roztworze powstaje obojętna forma $Pd(OH)_2$ [4]. Najwyższe zatrzymywanie Pt (49%) i Pd (73%) zaobserwowano przy pH 4 i w takich warunkach zbadano kinetykę sorpcji analitów na MP i wyznaczono izotermy sorpcji.
W celu określenia czasu potrzebnego do osiągnięcia stanu równowagi dynamicznej pomiędzy adsorbatem a adsorbentem zbadano wpływ czasu kontaktu roztworu Pt i Pd z MP na sorpcję analitów. Na podstawie zależności masy analitów zatrzymanych na jednostkę masy MP (q_t) od czasu ich kontaktu z MP zauważono, że proces sorpcji Pt i Pd początkowo był bardzo szybki. Anality zaadsorbowały się na MP po około 30 minutach. Wraz z wydłużaniem czasu kontaktu Pt i Pd z MP wartość q_t nieznacznie rosła i osiągnęła plateau po 120 minutach, które utrzymywało się do czasu 300 minut. Przyjęto, że stan równowagi sorpcji Pt i Pd na MP w roztworach o pH 4 został osiągnięty po 300 minutach (5 godz.).
Do określenia mechanizmu sorpcji Pt i Pd na MP zastosowano modele pseudo-pierwszego rzędu i pseudo-drugiego rzędu, które uwzględniają etap adsorpcji zanieczyszczeń w miejscach aktywnych adsorbenta [6]. Reakcja ma charakter pseudo-pierwszego rzędu, jeżeli zależność $\ln(q_e-q_t) = f(t)$ jest prostoliniowa. Na podstawie danych eksperymentalnych stwierdzono, że sorpcja Pt i Pd na MP z roztworu o pH 4 nie może być określona za pomocą kinetyki pseudo- pierwszego rzędu (współczynnik R^2 <0,3). Model pseudo-drugiego rzędu w postaci liniowej ma następującą postać, gdzie K_2 to stała szybkości (g/ng·min), q_e to masa zaadsorbowanego analitu w stanie równowagi:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Prostoliniowy przebieg zależności $t/q_t = f(t)$ wskazuje na reakcję pseudo-drugiego rzędu. Na rys.1 przedstawiono zależności t/q_t od czasu sorpcji analitów na MP.



Rys.1. Wykres zależności t/q_t od czasu sorpcji Pt i Pd na MP w roztworze o pH 4.

Współczynniki R^2 wyznaczonych zależności są bliskie jedności, co potwierdza ich prostoliniowy przebieg oraz wskazuje, że sorpcja Pt i Pd na MP zachodzi według modelu pseudo-drugiego rzędu. Stałe szybkości reakcji K_2 platyny i palladu wynoszą odpowiednio 0,0017 g/ng · min i 0,0021 g/ng · min. Zaobserwowano również, że masy analitów zaadsorbowane na MP wyznaczone eksperymentalnie (q_t = 191,7 ng/g Pt i 98,1 ng/g Pd) są zbliżone do wartości wyznaczonych z uzyskanych zależności prostoliniowych ($q_{e\ cal}$ =192,3 ng/g Pt i 98,0 ng/g Pd).

Izotermy sorpcji według modelu Langmuira, Freundlicha i Temkina [6] zostały wyznaczone w zakresie stężeń Pt i Pd od 5 do 500 ng/L w roztworach o pH 4 przy czasie 5 godzinnego kontaktu roztworu z MP zgodnie z następującymi równaniami:

Izoterma Langmuira: $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{max}}$

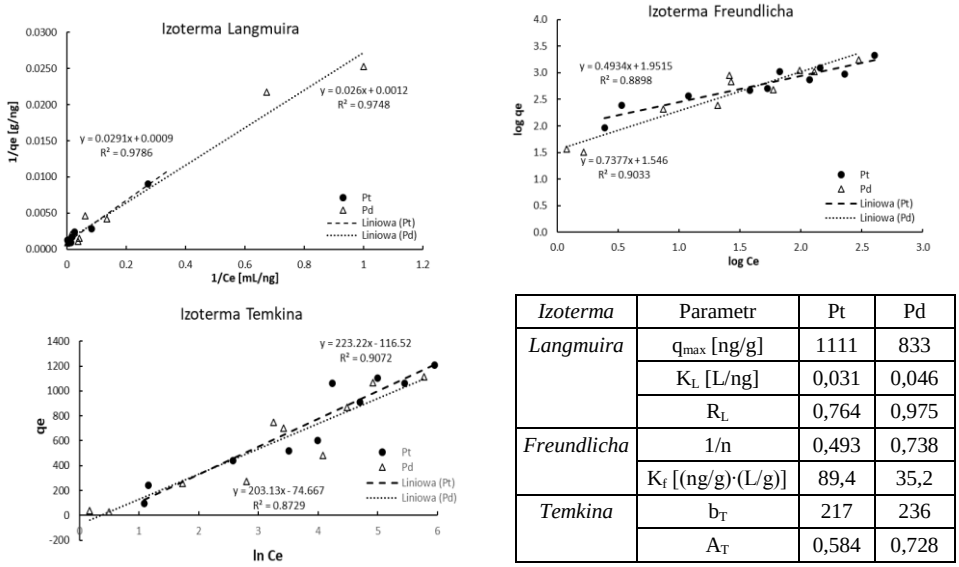
Izoterma Freundlicha: $\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$

Izoterma Temkina: $q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln C_e$

gdzie q_{max} - maksymalna masa zaadsorobowanego analitu w czasie t, Ce- stężenie równowagowe analitu, K_L - stała Langmuira powiązana z energią adsorpcji, n - wskaźnik związany z niejednorodnością powierzchni adsorbentu, K_F - stała Freundlicha związana z wydajnością sorpcji, b_T - stała izotermy Temkina, A_T - stała wiązania izotermy Temkina.

Na podstawie wartości parametrów izoterm oraz współczynników korelacji liniowej (R^2) (rys.2) stwierdzono, że model izotermy Langmuira najlepiej opisuje sorpcję Pt oraz Pd na MP w roztworze o pH 4. Dobre dopasowanie danych eksperymentalnych do izotermy Langmuira świadczy o tym, że anality ulegają chemisorpcji na homogenicznej powierzchni mikroplastiku. Adsorpcja analitów zachodzi do momentu utworzenia monowarstwy na powierzchni mikroplastiku, a zaadsorbowane cząstki nie przemieszczają się w obrębie powierzchni i nie oddziałują względem siebie. Wartości bezwymiarowego współczynnika podziału R_L, który określa intensywność i charakter przebiegu sorpcji, nie są mniejsze od zera i większe od 1. Wskazuje to, że warunki adsorpcji są korzystne i proces ten przebiega intensywnie. Wyższa wartość R_L dla Pt może wskazywać, że jej

sorpcja na MP zachodzi wolniej niż w przypadku Pd. Wartość stałej Langmuira (K_L), która była niższa od 1 wskazuje na preferencje MP do sorpcji analitów.



Izoterma	Parametr	Pt	Pd
Langmuira	q_{max} [ng/g]	1111	833
	K_L [L/ng]	0,031	0,046
	R_L	0,764	0,975
Freundlicha	1/n	0,493	0,738
	K_f [(ng/g)·(L/g)]	89,4	35,2
Temkina	b_T	217	236
	A_T	0,584	0,728

Rys. 2. Izotermy Langmuira, Freundlicha i Temkina sorpcji Pt i Pd na MP w roztworze o pH 4 oraz wartości ich parametrów.

Wnioski: Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że mikroplastik nie poddany procesom starzenia może zatrzymywać Pt i Pd na swojej powierzchni. Kinetykę sorpcji Pt i Pd z roztworów modelowych o pH 4 na MP opisuje model reakcji pseudo-drugiego rzędu, natomiast izoterma Langmuira najlepiej charakteryzuje proces sorpcji analitów na MP. Anality ulegają chemisorpcji na homogenicznej powierzchni mikroplastiku z utworzeniem monowarstwy na jego powierzchni. Należy jednak zauważyć, że mikroplastik, który znajduje się w środowisku ulega reakcjom starzenia, co powodują wzrost efektywności sorpcji metali ciężkich na jego powierzchni. Mikroplastik wykonany z PE trudno ulega degradacji i dlatego przez dłuższy czas utrzymuje się w środowisku razem z zaadsorbowanymi metalami na jego powierzchni. Może to powodować szerokie rozprzestrzenianie się Pt i Pd w środowisku, co staje się niebezpieczne ze względu na ich toksyczne oraz alergizujące działanie na organizmy.

Literatura:

1. A. Rahman, A. Sarkar, O. Yadav, G. Achari, J. Slobodnik, Science of the Total Environment, 757 (2021) 143872.
2. H. Li, F. Wang, J. Li, Sh. Deng, Sh. Zhang, Chemosphere, 264 (2021) 128556.
3. J. Deng, P. Guo, X. Zhang, H. Su, Y. Zhang, Y. Wu, Y. Li, Marine Pollution Bulletin, 159 (2020) 111482.
4. B. Godlewska-Żyłkiewicz, K. Pyrzyńska, Platynowce - Zastosowanie i metody oznaczania, Malamut, Warszawa, 2012.
5. S. Dobaradaran, T. Schmidt, I. Nabipour, N. Khajeahmadi, S. Tajbakhsh, R. Saeedi, M. Mohammadi, M. Keshtkar, M. Khorsand, F. Ghasemi, Waste Managment, 78 (2018) 649.
6. X. Guo, Y. Liu, J. J. Wang, Journal of Hazardous Materials, 400 (2020) 123324.

SYNTEZA i CHARAKTERYSTYKA SPEKTROSKOPOWA KOMPLEKSU KWASU NALIDYKSOWEGO z JONAMI SAMARU(III)

U. MACIOŁEK[1], M. KOSIŃSKA-PEZDA[2], L. ZAPAŁA[2], A. NOWICKA[1], M. DREWNIAK[1], [1]Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Laboratorium Analityczne, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin, [2]Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, Al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów.

Abstrakt: W pracy przedstawiono wyniki badań nad nieopisanym do tej pory w literaturze kompleksem kwasu nalidyksowego z jonami samaru(III). Związek zsyntezowano i scharakteryzowano, wykorzystując wybrane techniki fizykochemiczne, mikroskopowe i spektroskopowe oraz potwierdzono jego potencjalne, aplikacyjne właściwości fluorescencyjne.

Wprowadzenie: Chinolony są grupą syntetycznych antybiotyków, wykazujących różnorodną aktywność biologiczną. Związki te działają m.in. przeciwbakteryjnie, przeciwnowotworowo, przeciwgrzybicznie, przeciwwirusowo czy przeciwzapalnie. Szeroko wykorzystywane są w leczeniu infekcji układu moczowego, infekcji skóry, a także chorób układu oddechowego [1]. Pierwszym przedstawicielem chinolonów wprowadzonym do lecznictwa pod nazwą Negram był kwas nalidyksowy (HNal). Posiadał on aktywność wobec bakterii Gram-ujemnych i był wykorzystywany w leczeniu infekcji dróg moczowych. Jednak jego zastosowanie zostało mocno ograniczone z uwagi na toksyczność i inne działania niepożądane [2]. Wykazano natomiast, że przekształcenie kwasu nalidyksowego w związek kompleksowy jest obiecującą alternatywą dla poprawy efektywności jego działania terapeutycznego. Dotychczasowe badania nad kompleksami kwasu nalidyksowego skupione były przede wszystkim na wpływie przekształcenia w związek kompleksowy na aktywność biologiczną wyjściowego antybiotyku [3]. Stosunkowo nowym kierunkiem badań są połączenia chinolonów z jonami lantanowców. Kwas nalidyksowy jest odpowiednim kandydatem na materiał wyjściowy do syntezy związków kompleksowych z jonami lantanowców mogących wykazywać dobre właściwości fluorescencyjne. Dzięki obecności w budowie cząsteczki grup funkcyjnych (-COOH, C=O) może występować jako bidentny lub nawet tridentny ligand, a przede wszystkim może koordynować jony metalu, tworząc układy zbliżone do tych, jakie tworzą diketony z jonami Ln^{3+}, a te są jednymi z najefektywniejszych sensybilizatorów luminescencji lantanowców [4].

Część eksperymentalna: Przeprowadzono syntezę kompleksu przy stosunku molowym Sm:HNal wynoszącym 1:3. w tym celu do ogrzanego do 60°C wodnego roztworu chlorku samaru(III) (80 cm^3; 0,01 mol/dm^3) wprowadzono wodny roztwór liganda (240 cm^3; 0,01 mol/dm^3), który przygotowano poprzez zneutralizowanie zawiesiny kwasu nalidyksowego za pomocą równomolowej ilości wodorotlenku sodu. Po zmieszaniu substratów, za pomocą roztworu wodorotlenku sodu, ustalono pH układu do wartości 6,5. Następnie układ mieszano przez pół godziny, utrzymując temperaturę 60°C. Następnie pozosta-

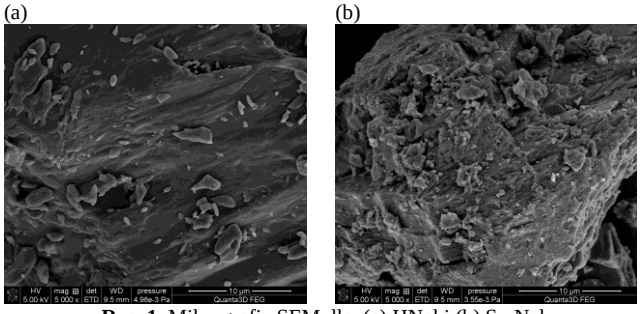
wiono na 24 h. Osad odfiltrowano, przemyto wodą i wysuszono w temperaturze pokojowej. Skład i właściwości związków zbadano z wykorzystaniem wybranych technik fizykochemicznych, mikroskopowych i spektroskopowych, tj. analizy elementarnej, kompleksometrycznego oznaczenia zawartości metalu, wagowego oznaczenia zawartości wody, UV-VIS, FT-IR, XRD, SEM oraz spektrofluorymetrii.

Wyniki: Na podstawie przeprowadzonej analizy pierwiastkowej ustalono, że otrzymany związek to hydrat o stosunku molowym Sm:ligand równym 1:3 (Tabela 1).

Tabela 1. Wyniki analizy chemicznej dla kompleksu kwasu nalidyksowego z jonami Sm(III).

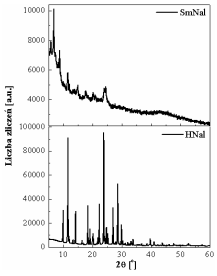
Kompleks	Zawartość procentowa doświadczalna (obliczona)/%				
	Sm	C	H	N	H_2O
$Sm(C_{12}H_{11}N_2O_3)_3 \cdot 4{,}5H_2O$	16,54 (16,25)	46,02 (46,74)	4,27 (4,46)	9,09 (9,08)	7,45 (7,79)

Mikrografie SEM niekrystalizowanego SmNal oraz HNal przedstawiono na (rys.1).

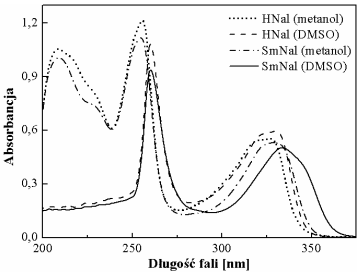


Rys. 1. Mikrografie SEM dla: (a) HNal i (b) SmNal.

Dyfraktogramy proszkowe kwasu oraz zsyntezowanego kompleksu zostały przedstawione na (rys.2). Kompleks SmNal stanowi nową fazę o strukturze innej niż HNal. w celu potwierdzenia przebiegu reakcji kompleksowania i oceny sposobu koordynacji liganda w badanym związku wykorzystano metody spektroskopowe UV-Vis i FT-IR.

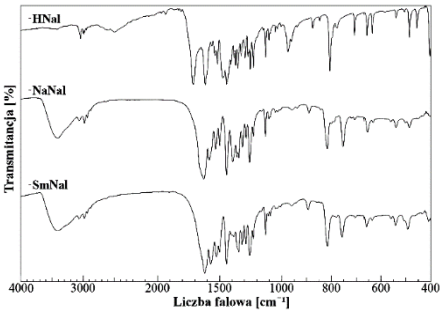


Rys.2. Dyfraktogramy proszkowe HNal i SmNal.

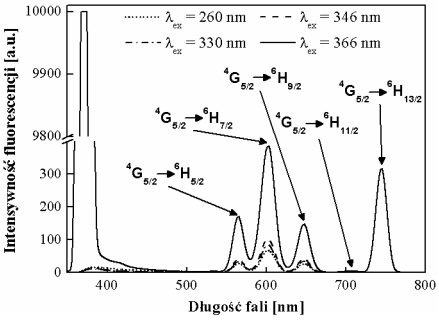


Rys.3. Widma UV-VIS roztworów HNal i SmNal.

Na widmach UV-VIS (rys.3) otrzymanego kompleksu pasmo II, o położeniu maksimum absorpcji przy ok. 327 nm i związane z przejściem n→π* wewnątrz układu węgiel – tlen w pierścieniu pirydonu i węgiel - grupa karboksylowa [5], wykazuje przesunięcie batochromowe maksimum absorpcji w stosunku do widma kwasu nalidyksowego. Wskazuje to na zmiany rozkładu gęstości elektronów walencyjnych i na udział tlenu pirydonu i tlenu ugrupowania karboksylanowego w reakcji kompleksowania jonów samaru(III). Pasmo I, o położeniu maksimum absorpcji przy ok. 256 nm i związane z przejściem elektronowym $\pi\rightarrow\pi$ wewnątrz ugrupowania o charakterze aromatycznym – szkieletu 4-chinolonu, nie ulega przesunięciu, co może być związane z tym, że koordynacja jonu metalu nie przebiega w pobliżu układu benzoidowego i kompleksowanie nie ma aż tak dużego wpływu na zmianę gęstości elektronowej pierścienia aromatycznego. Dane dotyczące położenia wybranych pasm w widmach FT-IR (rys.4) analizowanych związków zestawiono w Tabeli 2.



Rys.4. Zestawienie widm FT-IR badanych związków.



Rys.5. Widma fluorescencji roztworów w DMSO kompleksu kwasu nalidyksowego z jonami Sm(III).

Tabela 2. Położenie wybranych pasm (cm^{-1}) w widmach FT-IR badanych związków.

Związek	ν_{O-H} (H_2O)	ν_{O-H} (-COOH)	$\nu_{C=O}$ (-COOH)	$\nu_{C=O}$	$\nu_{as(COO^-)}$	$\nu_{s(COO^-)}$	$\Delta\nu = \nu_{as(COO^-)} - \nu_{s(COO^-)}$	π_{O-H} (-COOH)	$\nu_{(M-O)}$
HNal	-	3300–2300	1712	1616	-	-	-	975	-
NaNal	3700–3200	-	-	1628	1584	1385	189	-	
SmNal	3700–3200	-	-	1620	1572	1383	179	-	402, 560

Porównanie widma SmNal z widmem wyjściowego liganda pozwoliło stwierdzić, że na skutek przebiegu reakcji kompleksowania największe zmiany wystąpiły w zakresach częstości, w których znajdują się pasma od drgań charakterystycznych dla grupy karboksylowej. w widmach NaNal i SmNal stwierdzono zanik szerokiego pasma od drgań rozciągających O-H w grupie –COOH oraz innych pasm związanych z drganiami O-H w obrębie tej grupy, co potwierdziło jej deprotonację. w miejsce pasma od drgań rozciągających grupy karbonylowej przy 1712 cm^{-1}, w widmie NaNal oraz SmNal pojawiają się dwa nowe pasma, odpowiednio przy 1584 i 1385 cm^{-1} oraz 1572 i 1383 cm^{-1}, związane z drganiami asymetrycznymi i symetrycznymi grupy $-COO^-$. Porównując wartości różnic $\Delta\nu$ dla NaNal i SmNal oraz biorąc pod uwagę kryterium Nakamoto należy stwierdzić, że w otrzymanym

kompleksie grupa karboksylanowa wykazuje charakter bidentny mostkujący, koordynując jony lantanowców poprzez oba atomy tlenu [6]. Rozważając natomiast specyfikę chemii koordynacyjnej jonów lantanowców nie można wykluczyć również mostkująco-chelatującego charakteru grupy COO^- [4]. Ponadto, w koordynację jonów metalu zaangażowana jest również grupa karbonylowa pierścienia pirydonu, o czym świadczy przesunięcie w widmie kompleksu pasma od tej grupy względem widma liganda. w widmie kompleksu można wskazać nowe pasma w niskim zakresie częstości (przy 402 i 560 cm^{-1}) związane z drganiami rozciągającymi metal – tlen. Natomiast pojawienie się rozmytego pasma o znacznej intensywności w zakresie 3700–3200 cm^{-1} potwierdza obecność wody w otrzymanym, w stanie stałym, kompleksie.

Widma fluorescencji (rys.5) kompleksu kwasu nalidyksowego z jonami samaru(III) zarejestrowano przy charakterystycznej długości fali wzbudzenia odpowiednio liganda i związku kompleksowego oraz przy długościach fali odpowiadających maksimum pasm absorpcji na widmie UV-VIS. Na zarejestrowanych widmach emisyjnych roztworu w DMSO obserwuje się pasma emisji pochodzące od fluorescencji liganda oraz jonów samaru(III). Pasma emisji dla jonów samaru(III) odpowiadające określonym rodzajom przejść [7] wykazują zróżnicowaną intensywność w zależności od długości fali wzbudzenia – najintensywniejsze odpowiadają długości fali wzbudzenia 366 nm. Ich obecność świadczy o tym, że kwas nalidyksowy jest skutecznym sensybilizatorem luminescencji jonów Sm(III).

Wnioski: Otrzymano związek o składzie $[Sm(Nal)_3]\cdot 4{,}5H_2O$ (gdzie: Nal = anion kwasu nalidyksowego). Na podstawie analizy porównawczej widm UV-Vis i widm w podczerwieni potwierdzono udział w koordynacji jonów samaru(III) zarówno grupy karboksylanowej anionu kwasu nalidyksowego jak i grupy karbonylowej ugrupowania pirydonu. Widma emisyjne roztworu w DMSO kompleksu z jonami samaru(III) potwierdziły obecność pasm emisji charakterystycznych dla Sm(III), a tym samym wykazywanie przez niego właściwości fluorescencyjnych o potencjale aplikacyjnym.

Literatura:

1. P. Dhiman, N. Arora, P.V. Thanikachalam, V. Monga, Bioorganic Chemistry, 92 (2019) 103291.
2. E. Wrzyszcz, Archiwum historii i filozofii medycyny 78 (2015) 16.
3. C. Bravo, F. Galego, V. André, Crystal Engineering Communications, 21 (2019) 7199.
4. Ch. Huang, Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, Singapore 2010.
5. M. Zaky, M.Y. El-Sayed, S.M. El-Megharbel, A.T. Sameh, M.S. Refat, Russian Journal of General Chemistry, 83 (2013) 2488.
6. K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Fourth Edition. John Wiley & Sons, New Jersey 1986.
7. E. Bakier, M.S.A. Abdel-Mottelab, International Journal of Photoenergy, 7 (2005) 568013.

SYNTEZA, BADANIA SKŁADU i WŁAŚCIWOŚCI SPEKTROSKOPOWYCH KOMPLEKSÓW WYBRANYCH JONÓW METALI PRZEJŚCIOWYCH z KWASEM NIFLUMOWYM

L. ZAPAŁA[1], M. KOSIŃSKA-PEZDA[1], U. MACIOŁEK[2], E. WOŹNICKA[1], W. ZAPAŁA[3], [1]Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, Al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów, [2]Uniwersytet Marii-Curie Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Laboratorium Analityczne, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin, [3]Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny, Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów.

Abstrakt: W pracy przedstawiono syntezę oraz wyniki badań spektroskopowych i fizykochemicznych stałych kompleksów jonów Fe(III), Ni(II) i Zn(II) z kwasem niflumowym. Ustalono, że otrzymano następujące związki $Fe(nif)_3 \cdot H_2O$, $Ni(nif)_2 \cdot 2{,}25H_2O$ i $Zn(nif)_2 \cdot H_2O$ (gdzie: nif = anion niflumianowy). Potwierdzono udział grupy karboksylanowej anionu niflumianowego w koordynacji jonów matali.

Wprowadzenie: Niesteroidowe leki przeciwzapalne są grupą leków o podstawowym znaczeniu w walce z bólem. Stały się one przedmiotem badań w wielu dziedzinach nauki. NLPZ mają znaczenie w leczeniu stanów zapalnych, a ich działanie, związane jest z hamowaniem aktywności cyklooksygenazy (COX). Liczba leków z tej grupy jest bardzo duża, a mimo to istnieje ciągła potrzeba poprawy skuteczności ich działania. Dlatego też poszukuje się nowych struktur, które będą charakteryzować się większą aktywnością biologiczną oraz w bardziej selektywny sposób oddziaływać na enzym COX. Badania naukowe pokazują, że niesteroidowe leki przeciwzapalne mają zdolność tworzenia związków koordynacyjnych z jonami metali. Szczegółowe studia literaturowe wskazują, że wiązanie leku z metalem zwiększa jego aktywność. Ponadto, przeprowadzenie leku w związek kompleksowy ogranicza efekty uboczne działania wolnych leków, wynikające z faktu, że do NLPZ należą głównie związki z wolną grupą -COOH i obniża toksyczność nieorganicznych form metali.

Kwas niflumowy, zaliczany do grupy niesteroidowych leków przeciwzapalnych (NLPZ), działa silnie przeciwbólowo i przeciwzapalnie, natomiast wykazuje słabsze działanie przeciwgorączkowe. Jest szeroko stosowany w leczeniu chorób reumatycznych, zwalczaniu bólów pooperacyjnych i spowodowanych kontuzjami sportowymi, jak również wykazuje skuteczność w łagodzeniu stanów zapalnych, mięśniobólach i nerwobólach [1]. Stanowi substancję czynną leku o nazwie Nifluril oraz Actol.

Na podstawie analizy danych literaturowych można stwierdzić, że kompleksy kwasu niflumowego są najsłabiej scharakteryzowaną grupą związków kompleksowych fenamatów. Do chwili obecnej otrzymane i opisane zostały kompleksy homoligandowe kwasu niflumowego z jonami miedzi i srebra oraz heteroligandowe z jonami manganu, kobaltu i miedzi. w związku z tym celem niniejszej pracy była synteza i badania składu i właściwości spektroskopowych kompleksów kwasu niflumowego z jonami Fe(III), Ni(II) i Zn(II).

Część eksperymentalna: Wszystkie wykorzystane w badaniach odczynniki i rozpuszczalniki były dostępne w handlu i zostały użyte bez dodatkowego oczyszczania. Do syntezy kompleksów zastosowano kwas niflumowy o czystości 99% firmy Alfa Aesar. Pozostałe odczynniki (metanol, dimetylosulfotlenek, kwas solny, wodorotlenek sodu) zostały wyprodukowane przez firmę POCH SA Gliwice.
Wykonano syntezę kompleksów, stosując do tego celu wodne roztwory chlorku żelaza(III), chlorku niklu(II) i chlorku cynku(II) o stężeniu 0,1 mol/dm^3 oraz wodny roztwór liganda, który przygotowano poprzez zneutralizowanie zawiesiny kwasu niflumowego równomolową ilością wodorotlenku sodu o stężeniu 0,2 mol/dm^3. Kompleksy otrzymano przy stosunku molowym M:nif wynoszącym 1:2 (Ni(II) i Zn(II)) oraz 1:3 (Fe(III)) powolnie dodając roztwór liganda do odpowiedniego roztworu chlorku metalu. Otrzymane mieszaniny neutralizowano do pH 6-7 za pomocą roztworu HCl o stężeniu 0,5 mol/dm^3 i mieszano przez 1 godz. w temperaturze pokojowej. Po 24 h otrzymane osady przefiltrowano, przemyto kilkakrotnie wodą destylowaną aż do usunięcia jonów chlorkowych (test jakościowy z roztworem $AgNO_3/HNO_3$) i wysuszono w temperaturze pokojowej.
Skład i właściwości związków zbadano z wykorzystaniem wybranych technik fizykochemicznych i spektroskopowych, tj. analizy elementarnej, konduktometrii, wagowego oznaczenia rozpuszczalności w wodzie i metanolu, metod spektroskopowych UV-VIS i FT-IR oraz analizy termograwimetrycznej w powietrzu.

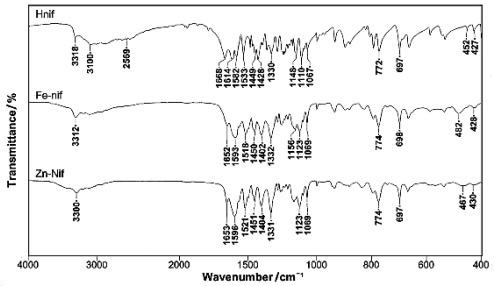
Wyniki: Na podstawie wyników analizy elementarnej i termograwimetrycznej ustalono, że otrzymano uwodnione kompleksy o następujących wzorach $Fe(nif)_3 \cdot H_2O$, $Ni(nif)_2 \cdot 2{,}25H_2O$ i $Zn(nif)_2 \cdot H_2O$ (Tabela 1). Wydajność przeprowadzonych syntez wynosiła 53-80%.

Tabela 1. Wyniki analizy chemicznej dla kompleksów jonów Fe(III), Ni(II) i Zn(II) z kwasem niflumowym (nif = $C_{13}H_8F_3N_2O_2^-$; Λ_m - przewodnictwo molowe; R - rozpuszczalność).

Kompleks		$Fe(nif)_3 \cdot H_2O$ (Fe-nif)	$Ni(nif)_2 \cdot 2{,}25H_2O$ (Ni-nif)	$Zn(nif)_2 \cdot H_2O$ (Zn-nif)
Masa molowa, [g·mol^{-1}]		917,506	661,659	645,836
% dośw. (obl.)	Eu	6,12 (5,68)	9,08 (8,73)	9,95 (10,20)
	C	50,32 (50,56)	47,37 (47,19)	48,01 (48,31)
	H	2,73 (2,94)	2,92 (3,01)	2,73 (2,79)
	N	8,98 (9,07)	8,44 (8,46)	8,51 (8,67)
	F	18,29 (13,45)	16,87 (17,23)	17,20 (17,40)
	H_2O	2,83 (2,92)	6,02 (6,12)	2,44 (2,79)
Przewodnictwo molowe (Λ_m) [$\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$]		16	70	13
Rozpuszczalność (R) (20ºC) [mg/100 cm^3 CH_3OH]		85	15	45
Wydajność [%]		80	53	73

Badania rozpuszczalności otrzymanych związków wykazały, że są one nierozpuszczalne w wodzie i bardzo słabo rozpuszczalne w metanolu. Ponieważ wartości przewodnictwa molowego (Λ_m) dla roztworów kompleksów (1mM) w DMSO nie przekraczają

70 $\Omega^{-1}\cdot cm^2\cdot mol^{-1}$, stwierdzono, że mają one nieelektrolityczny charakter [3], a w związku z tym nie dysocjują w DMSO i zachowują integralność w roztworze.
W celu potwierdzenia przebiegu reakcji kompleksowania i oceny sposobu koordynacji ligandów w badanych związkach wykorzystano metody spektroskopowe FT-IR i UV-VIS.



Rys.1. Widma FT-IR kwasu niflumowego i otrzymanych kompleksów.

Porównanie widm FT-IR kwasu niflumowego i otrzymanych związków przedstawiono na rys.1. w zakresie 3600–3000 cm^{-1} w widmach kompleksów pojawiło się szerokie pasmo, o średniej intensywności, charakterystyczne dla drgań rozciągających O-H w cząsteczce H_2O, wskazujące, że otrzymane związki są hydratami. w widmach otrzymanych kompleksów zanikają pasma, które są charakterystyczne dla grupy karboksylowej obecnej w ligandzie, m.in. szerokie pasmo, w zakresie częstości 3200–2500 cm^{-1}, pochodzące od drgań rozciągających $\nu_{O\text{-}H}$ grupy –COOH oraz pasmo przy częstości 896 cm^{-1} pochodzące od drgań deformacyjnych $\pi_{O\text{-}H}$. Istotną zmianę stanowi również zanik pasma przy 1668 cm^{-1}, pochodzącego od drgań grupy karbonylowej C=O. w widmach kompleksów można zaobserwować pojawienie się dwóch nowych pasm przy częstościach w zakresie 1596-1593 cm^{-1} oraz 1404-1402 cm^{-1} związanych odpowiednio z drganiami asymetrycznymi ($\nu_{as(COO^-)}$) i symetrycznymi ($\nu_{s(COO^-)}$) grupy karboksylanowej $-COO^-$. Obserwowane zmiany świadczą o deprotonacji grupy –COOH i pojawieniu się nowych związków o odmiennych właściwościach spektralnych. Szczegółowa analiza pasma pochodzącego od asymetrycznych drgań rozciągających grupy karboksylanowej wskazuje, że pasmo to jest rozszczepione, w wyniku czego, w zakresie 1653–1649 cm^{-1}, obserwuje się dodatkowe pasmo o mniejszej intensywności. Rozszczepienie pasma odpowiadające drganiom rozciągającym karboksylanów jest charakterystyczne dla obecności nierównoważnych grup COO^-, co jest spowodowane pewnymi różnicami w ich geometrii [2]. Obserwacje te sugerują współistnienie ligandów karboksylanowych związanych z jonami metalu na dwa różne sposoby. w celu uzyskania informacji dotyczących sposobu wiązania ligandów karboksylowych obliczono wartości parametru $\Delta\nu$ ($\Delta\nu = \nu_{as(COO^-)} - \nu_{s(COO^-)}$) przedstawione w Tabeli 2, z których wynika, że wartości $\Delta\nu_1$ dla wszystkich badanych związków są znacznie wyższe niż dla niflumianu sodu. Można zatem stwierdzić, że w strukturze badanych kompleksów obecny jest ligand z monodentną grupą karboksylanową. z kolei, wartości parametru $\Delta\nu_2$ są nieco niższe niż w przypadku soli i wskazują na obecność bidentnych chelatujących grup karboksylanowych. Podobny tryb koordynacji zaobserwowano wcześniej w trójskładnikowym kompleksie kwasu niflumowego z jonami cynku i 2,2′-bipirydyloaminą [3]. Nie można jednak wykluczyć bidentnego mostkującego trybu koordynacji, który został zaproponowany dla kompleksu kwasu niflumowego z jonami Cu(II) [4]. w widmach kompleksów

obserwuje się również pojawienie się dwóch nowych rozmytych pasm o małej intensywności w zakresie częstości 482-428 cm^{-1}, odpowiadającym drganiom rozciągającym metal-tlen (ν_{M-O}), co również może wskazywać na fakt, że jony metali są koordynowane na różne sposoby. Porównując położenie pasm od drgań rozciągających i deformacyjnych N-H w widmach badanych kompleksów i w widmie liganda wykluczono zaangażowanie drugorzędowej grupy aminowej w bezpośrednie wiązanie jonów metalu. Niewielkie przesunięcia pasma od drgań rozciągających ν(N-H), w kierunku mniejszych częstości, wskazują raczej na występowania międzycząsteczkowych wiązań wodorowych między grupą aminową a cząsteczkami wody, niż na wiązanie jonów metalu przez analizowaną grupę.

Tabela 2. Położenie wybranych pasm w widmach FT-IR (cm^{-1}) i UV-VIS (nm) badanych związków.

Związek	ν_{N-H}	$\nu_{C=O}$	$\nu_{as\ COO^-}$	$\nu_{s\ COO^-}$	$\Delta\nu$	ν_{M-O}	UV-VIS w CH_3OH		UV-VIS w DMSO	
							I	II	I	II
H-nif	3318	1668	-	-	-	452,427	341	208	337	291
Na-nif	-	-	1602	1396	206					
Fe-nif	3312	-	1652,1593	1402	250,191	482,428	-	206	-	292
Ni-nif	3270	-	1652,1594	1400	252,194	458,428	-	206	-	295
Zn-nif	3300	-	1653,1596	1404	249,192	467,430	-	206	-	295

Widmo absorpcyjne kwasu niflumowego w metanolu charakteryzuje się dwoma pasmami z maksimum przy 341 i 287 nm. w widmach badanych kompleksów pasmo i nie ma wyraźnego maksimum (ulega spłaszczeniu) i przybliżeniu do pasma II (efekt hipsochromowy). Pasmo II jest przesunięte batochromowo o 2 nm. Widmo UV-VIS kwasu niflumowego w DMSO również wykazuje dwa pasma z maksimum odpowiednio przy 337 i 291 nm. w widmach kompleksów w DMSO pasmo i zanika, a pasmo II jest przesunięte batochromowo o 1-4 nm.

Wnioski: Otrzymano związki kompleksowe w stanie stałym o wzorach: $Fe(nif)_3 \cdot H_2O$, $Ni(nif)_2 \cdot 2{,}25H_2O$ i $Zn(nif)_2 \cdot H_2O$ (gdzie: nif = anion niflumianowy) Ustalono, że w otrzymanych związkach aniony niflumianowe występują jako ligandy O-donorowe z monodentną i bidentną grupą karboksylanową, a grupa aminowa nie bierze udziału w koordynacji jonów metali.

Literatura:

1. P.Tsiliki, F. Perdih, I. Turel, G. Psomas, Polyhedron, 53 (2013) 215.
2. R. Łyszczek, H. Głuchowska, B. Cristóvão, B. Tarasiuk, Thermochimica Acta, 645 (2016) 16.
3. A. Tarushi, C. Raptopoulou, V. Psycharis, D. Kessissoglou, A. Papadopoulos, G. Psomas, Journal of Inorganic Biochemistry, 176 (2017) 100.
4. J.R.J. Sorenson, Journal of Medicinal Chemistry, 19 (1976) 135.

SIECI METALO-ORGANICZNE NA BAZIE WYBRANYCH JONÓW LANTANOWCÓW(III) z WYKORZYSTANIEM LIGANDÓW MIESZANYCH: KWASU 4,4'-STILBENODIKARBOKSYLOWEGO ORAZ 1,10-FENTANTROLINY

M. GROSZEK, R. ŁYSZCZEK, A. OSTASZ, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Instytut Nauk Chemicznych, Wydział Chemii, Katedra Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii, Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 2, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Przedstawiono najważniejsze informacje na temat sieci metalo-organicznych (ang. MOFs), których budowa opiera się na ligandach mieszanych. w pracy zawarto warunki syntezy i charakterystykę otrzymanych związków kompleksowych z wybranymi jonami Ln^{3+} na bazie 1,10-fenantroliny i kwasu 4,4'-stilbenodikarboksylowego. Charakterystyka badanych polimerów koordynacyjnych została wykonana przy pomocy metod: ATR-FTIR, TG-DTG-DSC oraz XRD.

Wprowadzenie: Sieci metalo-organiczne (ang. metal-organic frameworks, MOFs) według terminologii IUPAC są zaliczane do polimerów koordynacyjnych. Związki chemiczne typu MOF składają się z centr metalicznych oraz ligandów organicznych, dodatkowo muszą mieć charakter porowaty. Związki chemiczne typu MOF znajdują zastosowania głównie w magazynowaniu i separacji gazów oraz katalizie [1,2]. Sieci metalo-organiczne są wykorzystywane również w medycynie, jako nośniki substancji leczniczych w celu zwiększenia efektywności terapii lekowej [3]. Dodatkowo w literaturze MOF-y zostały opisane jako niezwykle obiecujące materiały elektrodowe w bateriach na bazie litu [4]. Związki chemiczne typu MOF są aplikowane w różnych obszarach nauki w głównej mierze dzięki swojej znacznej powierzchni właściwej sięgającej nawet 6000 m^2/g – MOF-210 [5]. Sieci metalo-organiczne znajdują się w centrum zainteresowania również dzięki wysokiej stabilności chemicznej i termicznej. MOF-y mogą zostać wykorzystane jako prekursory związków nieorganicznych np. MOF-5 został użyty do otrzymania tlenku cynku. Synteza tego typu pozwoliła na pozyskanie wysoce wydajnego katalizatora do reakcji utlenienia tlenku węgla(II). Otrzymanie pożądanych sieci metalo-organicznych jest również osiągalne dzięki zastosowaniu dwóch lub większej ilości ligandów organicznych – ligandów mieszanych, które stosuje się w celu poprawienia właściwości fizykochemicznych związków kompleksowych typu MOF np. zwiększenia powierzchni właściwej lub wzmocnienie luminescencji [6].
Celem pracy jest synteza klasyczną metodą wytrąceniową związków kompleksowych europu(III) i terbu(III) z kwasem 4,4'-stilbenodikarboksylowym (H_2SDC) i 1,10-fenantroliną oraz charakterystyka otrzymanych sieci metalo-organicznych metodami spektroskopowymi, analizą termiczną i dyfrakcją rentgenowską.

Część eksperymentalna: Do syntezy związków kompleksowych Eu(III) oraz Tb(III) z kwasem 4,4'-stilbenodikarboksylowym ($C_{16}H_{12}O_4$, H_2SDC) i 1,10-fenantroliną (phen) użyto kolejno 0,1g H_2SDC, 0,096g $EuCl_3$ i 0,222g fenantroliny (stosunek molowy 1:1:3)

oraz odpowiednio 0,268g H_2SDC, 0,344g $Tb(NO_3)_3$ i 0,595g 1,10-fenantroliny (stosunek molowy 1:1:3). Chlorek europu(III) rozpuszczono w 50 ml wody, natomiast 1,10-fenantrolinę w 30 ml etanolu. Do rozpuszczonego chlorku europu(III) wkroplono rozpuszczoną 1,10-fenantrolinę stale mieszając i ogrzewając w temperaturze 80°C na mieszadle magnetycznym. Zmierzona wartość pH kompleksu Eu(III) z phen, wynosiła 5. Kwas 4,4'-stilbenodikarboksylowy przeprowadzano w roztworze wodnym w sól sodową. Do mieszaniny chlorku europu(III) i 1,10-fenantroliny dodano sól sodową kwasu 4,4'-stilbenodikarboksylowego. Powstałą zawiesinę (o pH=5,5) mieszano i ogrzewano na mieszadle magnetycznym przez kolejne 20 minut. Otrzymany osad przesączono i przemyto wodą destylowaną. Osad postawiono do wysuszenia w temperaturze pokojowej. Syntezę związku kompleksowego z jonami terbu(III) wykonano w analogiczny sposób. Widma ATR-FTIR użytych ligandów oraz otrzymanych kompleksów zarejestrowano na spektrofotometrze Nicolet 6700 (Thermo Scientific) z diamentową przystawką odbiciową Smart iTR w zakresie 4000-600 cm^{-1}. Rentgenogramy XRD zarejestrowano na dyfraktometrze Empyrean. Krzywe TG-DTG-DSC zarejestrowano na analizatorze Setsys 16/18 (Setaram).

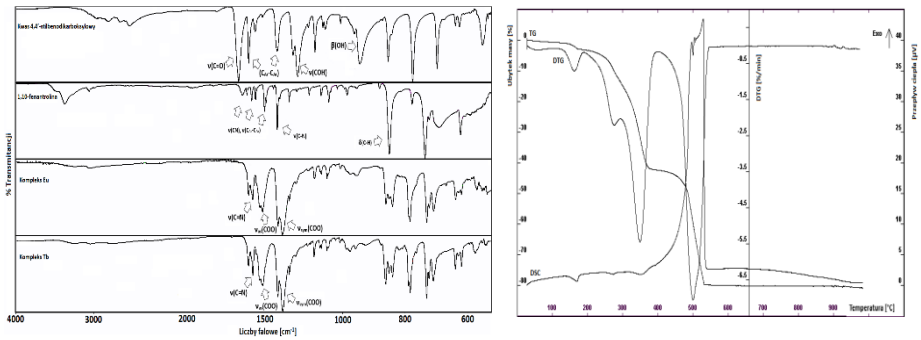
Wyniki: Nowe kompleksy europu(III) i terbu(III) z mieszanymi ligandami tj. kwasem 4,4'-stilbenodikarboksylowym (H_2SDC) oraz 1,10-fenantroliną otrzymano na drodze dwuetapowej syntezy z roztworu wodno-etanolowego. w oparciu o przeprowadzone badania termograwimetryczne oraz analizę spektroskopową w podczerwieni ustalono wzory kompleksów, jako następujące: $Eu_2(SDC)_3(phen)_3(H_2O)_2$ oraz $Tb_2(SDC)_3(phen)_3(H_2O)_2$ (gdzie: $SDC=C_{16}H_{10}O_4^{2-}$; $phen=C_{12}H_8N_2$). Widma w podczerwieni kwasu 4,4'-stilbenodikarboksylowego, 1,10-fenantroliny oraz zsyntezowanych związków kompleksowych Eu(III) i Tb(III) zostały zarejestrowane metodą ATR-FTIR (rys.1a). Na widmie ATR-FTIR kwasu 4,4'-stilbenodikarboksylowego widoczne są pasma charakterystyczne dla grup COOH: OH, C=O oraz COH. w zakresie 2820-2540 cm^{-1} występuje szerokie pasmo pochodzące od drgań rozciągających ν(OH) oraz ν(CH). Obecność licznych podmaksimów w tym zakresie spektralnym świadczy o występowaniu wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczkami kwasu. Natomiast przy liczbie falowej 1670 cm^{-1} obserwuje się bardzo intensywne pasmo od drgań rozciągających ν(C=O). Pasma od drgań rozciągających $\nu(C_{Ar}C_{Ar})$, zginających $\beta(C_{Ar}C_{Ar})$ oraz deformacyjnych $\gamma(C_{Ar}C_{Ar})$ znajdują się kolejno w zakresach 1605-1518 cm^{-1}, przy 1422 cm^{-1} oraz przy 697 cm^{-1}. Pasma związane z drganiami grup COH występują przy liczbach falowych 1320 cm^{-1} oraz 1290 cm^{-1}. Na widmie w podczerwieni w zakresie 1221-963 cm^{-1} obserwuje się pasma od drgań zginających w płaszczyźnie $\beta(C_{Ar}H)$. Drganie deformacyjne β(OH) jest widoczne przy 946 cm^{-1}. Szereg ostrych i intensywnych pasm w zakresie 920-740 cm^{-1} przypisuje się do drgań deformacyjnych poza płaszczyznowych $\gamma(C_{Ar}\text{-}H)$.

Na widmie w podczerwieni 1,10-fenantroliny w zakresie 3600-3180 cm^{-1} widoczne są pasma pochodzące od drgań rozciągających ν(OH) grup OH wody zawartej w monohydracie związku. w zakresie 3100-2900 cm^{-1} znajduje się klika pasm od drgań rozciągających $\nu(C_{Ar}\text{-}H)$. Pasma od 1646 cm^{-1} do 1492 cm^{-1} przypisuje się drganiom rozciągającym $\nu(C_{Ar}N)$ oraz drganiom rozciągającym $\nu(C_{Ar}C_{Ar})$ pochodzącym od pierścieni aromatycznych. Pasma od drgań rozciągających $\nu(C_{Ar}N)$ znajdują się w zakresie 1490-1421 cm^{-1}. Pasma przy 1345 cm^{-1} oraz 1271 cm^{-1} związane są z drganiami rozciągającymi $\nu(C_{Ar}C_{Ar})$. w zakresie 1141-1036 cm^{-1} oraz 852-735 cm^{-1} obserwuje się pasma

od drgań deformacyjnych δ(C-H). Drgania deformacyjne γ(C-H) znajdują się przy liczbie falowej równej 987 cm^{-1}.

Na widmach kompleksów lantanowców(III) nie obserwuje się charakterystycznych pasm dla zastosowanego kwasu, co potwierdza deprotonację grup karboksylowych oraz przejście obydwu grup kwasowych w grupy karboksylanowe. Na widmach obu kompleksów przy 1606 cm^{-1} widoczne jest pasmo od drgań rozciągających $\nu(C_{Ar}C_{Ar})$. Drganie rozciągające $\nu(C_{Ar}N)$ obserwuje się na widmie kompleksu Eu(III) przy 1579 cm^{-1}, natomiast dla kompleksu Tb(III) przy liczbie falowej 1578 cm^{-1}. Na widmach obu kompleksów przy 1417 cm^{-1} znajduje się pasmo od drgań zginających $\beta(C_{Ar}C_{Ar})$. Pasma od drgań rozciągających asymetrycznych $\nu_{as}(COO)$ dla kompleksów Eu(III) oraz Tb(III) znajdują się przy liczbie falowej równej 1515 cm^{-1}, natomiast dla drgań rozciągających symetrycznych $\nu_s(COO)$ kolejno przy 1389 cm^{-1} oraz 1386 cm^{-1}. Zbliżone liczby falowe pasm pochodzących od grup COO świadczą o podobnym charakterze koordynacji jonu centralnego. Na widmach FTIR związków kompleksowych pasma występujące w zakresie 863-709 cm^{-1} pokrywają się z pasmami występującymi na widmie fenantroliny. Dodatkowo na widmach kompleksów są obecne pasma od drgań $(C_{Ar}N)$ co potwierdza obecność tego liganda w strukturze kompleksów. Analiza widm w podczerwieni wykazała, że proces deprotonacji kwasu 4,4'-stilbenodikarboksylowego oraz kompleksowania jonów Ln(III) zaszedł całkowicie.

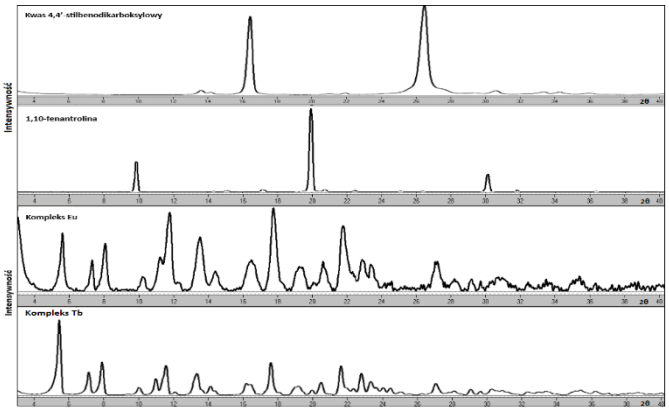
Rozkład termiczny związku kompleksowego z jonami Tb(III) (rys.1b) jest trójetapowy. Pierwszy etap obserwuje się w zakresie temperatury 100-207°C i dotyczy procesu dehydratacji związku kompleksowego. Kolejny ubytek masy widoczny na krzywej TG mający miejsce aż do temperatury ok. 350°C jest związany z uwalnianiem cząsteczek 1,10-fenantroliny.



Rys.1. Widma ATR-FTIR: kwasu 4,4'stilbenodikarboksylowego, 1,10-fenantroliny, kompleksu Eu(III) oraz kompleksu Tb(III) (a) oraz krzywe TG/DTG/DSC kompleksu Tb(III) (b).

Ostatni etap obejmujący spalanie stałej pozostałości zawierającej ligand karboksylanowy wiąże się z bardzo silnym efektem egzotermicznym występującym na krzywej DSC w zakresie temperatury 405-543°C z maksimum piku w 538°C. Końcowy stabilny produkt rozkładu, czyli tlenek Tb_4O_7 powstaje w temperaturze 790°C. Całkowity ubytek masy obserwowany w czasie ogrzewania kompleksu terbu w atmosferze powietrza wyniósł 78,5%.

Dyfraktogramy proszkowe wolnego kwasu 4,4'-stilbenedikarboksylowego; 1,10-fenantroliny oraz kompleksów europu(III) i terbu(III) z powyższymi ligandami umieszczono na rys.2.



Rys.2. Dyfraktogramy proszkowe kwasu 4,4'-stilbenodikarboksylowego, 1,10-fenantroliny, kompleksu Eu oraz Tb.

Wnioski: Zsyntetyzowano klasyczną metodą wytrąceniową nowe związki kompleksowe o strukturze sieci-metaloorganicznych na bazie jonów europu(III) oraz terbu(III) z kwasem 4,4'-stilbenodikarboksylowym oraz 1,10-fenantroliną. Na podstawie analizy widm w podczerwieni można wnioskować, że zaszedł procesu deprotonacji kwasu H_2SDC oraz kompleksowania jonów lantanowców(III) przez zastosowany ligand karboksylanowy. Obserwacja położenia charakterystycznych pasm pochodzących od drgań rozciągających grup CN od 1,10-fenantroliny, potwierdza także koordynację atomów centralnych przez atomy azotu od tych obojętnych ligandów. Na podstawie analizy dyfraktogramów proszkowych (rys.2) stwierdza się, że otrzymane związki kompleksowe są polikrystaliczne oraz izostrukturalne. Dzięki metodom termograwimetrycznym wykazano wysoką stabilność termiczną otrzymanych związków kompleksowych, przez co mogą być one z powodzeniem stosowane m.in jako katalizatory.

Literatura:

1. L.J. Murray, M. Dincă, J.R. Long, Chemical Society Reviews, 38 (2009) 1295.
2. L.Q. Ma, C. Abney, W.B. Lin, Chemical Society Reviews, 38 (2009) 1249.
3. G. Wyszogrodzka, P. Dorożyński, Polimery w Medycynie, 45 (2015) 86.
4. Y. Jiang, H. Zhao, L. Yue, J. Liang, T. Li, Q. Liu, Y. Luo, X. Kong, S. Lu, X. Shi, K. Zhou, X. Sun, Electrochemistry Communications, 122 (2021) 106881.
5. H. Furukawa, N. Ko, Y.B. Go, N. Aratani, S.B. Choi, E. Choi, A.Ö. Yazaydin, R.Q. Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim, O.M. Yaghi, Science, 329 (2010) 425.
6. H. Wang, W. Yang, Z. Sun, Chemistry – an Asian Journal, 8 (2013) 983.

BADANIE KOMPLEKSÓW 2-BENZOILOPIRYDYNY z JONAMI KOBALTU i NIKLU ZA POMOCĄ WYSOKOROZDZIELCZEJ SPEKTROMETRII MAS

M. A. KACZOROWSKA, Politechnika Bydgoska im. J. i J. Śniadeckich, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz.

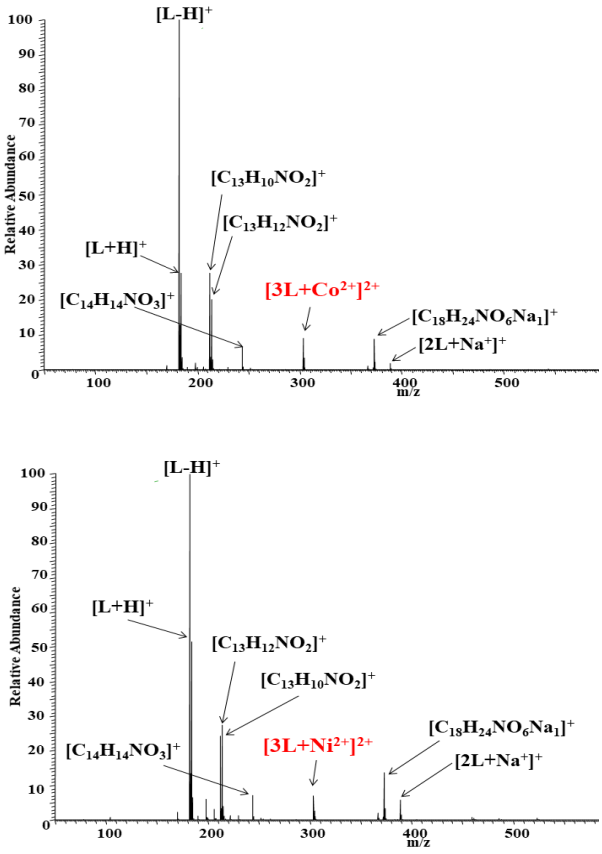
Abstrakt: W artykule przedstawiono wyniki zastosowania wysokorozdzielczej spektrometrii mas (HRMS) z jonizacją przez elektrorozpylanie (ESI) do badania zdolności 2-benzoilopirydyny (L) do tworzenia kompleksów z jonami kobaltu(II) i niklu(II) w roztworze oraz do określenia składu tych kompleksów. Analiza widm uzyskanych w wyniku elektrorozpylania próbek zawierających nadmiar L w stosunku do ilości jonów metali potwierdziła utworzenie kompleksów o wzorze $[3L+M^{2+}]^{2+}$, gdzie $M=Co^{2+}/Ni^{2+}$. Na podstawie uzyskanych wyników można przypuszczać, że 2-benzoilopirydyna mogłaby pełnić potencjalnie funkcję ekstrahenta/nośnika w odniesieniu do jonów kobaltu i niklu.

Wprowadzenie: Wysokorozdzielcza spektrometria mas (HRMS) jest techniką analityczną zaliczaną do metod spektroskopowych, opartą na pomiarze stosunku masy (m) do ładunku (z) jonów w fazie gazowej, charakteryzującą się dużą dokładnością pomiaru masy jonów (stosunku *m/z*) oraz czułością [1,2]. Często HRMS stosuje się w połączeniu z techniką jonizacji przez elektrorozpylanie (ESI), która umożliwia w przypadku większości niedużych cząsteczek „przeniesienie" ich z rozpuszczalnika do spektrometru mas bez znaczących zmian w ich strukturze [3, 4]. Spektrometria mas jest stosowana między innymi do badania składu i budowy różnych typów kompleksów tworzonych przez jony metali z ligandami organicznymi. Do grupy ligandów można zaliczyć różne pochodne pirydyny, których zdolności tworzenia kompleksów są dobrze znane i wykorzystywane, między innymi w klasycznej ekstrakcji rozpuszczalnikowej oraz w procesach membranowych, w których związki te są stosowane jako ekstrahenty/nośniki do odzysku/usuwania różnych jonów metali, np. metali szlachetnych, metali ziem rzadkich i metali kolorowych [5-8]. w ostatnich latach szczególnie dużym zainteresowaniem cieszą się techniki membranowe (np. polimerowe membrany inkluzyjne), które charakteryzują się niskim zużyciem rozpuszczalników organicznych oraz energii i możliwością przeprowadzenia procesów sorpcji i desorpcji [7,8]. Są one uznawane za przyjazne dla środowiska, np. ze względu na możliwość stosowania tzw. „zielonych" rozpuszczalników [8], a ich wykorzystanie do usuwania toksycznych metali ze ścieków, czy do odzysku cennych metali z odpadów ma znaczenie zarówno środowiskowe, jak i ekonomiczne [9,10]. Pochodne pirydyny były między innymi wykorzystywane jako nośniki w polimerowych membranach inkluzyjnych do usuwania jonów Cu(II), Ni(II), czy Cd(II), z roztworów modelowych [11] i rzeczywistych, np. z próbek wody [12]. Ze względu na rozwój technik membranowych, systematycznie poszukuje się nowych związków chemicznych, w tym pochodnych pirydyny, które mogłyby pełnić funkcję nośników i pozwoliłyby na bardziej efektywne i selektywne prowadzenie procesów usuwania/odzysku jonów metali z roztworów wodnych [11,13]. 2-Benzoilopirydyna,

z powodu budowy cząsteczki i właściwości (np. dobrej rozpuszczalności w rozpuszczalnikach organicznych i braku rozpuszczalności w wodzie) oraz stosunkowo niskiej ceny potencjalnie mogłaby być wykorzystywana jako ekstrahent w ekstrakcji rozpuszczalnikowej lub jako nośnik jonów metali w procesach membranowych. Jednak, w pierwszym etapie badań konieczne jest potwierdzenie zdolności tworzenia kompleksów przez 2-benzoilopirydynę z określonymi jonami metali oraz ustalenie warunków prowadzenia procesu, w tym stosunku ilości jonów metalu do ilości 2-benzoilopirydyny. Przedstawione wyniki badań zastosowania ESI HRMS do zbadania zdolności tworzenia kompleksów przez 2-benzoilopirydynę z jonami Co^{2+} i Ni^{2+} oraz do określenia ich składu wskazują, że ta pochodna pirydyny tworzy w roztworze z jonami kobaltu i niklu kompleksy, a wysokorozdzielcza spektrometria mas umożliwia jednoznaczne określenie składu niektórych z nich.

Część eksperymentalna: Doświadczenia wysokorozdzielczej spektrometrii mas z jonizacją przez elektrorozpylanie (ESI HRMS) przeprowadzono wykorzystując spektrometr mas QExactive Orbitrap™ (Thermo Fisher Scientific) wyposażony w źródło jonów ESI TriVersa NanoMate (Advion BioSciences ltd.). Widma w zakresie m/z 50-700 uzyskano przy rozdzielczości 140 000 (m/z 200), z wykorzystaniem oprogramowania Thermo Xcalibur (wersja 4.1.31.9). w celu przygotowania próbek do badań dokładnie wymieszano równe objętości roztworu 2-benzoilopirydyny w chloroformie oraz roztworu $Co(NO_3)_2$ lub $Ni(NO_3)_2$ w wodzie. w doświadczeniach HRMS wykorzystano fazę organiczną oddzieloną po wymieszaniu roztworów, przy czym stężenia roztworów zostały tak dobrane, aby stosunek jonów metalu do liganda wynosił około 1:20 (wag.). Fazę organiczną zawierającą 2-benzoilopirydynę i jony Co^{2+}/Ni^{2+} wprowadzono do spektrometru mas po uprzednim rozcieńczeniu w metanolu (1:1, obj.).

Wyniki: Widma ESI HRMS uzyskane w wyniku elektrorozpylania próbek zawierających 2-benzoilopirydynę oraz jony kobaltu(II) lub niklu(II) w mieszaninie rozpuszczalników organicznych (chloroform/metanol) zostały przedstawione na rys.1, natomiast wartości *m/z* zidentyfikowanych w badanych próbkach jonów zawarto w Tabeli 1. Ponieważ w doświadczeniach ESI HRMS wykorzystano nadmiar 2-benzoilopirydyny (L) w stosunku do badanych jonów metali, oba otrzymane widma zawierają intensywne sygnały odpowiadające jonom liganda ($[L\text{-}H]^+$, $[L+H]^+$), kationom fragmentów liganda ($[C_{14}H_{14}NO_3]^+$, $[C_{13}H_{10}NO_2]^+$, $[C_{13}H_{12}NO_2]^+$) oraz jonom zawierającym dwie cząsteczki liganda i kation sodu ($[2L+Na]^+$). Utworzenie jonów $[L\text{-}H]^+$ w eksperymentach ESI(+) nie jest typowe (zazwyczaj w doświadczeniach ESI(+) tworzą się jony typu $(L+H]^+$), ale zjawisko takie obserwowano już wcześniej, np. w przypadku elektrorozpylania niektórych związków zawierających w cząsteczkach pierścienie aromatyczne [14]. Utworzenie jonów w wyniku przyłączenia kationów sodu było również wcześniej obserwowane w przypadku zastosowania jonizacji ESI [15]. Na obu widmach, uzyskanych w wyniku elektrorozpylania, zarówno roztworu zawierającego jony kobaltu(II), jak i niklu(II) widoczne są dosyć intensywne sygnały odpowiadające jonom obdarzonym ładunkiem +2, zawierającym dwudodatni kation metalu oraz trzy cząsteczki 2-benzoilopirydyny ($[3L+Co^{2+}]^{2+}$i $[3L+Ni^{2+}]^{2+}$), co jednoznacznie potwierdza zdolność tej pochodnej pirydyny do tworzenia kompleksów z jonami kobaltu i niklu.



Rys.1. Widma ESI HRMS próbek zawierających 2-benzoilopirydynę (L) oraz jony Co^{2+} (górne widmo) lub Ni^{2+} (dolne widmo) w mieszaninie chloroformu i metanolu.

Tabela 1. Jony zidentyfikowane w próbkach zwierających 2-benzoilopirydynę (L) oraz Co^{2+} lub Ni^{2+} w mieszaninie chloroformu i metanolu.

L+Co^{2+}		L+Ni^{2+}		Utworzone jony
m/z doświadczalne	*m/z* teoretyczne	*m/z* doświadczalne	*m/z* teoretyczne	
182,0600	182,0606	182,0599	182,0606	$[L\text{-}H]^+$, $[C_{12}H_8NO]^+$
184,0755	184,0762	184,0754	184,0762	$[L+H]^+$, $[C_{12}H_{10}NO]^+$
212,0704	212,0711	212,0705	212,0711	$[C_{13}H_{10}NO_2]^+$
214,0858	214,0868	214,0859	214,0868	$[C_{13}H_{12}NO_2]^+$
244,0966	244,0974	244,0966	244,0974	$[C_{14}H_{14}NO_3]^+$
304,0683	304,0692	303,5693	303,5703	$[3L+M^{2+}]^{2+}$, M=Co^{2+} lub Ni^{2+}
373,1520	373,1501	373,1519	373,1501	$[C_{18}H_{24}NO_6Na_1]^+$
389,1257	389,1266	389,1256	389,1266	$[2L+Na^+]^+$

Biorąc pod uwagę dokładność pomiaru *m/z* zastosowanej techniki ESI HRMS nie ma wątpliwości odnośnie składu i ładunku utworzonych kompleksów. Jednak, ze względu na to, że spektrometria mas umożliwia identyfikację wyłącznie jonów nie można wykluczyć, że w roztworze powstają również kompleksy, w których stosunek liczby atomów metalu do liczby cząsteczek 2-benzoilopirydyny jest inny (których nie można w warunkach eksperymentu zjonizować, lub ich jonizacja prowadzi do powstania kompleksów dla których z=0).

Wnioski: Zastosowanie kombinacji wysokorozdzielczej spektrometrii mas (HRMS) z jonizacją przez elektrorozpylanie (ESI) pozwoliło na potwierdzenie, że 2-benzoilopirydyna (L) tworzy z jonami kobaltu(II) i niklu(II) kompleksy - jony dwudodatnie, w których kationy metalu połączone są z trzema cząsteczkami L. Widma ESI HRMS uzyskane dla roztworów zawierających 2-benzoilopirydynę (w nadmiarze, w stosunku do jonów metali) i jony Co^{2+} lub Ni^{2+} zawierają bardzo podobne sygnały o zbliżonych intensywnościach. Ze względu na sposób przygotowania próbek do analiz i uzyskane wyniki można przypuszczać, że 2-benzoilopirydyna potencjalnie może pełnić funkcję ekstrahenta w odniesieniu do jonów kobaltu i niklu, a być może również funkcję nośnika tych jonów w procesach membranowych.

Literatura:

1. F. Xian, C.L. Hendrickson, A.G. Marshall, Analytical Chemistry, 84 (2012) 708.
2. E. Hoffmann, J. Chatette, V. Stroobant. Spektrometria. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1998.
3. C.A. Schalley, International Journal of Mass Spectrometry, 194 (2000) 11.
4. D.R. Ifa, Ch. Wu, Z. Ouyang, R.G. Cooks, Analyst, 135 (2010) 669.
5. L.J. Song, X.Y. Wang, D.Q. Wang, Q. Xiao, H.W. Xu, Q.J. Li, L.L. He, S.D. Ding, Separation and Purification Technology, 276 (2021) 119262.
6. D. Das, M. Joshi, S. Kannan, M. Kumar, T.K. Ghanty, A.S. Pente, A. Sengupta, C.P. Kaushik, Polyhedron, 201 (2021) 115166.
7. A. Abidli, Y.F. Huang, Z. Ben Rejeb, A. Zaoui, C.B. Park, Chemosphere, 292 (2022) 133102.
8. C.A. Carner, C.F. Croft, S.D. Kolev, M.I.G.S. Almeida, Separation and Purification Technology, 239 (2020) 116486.
9. N. Abdullah, N. Yusof, W.L. Lau, J. Jaafar, A.F. Ismail, Journal of Industral and Engineering Chemistry, 76 (2019) 17.
10. S. Mir, N. Dhawan, Resources Conservation and Recycling, 178 (2022) 106027.
11. D. Bożejewicz, K. Witt, M.A. Kaczorowska, B. Ośmiałowski, Processes, 7 (2019) 954.
12. M.M. Lopez-Guerrero, M.D. Granado-Castro, M. Diaz-de-Alba, J. Lande-Duran, Microchemical Journal, 157 (2020) 104980.
13. D. Bożejewicz, B. Ośmiałowski, M.A. Kaczorowska, K. Witt, Membranes, 11 (2021) 233.
14. H.M. Xiao, X. Wang, X. Yang. F. Zheng, Y.Q. Feng, Journal of Mass Spectrometry, 54 (2019) 239.
15. A. Steckel, G. Schlosser, Molecules, 24 (2019) 611.

BADANIA STRUKTURALNE i ANTYUTLENIAJĄCE KOMPLEKSÓW ROŚLINNYCH ZWIĄZKÓW FENOLOWYCH z CYKLODEKSTRYNAMI

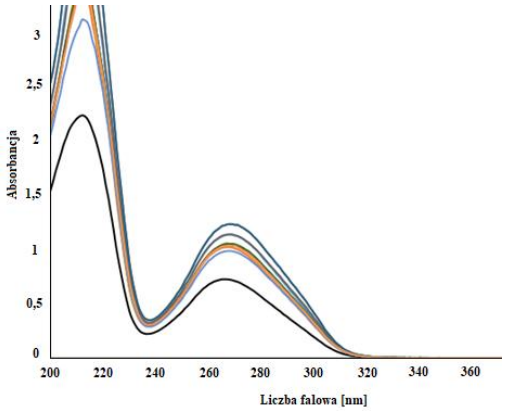
E. GOŁĘBIEWSKA, J. BRAUN, M. KALINOWSKA, Politechnika Białostocka, Wydział Budownictwa i Nauk o Środowisku, Katedra Chemii, Biologii i Biotechnologii, ul. Wiejska 45 E, 15-351 Białystok.

Abstrakt: Przeprowadzono syntezę kompleksów wybranych związków fenolowych, w tym kwasów syryngowego, synapowego oraz rutyny i epikatechiny z β-cyklodekstryną (β-CD) i 2-hydroksypropylo-β-cyklodekstryną (2-HP-β-CD). Badania strukturalne utworzonych kompleksów wykonano stosując metody spektroskopii w podczerwienie (FT-IR) oraz absorpcyjnej spektroskopii elektronowej w zakresie UV/Vis. Aktywność antyoksydacyjną kompleksów określoną metodą z rodnikiem $DPPH^{\bullet}$ (2,2-difenylo-1-pikrylohydrazylowym).

Wprowadzenie: W ostatnich latach istotnie wzrosło zainteresowanie składnikami i produktami pochodzenia naturalnego o silnych właściwościach antyoksydacyjnych ze względu na ich potencjalne zastosowanie jako dodatki do żywności, suplementy diety lub leki. Interesującą grupę związków wykazujących szereg licznych właściwości biologicznych stanowią wtórne metabolity roślin do których należą związki fenolowe, w tym kwasy syryngowy, synapowy oraz rutyna i epikatechina. Niestety zakres ich stosowania jest często dosyć ograniczony ze względu na niepożądane cechy organoleptyczne (cierpki, gorzki smak, nieprzyjemny zapach, niepożądana barwa), niską odporność na czynniki zewnętrzne oraz słabą rozpuszczalność w wodzie. Rozwiązaniem może być tworzenie kompleksów inkluzyjnych, które pełniłyby funkcję nośnika, poprawiając tym samym właściwości fizykochemiczne i biodostępność związku wyjściowego. Cyklodekstryny (CD) zdolne są do tworzenia kompleksów inkluzyjnych z cząsteczkami hydrofobowymi, zwiększając tym samym ich rozpuszczalność, przyswajalność oraz trwałość. Cyklodekstryny mają kształt ściętego stożka, ze strefą hydrofobową wewnątrz i hydrofilową powierzchnią zewnętrzną. Ze względu na swoją budową są w stanie tworzyć układy ze słabo rozpuszczalnymi w wodzie cząsteczkami (takimi jak związki fenolowe), poprawiając tym samych ich rozpuszczalność, trwałość, odporność na warunki środowiskowe (temperatura, pH, światło) oraz zwiększając ich biodostępność [1,2]. Co więcej, cyklodekstryny mogą modyfikować zachowanie hermetyzowanych cząsteczek, w szczególności poprzez modulowanie szybkości ich dostarczania (tj. opóźnianie lub przedłużanie) w kontrolowany sposób. CD występują w naturze w postaciach α, β i γ, utworzonych przez kolejno sześć, siedem i osiem reszt D-glukopiranozy, połączonych wiązaniami α-1-4 glikozydowymi. Forma β-CD jest najbardziej dostępna i najtańsza w produkcji, ale słabo rozpuszczalna w wodzie (1.8 g /100 cm^3 wody w temp. 25°C) [3]. z tego powodu zostały opracowane pochodne cyklodekstryny. Jedną z nich jest 2-hydroksypropyl-β-cyklodekstryna (2-HP-β-CD), która wykazuje znaczną rozpuszczalność w wodzie (powyżej 60 g w 100 cm^3 wody w temperaturze 25°C) [4].

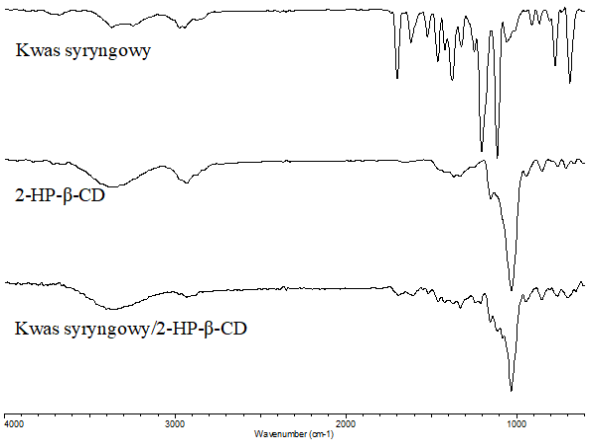
Część eksperymentalna: Kompleksy inkluzyjne cyklodekstryn ze związkami fenolowymi otrzymano mieszając odpowiednie ich naważki z β-CD oraz 2-HP-β-CD w stosunku molowym 1:1. Poszczególne naważki przeniesiono ilościowo do moździerza, dodano 2 ml etanolu i rozcierano przez 30 min. Powstałą pastę wysuszono w temp. 40°C przez 24 h i wykorzystano do dalszych analiz. Widma FT-IR zarejestrowano za pomocą spektrofotometru Alpha firmy Bruker metodą prasowania próbki z bromkiem potasu oraz za pomocą przystawki ATR (z ang. *attenuated total reflectance*) w zakresie liczb falowych 4000–600 cm^{-1} z wykorzystaniem programu OPUS. Widma UV w zakresie 200-400 nm zarejestrowano przy pomocy spektrofotometru UV/VIS/NIR Agilent Carry 5000. Aktywność antyoksydacyjną badanych związków określono za pomocą testu z rodnikiem $DPPH^{\bullet}$ (2,2-difenylo-1-pikrylohydrazylowym) według metodyki [5].

Wyniki: Metoda ucierania w moździerzu jest odpowiednia do syntezy inkluzyjnych kompleksów związków fenolowych: epikatechiny, rutyny, kwasu synapowego, kwasu syryngowego z β-cyklodekstryną i 2-hydroksypropylo-β-cyklodekstryną. Poprawność syntez potwierdzono porównując widma FT-IR i UV kompleksów z widmami pojedynczych związków fenolowych i cyklodekstryn. w widmach UV zarejestrowanych dla związków fenolowych (przy stałym stężeniu) w obecności cyklodekstryny (o wzrastającym stężeniu) zaobserwowano wzrost absorbancji maksimów absorpcji w miarę wzrostu stężenia CD. Świadczy to o przejściu związków fenolowych od bardziej polarnego rozpuszczalnika (wody) do mniej polarnej wnęki cyklodekstryny (rys.1).



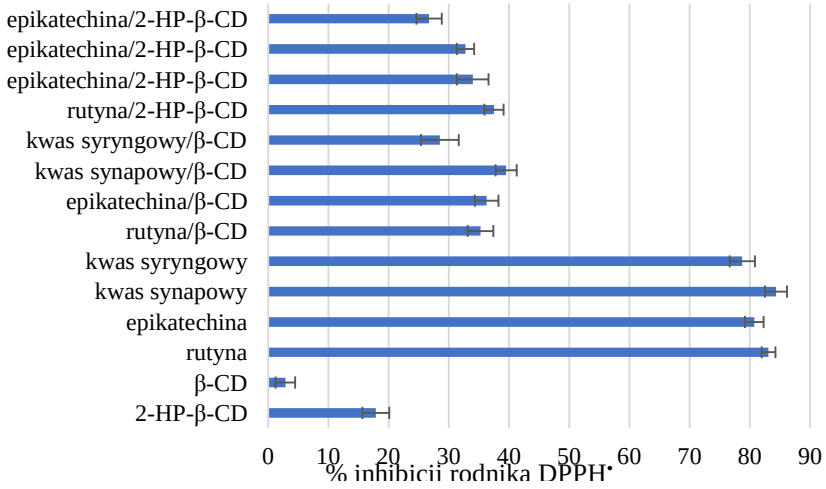
Rys.1. Widma UV kwasu syryngowego (najniższa linia czarna) i kompleksów kwasu syryngowego z 2-hydroksypropylo-β-cyklodekstryną rejestrowane przy stałym stężeniu kwasu syryngowego (10^{-4} mol/dm^3) i rosnącym stężeniu 2-HP-β-CD ($2 \cdot 10^{-4}$- $9 \cdot 10^{-3}$ mol/dm^3).

Ponadto występowanie przesunięć maksimów absorpcji w stronę wyższych liczb falowych w widmie UV kompleksu w porównaniu z widmem samego związku fenolowego, świadczy o zmianie rozkładu gęstości elektronowej pierścienia aromatycznego związku fenolowego na skutek oddziaływania z cyklodekstryną. Utworzenie kompleksów potwierdza zanik lub zmiana położenia odpowiadających sobie pasm w widmach FT-IR kompleksu w porównaniu do odpowiednich pasm w widmach związków fenolowych i cyklodekstryn (rys.2).



Rys.2. Widma FT-IR kwasu syryngowego, 2-hydroksypropylo-β-cyklodekstryny i kompleksu.

Szczególnie zauważalne są przesunięcia pasm przypisanych drganiom rozciągania grup hydroksylowych związków fenolowych, co sugeruje, że grupy te są zaangażowane w tworzenie kompleksu. w wyniku utworzenia kompleksów związków fenolowych z cyklodekstrynami następuje spadek ich aktywności przeciwrodnikowej w stosunku do rodnika DPPH· w porównaniu do nieskompleksowanych związków fenolowych (rys.3). Może to być powodowane angażowaniem grup hydroksylowych związków fenolowych w wiązanie z cyklodekstryną w wyniku tworzenia się inkluzyjnych kompleksów.



Rys.3. Procent inhibicji rodnika DPPH· przez związki fenolowe oraz ich inkluzyjne kompleksy z β-cyklodekstryną (β-CD) i 2-hydroksypropylo-β-cyklodekstryną (2-HP-β-CD).

Wnioski: Na podstawie analizy widm FT-IR i UV potwierdzono poprawność syntez inkluzyjnych kompleksów β-cyklodekstryny (β-CD) i 2-hydroksypropylo-β-cyklodekstryny

(2-HP-β-CD) z wybranymi związkami fenolowymi o wysokiej aktywności antyoksydacyjnej. w wyniku kompleksowania zmniejszeniu uległy zdolności związków fenolowych do „zmiatania" rodnika $DPPH^{\bullet}$. Prawdopodobnie jest to wynikiem udziału grup hydroksylowych przy pierścieniu aromatycznym związków fenolowych w oddziaływania typu „gospodarz-gość". Mając na uwadze, że cyklodekstryny stosowane są jako nośniki związków fenolowych, po ich uwolnieniu z wnęki CD, odzyskują swoje początkowe właściwości antyoksydacyjne.

Literatura:

1. L. Szente, J. Szejtli, Trends in Food Science & Technology, 15 (2004) 137.
2. M. Stojanov, R. Wimmer, K.L. Larsen, Journal of Pharmaceutical Sciences, 100 (2011) 3177.
3. Z. Xiao, Y. Zhang, Y. Niu, Q. Ke, X. Kou, Carbohydrate Polymers, 269 (2021) 118292.
4. A. Zafar, N.K. Alruwaili, S.S. Imam, O.A. Alsaidan, F.K. Alkholifi, K.S. Alharbi, E.M. Mostafa, A.S. Alanazi, S.J. Gilani, A. Musa, S. Alshehri, A. Rawaf, A. Alquraini, Pharmaceutics, 13 (2021) 1997.
5. M. Kalinowska, E. Gołębiewska, G. Świderski, S. Męczyńska-Wielgosz, H. Lewandowska, A. Pietryczuk, A. Cudowski, A. Astel, R. Świsłocka, M. Samsonowicz A.B. Złowodzka, W. Priebe, W. Lewandowski, Nutrients, 13 (2021) 3107.

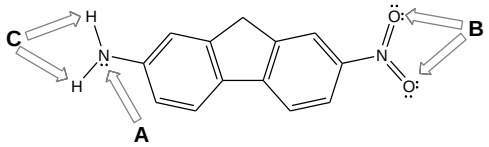
Badania zostały zrealizowane w ramach pracy zespołowej WZ/WB-IIŚ/5/2020 w Katedrze Chemii, Biologii i Biotechnologii Politechniki Białostockiej i sfinansowane z subwencji 2022 przekazanej przez Ministra Edukacji i Nauki.

BADANIA ABSORPCYJNE WIĄZAŃ WODOROWYCH w KOMPLEKSACH TWORZONYCH PRZEZ ZWIĄZKI TYPU DONOROWO–AKCEPTOROWEGO

E. KRYSTKOWIAK, B. PINKIEWICZ, T. ŁUCZAK, A. MACIEJEWSKI, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań.

Abstrakt: Na podstawie absorpcyjnych badań spektralnych 2-amino-7-nitrofluorenu, ANF, w rozpuszczalniku dwuskładnikowym stwierdzono tworzenie kompleksów z rozpuszczalnikiem przez wiązania wodorowe różnego typu. Wyznaczone zostały ich widma absorpcji i stałe tworzenia.

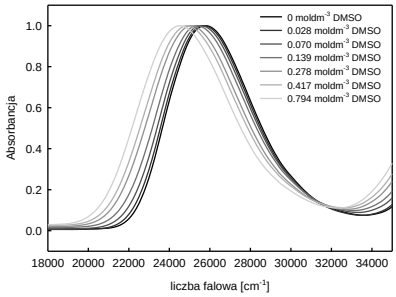
Wprowadzenie: Badania spektralne różnych związków chemicznych prowadzi się zwykle w roztworach lub innych skondensowanych ośrodkach. Widma absorpcji mierzone w takich warunkach różnią się od zarejestrowanych w fazie gazowej ze względu na oddziaływania pomiędzy cząsteczkami związku i rozpuszczalnika lub ogólnie otoczenia. Można wyróżnić dwa rodzaje oddziaływań: niespecyficzne i specyficzne. Do oddziaływań specyficznych należą m.in. wiązania wodorowe. Efekty związane z tworzeniem wiązań wodorowych przejawiają się w hipsochromowych lub batochromowych przesunięciach pasm w widmach absorpcji. Wielkość przesunięcia odpowiada różnicy energii tych wiązań w stanie podstawowym i wzbudzonym. Jako sondy do badań właściwości układów złożonych (micele, ciecze jonowe, cyklodekstryny) stosuje się często związki o właściwościach donorowo-akceptorowych. Wraz ze zmianą właściwości rozpuszczalnika (otoczenia) obserwuje się duże zmiany w widmach absorpcji tych związków, ze względu na zmianę rozkładu gęstości elektronowej w wyniku wzbudzenia $S_0 \rightarrow S_1$. Cząsteczki związków o właściwościach donorowo-akceptorowych mogą tworzyć wiązania wodorowe z cząsteczkami rozpuszczalników protycznych i aprotycznych. Dlatego zastosowanie tego rodzaju związków wymaga starannego doboru rozpuszczalników o określonych właściwościach w zależności od celu badań [1,2]. Do badań wybrany został 2-amino-7-nitrofluoren, ANF, którego cząsteczki mają w strukturze grupę donorową – aminową i grupę akceptorową – nitrową. Jest on często stosowaną sondą w badaniach solwatochromowych. Podobnie jak inne związki o właściwościach donorowo-akceptorowych, tworzy kompleksy z cząsteczkami rozpuszczalników protycznych przez wiązania wodorowe dwóch typów, a i B oraz z cząsteczkami rozpuszczalników aprotycznych przez wiązania wodorowe typu C (rys.1). Tworzenie wiązań wodorowych typu a powoduje hipsochromowe przesunięcie pasma $S_0 \rightarrow S_1$ w widmie absorpcji, natomiast wiązań typu B i C przesunięcie batochromowe [3-5]. Celem badań jest stwierdzenie obecności kompleksów ANF–rozpuszczalnik w wyniku tworzenia wiązań wodorowych różnych typów oraz wyznaczenie widm absorpcji, stężenia i stałych tworzenia tych kompleksów.



Rys.1. Wzór strukturalny cząsteczki 2-amino-7-nitrofluorenu, ANF z zaznaczonymi miejscami tworzenia wiązań wodorowych typu A, B i C.

Część eksperymentalna: 2-amino-7-nitrofluoren, ANF, (Aldrich, 99%), perfluoro-tert-butanol, PFTB, (Aldrich, 99%) oraz dimetylosulfotlenek, DMSO, (Sigma-Aldrich, spektr. ≥99,9%) zostały użyte bez dodatkowego oczyszczania, 1-chloro-n-butan (POCH, HPLC 99,8%) został osuszony sitami molekularnymi (A3).
Widma absorpcji zostały zarejestrowane na spektrofotometrze Jasco V-650, w temperaturze pokojowej, dla roztworów ANF o stężeniu $c \approx 8 \times 10^{-5}$ mol·dm^{-3} w 1-chloro-n-butanie w kuwetach kwarcowych o długości drogi optycznej 0,4 cm.

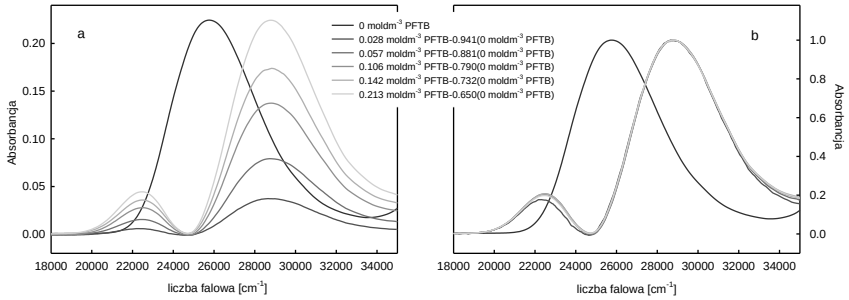
Wyniki: Wykonane zostały pomiary widm absorpcji dla roztworów ANF w 1-chloro-n-butanie, rozpuszczalniku oddziałującym z badanym związkiem wyłącznie niespecyficznie z dodatkiem różnych ilości rozpuszczalników tworzących wiązania wodorowe. Wybrane zostały: perfluoro-tert-butanol, PFTB, rozpuszczalnik protyczny, który tworzy z cząsteczką ANF wiązania wodorowe typu donorowego ($\alpha \approx 2$, $\beta=0$; α, β – parametry kwasowości i zasadowości Kamleta-Tafta) i dimetylosulfotlenek, DMSO, tworzący z cząsteczką ANF wiązania wodorowe typu akceptorowego ($\alpha=0$, $\beta=0.76$). Wraz ze wzrostem stężenia dodawanego rozpuszczalnika obserwuje się zmiany w kształcie i położeniu długofalowego pasma absorpcji. Dodawanie PFTB do roztworu ANF w 1-chloro-n-butanie powoduje pojawianie się absorpcji od strony długofalowej przy jednoczesnym hipsochromowym przesuwaniu się pasma. Skutkiem dodawania do roztworu DMSO jest batochromowe przesuwanie się pasma $S_0 \rightarrow S_1$ (rys. 2).



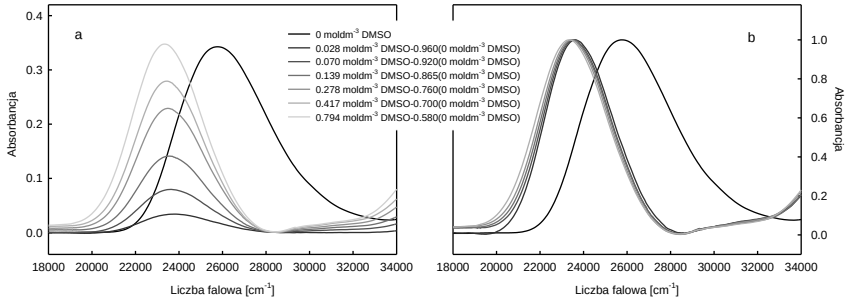
Rys.2. Długofalowe pasmo w widmie absorpcji ANF w 1-chloro-n-butanie i w widmach z dodatkiem różnych stężeń DMSO (widma unormowane).

Widma absorpcji ANF w 1-chloro-n-butanie mierzone w obecności PFTB lub DMSO są sumarycznymi widmami absorpcji cząsteczek ANF i kompleksów ANF–rozpuszczalnik. w celu wyznaczenia widm absorpcji w zakresie długofalowego pasma dla tworzonych przez wiązania wodorowe kompleksów ANF–rozpuszczalnik, od eksperymentalnych widm odejmowane były widma absorpcji ANF w 1-chloro-n-butanie, zgodnie

z zaproponowaną wcześniej metodyką [5]. Dla układu ANF w 1-chloro-n-butanie z dodatkiem PFTBT widmo otrzymane po odjęciu wkładu ANF posiada dwa widoczne pasma. Pasmo przesunięte hipsochromowo w odniesieniu do widma ANF jest pasmem $S_0 \rightarrow S_1$ kompleksu tworzonego przez wiązanie wodorowe typu A, ANF–PFTB(A), a pasmo przesunięte batochromowo kompleksu tworzonego przez wiązania typu B, ANF–PFTB(B). Wraz ze wzrostem stężenia PFTB w roztworze zwiększa się absorbancja obu pasm a zarazem stężenie obu kompleksów (rys.3a). Stały kształt i położenie obu pasm absorpcji świadczy o tym, że w zakresie stężeń 0.057–0.213 mol·dm^{-3} PFTB, ANF tworzy wyłącznie kompleksy z pojedynczymi cząsteczkami PFTB poprzez wiązanie wodorowe typu a lub typu B (rys.3b). Intensywność pasma $S_0 \rightarrow S_1$ kompleksu ANF–PFTB(B), a więc i jego stężenia, jest około pięć razy mniejsza niż kompleksu ANF–PFTB(A).



Rys.3. Zestawienie widm absorpcji ANF w 1-chloro-n-butanie z dodatkiem różnych stężeń PFTB po wyeliminowaniu udziału ANF w absorpcji (widma nieunormowane, a, i unormowane, b).



Rys.4. Zestawienie widm absorpcji ANF w 1-chloro-n-butanie z dodatkiem różnych stężeń DMSO po wyeliminowaniu udziału ANF w absorpcji (widma nieunormowane, a, i unormowane, b).

W przypadku układu ANF w 1-chloro-n-butanie z dodatkiem DMSO widmo otrzymane po odjęciu wkładu ANF charakteryzuje się jednym wyraźnym pasmem przesuniętym batochromowo w odniesieniu do pasma $S_0 \rightarrow S_1$ ANF (rys.4a). Jego intensywność rośnie ze wzrostem zawartości DMSO, a kształt i położenie pasma nie zmieniają się w zakresie stężeń 0,028–0,28 mol·dm^{-3} DMSO. Świadczy to o istnieniu wyłącznie kompleksów ANF z pojedynczymi cząsteczkami DMSO, ANF–DMSO(C), tworzonych poprzez wiązanie wodorowe typu C (rys.4b). Dla większych stężeń DMSO pasmo $S_0 \rightarrow S_1$ przesuwa się batochromowo, czego powodem jest powstawanie dodatkowo kompleksów ANF

z dwoma cząsteczkami DMSO przez wiązania wodorowe typu C. Zgodnie z oczekiwaniem, niezależnie od stężenia DMSO w roztworze, nie obserwuje się żadnego pasma, które byłoby przesunięte hipsochromowo w porównaniu do pasma $S_0 \rightarrow S_1$ ANF (rys. 4ab).

Tabela 1. Porównanie spektralnych właściwości absorpcyjnych ANF i kompleksów ANF–rozpuszczalnik tworzonych poprzez wiązania wodorowe typu A, B i C w 1-chloro-n-butanie.

Indywiduum	λ_A^{max} [nm]	ν_A^{max} [cm^{-1}]	$\Delta\nu_A^{1/2}$ [cm^{-1}]	$\Delta E_{HB}=\Delta\nu_A^{max}$ [cm^{-1}]	K_a [$mol^{-1}\cdot dm^3$]
ANF	388	25770	4940	–	–
ANF–PFTB(A)	347	28820	4980	–3050	2.30
ANF–PFTB(B)	445	22470	2490	3300	0.40
ANF–DMSO(C)	423	23640	3570	2130	2.10

Charakterystykę spektralną długofalowego pasma $S_0 \rightarrow S_1$ w widmach absorpcji ANF i kompleksów ANF–rozpuszczalnik tworzonych przez wiązania wodorowe typu A, B i C w roztworze 1-chloro-n-butanu wraz z wartościami zmian energii tych wiązań ΔE_{HB} w wyniku wzbudzenia $S_0 \rightarrow S_1$ (wyznaczonymi jako różnica w położeniu maksimum pasma, ν_A^{max}, dla ANF i kompleksu ANF–rozpuszczalnik) zamieszczono w Tabeli 1. Dla badanych układów zostały wyznaczone wartości stałych tworzenia kompleksów ANF–rozpuszczalnik, K_a, na podstawie równania:

$$\text{ANF + rozpuszczalnik} \rightleftarrows \text{ANF–rozpuszczalnik}$$

$$K_a=[\text{ANF–rozpuszczalnik}]/([\text{ANF}]\cdot[\text{rozpuszczalnik}])$$

gdzie: [ANF], [rozpuszczalnik], [ANF–rozpuszczalnik] – stężenia ANF, dodawanego rozpuszczalnika oraz kompleksu ANF–rozpuszczalnik w roztworze.

Wnioski: Wyniki badań pokazują, że zastosowanie odpowiednich rozpuszczalników i metod analizy wyników umożliwia rozróżnienie kompleksów związek badany–rozpuszczalnik, wyznaczenie ich widm absorpcji oraz stałych tworzenia, dla związków o właściwościach donorowo-akceptorowych tworzących wiązania wodorowe różnego typu.

Literatura:

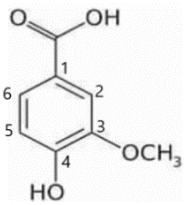
1. K.L. Han, G.J. Zhao (ed.), Hydrogen Bonding and Transfer in the Excited State, Wiley, Chippenham 2011.
2. E. Krystkowiak, Effect of Solute–Solvent Hydrogen-Bonding on Spectral and Photophysical Properties of Aromatic Probes, w: Hydrogen-Bonding Research in Photochemistry, Photobiology, and Optoelectronic Materials, World Scientific, New Jersey 2019.
3. V. Karunakaran, M. Pfaffe, I. Ioffe, T. Senyushkina, S.A. Kovalenko, R. Mahrwald, V. Fartzdinov, H. Sklenar, N. P. Ernsting, Journal of Physysical Chemistry A, 112 (2008) 4294.
4. V. Karunakaran, T. Senyushkina, G. Saroja, J. Liebscher, N.P. Ernsting, Journal of Physysical Chemistry A, 111 (2007) 10944.
5. E. Krystkowiak, N. Tarczyńska, A. Maciejewski, Właściwości absorpcyjne kompleksów tworzonych przez związki o właściwościach donorowo-akceptorowych z rozpuszczalnikami protycznymi, w: Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości, Wydawnictwo Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin 2020.

BADANIA SPEKTROSKOPOWE i TEORETYCZNE KOMPLEKSÓW MIEDZI(II) i CYNKU z KWASEM WANILINOWYM

R. ŚWISŁOCKA, M. MATEJCZYK, W. LEWANDOWSKI, Politechnika Białostocka, Wydział Budownictwa i Nauk o Środowisku, Katedra Chemii, Biologii i Biotechnologii, ul. Wiejska 54E, 15-351 Białystok.

Abstrakt: Kwas wanilinowy jest kwasem fenolowym, występuje naturalnie w nasionach wanilii, również w maśle kakaowym, oleju arganowym, i wielu innych ekstraktach roślinnych, a także winie i occie. Jest to środek aromatyzujący i zapachowy. w pracy określono właściwości fizykochemiczne (eksperymentalnie i teoretycznie) kwasu wanilinowego i jego kompleksów z cynkiem i miedzią(II). Zastosowano spektroskopię w podczerwieni (FT-IR), spektroskopię Ramana oraz obliczenia kwantowo-mechaniczne.

Wprowadzenie: Kwas wanilinowy (kwas 4-hydroksy-3-metoksybenzoesowy) należy do popularnych fenoli dobrze przebadanych pod kątem ich właściwości leczniczych [1]. Kwas wanilinowy jest pochodną kwasu benzoesowego o szerokim zakresie aktywności biologicznej, jest stosowany jako środek aromatyzujący [2], Kwas ten jest utlenioną formą waniliny, a także jest półproduktem w produkcji waniliny z kwasu ferulowego [3,4]. Liczne badania wykazały, że ma różnorodne działanie farmakologiczne, w tym przeciwnadciśnieniowe, przeciwutleniające i przeciwzapalne [1,5,6] oraz przeciwdrobnoustrojowe [7,8]. Występuje obok innych kwasów fenolowych w roślinach i owocach [5,9]. Zdolność do syntezy tych związków jest związana z nabyciem przez roślinę odporności na infekcje.
Celem pracy było zbadanie właściwości fizykochemicznych (eksperymentalnie i teoretycznie) kwasu wanilinowego (rys.1) oraz jego kompleksów z cynkiem i miedzią(II). w badaniach zastosowano następujące metody badawcze: spektroskopię w podczerwieni (FT-IR), ramanowską (FT-R), oraz obliczenia kwantowo-mechaniczne. Do obliczeń używano programu Gaussian 09. Praca jest częścią szerszego tematu, którego celem jest analiza zależności między strukturą molekularną i rozkładem ładunku elektronowego a aktywnością biologiczną wybranych związków.

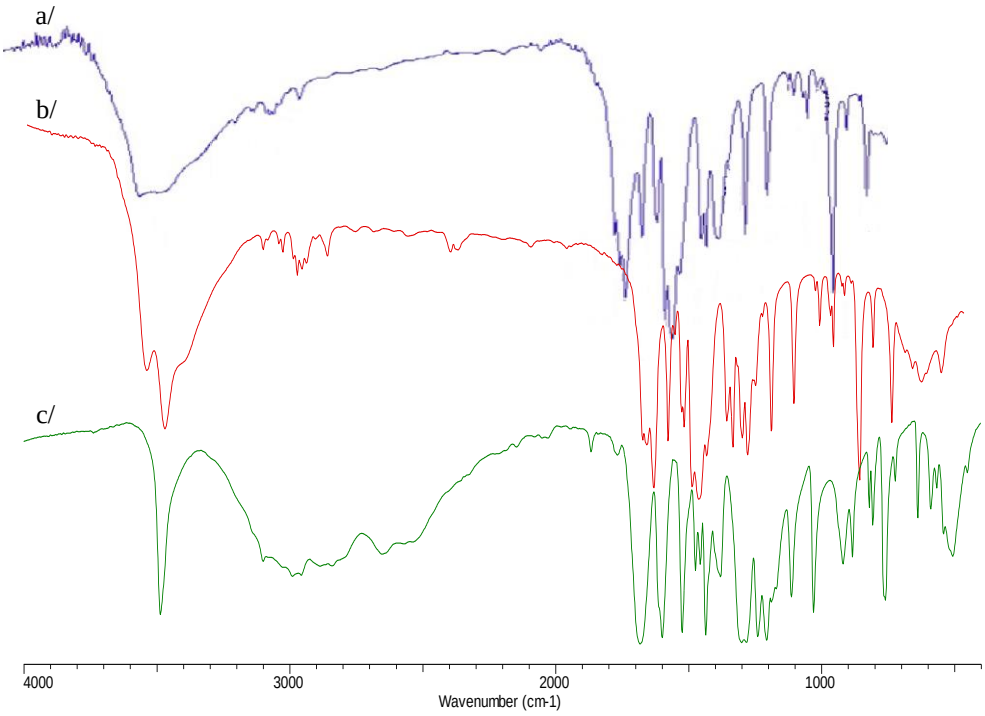


Rys. 1. Wzór kwasu wanilinowego

Część eksperymentalna: Syntezę kompleksów wybranych metali i kwasu wanilinowego wykonano z wykorzystaniem chlorków cynku i miedzi(II) o stężeniu 0,1 mol/dm^3. Roztwór wanilinianu sodu o stężeniu 0,1 mol/dm^3, przygotowano rozpuszczając naważ-

kę kwasu w odpowiedniej ilości roztworu NaOH o stężeniu 0,1 mol/dm^3. Mieszaninę umieszczono w łaźni ultradźwiękowej, w celu lepszego rozpuszczenia się kwasu w wodorotlenku sodu. Do tak przygotowanego roztworu soli sodowej dodano stechiometryczną ilość roztworów chlorków metali przejściowych, w stosunku 2:1. Próby pozostawiono na kilka dni, następnie osad odsączono i pozostawiono do wyschnięcia. Otrzymane kompleksy wanilinianów poddano analizie spektroskopowej. Widma FT-IR kwasu wanilinowego i jego soli/kompleksów zarejestrowano stosując spektrofotometr z transformacją Fouriera Cary 630 firmy Agilent Technologies. Do rejestracji widm zastosowano technikę prasowania preparatów w pastylkach z KBr. Widma zarejestrowano w zakresie liczb falowych 4000–400 cm^{-1} w skali transmitancji stosując rozdzielczość 4 cm^{-1}. Widmo Ramana zarejestrowano na spektrofotometrze MultiRAM firmy Bruker w zakresie 4000 – 400 cm^{-1}. Obliczenia optymalizacji oraz wybranych parametrów cząsteczek przeprowadzono metodą DFT z funkcjonałem hybrydowym B3LYP z zastosowaniem bazy LAN2DZ przy wykorzystaniu programu Gaussian 09.

Wyniki: Przeprowadzono badania dotyczące interpretacji widm eksperymentalnych FT-IR kwasu wanilinowego i jego kompleksów z cynkiem i miedzią(II). a także szeregu właściwości na bazie obliczeń teoretycznych. Stosowanie programów modelowania molekularnego pozwala nie tylko przewidzieć właściwości fizykochemiczne, ale również biologiczne cząsteczek. Uzyskane dane spektroskopowe oraz obliczenia kwantowe dobrze charakteryzują strukturę molekularną oraz rozkład ładunku elektronowego badanych cząsteczek. Zarejestrowane widma kwasu wanilinowego i wanilinianów cynku i miedz(II) przedstawiono na rys.2. Przypisania pasm w widmach eksperymentalnych wykonano w oparciu o dane literaturowe [8] oraz obliczenia teoretyczne. w widmie kwasu wanilinowego obserwuje się charakterystyczne pasma pochodzące od drgań grupy karboksylowej oraz podstawnika hydroksylowego i metoksylowego w pierścieniu aromatycznym (Tabela 1). w widmie kwasu występują sygnały pochodzące od drgań rozciągających grupy karbonylowej ν(C=O) występujące przy 1681 cm^{-1} (IR_{KBr}) oraz 1642 cm^{-1} (Raman), pasma drgań deformacyjnych w płaszczyźnie β(C=O) przy 764 cm^{-1} (IR_{KBr}) i 766 cm^{-1} (Raman) oraz pasma drgań deformacyjnych poza płaszczyzną γ(C=O) przy 637 cm^{-1} (IR_{KBr}) i 638 cm^{-1} (Raman). Kompleksowanie kwasu wanilinowego jonami cynku i miedzi(II) spowodowało istotne zmiany w widmach IR. Obserwuje się zanik pasm związanych z grupą karboksylową C=O, a pojawiają się pasma pochodzące od drgań anionu karboksylowego COO^-. w widmach IR kompleksów znajdują się pasma od drgań rozciągających asymetrcznych $\nu_{as}(COO^-)$ przy 1574 cm^{-1} wanilinianu miedzi(II) i przy 1580 cm^{-1} wanilinianu cynku, drgań rozciągających symetrycznych $\nu_s(COO^-)$ przy 1398 cm^{-1} dla wanilinianu miedzi(II) i cynku, pasma drgań deformacyjnych asymetrycznych w płaszczyźnie $\beta_{as}(COO^-)$ przy 486 cm^{-1} wanilinianu miedzi(II) i 743 cm^{-1} wanilinianu cynku oraz drgań deformacyjnych symetrycznych w płaszczyźnie $\beta_s(COO^-)$ przy 949 cm^{-1} dla wanilinianu miedzi(II) i cynku. Porównano położenie pasm pochodzących od drgań rozciągających asymetrycznych i symetrycznych anionu karboksylanowego COO^- kompleksów kwasu wanilinowego z metalami d-przejściowymi i jego soli sodowej.



Rys.2. Widma IR wanilinianu cynku (a), wanilinianu miedzi(II) (b) i kwasu wanilinowego (c) zarejestrowane w zakresie liczb falowych 4000–400 cm^{-1}

W soli/kompleksach kwasu obserwuje się wzrost $\Delta(COO^-)$ w serii Na → Cu(II) → Zn. Utworzenie kompleksu kwasu wanilinowego z jonami cynku i miedzi(II) powoduje również zmiany w intensywności i wartościach liczb falowych pasm pochodzących od drgań pierścienia aromatycznego w porównaniu z kwasem, co świadczy o zmianach w rozkładzie gęstości elektronowej pierścienia. z analizy zmian intensywności i liczb falowych pasm pochodzących od drgań układu aromatycznego w kompleksach wynika, że metale stabilizuje układ elektronowy pierścienia aromatycznego. w widmach kompleksu szereg pasm pochodzących od drgań pierścienia aromatycznego ulega przesunięciu w stronę wyższych liczb falowych, np. 14, 7a, 18b, 11, 1, 16a, 6b. Numery drgań pierścienia aromatycznego odpowiadają numeracji użytej przez Varsányi'ego [10]. w widmach kwasu i soli/kompleksów występują też pasma charakterystyczne dla drgań grupy metoksylowej i metylowej. Pasma pochodzące od drgania rozciągającego $\nu O\text{-}CH_3$ leżące w zakresie 1209-1182 cm^{-1}, $\nu_{as}CH_3$ w zakresie 2989-2859 cm^{-1} oraz ν_sCH_3 przy 2837 cm^{-1}. Pasma pochodzące od drgania nożycowego $\delta_{as}CH_3$ leżące w zakresie 1474-1447 cm^{-1} i w zakresie 1032-1028 cm^{-1} oraz δ_sCH_3 w zakresie 1188-1182 cm^{-1}.

Tabela 1. Wartości liczb falowych i intensywność pasm w widmach FT-IR i IR-R kwasu wanilinowego i jego soli/kompleksów z sodem, miedzią(II) i cynkiem.

Kwas wanilinowy [8]		Wanilinian			Przypisanie	
		sodu [8]	miedzi(II)	cynku		
IR	R	IR	IR	IR		
3484 vs		3424 m	3466 m	3453 m	$\nu(OH)_{ar}$	
3024 w	3027 vw	3026 w	3009 w	3024 sh	$\nu(CH)$	20b
2989 w	2991 vw	2974 w	2968 w	2967 w	$\nu(CH)$	20a
2989 w	2956 w	2938 m	2953 w	2938 w	$\nu_{as}(CH_3)$	
2884 w		2859 vw	2914 w	2916 w	$\nu_{as}(CH_3)$	
2838 w		2837 w	2837 m	2837 m	$\nu_{s}(CH_3)$	
1681 vs	1642 m				$\nu(C=O)$	
1598 vs	1602 vs	1599 m	1599 m	1599 w	$\nu(CC)$	8a
		1558 vs	1574 vs	1580 s	$\nu_{as}(COO)$	
1523 vs	1518 w	1520 m	1518 m	1516 m	$\nu(CC)$	19b
1474 m	1474 w	1468 w	1464 vw		$\delta_{as}(CH_3)$	
1454 vs	1454 w	1447 m	1456 m	1456 m	$\delta_{as}(CH_3)$	
1435 vs	1425 m		1425 m	1425 m	$\nu(CC)$	19a
		1396 vs	1398 s	1398 m	$\nu_{s}(COO)$	
1379 m	1381 m		1369 w	1369 w	$\delta_{s}(CH_3)$	
1300 vs	1301 sh				$\nu(C\text{-}OH)$	
1283 vs	1286 s	1283 s	1290 s	1285 w	$\nu(CC)$	14
1240 s	1238 w	1258 m	1267 s	1265 m	$\nu(CH)$	7a
		1225 s	1231 s	1219 m	$\nu C\text{-}(OH)_{ar}$	
1188 m	1182 m	1186 m	1209 s	1182 w	$\nu O\text{-}(CH_3)$	
		1138 w	1153 vw		$\beta(CH)$	18a
1111 s	1123 w	1113 s	1119 vs	1117 s	$\beta(CH)$	18b
1028 s	1031 w	1026 s	1032 vs	1032 s	$\delta_{as}(CH_3)$	
		957 w	949 vw	949 vw	$\beta_{s}(COO)$	
881 m	884 vw	880 m	880 m	876 w	$\nu(CH)$	7b
820 m		826 vw	835 w	839 w	$\gamma(CH)$	11
		779 s	775 w	777 s	$\gamma_{s}(COO)$	
764 m	766 w				$\beta(C=O)$	
721 w	725 w	723 w	725 w	725 w	$\alpha(CCC)$	1
637 m	638 m				$\gamma(C=O)$	
565 w	573 w	567 w	573 vw	569 vw	$\phi(CC)$	16a
540 m	542 w	542 w	538 w	546 vw	$\alpha(CCC)$	6a
505 m	498 w		519 vw		$\phi(CC)$	16b
		494 m	486 vw	473 sh	$\beta_{as}(COO)$	
451 w	450 w	455 w	459 m	455 w	$\alpha(CCC)$	6b

Oznaczenia: vs – bardzo silne; s – silne; m – średnie; w – słabe; vw – bardzo słabe; ν – drgania rozciągające; β – drgania deformacyjne w płaszczyźnie; γ – drgania deformacyjne poza płaszczyzną; φ(CC) – drgania deformacyjne pierścienia aromatycznego poza płaszczyzną; α(CCC) – drgania deformacyjne pierścienia aromatycznego w płaszczyźnie; δ – drgania nożycowe; as – drgania asymetryczne; s – drgania symetryczne.

W ramach przeprowadzonych obliczeń zoptymalizowano geometrię cząsteczek kwasu wanilinowego i jego kompleksów z cynkiem i miedzią(II), określono energię, moment dipolowy oraz długości wiązań na podstawie których wyznaczono wartości indeksów aromatyczności (Tabela 2). w tabeli podano długości wiązań tylko w pierścieniach aromatycznych.

Tabela 2. Energia i momenty dipolowe, wybrane długości wiązań i indeksy aromatyczności obliczone dla cząsteczek kwasu wanilinowego i jego kompleksów z cynkiem i miedzią(II).

	Kwas wanilinowy	Wanilinian cynku		Wanilinian miedzi(II)	
Moment dipolowy [De]	1,835	3,115		3,404	
Energia a.u.	-610,5	-1285,5		-1416,0	
Długości wiązań [Å]					
C1-C2	1,419	1,418	1,416	1,418	1,416
C2-C3	1,393	1,393	1,400	1,393	1,400
C3-C4	1,422	1,422	1,425	1,422	1,426
C4-C5	1,401	1,402	1,407	1,402	1,407
C5-C6	1,405	1,403	1,403	1,403	1,403
C6-C1	1,410	1,411	1,407	1,411	1,407
ΔCC	0,029	0,029	0,025	0,029	0,026
Indeksy aromatyczności:					
BIRD	91,516	91,605	92,903	91,605	92,650
Aj	0,989	0,989	0,992	0,989	0,991
BAC	0,842	0,846	0,874	0,846	0,870

[a] - różnica między długością najdłuższego i najkrótszego wiązania w pierścieniu aromatycznym; numeracja według rys. 1.

Jak wynika z danych (Tabela 2) wartości momentu dipolowego i energii zmieniają się systematycznie w szeregu kwas → Zn → Cu(II). Na podstawie długości wiązań w pierścieniach aromatycznych obliczono ilościowe indeksy aromatyczności oparte o kryteria geometryczne tj. BIRD, Aj i BAC. Wartości wszystkich indeksów wskazują, że aromatyczność pierścienia rośnie w serii kwas → Zn → Cu(II), co potwierdza iż badane metale powodują stabilizację rozkładu ładunku elektronowego i są przeprowadzeniem badań eksperymentalnych (IR).

Wnioski: Przeprowadzono szczegółową analizę widm FT-IR wanilinianów cynku i miedzi(II), zaobserwowano zmiany intensywności pasm układu aromatycznego i w większości ich przesunięcie w kierunku wyższych liczb falowych w stosunku do widma kwasu wanilinowego. Związane jest to ze wzrostem stabilizacji rozkładu ładunku elektronicznego w cząsteczkach. Obliczone indeksy aromatyczności, które w sposób liczbowy określają aromatyczność (stabilność rozkładu ładunku elektronowego) są tego potwierdzeniem.

Literatura:

1. V.F. Salau, O.L. Erukainure, C.U. Ibeji, T.A. Olasehinde, N.A. Koorbanally, M.S. Islam, Metabolic Brain Disease, 35 (2020) 727.
2. R. Ullah, M. Ikram, T.J. Park, R. Ahmad, K. Saeed, S.I. Alam, I.U. Rehman, A. Khan, M.G. Jo, M. Kim, International Journal of Molecular Science, 22 (2020) 361.
3. M.C. Kim, S.J. Kim, D.S. Kim, Y.D. Jeon, S.J. Park, H.S. Lee, J.Y. Um, S.H. Hong, Immunopharmacology and Immunotoxicology, 33 (2011) 525.
4. C. Civolani, P. Barghini, A.R. Roncetti, M. Ruzzi, A. Schiesser, Applied and Environmental Microbiology, 66 (2000) 2311.

5. C. Calixto-Campos, T.T. Carvalho, M.S. Hohmann, F.A. Pinho-Ribeiro, V. Fattori, M.F. Manchope, A.C. Zarpelon, M.M. Baracat, S.R. Georgetti, R. Casagrande, V.A. Verri, Journal of Natural Products, 78 (2015) 1799.
6. S. Kumar, P. Prahalathan, B. Raja, Redox Report, 16 (2011) 208.
7. F.U. Amin, S.A. Shah, M.O. Kim, Science Report, 7 (2017) 1.
8. R. Świsłocka, J. Piekut, W. Lewandowski, Spectrochimica Acta A, 100 (2013) 31.
9. J.C. Singh, R.M. Kakalij, R.P. Kshirsagar, B.H. Kumar, S.S. Komakula, P.V. Diwan, Pharmaceutical Biology 53 (2015) 630.
10. G. Varsányi, Assignments for Vibrational Spectra of 700 Benzene Derivatives, Akadémia Kiadó, Budapest, 1973.

Praca wykonana w ramach grantu Narodowego Centrum Naukowego nr 2020/39/B/NZ9/01894.

TEORETYCZNE BADANIA STRUKTURY SOLI KWASU 3-HYDROKSYMIGDAŁOWEGO z LITOWCAMI

M. PARCHETA, R. ŚWISŁOCKA, W. LEWANDOWSKI, Politechnika Białostocka, Wydział Budownictwa i Nauk o Środowisku, Katedra Chemii, Biologii i Biotechnologii, ul. Wiejska 45 E, 15-351 Białystok.

Abstrakt: Struktura molekularna kwasu 3-hydroksymigdałowego i jego soli/kompleksów z litem, sodem i potasem została określona na podstawie obliczeń *ab initio*, przy użyciu metody DFT z funkcjonałem hybrydowym B3LYP z zastosowaniem bazy LANL2DZ przy wykorzystaniu programu Gaussian 09. Obliczono energię orbitali HOMO i LUMO dla każdego z omawianych związków oraz parametry determinujące reaktywność cząsteczki tj. luka elektronowa czy potencjał jonizacji. Wyniki uzyskane w oparciu o obliczenia kwantowo-mechaniczne znajdują zastosowanie do przewidywania właściwości chemicznych związków w warunkach eksperymentalnych.

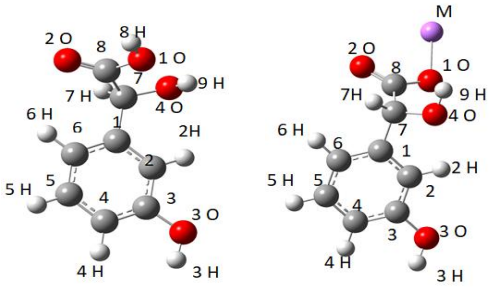
Wprowadzenie: Nieustającym zainteresowaniem naukowym cieszą się badania nad wpływem kompleksowania metalami na układ elektronowy związków pochodzenia naturalnego, ze względu na duże znaczenie biologiczne połączeń ligand – metal [1]. Istnieje zależność między położeniem metalu w układzie okresowym, a jego wpływem na zaburzenie rozkładu ładunku elektronowego w kompleksach metali [2]. Jony pierwiastków 4f i 3d przejściowych tj. Al(III), Cr(III), Ln(III) oraz Fe(III) stabilizują układ elektronowy, natomiast kationy wybranych metali ciężkich np. Ag(I), Hg(I), Hg(II), Pb(II) oraz kationy litowców zaburzają układ elektronowy [3]. Wpływ metalu na zaburzenie układu elektronowego zależy więc od jego właściwości tj. potencjału jonowego, stopnia utlenienia, czy też elektroujemności [4]. Kompleksy z metalami przejściowymi odgrywają istotną rolę w procesach życiowych organizmów żywych. Stanowią one m.in. składnik enzymów, witamin i białek. Uczestniczą w procesach utleniania – redukcji, a także wiązania i transportu tlenu w komórkach żywych [5]. Kompleksy miedzi i cynku często nazywane są mimetykami dysmutazy ponadtlenkowej, ponieważ podobnie do tego enzymu, mogą reagować z anionorodnikiem ponadtlenkowym [6]. Kompleksy ligand - metal przejściowy znajdują zastosowanie w przemyśle farmaceutycznym jako substancje o działaniu antynowotworowym [7]. Kompleksy związków pochodzenia naturalnego tj. kwasu rozmarynowego czy chlorogenowego z litowcami wykazują lepsze właściwości antyoksydacyjne i antybakteryjne, w porównaniu z samym ligandem. Kompleksowanie ligandów metalami pierwszej grupy przyczynia się również do obniżenia właściwości pro-oksydacyjnych ligandu [8,9]. Celem niniejszej pracy jest zbadanie struktury kompleksów kwasu 3-hydrokysmigdałowego z litem, sodem i potasem za pomocą obliczeń kwantowo mechanicznych i porównanie uzyskanych wyników z wynikami badań teoretycznych uzyskanych dla kwasu 3-hydroskymigdałowego. w przyszłości wyniki tych badań zostaną odniesione do wyników eksperymentalnych.

Część eksperymentalna: Obliczenia DFT zostały przeprowadzone w programie Gaussian 09. Wizualizację obliczonych struktur wykonano w programie GausView. Optymalizacja geometryczna badanych struktur została przeprowadzona za pomocą metody

B3LYP z bazą LANL2DZ. Zoptymalizowana geometria molekularna została scharakteryzowana jako minimalna pod względem energii.

Wyniki: Schemat struktury kwasu 3-hydroksymigdałowego i jego kompleksów wraz z numeracją atomów przedstawiono na rys.1.

a) b)



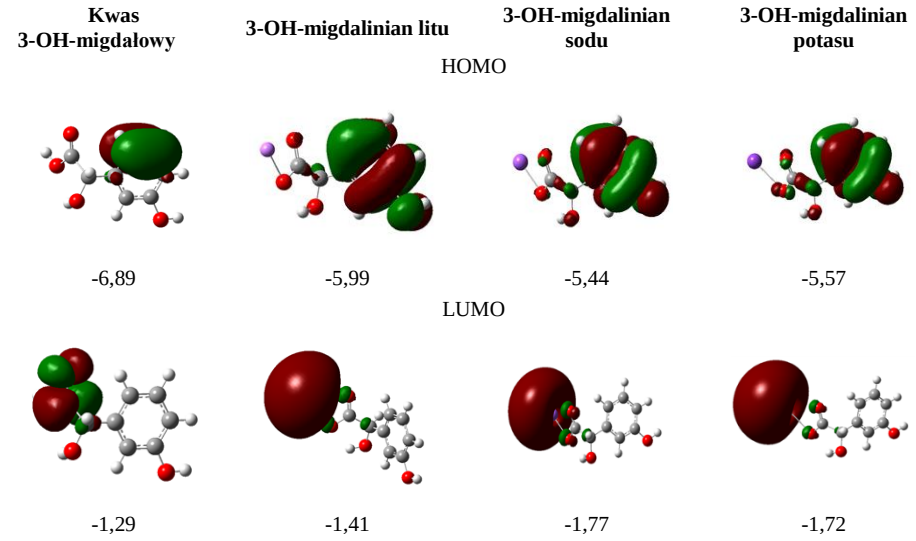
Rys.1. Struktury kwasu 3-hydroksymigdałowego (a) i jego soli (b), gdzie M – atom litu, sodu lub potasu.

Zgodnie z przypisaną numeracją atomów, dla badanych związków, w Tabeli 1 przedstawiono wartość ładunku elektronowego zlokalizowanego na poszczególnych atomach obliczone metodą NBO.

Tabela 1. Rozkład ładunku elektronowego w cząsteczkach kwasu 3-hydroksymigdałowego i jego soli z litem, sodem i potasem.

Związek		Kwas 3-OH-migdałowy	3-OH-migdalinian litu	3-OH-migdalinian sodu	3-OH-migdalinian potasu
atom	Nr. atomu	ładunek			
C	1	-0,048	-0,039	-0,055	-0,031
	2	-0,263	-0,260	-0,279	-0,263
	3	0,354	0,349	0,288	0,346
	4	-0,297	-0,304	-0,335	-0,311
	5	-0,186	-0,194	-0,228	-0,200
	6	-0,250	-0,247	-0,270	-0,246
	7	-0,038	0,036	-0,045	0,031
	8	0,832	0,805	0,668	0,796
H	2	0,251	0,255	0,269	0,255
	3	0,491	0,487	0,445	0,484
	4	0,217	0,213	0,229	0,209
	5	0,223	0,219	0,238	0,238
	6	0,234	0,237	0,253	0,237
	7	0,253	0,239	0,254	0,227
	8	0,519	-	-	-
	9	0,500	0,504	0,441	0,501
O	1	-0,720	-0,867	-0,717	-0,848
	2	-0,604	-0,836	-0,696	-0,817
	3	-0,728	-0,734	-0,612	-0,738
	4	-0,298	-0,794	-0,691	-0,807
M			0,930	0,844	0,961

Na rys. 2 przedstawiono kształty oraz położenie orbitali HOMO i LUMO badanych cząsteczek, obliczonych metodą B3LYP i bazą LAN2LDZ.



Rys.2 Kształt i położenie orbitali HOMO i LUMO w kwasie 3-hydroksymigdałowym i jego soli z wybranymi litowcami. Wartości liczbowe poziomów energetycznych HOMO i LUMO wyrażono w elektronowoltach.

Jednym z kryteriów decydujących o stabilności układu aromatycznego jest różnica między wartością poziomu HOMO i LUMO. Wraz ze wzrostem wartości luki elektronowej maleje reaktywność związku. Im niższa jest wartość poziomu energetycznego HOMO, tym łatwiej związek ulega redukcji. z wartości poziomów energetycznych HOMO i LUMO obliczona została również twardość chemiczna, która opisuje termodynamiczną stabilność badanych związków. Zarówno wartości liczbowe luki elektronowej, twardości chemicznej jak i pozostałe parametry zostały przedstawione w Tabeli 2.

Tabela 2. Wartości wybranych parametrów obliczonych dla kwasu 3-hydroksymigdałowego i jego kompleksów z litem, sodem i potasem.

Parametr [eV]	Kwas 3-OH-migdałowy	3-OH-migdalinian litu	3-OH-migdalinian sodu	3-OH-migdalinian potasu
Luka elektronowa	5,06	4,58	3,67	3,84
Potencjał jonizacji	6,89	5,99	5,44	5,57
Powinowactwo elektronowe	1,29	1,41	1,77	1,72
Elektroujemność	4,09	3,70	3,61	3,64
Potencjał chemiczny	-4,09	-3,70	-3,61	-3,64
Twardość chemiczna	2,80	2.29	1,84	1,92
Miękkość chemiczna	1,40	1,15	0,92	0,96
Indeks elektrofilowości	23,42	15,68	11,94	12,76

Geometryczne indeksy aromatyczności Aj, BAC i indeks Birda zostały obliczone w oparciu o długości wiązań w pierścieniu aromatycznym badanych związków. Wartości liczbowe indeksów aromatyczności pozwalają określić wpływ jonów metali na układ

elektronowy pierścienia aromatycznego w cząsteczce. Wartości te zostały przedstawione w Tabeli 3.

Tabela 3. Wartości indeksów aromatyczności Birda i HOMA kwasu 3-hydroksymigdałowego i jego kompleksów i wybranymi litowcami.

Indeks aromatyczności	Kwas 3-OH-migdałowy	3-OH-migdalinian litu	3-OH-migdalinian sodu	3-OH-migdalinian potasu
Aj	0,9986	0,9985	0,9980	0,9983
BAC	0,9470	0,9440	0,9334	0,9411
Bird	97,0915	96,9321	96,4505	96,7110

Wnioski: Rezultaty uzyskane w wyniku przeprowadzonych badań teoretycznych wskazują, iż kompleksowanie kwasu 3-hydroksymigdałowego metalami pierwszej grupy układu okresowego o rosnącym promieniu atomowym wpływa na jego reaktywność. Porównując do siebie wartości liczbowe luki elektronowej można stwierdzić, iż lit, sód i potas zwiększają reaktywność ligandu. Reaktywność badanych związków maleje w szeregu: 3-hydrokymigdalinian sodu > 3-hydroksymigdalinian potasu > 3-hydroksymigdalinian litu > kwas 3-hydroksymigdałowy. Zgodnie z powyższym szeregiem rośnie stabilność układu elektronowego opisywanych związków, determinowana potencjałem jonizacji – wraz ze wzrostem jego wartości stabilność układu rośnie. Orbitale HOMO badanych związków zlokalizowane są w obrębie pierścienia aromatycznego, natomiast orbitale LUMO w obrębie grupie karboksylowej. Wartości liczbowe indeksów aromatyczności soli kwasu 3-hydroksymigdałowego są mniejsze w porównaniu z wartościami obliczonymi dla ligandu. Litowce powodują zaburzenie rozkładu ładunku elektronowego w obrębie pierścienia aromatycznego w stosunku do kwasu 3-hydroksymigdałowego.

Literatura:

1. R.M. Roat-Malone, Chemia Bionieorganiczna, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2010.
2. W. Lewandowski, Spektroskopowe badania wpływu niektórych metali na układ aromatyczny kwasu benzoesowego, Rozprawa habilitacyjna, Warszawa, 1986.
3. W. Lewandowski, B. Dasiewicz, P. Koczoń, J. Sierkierski, K. Dobrosz- Teperek, R. Świsłocka, L. Fuks, W. Priebe, A.P. Mazurek, Journal of Molecular Structure, 604 (2002) 189.
4. G. Świderski, S. Wojtulewski, M. Kalinowska, R. Świsłocka, Z. Wilczewska, A. Pietryczyk, A. Cudowski, W. Lewandowski, Polyhedron, 175 (2019) 1.
5. R.H. Holm, P. Kennepohl, E.I. Solomon, Chemical Reviews, 96 (1996) 2239.
6. M. Gielen, E.R. Tieking, Hoboken, Wiley, 2005.
7. J.C. Dąbrowiak. Metals in medicine, Wiley, 2007.
8. M. Kalinowska, E. Bajko, M. Matejczyk, P. Kaczyński, B. Lozowicka, W. Lewandowski, International Journal of Molecular Sciences, 19 (2018) 463.
9. R. Świsłocka, E. Regulska, J. Karpińska, G. Świderski, W. Lewandowski, Molecules, 24 (2019) 2645.

Artykuł zrealizowany w ramach pracy własnej nr WI/WB-IIŚ/10/2022.

KOMPLEKSY MIEDZI z KWASAMI FENOLOWYMI JAKO MIMETYKI DYSMUTAZY PONADTLENKOWEJ

N. KOWALCZYK, M. ADAMCZUK, G. ŚWIDERSKI, W. LEWANDOWSKI, Politechnika Białostocka, Wydział Budownictwa i Nauk o Środowisku, Katedra Chemii, Biologii i Biotechnologii, ul. Wiejska 45E, 15-351 Białystok.

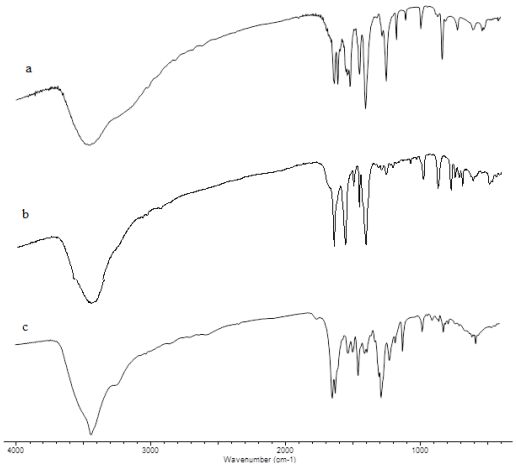
Abstrakt: Dysmutaza ponadtlenkowa (SOD) jest najważniejszym i najsilniejszym enzymem antyoksydacyjnym. Chroni ona organizmy przed szkodliwym działaniem wolnych rodników powodującym szereg zaburzeń w funkcjonowaniu. Jednak z uwagi na stosunkowo duży rozmiar dysmutazy ponadtlenkowej nie pozwala na terapeutyczne zastosowanie, stąd trwają poszukiwania niskocząsteczkowych związków o podobnym działaniu, które mogłyby ją zastąpić. Związki takie nazywane są mimetykami. Wiele z nich posiada w swojej budowie jon metalu np. miedzi lub manganu. Jedną z grup związków mających potencjalne zastosowanie jako mimetyki dysmutazy ponadtlenkowej są kwasy fenolowe. Przeprowadzono syntezę kompleksów miedzi z kwasem p-kumarowym, cynamonowym oraz kawowym i dokonano analizy spektroskopowej otrzymanych związków. Właściwości antyoksydacyjne kompleksów zbadano przeprowadzając test na aktywność SOD oraz inhibicję rodnika OH. Dodatkowo jako parametr aktywności antyoksydacyjnej wyznaczone zostały teoretyczne wartości orbitali HOMO i LUMO oraz powinowactwo elektronowe badanych kompleksów.

Wprowadzenie: Dysmutaza ponadtlenkowa jest ważnym enzymem antyoksydacyjnym, który działa jako składnik pierwszej linii obrony przed reaktywnymi formami tlenu. Katalizuje ona dysmutację dwóch cząsteczek anionorodnika ponadtlenkowego do nadtlenku wodoru i tlenu cząsteczkowego. SOD jest metaloenzymem i dlatego do swojej aktywności wymaga kofaktora w postaci jonu metalu [1]. Liczne badania, zarówno przedkliniczne jak i kliniczne, wykazują ochronne działanie dysmutazy ponadtlenkowej na organizm w wielu chorobach, takich jak np.: choroba Parkinsona czy nowotwory [2]. Jednak w wielu przypadkach zastosowanie naturalnych dysmutaz ponadtlenkowych nie wykazuje skuteczności. Dzieje się tak dlatego, że enzymy te charakteryzują się stosunkowo dużym rozmiarem co powoduje szereg ograniczeń w ich stosowaniu. Aby przezwyciężyć te bariery od lat prowadzone są badania mające na celu opracowanie niskocząsteczkowych związków będących mimetykami dysmutazy ponadtlenkowej [2-4], które mogłyby służyć jako kandydaci farmaceutyczni oferujący nowe i obiecujące podejście do leczenia chorób [3]. Najpopularniejsze mimetyki SOD zawierają w sobie jon metalu, najczęściej manganu lub miedzi. Jony tych metali charakteryzują się dużą łatwością zmiany stopnia utlenienia. Reakcja dysmutacji z udziałem mimetyków SOD wymaga przeniesienia elektronu z anionorodnika ponadtlenkowego na akceptor, którym jest właśnie jon metalu [4]. Jedną z grup związków charakteryzujących się silnymi właściwościami przeciwutleniającymi, a tym samym potencjałem do zastosowania jako mimetyki SOD, są kwasy fenolowe. Mogą one zmiatać prawie wszystkie cząsteczki oksydantów [5, 6], w tym reaktywne formy tlenu, nawet tak toksyczne jak rodnik hydroksylowy [5]. Za główną metodę neutralizacji działania wolnych rodników uważa się oddawanie wodoru z grupy OH rodnikowi co prowadzi do jego neutralizacji, dlatego im więcej grup

OH w kwasie fenolowym, tym lepsze jego właściwości antyoksydacyjne. Jednak związki te wykazują również pośrednią aktywność antyoksydacyjną poprzez indukowanie przez nie endogennych enzymów ochronnych, pozytywny wpływ regulacyjny na szlaki sygnalizacyjne [7], a także zdolność do ochrony DNA przed szkodliwym działaniem H_2O_2 [6]. w pracy zbadane zostały kompleksy miedzi z kwasem p-kumarowym, cynamonowym oraz kawowym.

Część eksperymentalna: Syntezę kompleksów przeprowadzono w następujący sposób: naważkę kwasu w ilości 0,001 mola rozpuszczono w stechiometrycznej ilości wodnego roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 0,1 mol/dm^3 mieszając oraz ogrzewając do 50^{o}C aż do rozpuszczenia kwasu. Przygotowano wodny roztwór chlorku miedzi (II) o stężeniu 0,1 mol/dm^3, poprzez rozpuszczenie naważki uwodnionej soli chlorku miedzi (II) w ilości 0,01 mola w 100 cm^3 wody dejonizowanej. Następnie do przygotowanego roztworu soli sodowej kwasu dodawano powoli cały czas mieszając 5 cm^3 roztworu chlorku miedzi (II). Mieszaninę wytrząsano na wytrząsarce przez 2h w temperaturze 50^{o}C. Całość pozostawiono na 3 doby w celu wytrącenia się kompleksu, a po wytrąceniu odsączono na lejku z sączkiem filtracyjnym oraz przepłukiwano celem usunięcia pozostałości chlorków. Osad pozostawiono do wyschnięcia w temperaturze pokojowej, a następnie suszono w temperaturze 50^{o}C przez dwie doby i przeniesiono do eksykatora. Widma FT-IR otrzymanych kompleksów zarejestrowano na matrycy KBr w zakresie 4000 – 400 cm^{-1}. Właściwości antyoksydacyjne zbadano za pomocą testu na inhibicję rodnika OH, w którym przeciwutleniacz konkuruje z kwasem salicylowym w wyłapywaniu rodnika hydroksylowego powstałego w reakcji Fentona. Zmniejsza tym samym generowanie kwasu 2,3-dihydroksybenzoesowego, który ma maksimum absorbancji przy λ=510 nm, co sugeruje wyższą aktywność zmiatania rodników hydroksylowych [8]. Aktywność SOD oznaczano metodą pośrednią, opartą na reakcji konkurencyjnej badanych związków i barwnika XTT z nasyconym roztworem nadtlenku potasu w dimetylosulfotlenku. Badane kompleksy, pełniące rolę zmiataczy anionorodnika ponadtlenkowego, obniżały absorbancję przy długości fali 480 nm [9]. Wyznaczone zostało powinowactwo elektronowe (EA), które jest parametrem określającym zdolność unieszkodliwiania rodnika. Związki o najniższej wartości EA charakteryzują się zwiększoną aktywnością SOD. Obliczono wartości energii orbitali HOMO i LUMO zoptymalizowanych struktur chemicznych. Cząsteczki o wyższych energiach HOMO wykazują niższą aktywność SOD [10], a te które posiadające niską wartość energii LUMO charakteryzują się wysoką aktywnością SOD [11].

Wyniki: Zarejestrowano widma FTIR otrzymanych kompleksów miedzi z kwasami: p-kumarowym, cynamonowym i kawowym (rys.1). Porównując wartości liczb falowych dla zbadanych kompleksów z wartościami literaturowymi dla kwasów (Tabela 1) zaobserwowano zanik pasm charakterystycznych dla grupy karbonylowej (C=O), pojawiają się natomiast pasma anionu karboksylowego (COO-), co świadczy o utworzeniu się kompleksu.



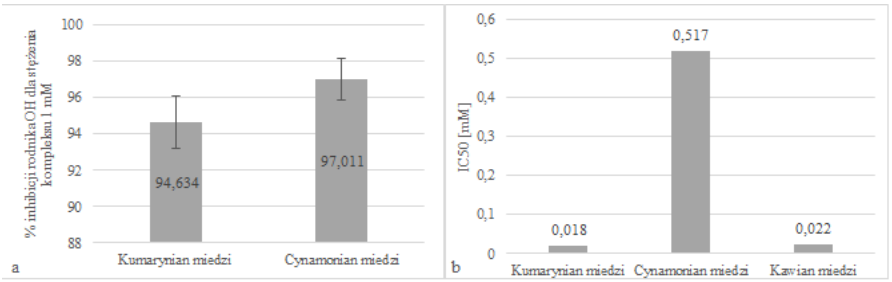
Rys.1. Widma w podczerwieni FT-IR kompleksów miedzi z kwasem p-kumarowym (a), cynamonowym (b) i kawowym (c) zarejestrowane na matrycy KBr w zakresie 4000 – 400 cm^{-1}.

Tabela 1. Liczby falowe i intensywność pasm widm eksperymentalnych IRKBr kwasów p-kumarowego, cynamonowego, kawowego i ich kompleksów z miedzią.

Kwas p-kum. [12]	Kumarynian miedzi	Kwas cynam. [13]	Cynamonian miedzi	Kwas kawowy [14]	Kawian miedzi	Przypisanie
1672 VS	-	1685 VS	-	1645 VS	-	υ(C=O)
-	1537 S	-	1558 VS	-	1643 S	$\upsilon_{as}(COO^-)$
-	1401 S	-	1405 VS	-	1402 S	$\upsilon_{s}(COO^-)$

Intensywność pików: vs- bardzo mocne, s- mocne, m- średnie; v-drgania rozciągające, s-symetryczne, as-asymetryczne

W wynikach testu na inhibicję rodnika OH nie uwzględniono kawianu miedzi, ponieważ intensywna barwa roztworu tego kompleksu zaburzała wyniki. Porównano % inhibicji rodnika OH dla stężenia 1mM badanych kompleksów. Spośród pozostałych dwóch zbadanych kompleksów miedzi, większą zdolnością inhibicji rodnika OH dla stężenia 1 mM wykazał się kompleks z kwasem cynamonowym, jednak kumarynian miedzi również charakteryzował się wysokim poziomem inhibicji. Największą aktywnością SOD (IC50=0,018 mM) wykazał się kumarynian miedzi, kawian miedzi wykazał aktywność bardzo do niego zbliżoną (IC50=0,022 mM), natomiast najmniejszą – cynamonian miedzi (IC50=0,517 mM).



Rys.2. Zestawienie wyników testu na inhibicję rodnika OH w postaci % inhibicji rodnika OH dla stężenia kompleksów o stężeniu 1 mM (a) i zestawienie wyników testu na aktywność SOD w postaci IC50 (b).

W Tabeli 2 zestawiono teoretyczne wartości powinowactwa elektronowego oraz energii orbitali HOMO i LUMO badanych kompleksów. Według obliczonych wartości energii HOMO i LUMO, kompleksy miedzi charakteryzują się wysoką aktywnością SOD. Jest to zbieżne z wynikami przeprowadzonych testów antyoksydacyjnych. Energia EA dla dysmutazy ponadtlenkowej wynosi -195,79 kcal/mol [10]. Można zauważyć, że kompleksy kwasu cynamonowego wykazują wyższą aktywność SOD od kompleksów kwasu kumarowego i kawowego.

Tabela 2. Parametry teoretyczne energii dla cząsteczek kompleksów miedzi z kwasami: p-kumarowym, cynamonowym i kawowym.

Nazwa kompleksu	EA (kcal/mol)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$\Delta_{LUMO/HOMO}$
p-kumarynian miedzi	-53,7110	-4,9233	-4,8749	0,0484
Kawian miedzi	-71,0578	-4,877	-4,8750	0,0008
Cynamonian miedzi	-22,5740	-4,9276	-4,9208	0,0068

Wnioski: Kompleksy miedzi z kwasami: p-kumarowym, cynamonowym oraz kawowym charakteryzują się dobrymi właściwościami antyoksydacyjnymi i wykazują wysoką aktywność SOD. Test na aktywność dysmutazy ponadtlenkowej potwierdził wprost proporcjonalną zależność właściwości przeciwrodnikowych od ilości grup hydroksylowych, jednak test na inhibicję rodnika OH oraz obliczenia teoretyczne nie wykazały podobnych wyników. Mimo to, zbadane kompleksy miedzi z kwasami fenolowymi są dobrymi antyutleniaczami i mogą być brane pod uwagę jako potencjalne mimetyki dysmutazy ponadtlenkowej.

Literatura:

1. O.M. Ighodaro, O.A. Akinloye, Alexandria Journal of Medicine, 54 (2018) 287.
2. D. Salvemini, D.P. Riley, S. Cuzzocrea, Nature Reviews Drug Discovery, 1 (2002) 367.
3. D.P. Riley, O.F. Schall, Advances in Inorganic Chemistry, 59 (2006) 233.
4. M. Woźniak, M. Czyż, Postepy Hig Med Dosw, 62 (2008) 613.
5. Z. Sroka, W. Cisowski, Food and Chemical Toxicology, 41 (2003) 753.
6. K. Sevgi, B. Tepe, C. Sarikurkcu, Food and Chemical Toxicology, 77 (2015) 12.
7. N. Kumar, N. Goel, Biotechnology Reports, 24 (2019) e00370.
8. S. Xiong, A. Li, N. Huang, F. Lu, D. Hou, Carbohydrate Polymers, 86 (2011) 1273.
9. P. Štarha, Z. Trávníček, R. Herchel, I. Popa, P. Suchý, J. Vančo, Journal of Inorganic Biochemistry, 103 (2009) 432.
10. H.-F. Ji, H.-Y. Zhang, Chemical Research in Toxicology, 17 (2004) 471.
11. I. Schepetkin, A. Potapov, A. Khlebnikov, E. Korotkova, A. Lukina, G. Malovichko, L. Kirpotina, M. T. Quinn, Journal of Biological Inorganic Chemistry, 11 (2006) 499.
12. R. Świsłocka, M. Kowczyk-Sadowy, M. Kalinowska, W. Lewandowski, Spectroscopy, 27 (2012) 35.
13. M. Kalinowska, R. Świsłocka, W. Lewandowski, Journal of Molecular Structure, 834-836 (2007) 572.
14. R. Świsłocka, Spectroscopy, 100 (2013) 21.

Praca wykonana w ramach grantu Narodowego Centrum Naukowego nr 2018/29/B/NZ9/01997.

ANALIZA SPEKTROSKOPOWA i FIZYKOCHEMICZNA KWASU CYKORIOWEGO i JEGO SOLI z LITOWCAMI

M. ADAMCZUK, N. KOWALCZYK, G. ŚWIDERSKI, W. LEWANDOWSKI, Politechnika Białostocka, Wydział Budownictwa i Nauk o Środowisku, Katedra Chemii, Biologii i Biotechnologii, ul. Wiejska 45 E, 15-351 Białystok.

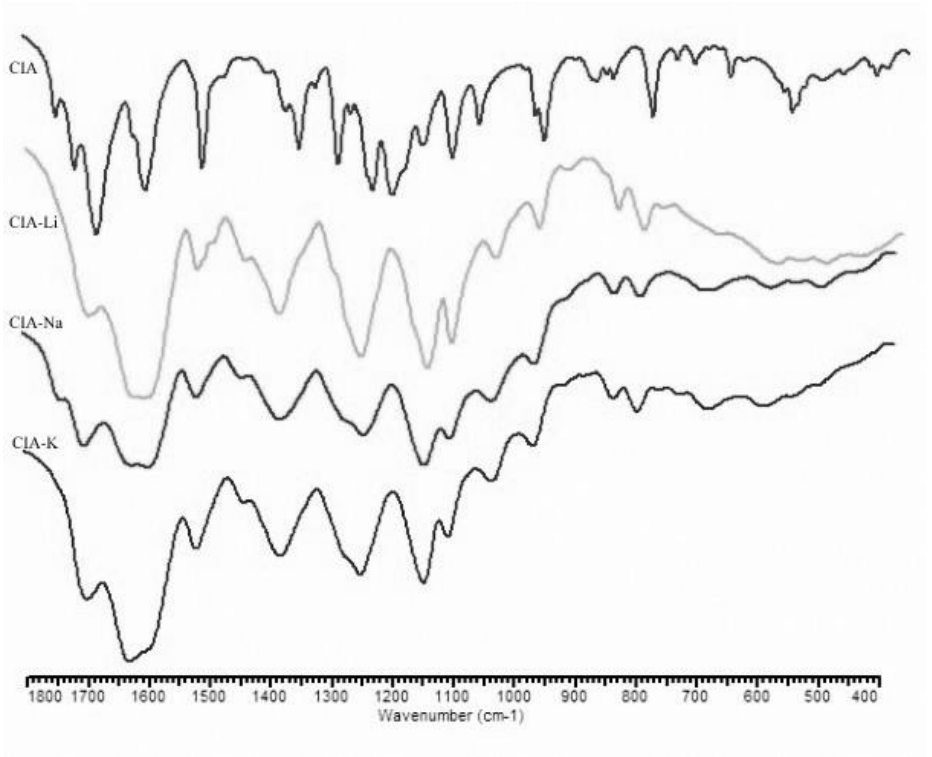
Abstrakt: W pracy określono właściwości fizykochemiczne soli litowców z kwasem cykoriowym. Przeprowadzono syntezę soli kwasu cykoriowego z litem, sodem i potasem. Wykonano analizę spektroskopową wykorzystując spektroskopię IR na matrycy KBr i techniką ATR. Analiza spektroskopowa widm IR soli kwasu cykoriowego z litowcami potwierdziła, że sole tworzą się poprzez przyłączenie metalu do kwasu cykoriowego w miejscu grup karboksylowych kwasu winowego. Obliczono wartości energetyczne orbitali molekularnych HOMO i LUMO dla zoptymalizowanych struktur kwasu cykoriowego i jego soli. Wykazano, że najmniej reaktywna jest sól sodowa kwasu cykoriowego, ze względu na najniższą wartość energii HOMO oraz najniższy potencjał jonizacji, najłatwiej oddaje elektrony akceptorowi spośród analizowanych związków.

Wprowadzenie: Kwas cykoriowy to naturalny kwas fenolowy należący do kwasów hydroksycynamonowych. Jest on zarówno pochodną kwasu kawowego, jak i kwasu winowego. Składa się on z dwóch cząsteczek kwasu kawowego połączonych wiązaniem estrowym z kwasem winowym w swojej strukturze ma pierścień katecholowy, który odpowiada za jego aktywność antyoksydacyjną i pozwala na wysoką skuteczność zmiatania wolnych rodników [1]. Bogatym źródłem kwasu cykoriowego (CIA) jest jeżówka purpurowa, inaczej *Echinacea Purpurea* oraz cykoria podróżnik *Cichorium Intybus*. w znacznych ilościach występuje również w liściach mniszka lekarskiego, rozmarynu, bazylii, melisy oraz w karczochu [2]. Kwas cykoriowy, podobnie jak inne kwasy hydroksycynamonowe, powstaje wskutek procesów zachodzących podczas szlaku szikimowego. Biosynteza kwasu cykoriowego zachodzi dwuetapowo w cytozolu, a następnie w wakuoli [3]. Niezwykle istotne są właściwości prozdrowotne kwasu cykoriowego, w tym przede wszystkim właściwości przeciwzapalne i przeciwutleniające. CIA promuje aktywność w fagocytach, które chronią nasze komórki przed drobnoustrojami [4]. Ponadto, kwas cykoriowy wykazuje działanie przeciwcukrzycowe oraz zapobiegające oporności na insulinę. CIA odwraca oporność na insulinę i hamuje reakcje zapalne w komórkach HepG2 (ludzka linia komórkowa raka wątroby) [5]. Może być stosowany jako funkcjonalny związek pochodzący z żywności do regulacji metabolizmu glukozy w wątrobie i zapobiegania uszkodzeniom wątroby w cukrzycy [6]. Badania wykazują przeciwnowotworowe właściwości kwasu cykoriowego, dzięki jego cytotoksycznemu działaniu wobec ludzkich komórek nowotworowych. Kwas cykoriowy zmniejsza aktywność telomerazy, która odgrywa kluczową rolę w nowotworzeniu i prowadzi do indukcji apoptozy komórek nowotworowych [7]. CIA wykazuje silne antyrakowe właściwości w szczególności do komórek rakowych układu trawiennego. Co więcej, kwas cykoriowy wykazuje przeciwwirusowe działanie wobec wirusa HIV (ludzki wirus niedoboru odporności). Liczne badania potwierdziły, że jest on silnym inhibitorem integrazy HIV-1 ze względu na obecność podwójnego katecholu i grup karboksylowych w jego

cząsteczce. Wykazano, że CIA nie tylko hamuje działanie integrazy HIV-1, która powoduje integrację DNA wirusa z DNA komórki gospodarza, ale również ochrania komórki już zakażone wirusem [8]. Niestety potencjalna toksyczność i słaba biodostępność kwasu cykoriowego ogranicza jego zastosowanie jako preparatu leczniczego.

Część eksperymentalna: Syntezę soli kwasu cykoriowego wykonano z wykorzystaniem wodorotlenków litowców - LiOH, NaOH, KOH o stężeniu 0,1M. Przygotowano roztwory soli kwasu cykoriowego z litowcami o stężeniu 0,0002 mol/dm^3, rozpuszczając odpowiednią ilość kwasu cykoriowego w wodorotlenkach litowców o stężeniu 0,1M, w stosunku molowym 1:2 w kolbach miarowych. Uzyskane mieszaniny umieszczono w łaźni wodnej, w celu wytrącenia się syntezowanych soli. w dalszej kolejności, uzyskane związki suszono w temperaturze pokojowej i przeniesiono do probówek typu Eppendorf i przetrzymywano w eksykatorze w temperaturze 30°C aż do momentu analizy. Zarejestrowano widma FT-IR w pastylce KBr w zakresie 4000 - 400 cm^{-1} za pomocą spektrofotometru Alpha Transmission firmy Bruker. Rejestrację widm ATR wykonano na spektrofotometrze ECO-ATR firmy Bruker w zakresie 4000-600 cm^{-1}. Optymalizację geometryczną kwasu cykoriowego oraz jego soli litowej, sodowej oraz potasowej przeprowadzono metodą Hartree Focka. Obliczenia wykonane zostały metodą DFT/B3LYP stosując bazę 6-311++G (d, p) w programie Gaussian 09. Wizualizacje cząsteczek wykonano w programie Gauss View 09. Ponadto, dla zoptymalizowanych struktur obliczono rozkład ładunku elektronowego oraz parametry geometryczne, takich jak: energia, moment dipolowy, powinowactwo elektronowe i potencjał jonizacji.

Wyniki: Wartości liczb falowych pasm obecnych w widmie FT-IR i IR – ATR kwasu cykoriowego i jego soli przedstawiono w Tabeli 1. Na rys.1 przedstawiono zarejestrowane widma kwasu cykoriowego i badanych soli w matrycy KBr. Przypisania pasm w widmach eksperymentalnych wykonano w oparciu o dane literaturowe oraz obliczenia teoretyczne również dostępne w literaturze [9, 10].
Przy liczbach falowych 1746 i 1716 cm^{-1} w widmie kwasu obecne są pasma, które zinterpretowano jako drgania grupy karboksylowej fragmentu kwasu winowego obecnego w cząsteczce kwasu cykoriowego. Po przyłączeniu metalu do liganda pasma te zanikają, co świadczy o tym że metal przyłącza się do kwasu cykoriowego w miejscu grup karboksylowych kwasu winowego. w widmach soli pojawiają się szerokie charakterystyczne pasma pochodzące od drgań anionu karboksylanowego. Na widmach zidentyfikowano pasma pochodzące od drgań rozciągających symetrycznych anionu karboksylanowego $\nu_{sym}COO^-$: przy liczbach falowych: 1385 cm^{-1} i 1390 cm^{-1} w badanych solach.



Rys.1. Widma IR_{KBr} kwasu cykoriowego (CIA) i jego soli litowej, sodowej, potasowej.

W widmach kwasu cykoriowego oraz jego soli zinterpretowano szereg pasm pochodzących od drgań pierścienia aromatycznego (kwasu kawowego). Pod wpływem przyłączenia metalu do liganda następują zmiany w wartościach liczb falowych pasm pochodzących od drgań pierścienia aromatycznego. Szereg pasm obecnych w kwasie cykoriowym po skompleksowaniu metalem zmienia swoją intensywność i położenie, co związane jest ze zmianami rozkładu ładunku elektronowego. w obrębie pierścieni aromatycznych zmiany te są nieznaczne co obserwuje się w postaci niewielkich zmian pasmach drgań aromatycznych w kompleksach w odniesieniu do kwasu. Pasma drgań układu aromatycznego są obecne w całym zakresie spektralnym. Można tu wyróżnić kilka typów drgań. Są to pasma rozciągające wiązania węgiel-węgiel (νC-C), pasma rozciągające wiązanie węgiel-wodór (νC-H), pasma zginające w płaszczyźnie wiązania węgiel-wodór (βC-H), oraz zginające poza płaszczyznę (γC-H). Zaobserwowano również szereg pasm związanych z deformacją pierścienia aromatycznego zarówno w płaszczyźnie jak i poza płaszczyzną. Inne charakterystyczne pasma obecne na widmach badanych związków to pasma związane z drganiem grup hydroksylowych przyłączonych do pierścienia aromatycznego. Inne pasma, które są obecne na widmach to pasma związane z drganiem atomów alifatycznych zarówno kwasu kawowego jak i winowego.

Tabela 1. Wartości liczb falowych i intensywność pasm w widmach FT-IR kwasu cykoriowego i jego soli z litowcami.

Kwas cykoriowy			Sól kwasu cykoriowego					Przypisanie
			Litowa		Sodowa		Potasowa	
IR KBr	DFT	Intensywność	IR KBr	DFT	IR KBr	DFT	IR KBr	
3411s	3741	138,74	3422s	3756	3423s	3757	3409vs	νOHcaff
3359s	3831	240,35						νC-Har
3061m								ν(CH)ar + $\nu(CH)_{C=C}$
			2883m	3081			2885m	ν(CH)ar + $\nu(CH)_{C=C}$
2954m								ν(CH)ar
1747m	1809	331,95						νasCOOH-tart
1717s	1797	512,19						νasCOOH-tart
1682vs	1764	495,49	1696s	1563	1699s	1600	1694s	νC=Ocaff, νC=Calcaff
1624m	1742	697,97						νC=Ocaff, νC=Calcaff
1606s	1640	680,3	1603vs	1649	1599vs	1525	1521vs	νCCar, νC=Calcaff
1515s	1601	487,27	1519s	1609	1522s	1434		νCCar, νC=Calcaff, βC-Har, βC-Halcaff,
1484w	1593	122,69				1348		βC-Car, βC-Har, νCCar,
1447w	1515	417,92	1443s	1525	1449m	1275	1446m	ν(CC), βC-Haltart
1383m			1386s		1385s		1389s	βC-Har
1362m	1412	41,26						ν(CC)ar, βC-Haltart
1336w	1405	0,01						$\beta C\text{-}H_{altart}$
1301s	1327	3,29						defring, νCCar, βC-Har, βC-Haltart, $\beta O\text{-}H_{ar}$
1280m	1312	95,46						ν(C-OH)caff, βC-Har, βC-Haltart
1246s	1302	19,17	1259s		1259vs	1258	1257s	βC-Haltart
1215s	1288	116,76						defring, βC-Har, βC-Halcaff
1166m	1164	72,74	1152vs		1153vs	1166	1155s	βC-Har, βC-Halcaff
1120s	1161	1263,96	1116s		1117s	1091	1117s	βC-Har,

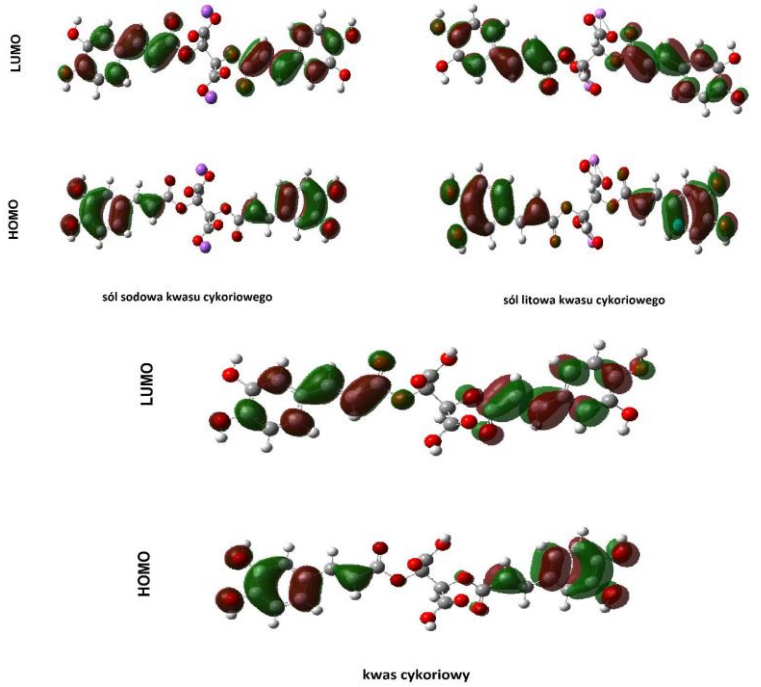
								βO-Hcaff
1077m	1153	483,48	1048s		1048m	1042	1076m	βO-Hcaff
988m	1072	8,57						νC(2)-O(3), νC(2')-O(3'),
975m			977s		977m	993	978m	$\gamma(CH)_{C=C}$ + γ(CH)ar
926w					930vw	905	936w	γ(CH)ar
890w								ν(CCO)caff
876w								$\gamma(CH)_{C=C}$ + γ(CH)ar
866w	885	17,44	852s		853w	878	851w	γC-Har, γC-Halcaff
803m	862	96,44	811s		810m	833	811w	γC-Har, γC-Halcaff
764w	779	66,92			782w	804	780w	def_{ring}, βC(1)-C(2), βC(1')-C(2')
736w	762	12,51						def_{ring}, νC-Car
715vw	740	5,32			715w	709		def_{ring}
699vw	739	2,12					698w	γ(C=O)caff
679w	727	4,36	681s		688w	679	686w	def_{ring}, γCOOH
658w	712	11,57						def_{ringou} , β(C=O)caff
596w	574	113,89	601s		596w	571	603w	def_{ringou}
583m	566	118,25						def_{ring}
502w	517	7,63						$\gamma O\text{-}H_{caff}$
450w								def_{ringou}
431w	433	67						$\gamma O\text{-}H_{caff}$

gdzie: ν-drgania rozciągające, β-drgania zginające w płaszczyźnie, γ-drgania zginające poza płaszczyznę, def-drgania deformujące, defring-drgania deformacyjne pierścienia aromatycznego, ou-drgania zginające poza płaszczyznę, caff-drgania atomów fragmentu kwasu kawowego, tart-drgania atomów fragmentu kwasu winowego, al-atomy alifatyczne, ar-atomy układu aromatycznego

Dla zoptymalizowanych struktur obliczono wartości energii orbitali molekularnych HOMO i LUMO oraz parametrów takich jak: różnica energii (HOMO - LUMO), potencjał jonizacji, elektrofilowość, powinowactwo elektronowe, elektroujemność i inne parametry (Tabela 2.). Na rys.2 przedstawiono kształty orbitali molekularnych HOMO i LUMO dla kwasu cykoriowego i jego soli litowej, sodowej i potasowej. Najwyższą reaktywność wykazuje kwas cykoriowy – jednocześnie jest najmniej stabilny pod względem rozkładu ładunku elektronowego w pierścieniu aromatycznym.

Tabela 1. Wartości energii orbitali HOMO i LUMO dla kwasu cykoriowego oraz jego soli litowej i sodowej obliczone w HF/6-311++G(d,p).

	Kwas cykoriowy	Sól litowa	Sól sodowa
Energa [Hartree]	-1752,3902	-1766,3903	-2075,9154
Moment Dipolowy [D]	1,6335	7,0717	11,0608
HOMO (eV)	-6,2091	-5,9348	-5,7778
LUMO (eV)	-2,2155	-1,8030	-1,5749
HOMO – LUMO (eV)	-3,9936	-4,1318	-4,2029
Potencjał jonizacji, I=-E_{HOMO}	6,2091	5,9348	5,7778
Powinowactwo elektronowe, A=-E_{LUMO}	2,2155	1,8030	1,5749
Elektroujemność, $\chi = \frac{I+A}{2}$	4,2123	3,8689	3,6764
Potencjał chemiczny, $\mu = -\frac{I+A}{2}$	-4,2123	-3,8689	-3,6764
Twardość chemiczna, $\eta = \frac{I-A}{2}$	1,9968	2,0659	2,1015
Miękkość chemiczna, $S = \frac{1}{2\eta}$	0,2504	0,2420	0,2379



Rys.2. Kształty orbitali molekularnych HOMO i LUMO kwasu cykoriowego i jego soli litowej i sodowej obliczone w HF/6-311++G(d,p).

Wnioski: Analiza spektroskopowa widm IR soli kwasu cykoriowego z litowcami wykazała, że sole tworzą się poprzez przyłączenie metalu do kwasu cykoriowego w miejscu grup karboksylowych kwasu winowego. Szereg pasm obecnych w kwasie cykoriowym po skompleksowaniu metalem zmienia swoją intensywność i położenie, co związane jest ze zmianami rozkładu ładunku elektronowego. w obrębie pierścieni aromatycznych zmiany te są nieznaczne co obserwuje się w postaci niewielkich zmian pasmach drgań aromatycznych w kompleksach w odniesieniu do kwasu. Wartości obliczonej energii orbitali HOMO i LUMO dla kwasu cykoriowego i jego soli z litowcami wskazują, że

najmniej reaktywna jest sól sodowa kwasu cykoriowego, ponieważ ma najbardziej stabilny rozkład ładunku elektronowego. Najwyższą reaktywność wykazuje kwas cykoriowy – jednocześnie jest najmniej stabilny pod względem rozkładu ładunku elektronowego w pierścieniu aromatycznym.

Literatura:

1. M. L. Scarpati, G. Oriente, Tetrahedron, 4 (1958) 43.
2. N. B. Perry, E. J. Burgess, V. L. Glennie, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 49 (2001) 1702.
3. R. Fu, P. Zhang, G. Jin, L. Wang, S. Qi, Y. Cao, C. Martin, Y. Zhang, Nature Communications, 12 (2021) 137.
4. A. Jabłońska-Trypuć, U. Wydro, E. Wołejko, G. Świderski, W. Lewandowski, Nutrients, 12 (2020) 154.
5. D. Zhu, N. Zhang, X. Zhou, M. Zhang, M. Liu, X. Liu, RSC Advances, 3 (2017) 1363.
6. Y.L.Tsai, C.C. Chiu, J.Y.F. Chen, K.C. Chan, S.D. Lin, Journal of Ethnopharmacology, 143 (2012) 914.
7. K.M.M. Espíndola, R.G. Ferreira, L.E.M. Narvaez, A.C.R.S. Rosario, A.H.M. da Silva, A.G.B. Silva, A.P.O. Vieira, M.C. Monteiro, Frontiers in Oncology, 9 (2019) 541.
8. R.A. Reinke, D.J. Lee, B.R. McDougall, P.J. King, J. Victoria, Y. Mao, X. Lei, M.G. Reinecke, W.E. Robinson, Virology, 2 (2004) 326.
9. R. Świsłocka, Spectroscopy, 100 (2013), 21.
10. G. Versanyi, Assinments for Vibratuonal Spectra of 700 Benze Derivatives, Akademiai Kiado, Budapest, 1974.

Praca wykonana w ramach grantu Narodowego Centrum Naukowego nr 2018/31/B/N27/03083.

SYNTEZA ORAZ ANALIZA SPEKROSKOPOWA POCHODNYCH CYTYZYNY O WŁAŚCIWOŚCIACH ANTYPROLIFERACYJNYCH

A. K. PRZYBYŁ*[1], E. MAJ[2], J. WIETRZYK[2], [1]Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań; [2]Instytut Immunologii i Terapii Doświadczalnej im. Ludwika Hirszfelda PAN we Wrocławiu, ul. Rudolfa Weigla 12, 53-114 Wrocław

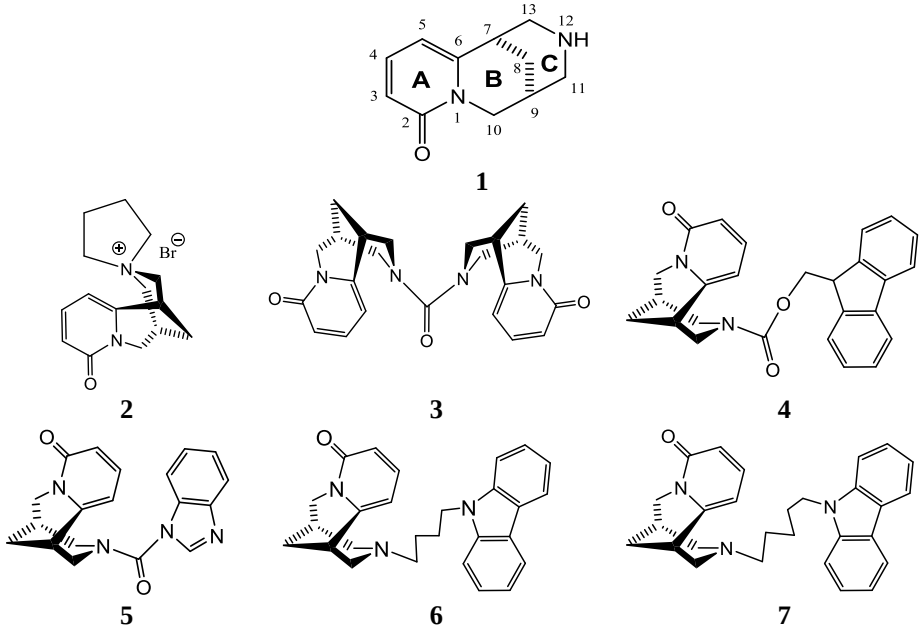
Abstrakt: (-)-Cytyzyna oraz jej pochodne oddziałują z receptorami nikotynowo acetylocholinowymi i znalazły dzięki temu zastosowanie jako związki modelowe pomagające w zrozumieniu działania receptorów nACh. Nasze poprzednie badania wykazały, że *N*-benzylocytyzyny z podstawnikami halogenowymi w pozycji *meta* i *para* wykazują znaczące właściwości antyrakowe wobec linii nowotworowych raka: płuca, gruczołu sutkowego, okrężnicy oraz nerwiaka. W tym projekcie najpierw otrzymano na drodze chemicznej modyfikacji kolejne nowe biokoniugaty (-)-cytyzyny (**1**) i poddano je analizie metodami spektroskopowymi: *N,N*-karbonylo-dicytyzynę (**2**) *N*-Fmoc-cytyzynę (**3**) oraz *N*-benzimidazolo-cytyzynę (**4**) oraz N-karbazolocytyzyny (**5** i **6**). Związki **5** i **6** wykazały najsilniejszą aktywność proliferacyjną a także niższą toksycznością od stosowanej w onkologicznym leczeniu cisplatyny.

Wprowadzenie: Niniejszy projekt koncentruje się na syntezie nowych biokoniugatów cytyzyny ukierunkowanych na selektywne atakowanie raka. Pomimo pokonania przez medycynę onkologiczną wielu problemów, pacjenci wciąż czekają na skuteczne metody niszczenia komórek rakowych. W tym kontekście, chemiczna modyfikacja struktury produktów pochodzenia naturalnego wydaje się niezwykle interesującym kierunkiem badań. Pochodne cytyzyny już przykuły uwagę naukowców w związku z ich niezwykle szerokim spektrum aktywności biologicznej, między innymi jako czynniki pomagające w zrozumieniu działania receptorów nikotynowo-acetylocholinowych (nAChR), a ostatnio również przeciwnowotworowych. Dynamicznie rosnące zainteresowanie poszukiwaniem nowych leków przeciwnowotworowych, które obserwuje się obecnie w wielu zespołach badawczych na całym świecie sprawia, że projekt jest niezwykle aktualny.
Modyfikacja cytyzyny poprzez wprowadzenie podstawników do atomu azotu N prowadzi do zmniejszenia powinowactwa w odniesieniu do receptorów nikotynowo-acetylocholinowych α3β4 i α7, jednocześnie podwyższa selektywność tych związków wobec receptorów α4β2 znajdujących się w ośrodkowym układzie nerwowym [1,2,3,4]. Ponadto, jeśli ten podstawnik zawiera grupę karbonylową bądź amidową to zwiększa on szansę pokonania przez taką pochodną bariery krwi-mózg, co sprzyja lepszemu przenikaniu potencjalnego leku do mózgu [1,2]. Wykazano, że niektóre spośród *N*-podstawionych pochodnych cytyzyny wykazują działanie przeciwbólowe, wpływają na obniżenie ciśnienia tętniczego krwi [2,4], a także wykazują właściwości proliferacyjne wobec niektórych komórek rakowych [5].

Część eksperymentalna: (-)-Cytyzynę (**1**) wyizolowano z nasion złotokapu (*Laburnum anagyroides*) [6,7]. Analizowane pochodne (-)-cytyzyny, zostały otrzymane na drodze

modyfikacji chemicznej cytyzyny (**1**) z odpowiednimi pochodnymi: za pomocą metody BTC z trifosgenem (**3**) [8], związkiem stosowanym do zabezpieczania grupy aminowej – FMOC (**4**); benzimidazolu (**5**) oraz pochodnymi karbazolu (**6** i **7**). Wzory związków zostały przedstawione na Rys. 1. Widma NMR związków zmierzono na aparacie Bruker ADVANCE II 600 MHz. Pomiary widm masowych EI-MS wykonano na spektrometrze AMD Intectra GmbH (Harpsted, Germany) model 402. Analizy GC-MS przeprowadzono za pomocą chromatografu GC CP3800 sprzężonym ze spektrometrem Varian 4000MS.

Wyniki: Celem tej analizy jest znalezienie zależności pomiędzy właściwościami spektroskopowymi, a strukturą molekularną oraz bioaktywnością cytyzyny i jej pochodnych. (-)-Cytyzyna (**1**) jest przedstawicielem grupy alkaloidów, pośród których tylko nieliczne związki zostały zbadane pod względem ich bioaktywności i działania farmakologicznego. W tym projekcie otrzymane zostały koniugaty cytyzyny z kolejną cząsteczką cytyzyny, karbozolowymi pochodnymi oraz benzimidzolem (Rys 1).



Rys.1. Pochodne cytyzyny.

Przekazane do badania materiały badane wykazały zróżnicowaną aktywność antyproliferacyjną. Spośród testowanych substancji, najaktywniejszymi związkami wobec linii nowotworowej MV4-11 były: **6** oraz **7.** Związki **4** i **5** wykazywały słabszą aktywność wobec linii MV4-11. Związki **1, 2** i **3** wykazywały najsłabszą aktywność antyproliferacyjną. Kontrola rozpuszczalnika wykazała działanie samego

DMSO na testowane komórki MV4-11: stwierdzano zahamowanie proliferacji wynoszące maksymalnie 49% przy najwyższym testowanym stężeniu DMSO

wynoszącym 1%. Następnie, oznaczano aktywność antyproliferacyjną związków: **1, 6** oraz **7** wobec linii nowotworowych raka płuca (A549, NCI-H358), raka gruczołu sutkowego (MCF-7, MDA-MB-231), raka okrężnicy (HT-29, LoVo), nerwiaka (SK-N-MC), glejaka (Hs-683) oraz komórek prawidłowych – fibroblastów mysich (BALB3T3).

Tabela 1. IC_{50} badanych związków w µg/ml i µM (średnia ± odchylenie standardowe) wobec badanej linii komórkowej MV4-11 (* - średnie zahamowanie proliferacji dla stężenia 1 ug/mL ** - średnie zahamowanie proliferacji dla stężenia 100 ug/mL

Nazwa związku	MV-4-11
cisplatyna	**0.55**
DMSO	[38,2]*
Cytyzyna	[32,3]**
2	[36,5]**
3	[36,7]**
4	**13.2**
5	**79.3**
6	**3.3**
7	**3.4**

Cytyzyna nie wykazywała znamiennej aktywności cytotoksycznej wobec badanych komórek. Związki **6** oraz **7** wykazały silne działanie cytotoksyczne wobec wszystkich badanych linii nowotworowych, za wyjątkiem komórek Hs-683, MDA-MB-231 (IC_{50} powyżej 10 µg/ml). Co jest istotne, to badane związki nie wykazywały silnej cytotoksyczności wobec mysich fibroblastów BALB3T3 (IC_{50} powyżej 20 µg/ml). Dodatkowo okazało się, że kontrola rozpuszczalnika wykazała działanie samego DMSO na testowane komórki MCF-7, LoVo i BALB3T3 i stwierdzano zahamowanie proliferacji wynoszące średnio 27% dla linii MCF-7, 66% dla linii LoVo i 12% dla linii BALB3T3, przy najwyższym testowanym stężeniu DMSO wynoszącym 1%.

Tabela 2. Ocena aktywności cytotoksycznej *in vitro*: wyznaczenie zahamowania proliferacji komórek i wartości IC50.

związek	**Komórki rakowe**					**Ko-mórki normal-ne**
	NCI-H358	**MCF-7**	**SK-N-MC**	**HT-29**	**LoVo**	**BALB3T3**
cisplaty-na	**3.25**	**3,2**	**0,1**	**2,6**	**1,5**	**3,1**
DMSO	**2,6**	**27,4**	**2,7**	**4,2**	**0,6**	**12.7**
cytyzyna	**23,8**	**36,9**	**45,6**	**26,2**	**28,0**	**6,1**
6	**13,2**	**5,2**	**4,9**	**3,1**	**2,6**	**24,5**
7	**5,7**	**5,4**	**5,8**	**3,4**	**4.9**	**32,2**

Po przeprowadzeniu badań skryningowych kolejne analizy zostały przeprowadzone na związkach modelowych oraz wybranych najaktywniejszych pochodnych cytyzyny: **6** oraz **7**. Badania wykazały, że **6** dla komórek rakowych A549 wykazuje 3,7. Znacznie niższa jest aktywność cytotoksyczna w przypadku komórek NCI-H358 i wynosi 13,16.

Natomiast, w przypadku związek **7** wobec komórek nowotworowych A549 wykazuje 4,66, ale już wobec komórek NCI-H358 związek **7** wykazuje zdecydowanie wyższą aktywność (5,70), w porównaniu do pochodnej **6** (Tabela 2).

Wnioski: Przedstawione badania mają na celu rozszerzenie zasobów biblioteki pochodnych (-)-cytyzyny Na drodze syntezy otrzymano szereg pochodnych cytyzyny. W badaniach skryningowych na wybranych komórkach nowotworowych wytypowano najaktywniejsze związki **6** oraz **7**, które wykazały najsilniejszą aktywność proliferacyjną. Ponadto, wszystkie analizowane pochodne cytyzyny wobec komórek prawidłowych wykazały się niższą toksycznością od cisplatyny (3,14 wartość IC_{50} badanego związku w μg/ml) stosowanej w leczeniu onkologicznym. podczas gdy przykładowo te wartości dla **6** oraz **7** wynoszą odpowiednio 24,48 oraz 32,23.

Podziękowania: za nasiona złotokapu (*Laburnum anagyroides*) szczególnie dyrekcji oraz pracownikom *Działu Dendrologii i Geografii Roślin - Ogród Botaniczny UAM w Poznaniu* (ul. Dąbrowskiego 165, Poznań), a także Instytutowi Dendrologii Polskiej Akademii Nauk w Kórniku (ul. Parkowa 5, 62-035 Kórnik).

Literatura:

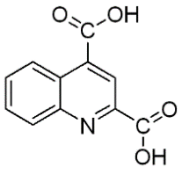
1. J. Rouden, M-C. Lasne, J. Blanchet, J. Baudoux; Chem. Rev.; 114 (2014) 712.
2. C. L. Morales-Perez, C. M. Noviello, R. E. Hibbs, Nature, 538 (2016) 411.
3. L.E. Hebert, J. Weuve, P.A. Scherr, D.A. Evans, Neurology 80 (2013) 1778.
9. Y.E. Slater, L.M. Houlihan, P.D. Maskell; Neuropharmacology 44 (2003) 503.
5. A.K. Przybył**,** E. Maj, J. Wietrzyk, M. Kubicki: J. Mol. Struct. 1176 (2019) 871.
6. E. Marriere, J. Rouden, V. Tadino, M.-C. Lasne, Org. Lett. 8 (2000) 1121.
7. A.K. Przybył, M. Kubicki, J. Mol. Struct. 985 (2011) 157.
8. A. Patgiri, M.R. Witten, P.S. Arora; Org. Biomol. Chem. 8 (2010) 1773.

WPŁYW TEMPERATURY NA STRUKTURĘ POLIMERÓW KOORDYNACYJNYCH WYBRANYCH JONÓW LANTANOWCÓW(III) z KWASEM CHINOLINO-2,4-DIKARBOKSYLOWYM

D. VLASYUK, R. ŁYSZCZEK, H. GŁUCHOWSKA, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Instytut Nauk Chemicznych, Wydział Chemii, Katedra Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii, Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 2, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Celem pracy było określenie wpływu temperatury, w jakiej prowadzono syntezę hydrotermalną (HT) na skład, strukturę (w tym sposób koordynacji liganda organicznego) i właściwości fizykochemiczne nowych polimerów koordynacyjnych kwasu chinolino-2,4-dikarboksylowego z wybranymi jonami lantanowców(III). Spektroskopia w podczerwieni (ATR-FTIR) oraz rentgenowska analiza proszkowa (XRD) zostały wykorzystane do charakterystyki kwasu chinolino-2,4-dikarboksylowego (H_2Qdca) oraz zbadania reakcji kompleksowania z jonami lantanowców (III).

Wprowadzenie: Procesy hydro(solwo)termalne są szeroko stosowane w syntezie krystalicznych związków nieorganicznych, materiałów hybrydowych jak również polimerów koordynacyjnych o różnorodnych strukturach. Synteza hydrotermalna prowadzona jest zazwyczaj w zakresie temperatury 100-200°C pod ciśnieniem autogenicznym (zwykle 10-30 atm.). Temperatura oraz pH są kluczowymi czynnikami wpływającymi na strukturę otrzymanego związku kompleksowego a w szczególności determinują sferę koordynacyjną atomów centralnych oraz sposób koordynacji zastosowanego liganda [1-3].
Do reakcji kompleksowania wybranych jonów lantanowców (Nd(III), Eu(III), Tb(III) i Er(III)) jako ligand został wybrany rzadko opisywany w literaturze naukowej kwas chinolino-2,4-dikarboskylowy (H_2Qdca) (rys.1). Szkielet tego kwasu składa się ze skondensowanych pierścieni benzenowego i pirydynowego oraz grup karboksylowych podstawionych w pozycji 2 i 4. Tworzenie wiązań koordynacyjnych z jonami metali jest możliwie dzięki obecności w strukturze ligandu 4 atomów tlenu i atomu azotu, które potencjalnie mogą koordynować centra metaliczne.



Rys.1. Kwas chinolino-2,4-dikarboksylowy (H_2Qdca).

Kwas ten jest atrakcyjnym ligandem w połączeniach kompleksowych lantanowców(III), z tego względu, że może pełnić rolę „anteny" efektywnie absorbującej światło i biorącej udział w transferze energii do jonu centralnego, tym samym wzmacniając jego właściwości luminescencyjne. Dlatego też, zsyntezowane kompleksy będą stanowiły dodatki luminescencyjne do polimerycznych materiałów hybrydowych.

Część eksperymentalna: Proces tworzenia kompleksów polegał na reakcji soli sodowej kwasu H_2Qdca (2,3 mmol; 25 ml) z chlorkami jonów Ln(III) (1,9 mmol; 20 ml; gdzie Ln(III)=Nd(III), Eu(III), Tb(III) i Er(III)) prowadzonej w roztworze wodnym. pH mieszanin reakcyjnych wynosiło 4,5-5. Otrzymane zawiesiny zostały umieszczone w teflonowych naczyniach i zamknięte w stalowych autoklawach. Synteza hydrotermalna została prowadzona w temperaturze: 100°C, 120°C i 150°C w czasie 72 godzin. Otrzymane osady przesączono i przemyto wodą destylowaną.
Widma (ATR-FTIR) kwasu i zsyntezowanych związków kompleksowych zarejestrowano na spektrofotometrze Nicolet 6700 (Thermo Scientific) z przystawką diamentową w zakresie 4000-600 cm^{-1}. Dyfraktogramy proszkowe wykonano na dyfraktometrze proszkowym Empyrean firmy PANalytical. Analizę termiczną związków wykonano na aparacie Setsys16/18 (Setaram) w atmosferze powietrza.

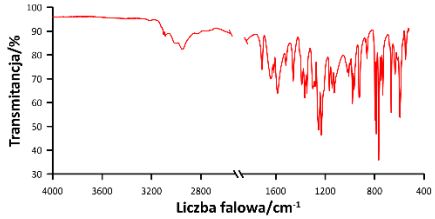
Wyniki: Otrzymane związki kompleksowe lantanowców(III) z kwasem chinolino-2,4-dikarboksylowym o wzorze ogólnym $Ln_2(Qdca)_3 \cdot nH_2O$, gdzie (Ln(III) = Nd, Eu, Tb i Er; Qdca=$C_{11}H_5NO_4^{2-}$ i n=6-9) zawierają różną ilość cząsteczek wody w zależności od temperatury prowadzonej syntezy hydrotermalnej (Tabela 1).

Tabela 1. Liczba cząsteczek wody (n) w strukturach kompleksów w zależności od temperatury syntezy.

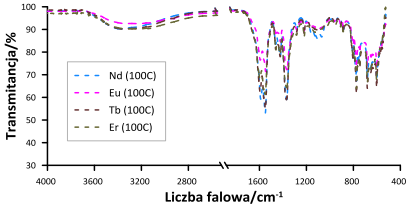
Związek/Temperatura syntezy	100°C	120°C	150°C
$Nd_2(Qdca)_3 \cdot nH_2O$	9	6	6
$Eu_2(Qdca)_3 \cdot nH_2O$	9	9	8
$Tb_2(Qdca)_3 \cdot nH_2O$	9	9	8
$Er_2(Qdca)_3 \cdot nH_2O$	9	9	6

Reakcja kompleksowania jonów Ln(III) zaszła we wszystkich zadanych temperaturach syntezy hydrotermalnej (100°C, 120°C i 150°C), o czym świadczy deprotonacja obydwu grup karboksylowych. Widma ATR-FTIR kompleksów charakteryzują się obecnością szerokich pasm absorpcyjnych przy liczbach falowych w zakresach 1551-1544 cm^{-1} oraz 1369-1367 cm^{-1} pochodzących od drgań rozciągających asymetrycznych ν_{as}(COO) i symetrycznych ν_s(COO) grup karboksylanowych (rys.2-5).
Widma ATR-FTIR w podczerwieni kompleksów z jonami Nd(III), Eu(III), Tb(III) i Er(III) zsyntetyzowanych w temperaturze 100°C są bardzo zbliżone, co świadczy o takiej samej strukturze i sposobie koordynacji jonów lantanowców(III) przez cząsteczki liganda (rys.3). Zsyntetyzowane kompleksy z jonami Eu(III), Tb(III) i Er(III) w temperaturze 120°C mają bardzo zbliżone widma w podczerwieni do widm kompleksów z tymi jonami zsyntetyzowanymi w temperaturze 100°C. z kolei, widmo kompleksu z jonami Nd(III) wykazuje szereg różnic w porównaniu do widm kompleksów zsyntetyzowanych w temperaturze 100°C (rys.4). Zmiany te związane są prawdopodobnie z redukcją ilości cząsteczek wody w sferze koordynacyjnej. Otrzymane kompleksy z jonami Eu(III) i Tb(III) w temperaturze 150°C mają podobne położenia pasm absorpcyjnych względem siebie i odpowiadającym im kompleksy syntetyzowane w temperaturze 100°C i 120°C. Widmo w podczerwieni kompleksu z jonem Nd(III) zsyntetyzowanego w 150^{o}C jest bardzo podobne do jego kompleksu w 120°C (rys.5). Różnica pomiędzy kompleksem Er(III) w 150^{o}C i jego kompleksami w 100^{o}C i 120^{o}C oraz kompleksami Eu(III) i Tb(III) jest związana ze zmniejszoną intensywnością pasma

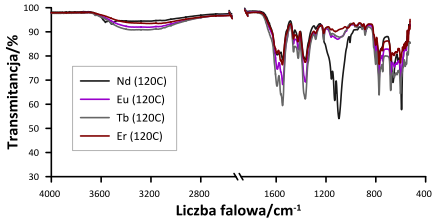
v(OH) w zakresie 3500-2300 cm^{-1} oraz drgań rozciągających v_{as} oraz v_s pochodzących z grup karboksylanowych.



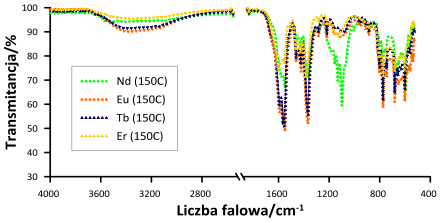
Rys.2. Widmo ATR-FTIR kwasu H_2Qdca.



Rys.3. Porównanie widm ATR/FTIR kompleksów (100°C).

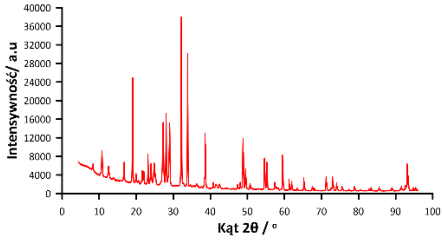


Rys.4. Porównanie widm ATR/FTIR kompleksów (120°C).

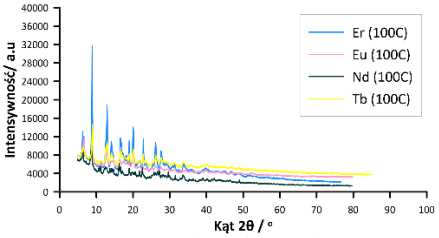


Rys.5. Porównanie widm ATR/FTIR kompleksów (150°C).

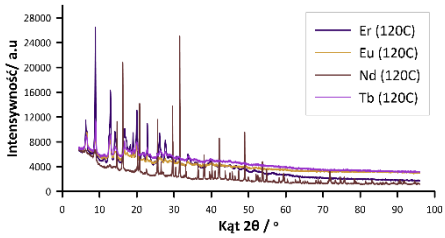
Na dyfraktogramach proszkowych wszystkich kompleksów otrzymanych w 100°C, refleksy występują przy tych samych pozycjach kąta 2θ (rys.7). Podobieństwo rentgenogramów proszkowych obserwuje się również dla kompleksów Eu(III), Tb(III) i Er(III) zsyntetyzowanych w 120°C. w przypadku kompleksu Nd(III) obserwuje się powstawanie nowej fazy o wysokiej krystaliczności, o czym świadczą ostre, dobrze rozdzielone piki dyfrakcyjne (rys.8). XRD kompleksów Eu(III) i Tb(III) zsyntetyzowanych w 150°C są podobne i charakteryzują się refleksami o niskiej intensywności. Jednocześnie te dyfraktogramy proszkowe są zbliżone do XRD kompleksów tych jonów zsyntetyzowanych w 100°C i 120°C (rys.9). XRD kompleksu Nd(III) (150°C) jest podobne do kompleksu tego jonu utworzonego w 120°C. w przypadku kompleksu Er(III) otrzymanego w temperaturze 150°C niskie natężenie i niewyraźne piki dyfrakcyjne na dyfraktogramie proszkowym wskazują, że kompleks jest niskokrystaliczny, a większość fazy jest amorficzna, co może być spowodowane przemianą fazową lub częściowym rozkładem kompleksu. Przejście fazowe może być wynikiem zmiany sposobu koordynacji atomu centralnego w cząsteczce kompleksu, która powoduje krystalizację w innym układzie krystalograficznym.



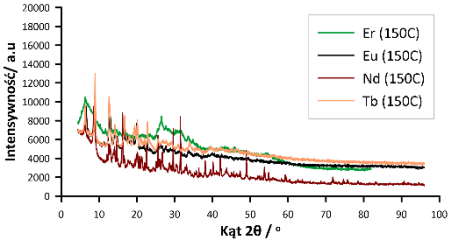
Rys.6. XRD cząsteczki kwasu H_2Qdca.



Rys.7. XRD kompleksów (100°C)



Rys.8. XRD kompleksów (120°C).



Rys.9. XRD kompleksów (150°C).

Wnioski: W wyniku syntezy hydrotermalnej przeprowadzonej w różnych temperaturach zostały otrzymane kompleksy o różnym stopniu krystaliczności i różnej liczbie cząsteczek wody. Podobieństwo położenia pasm absorpcyjnych na widmach w podczerwieni i położenia pików dyfrakcyjnych na dyfraktogramach proszkowych wskazuje na podobny typ koordynacji jonów Ln(III) przez ligand $Qdca^{2-}$ oraz świadczy o izostrukturalności otrzymanych związków. Natomiast obserwowane różnice (zwłaszcza dla kompleksów Nd(III)) mogą być spowodowane odmiennymi otoczeniami koordynacyjnymi wynikającymi z różnej liczby cząsteczek wody w strukturze i sposobem koordynacji liganda $Qdca^{2-}$.

Literatura:

1. H. Zhao, Z.R. Qu, H.Y. Ye, R.-G. Xiong, Chemical Society Reviews, 37 (2008) 84.
2. C.B. Liu, L. Qian, X. Wang, G.B. Che, X.J. Zhang, Inorganic Chemistry Communications, 39 (2014) 56.
3. J.Ye, Q. Wang, H. Gao, X. Lu, W. Gong, Y. Lin, G. Ning, Inorganica Chimica Acta, 384 (2012) 1.

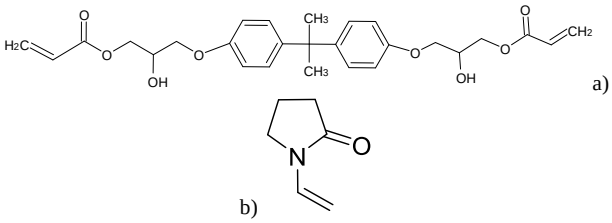
WSTĘPNA CHARAKTERYSTYKA MATERIAŁU HYBRYDOWEGO NA BAZIE POLIMEROWEJ MATRYCY BPA.DA-NVP DOTOWANEJ KOMPLEKSEM EUROPU(III) Z KWASEM CHINOLINO-2,4-DIKARBOKSYLOWYM

D. VLASYUK[1], R. ŁYSZCZEK[1], H. GŁUCHOWSKA[1], B. PODKOŚCIELNA[2], [1]Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Instytut Nauk Chemicznych, Wydział Chemii, Katedra Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii, Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 2, 20-031 Lublin, [2]Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Instytut Nauk Chemicznych, Wydział Chemii, Katedra Chemii Polimerów, ul. Gliniana 33/51, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Celem pracy było synteza oraz charakterystyka materiału hybrydowego na bazie bisfenolu a diakrylanu glicerolu (BPA.DA) i N-winylopirolidonu (NVP) z dodatkiem kompleksu europu(III) z kwasem chinolino-2,4-dikarboksylowym. Spektroskopia w podczerwieni (ATR-FTIR) oraz metody analizy termicznej (TG/DTG/DSC) zostały wykorzystane do charakterystyki matrycy polimerowej BPA.DA-NVP oraz materiału hybrydowego dotowanego kompleksem.

Wprowadzenie: Materiały hybrydowe stanowią połączenia nieorganicznych i organicznych związków chemicznych na poziomie nanometrycznym lub molekularnym [1]. Tego typu materiały wykazują unikalne właściwości fizykochemiczne takie jak trwałość termiczna, wytrzymałość mechaniczna, właściwości luminescencyjne wynikające z cech zastosowanych komponentów. Dodatki w formie kompleksów metali mogą znacząco zmieniać właściwości fizykochemiczne materiałów hybrydowych na bazie polimerowych matryc zwiększając ich możliwości aplikacyjne. Kompleksy syntezowane na bazie jonów lantanowców(III) z odpowiednio wybranymi ligandami są doskonałymi domieszkami wprowadzającymi właściwości luminescencyjne do syntezowanego polimerycznego hybrydowego materiału.

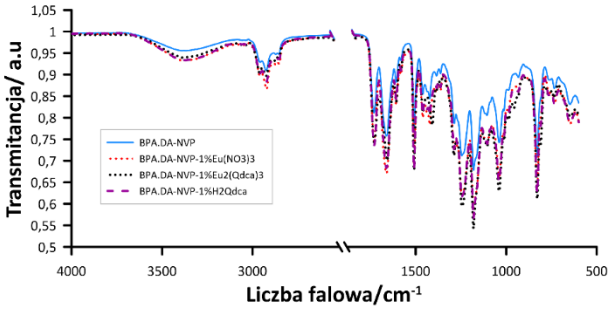
W pracy przedstawiono opis syntezy i wstępne badania materiału hybrydowego, w którym funkcję dodatku pełnił kompleks jonów Eu(III) z kwasem chinolino-2,4-dikarboksylowym (H_2Qdca), o wzorze sumarycznym $Eu_2Qdca_3 \cdot 9H_2O$, który został otrzymany metodą hydrotermalną. Monomery bisfenol a diakrylan glicerolu (BPA.DA) (rys.1a) i N-winylopirolidon (rys.1b) są składnikami matrycy polimerowej BPA.DA-NVP.



Rys.1. Monomery BPA.DA (a) i NVP (b).

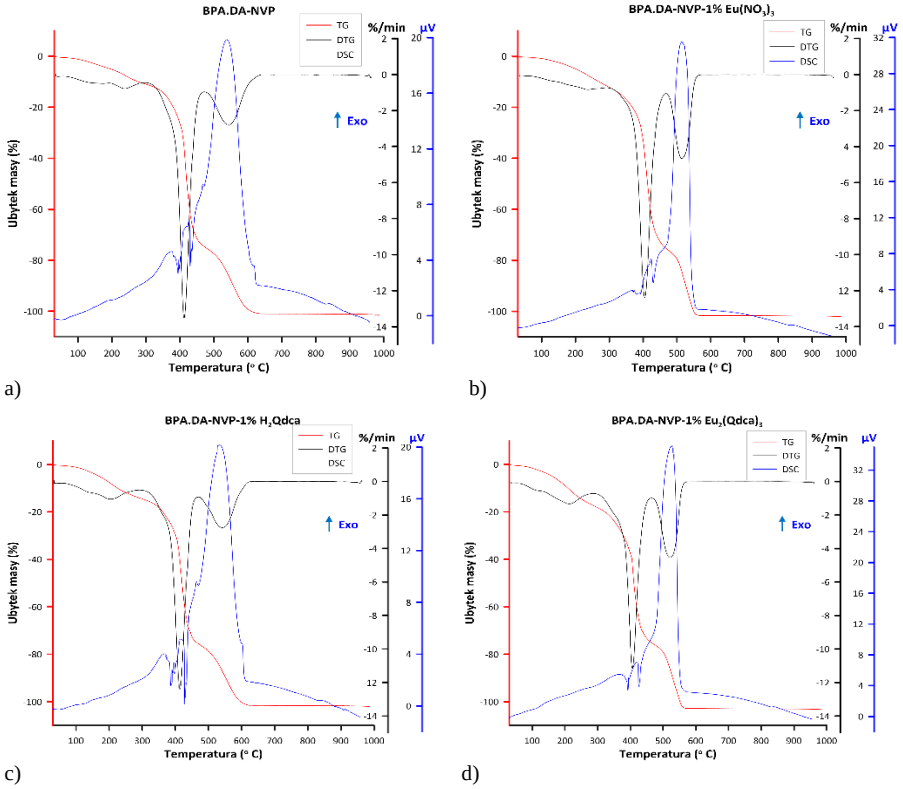
Część eksperymentalna: Monomery, tj. bisfenol a diakrylan glicerolu (BPA.DA) i N-winylopirolidon zmieszano w proporcjach 70%:30% a następnie dodano 1% wag. 2,2-dimetoksy-2-fenyloacetofenonu (Irqacure® 651) jako fotoinicjator. Następnie uzyskaną mieszaninę domieszkowaną kompleksem $Eu_2Qdca_3 \cdot 9H_2O$ (w ilości 1% wag.) i ogrzewano w 80°C celem usunięcia pęcherzyków powietrza. Zhomogenizowaną mieszaninę wylano do szklanej formy i poddano promieniowaniu UV w czasie 30 minut. Otrzymany materiał ogrzewano w 80°C przez 2 godziny w celu końcowego usieciowania. w celach porównawczych w identyczny sposób przeprowadzono syntezę matrycy polimerowej BPA.DA-NVP, matrycy polimerowej z dodatkiem 1% wag. liganda (kwasu chinolino-2,4-dikarboksylowego) oraz matrycy polimerowej z dodatkiem 1% wag. azotanu(V) europu(III).
Widma (ATR-FTIR) zsyntezowanych materiałów zarejestrowano na spektrofotometrze Nicolet 6700 (Thermo Scientific) z przystawką diamentową w zakresie 4000-600 cm^{-1}. Analizę termiczną związków wykonano na aparacie Setsys16/18 (Setaram) w atmosferze powietrza.

Wyniki: W wyniku reakcji polimeryzacji promieniowaniem UV, zostały otrzymane 4 materiały: BPA.DA-NVP, BPA.DA-NVP-H_2Qdca, BPA.DA-NVP-$Eu(NO_3)_3$ oraz BPA.DA-NVP-$Eu_2(Qdca)_3$. Otrzymane kompozyty emitują światło widzialne pod wpływem działania promieniowania UV. Czysta matryca polimerowa (BPA.DA-NVP) oraz matryce domieszkowane H_2Qdca (BPA.DA-NVP-H_2Qdca) i $Eu(NO_3)_3$ (BPA.DA-NVP-$Eu(NO_3)_3$) emitują światło zielone, natomiast materiał domieszkowany kompleksem $Eu_2(Qdca)_3$ (BPA.DA-NVP-$Eu_2(Qdca)_3$) emituje światło czerwone, które jest charakterystyczne dla luminescencyjnych związków Eu(III). w wyniku oddziaływań zachodzących pomiędzy składnikami strukturalnymi materiału hybrydowego, matryca polimerowa oraz ligand $Qdca^{2-}$ mogą pełnić rolę „anteny" i brać udział w efektywnym transferze energii absorbowanego światła do jonu centralnego Eu(III), tym samym wzmacniając jego właściwości luminescencyjne.
W celu określenia zmian strukturalnych w matrycy polimerowej pod wpływem wprowadzonych domieszek, zostały zarejestrowane widma ATR-FTIR zsyntezowanych materiałów. Otrzymane widma w podczerwieni charakteryzują się identycznym położeniem pasm absorpcyjnych, które głównie pochodzą od czystej matrycy polimerowej BPA.DA-NVP (rys.2). Szerokie pasmo w zakresach 3500-3000 cm^{-1} pochodzi od drgań rozciągających ν(OH) BPA.DA, pasma absorpcyjne 2925 i 2922 cm^{-1} pochodzą od drgań rozciągających $\nu_{as}(CH_3)/(CH)_2$ i $\nu_s(CH_3)/(CH)_2$ BPA.DA. Intensywne ostre pasma w zakresach 1730-1727 cm^{-1} przypisane są drganiom rozciągającym grup karbonylowych ν(C=O) w monomerach BPA.DA i NVP. Kombinacja pasm w zakresach: 1661-1656 cm^{-1}, 1615-1605 cm^{-1} oraz pasmo przy 1508 cm^{-1} pochodzą od drgań rozciągających pierścieni aromatycznych: ν($C_{Ar}C_{Ar}$), ν($C_{Ar}C_{Ar}$H) oraz ν(C_{Ar}N). Drgania deformacyjne symetryczne i asymetryczne grup CH_3 oraz CH_2 są obserwowane przy liczbach falowych 1460 oraz 1422 cm^{-1}. Kombinacja intensywnych ostrych pasm absorpcyjnych przy liczbach falowych 1245 cm^{-1} oraz 1180 cm^{-1} są drganiami rozciągającymi grup ν(C-O) i ν(C-C-O). Kilka pasm związanych z rozciągającymi drganiami szkieletowymi grup: ν($C_{Ar}C_{Ar}$), ν($C_{Ar}C_{Ar}$H) oraz ν($C_{Ar}C_AC_{Ar}$) w pierścieniach pojawia się przy ok. 1039 cm^{-1}. Pasma absorpcyjne przy liczbie falowej 828 cm^{-1}, są spowodowane drganiami zginającymi poza płaszczyznowymi γ(C-H, C-C) pierścieni [2].



Rys.2. Porównanie widm ATR-FTIR czystej matrycy polimerowej oraz domieszkowanej.

Wyniki analizy termicznej polimerowej matrycy oraz otrzymanych kompozytów w formie zarejestrowanych krzywych TG/DTG/DSC zaprezentowano na rys.3. z krzywych rozkładu TG/DTG wynika, że rozkład otrzymanych materiałów przebiega w trzech głównych etapach.



Rys.3. Krzywe TG/DTG/DSC matrycy polimerowej (a) oraz syntezowanych kompozytów (b,c,d).

Pierwszy etap rozkładu zachodzi w zakresie temperatury 50-330° i jest związany z ubytkiem masy wynoszącym odpowiednio dla matrycy i otrzymanych materiałów

hybrydowych: 11,6% (BPA.DA-NVP), 13,7% (BPA.DA-NVP-Eu(NO3)3), 18% (BPA.DA-NVP-H2Qdca) oraz 20,5% (BPA.DA-NVP-Eu2(Qdca)3). Drugi etap rozkładu jest obserwowany w zakresie temperatury 330-450°C, przy ubytkach masowych 57,4% (BPA.DA-NVP), 59,4% (BPA.DA-NVP-Eu(NO3)3), 53,9% (BPA.DA-NVP-H2Qdca) oraz 50,4% (BPA.DA-NVP-Eu2(Qdca)3). Ostatni etap rozkładu ma miejsce w zakresie temperatury: 450-640°C a odpowiadające mu ubytki masy wahają się od 26,9% (BPA.DA-NVP-Eu(NO3)3) do 31,8% (BPA.DA-NVP). Na krzywych DSC zarejestrowane dwa wyraźne efekty endotermiczne przy temperaturach ok. 400 i 420°C, które mogą pochodzić od procesu topnienia i jednoczesnego rozkładu materiałów. Domieszka kompleksu Eu2Qdca3·9H2O najbardziej obniża stabilność termiczną matrycy polimerowej. Domieszkowanie kwasem H2Qdca oraz Eu(NO3)3 również powoduje zmiany w zachowaniu termicznym matrycy. Pogorszenie właściwości termicznych kompozytów może być spowodowana katalitycznym działanie jonów lantanowca(III) na zachodzące reakcje w czasie ogrzewania.

Wnioski: Otrzymane materiały w wyniku polimeryzacji UV charakteryzują się wysoką twardością oraz właściwościami luminescencyjnymi (możliwość emisji światła pod wpływem napromieniowania UV). Analiza widm w porczerwieni nie wykryła znacznych zmian strukturalnych w domieszkowanych materiałach. Dodatek kompleksu metalu lub jego prekursorów skutkuje zmianami we właściwościach termicznych otrzymanych kompozytów. Domieszkowanie matrycy polimerowej kompleksem Eu(III) powoduję zmianę barwy emitowanego światła (z zielonego na czerwony), co zwiększa potencjał aplikacyjny otrzymanego materiału.

Literatura:

1. R. Łyszczek, M. Gil, H. Głuchowska, B. Podkościelna, A. Lipke, P. Mergo, European Polymer Journal, 106 (2018) 318.
2. B.T. Raimi-Abraham, S. Mahalingam, M. Edirisinghe, D.Q.M. Craig, Materials Science and Engineering C, 39 (2014) 168.

NOWY KOMPLEKS SUPRAMOLEKULARNY 2-AMINO-4,6-DIMETYLOPIRYDYNY z JEDNOSTKĄ (2-BENZOTIAZOLILOTIO)OCTOWĄ

J. SIENKIEWICZ-GROMIUK, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii, Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 2, 20-031 Lublin.

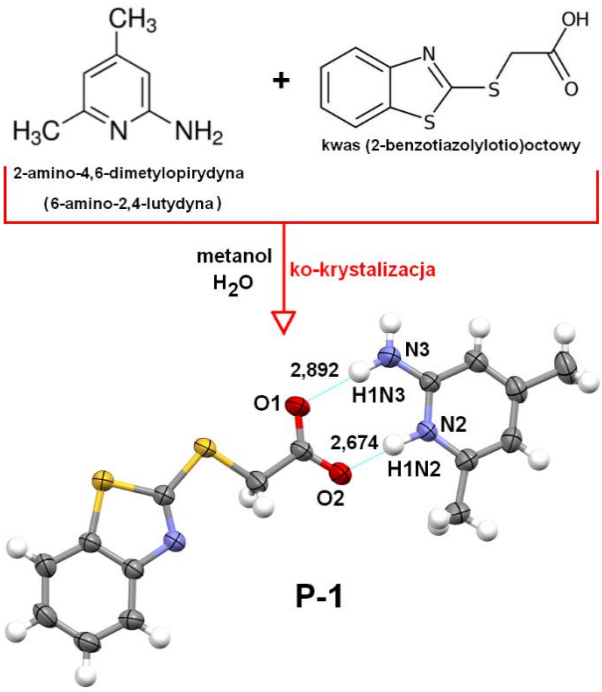
Abstrakt: Nowy kompleks supramolekularny w postaci soli [(C_7 $H_{11}N_2^+$)·($C_9H_6NO_2S_2^-$)] bazującej na 2-amino-4,6-dimetylopirydynie i kwasie (2-benzotiazolilotio)octowym został zsyntezowany na drodze ko-krystalizacji z roztworu. Trójskośny kompleks supramolekularny został zbadany przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej monokryształu (SC XRD), analizy termicznej i spektroskopii w podczerwieni.

Wprowadzenie: W ostatnich latach badania dotyczące projektowania i syntezy nowych struktur supramolekularnych przyciągają wiele uwagi ze względu na różnorodność ich architektur i potencjalne zastosowania, np. w fotoluminescencji, transporcie anionów, magazynowaniu gazów czy katalizie heterogenicznej [1]. Architektury supramolekularne powstają w wyniku samoorganizacji różnych komponentów poprzez oddziaływania niekowalencyjne, z których największe znaczenie mają wiązania wodorowe [2]. Wyróżniającymi się reagentami stosowanymi w syntezie struktur supramolekularnych są kwasy karboksylowe oraz różne klasy związków N-heterocyklicznych, ze względu na ich wysoką zdolność do generowania wiązań wodorowych typu N−H···O, N−H···N, O−H···O [3]. Cząsteczka 2-amino-4,6-dimetylopirydyny jest ważnym komponentem w procesie tworzenia supramolekuł, gdyż posiada kilka aktywnych miejsc generowania wiązań wodorowych. Ponadto pomiędzy cząsteczkami 2-amino-4,6-dimetylopirydyny mogą powstawać silne interakcje stakingowe π···π, które mogą wzmocnić sieć krystaliczną. z drugiej strony powszechnie angażowanymi ko-formerami o naturze kwasowej są jednostki karboksylowe zawierające oprócz układu homoaromatycznego/heteroaromatycznego także różnorodne atomy donorowe ulokowane w podstawnikach alifatycznych, gdyż charakteryzują się one możliwością tworzenia różnorodnych typów silnych i kierunkowych wiązań wodorowych [4]. Połączenie obu tych grup związków, tj. kwasów organicznych z cząsteczkami 2-amino-4,6-dimetylopirydyny, może wykazywać zmienność tworzonych sieci wiązań wodorowych, co w konsekwencji determinuje właściwości otrzymanych architektur supramolekularnych.

Część eksperymentalna: Związek otrzymano w wyniku procesu współ-krystalizacji metanolowych roztworów 2-amino-4,6-dimetylopirydyny i kwasu (2-benzotiazolilotio)octowego z zachowaniem molowego stosunku stechiometrycznego 1:1 (rys.1). Podczas mieszania roztworu uzyskanego po połączeniu roztworów poszczególnych komponentów wytrącił się biały osad, który rozpuszczono poprzez dodatek 10 ml H_2O.
Strukturę soli wyznaczono przy użyciu dyfraktometru Oxford Diffraction Xcalibur Sapphire2 ze źródłem promieniowania MoK_α. Dane zostały zebrane w temperaturze 295(2) K stosując technikę skanowania ω z kątową rozdzielczością skanowania 1.0°. Pakiet programowy CRYSALIS Pro [5] został użyty do zebrania danych, udokładnienia

komórek oraz redukcji danych. Struktury zostały rozwiązane metodami bezpośrednimi za pomocą programu SHELXS-86 [6] i udokładnione pełno-macierzową metodą najmniejszych kwadratów (F^2) zaimplementowaną w programie SHELXL-2018/3 [7]. Wszystkie atomy niewodorowe zostały udokładnione za pomocą anizotropowych parametrów przesunięcia. Wszystkie atomy H znalezione zostały w oparciu o różnicowe mapy Fouriera, a następnie udokładnione parametrami przesunięcia izotropowego.
Zachowanie termiczne wolnych komponentów oraz soli zbadano za pomocą aparatu Setsys 16/18 (Setaram) z jednoczesną rejestracją krzywych TG, DTG i DSC. Odważkę soli ogrzewano w zakresie 30-800 ºC z prędkością ogrzewania 10 ºC/min

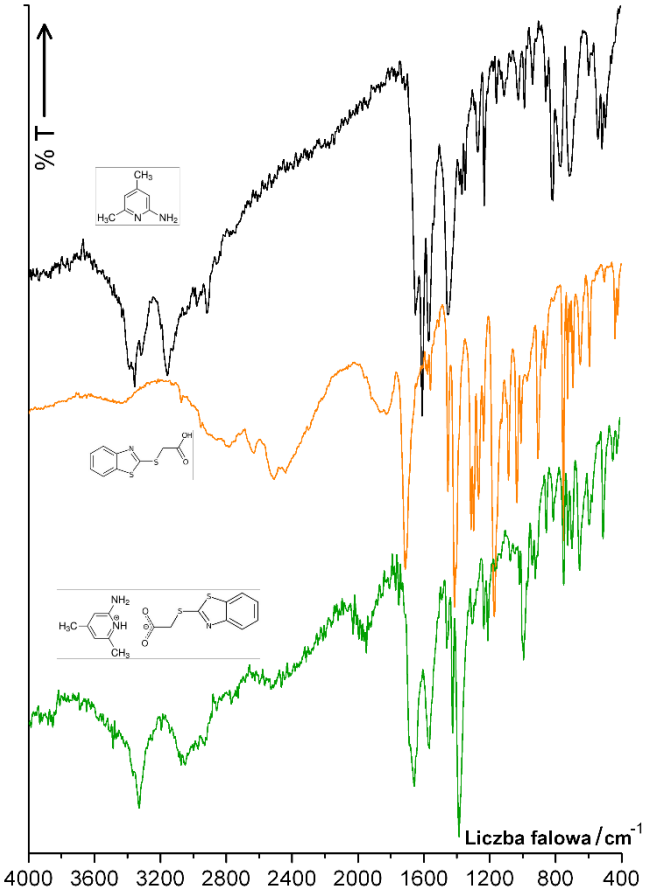
W dynamicznej atmosferze powietrza.
Widma IR soli i samodzielnych ko-formerów zarejestrowano w zakresie 4000-400 cm^{-1} stosując technikę pastylkowania z KBr z wykorzystaniem spektrometru SPECORD M80 (Carl Zeiss Jena).



Rys.1. Schemat syntezy monokrystalicznej formy produktu z zaznaczeniem silnych wiązań wodorowych N−H···O istniejących pomiędzy kationem i anionem.

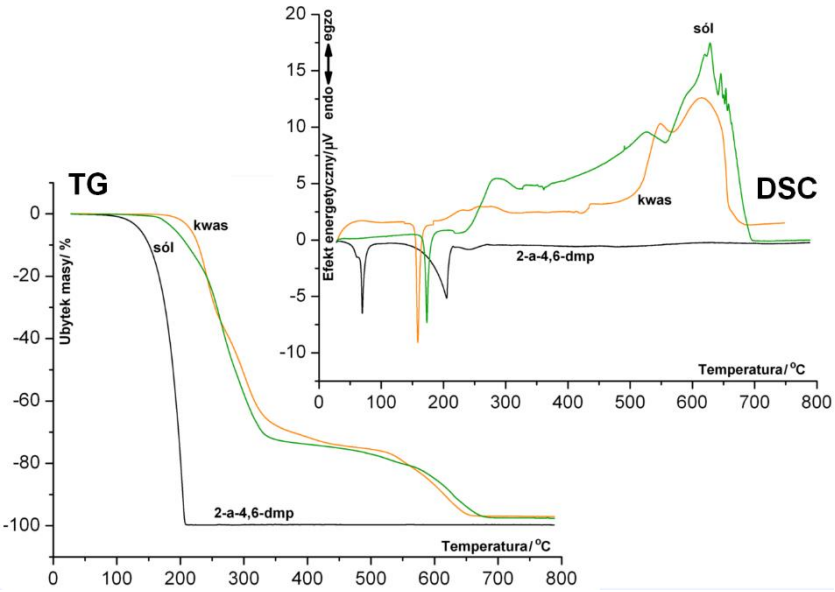
Wyniki: Produktem współ-krystalizacji jest organiczna sól o stechiometrii 1:1 $[(C_7\ H_{11}N_2^+)\cdot(C_9H_6NO_2S_2^-)]$ krystalizująca w grupie trójskośnej P-1 (rys.1). Jednostka asymetryczna struktury molekularnej składa się z kationu 2-amino-4,6-dimetylopirydyniowego oraz anionu (2-benzotiazolilotio)octanowego. Co istotne, podczas procesu agregacji supramolekularnej proton z grupy karboksylowej kwasu został przeniesiony nie na grupę aminową, lecz na atom azotu pierścienia kationu. Struktura soli jest wiązana w całość poprzez supramolekularne heterosyntony utworzone dzięki

silnym wiązaniom N−H···O, w których rolę donora pełnią aminowy oraz pirydyniowy atom azotu, natomiast akceptora – karboksylanowe atomy tlenu.
Deprotonację jednostki kwasowej do anionu potwierdza także widmo IR materiału (rys.2), w którym nie obserwuje się pasma drgań rozciągających C=O przy częstości 1713 cm^{-1}, a które jest tym najbardziej charakterystycznym dla kwasów organicznych.



Rys.2. Widmo IR ko-formera kwasowego i 2-amino-4,6-dimetylopirydyny wraz z profilem IR soli.

Analiza TG-DSC dostarcza informacji o przemianach fazowych, sposobie rozkładu badanego układu oraz zawartości ewentualnego rozpuszczalnika w jego strukturze. Ostry pik endotermiczny na krzywej DSC przy 174 ºC wskazuje temperaturę topnienia materiału oraz potwierdza jego czystość fazową (rys.3). Brak piku endotermicznego położonego przed wartością definiującą temperaturę topnienia oznacza brak obecności cząsteczek rozpuszczalnika w strukturze soli. Nieobecność rozpuszczalnika potwierdza także krzywa TG, na której obserwowane jest platou do ok. 150 ºC.



Rys.3. Krzywe TG oraz DSC ko-formerów oraz (2-benzotiazolylotio)octanu 2-amino-4,6-dimetylopirydyniowego.

Wnioski: Forma monokrystaliczna (2-benzotiazolilotio)octanu 2-amino-4,6-dimetylopirydyniowego została otrzymana poprzez współ-krystalizację opartą na powolnym odparowaniu rozpuszczalnika. Przeciwnie naładowane jednostki, tj. kation 2-amino-4,6-dimetylopirydyniowy oraz anion (2-benzotiazolilotio)octanowy oddziałują ze sobą poprzez silne wiązania wodorowe N−H···O tworząc kompleks supramolekularny. Zarówno kwas (2-benzotiazolilotio)octowy, jak i 2-amino-4,6-dimetylopirydyna stanowią bardzo przydatne jednostki budulcowe w chemii supramolekularnej oraz organicznej inżynierii krystalicznej dzięki dużej zdolności do tworzenia przez nie szerokiej gamy wiązań wodorowych odgrywających najistotniejszą rolę w organizacji supramolekuł.

Literatura:

1. H.T. Chifotides, K.R. Dunbar, Accounts of Chemical Research, 46 (2013) 894.
2. J. Lang, K. Vagnerova, J. Czernek, P. Lhotak, Supramolecular Chemistry, 18 (2006) 371.
3. K. Srivastava, E. Khan, M.R. Shimpi, P. Tandon, K. Sinha, S.P. Velaga, CrystEngComm, 20 (2018) 213.
4. R. Liu, J. Liu, X. Yan, C. Yuan, Polyhedron, 157 (2019) 1.
5. CrysAlis PRO, Agilent Technologies Ltd., Yarnton, Oxfordshire, UK 2014.
6. G.M. Sheldrick, Acta Crystalographica A, 64 (2008) 112.
7. G.M. Sheldrick, Acta Crystalographica C, 71 (2015) 3.

Badania zostały sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych w ramach grantu nr 2019/03/X/ST5/01502.

SPEKTROSKOPOWE i TEORETYCZNE BADANIA KOMPLEKSU PIRYDOKSYNY Z KWASEM 2,4-DIHYDROKSYBENZOESOWYM

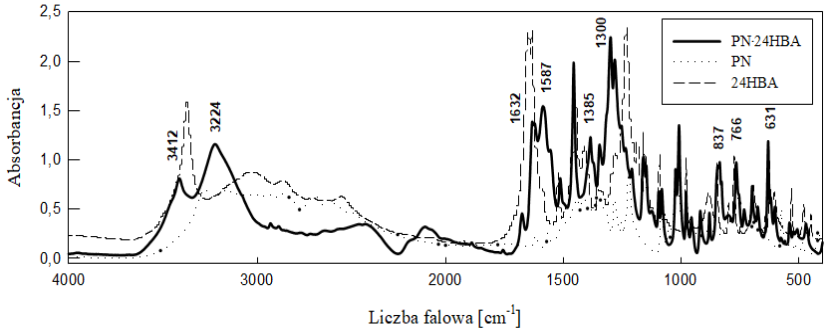
K. BABIJCZUK, A. KOMASA, Uniwersytet im. Adama Mickiewicz, Wydział Chemii, Zakład Produktów Bioaktywnych, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań.

Abstrakt: Otrzymano kompleks pirydoksyny z kwasem 2,4-dihydroksy-benzoesowym. Spektroskopię FTIR oraz obliczenia kwantowo-chemiczne wykorzystano w celu uzyskania wglądu w cechy strukturalne i spektralne badanego kompleksu. Przeanalizowano parametry geometryczne wiązań wodorowych oraz orbitale molekularne (HOMO i LUMO) dla zoptymalizowanej struktury. Do klasyfikacji mocy wiązań wodorowych wykorzystano kwantową teorię atomów w cząsteczkach (QTAIM).

Wprowadzenie: Sole lub kokryształy farmaceutyczne to związki, w których przynajmniej jeden z substratów jest składnikiem aktywnym farmaceutycznie (ang. API – Active Pharmaceutical Ingredient). Otrzymuje się je w poszukiwaniu nowych form leków o lepszych właściwościach niż substancje wyjściowe [1]. Przykładem API jest pirydoksyna (PN), będąca obok pirydoksalu i pirydoksaminy, jedną z form witaminy B_6. Bierze udział w m. in. syntezie białek i poliamin, metabolizmie aminokwasów, węglowodanów oraz lipidów [2]. Ponieważ organizmy zwierzęce nie są w stanie jej wytworzyć, musi być dostarczana razem z pożywieniem [3] lub suplementowana pod postacią chlorowodorku pirydoksyny. Kontynuując badania nowych adduktów pirydoksyny [4] otrzymano sól PN z kwasem 2,4-dihydroksybenzoesowym (24HBA). Kwas ten został wybrany ze względu na właściwości antyoksydacyjne i przeciwdrobnoustrojowe [5].

Część eksperymentalna: 51 mg (0,3 mmol) PN i 46,5 mg (0,3 mmol) 24HBA rozpuszczono w 6 ml mieszaniny acetonitryl:etanol (10:1), roztwory połączono. Powstały osad rekrystalizowano z tej samej mieszaniny. Otrzymano 77,8 mg produktu, (wydajność=81,2%), Tt=155-157°C. Analiza elementarna dla $C_{15}H_{17}NO_7$; wartości eksperymentalne (i obliczone): %N 4,23 (4,33), %C 55,68 (55,73), %H 5,36 (5,30).
Widma FTIR zmierzono w formie pastylek KBr na aparacie NICOLET iS5 o rozdzielczości 2 cm^{-1}. Analizę elementarną wykonano na aparacie Elementar Analyser Vario EL III badając zawartość procentową węgla, wodoru i azotu. Obliczenia kwantowo-chemiczne przeprowadzono metodą DFT z wykorzystaniem funkcjonału B3LYP [6] w bazie 6-311++G(d,p) [7] za pomocą pakietu programów Gaussian16 [8]. w obliczeniach z uwzględnieniem oddziaływania cząsteczki z rozpuszczalnikiem zastosowano metodę PCM (Polarizable Continuum Model) [9]. Zoptymalizowane geometrie zweryfikowano sprawdzając czy wszystkie wartości własne Hessianu są dodatnie.

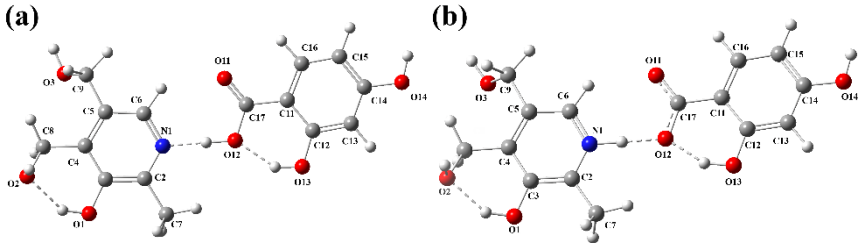
Wyniki: Na rys.1 przedstawiono widmo FTIR kompleksu PN·24HBA. Charakteryzuje się ciągłą absorpcją w zakresie 3000-400 cm^{-1} związaną z drganiami rozciągającymi grupy OH. w tym zakresie wyróżnia się pięć pasm a > 2800, B ~ 2500, C ~ 1900, D ~ 1100, E ~ 850 cm^{-1} [10,11]. Poszerzenie pasma *ν*OH oraz powstawanie jego struktury



Rys.1. Widmo FTIR soli pirydoksyny z kwasem 2,4-dihydroksybenzoesowym (PN·24HBA).

subtelnej i nakładającymi się drganiami mostka wodorowego [12]. Dodatkowo pojawia się ostre pasmo przy 3411 cm^{-1}, niewystępujące w widmach komponentów. Pasmo to związane jest z obecnością drgań νNH protonowanego pierścienia pirydoksyny [4]. Ponadto intensywne pasmo przy 1300 cm^{-1} jest związane z drganiami rozciągającymi anionu karboksylanowego (COO^-) [13]. Analiza FTIR wskazuje, że PN z 24HBA tworzy kompleks z przeniesieniem protonu. Wynik ten potwierdza rentgenowska analiza strukturalna, która wykazała, że protonowany pierścień pirydoksyny jest związany z anionem kwasu 2,4-dihydroksybenzoesowego poprzez mostek wodorowy N-H···O o długości 2.625(2) Å. Zoptymalizowano strukturę PN·24HBA dla kompleksu izolowanego (struktura **1a** rys.2). Dodatkowo, w celu rozszerzenia badań poza model izolowanej cząsteczki, uwzględniono jej oddziaływania z wybranym rozpuszczalnikiem (etanolem) (**1b** rys.2). Modele **1a** i **1b** różnią się rodzajem międzycząsteczkowych wiązań wodorowych. Wspólną cechą tych dwóch zoptymalizowanych struktur są wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe O13-H···O12 i O1-H···O2. Parametry wiązań wodorowych zawarto w Tabeli 1. w obliczonej izolowanej strukturze **1a** nie obserwujemy migracji protonu do cząsteczki PN, która wiąże się z kwasem 24HBA poprzez wiązanie wodorowe O-H···N. Długości wiązań C17-O12 oraz C17-O13 wynoszą 1,341 Å i 1,216 Å, i mają charakter odpowiednio wiązania pojedynczego oraz podwójnego. Odejście od modelu struktury izolowanej poprzez uwzględnienie oddziaływań z wybranym polarnym rozpuszczalnikiem (etanolem) pozwoliło na uzyskanie lepszej zgodności z eksperymentem. w optymalizowanej strukturze **1b** obserwujemy przeniesienie protonu od cząsteczki kwasu do atomu N1 cząsteczki pirydoksyny. Długość wiązania C17-O12 w modelu **1b** ulega skróceniu w porównaniu z **1a** i wynosi 1,299 Å.

W celu uzyskania informacji o reaktywności soli **1b** przeprowadzono analizę orbitali molekularnych HOMO i LUMO (rys.3). HOMO jest zlokalizowany głównie na cząsteczce kwasu 24HBA, podczas gdy LUMO jest rozmieszczony na pierścieniu kationu pirydoksyny. Różnica energii orbitalnej między LUMO i HOMO (E_{gap}) jest wskaźnikiem możliwości przeniesienia ładunku w cząsteczce i im mniejsza jest ta różnica, tym większe jest prawdopodobieństwo wystąpienia procesu przeniesienia ładunku.

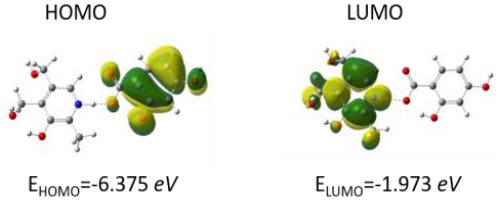


Rys.2. Struktury kompleksu pirydoksyny (PN) z kwasem 2,4-dihydroksybenzoesowym (24HBA) zoptymalizowane metodą B3LYP/6–311++G(d,p) (a) układ izolowany; (b) układ z uwzględnieniem oddziaływań z rozpuszczalnikiem (EtOH).

Tabela 1. Parametry geometryczne wiązań wodorowych w strukturach **1a** i **1b** [Å,°].

1	D–H···A	D–	H···A	D···A	D–H···A	**1b**	D–H···A	D–H	H···A	D···	D–H···A
	O(12)–H···N(1)	1,04	1,56	2,58	179		N(1)–H···O(12)	1,09	1,48	2,58	179
	O(1)–H···O(2)	0,97	1,81	2,66	144		O(1)–H···O(2)	0,98	1,75	2,62	146
	O(13)–H···O(12)	0,98	1,56	2,60	145		O(13)–H···O(12)	1,00	1,59	2,52	152

Z energią HOMO i LUMO powiązane są również parametry reaktywności globalnej [14,15]: potencjał chemiczny [$\mu=(E_{LUMO} + E_{HOMO})/2$], twardość globalna [$\eta=(E_{LUMO} - E_{HOMO})/2$] i globalny indeks elektrofilowości ($\omega=\mu^2/2\eta$), które są związane z reaktywnością chemiczną i stabilnością związków (Tabela 2) [15]. Cząsteczki wykazujące mniejszą wartość E_{gap}, charakteryzują się niższą wartością globalnej twardości chemicznej, co wiąże się z wyższą reaktywnością chemiczną. Porównując globalne parametry reaktywności widać, że sól **1b** jest bardziej reaktywna w porównaniu ze składnikami PN i 24HBA (Tabela 2).



Rys.3. HOMO i LUMO dla **1b**.

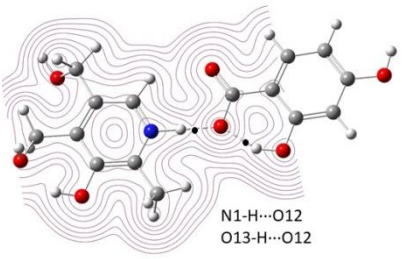
Tabela 2. Globalne parametry reaktywności [*eV*].

	24HBA	**PN**	**1b**
E_{HOMO}	–6,878	–6,644	–6,375
E_{LUMO}	–1,545	–1,045	–1,973
E_{gap}	5,333	5,599	4,402
μ	–4,213	–3,845	–4,174
η	2,667	2,800	2,201
ω	6,652	5,280	7,916

W celu precyzyjnego opisu oddziaływań poprzez wiązania wodorowe zastosowano topologiczną analizę gęstości elektronowej (QTAIM) [16], którą przeprowadzono z wykorzystaniem programu Multiwfn [17]. Występowanie wiązań wodorowych potwierdzono przez obecność punktów krytycznych (3,-1) znajdujących się na ścieżkach wiązań. Na rys.4 zaznaczono położenie punktów krytycznych wiązania (BCP), dla których topologiczne parametry są zebrane w Tabeli 3. Właściwości topologiczne punktów krytycznych stanowią podstawę klasyfikacji wiązań wodorowych zaproponowaną przez Rozas i in. [18]. Według tego kryterium dodatnie wartości laplasjanu $\Delta\rho_{BCP}$ i ujemne wartości energii całkowitej elektronów H_{BCP} są charakterystyczne dla wiązań wodorowych średniej mocy o energii 12–24 kcal/mol.

Tabela 3. Parametry topologiczne (a.u.) charakteryzujące wiązania wodorowe w **1b**.

D–H···A	ρ_{BCP}	H_{BCP}
N1–H···O12	0,1085	–0,0893
O1–H···O2	0,1208	–0,0931
O13–H···O12	0,1186	–0,0362
	V_{BCP}	$\Delta\rho_{BCP}$
N1–H···O12	–0.2002	0,0867
O1–H···O2	–0,1950	0,3490
O13–H···O12	–0,2031	0,5229



Rys.4. Rzut rozkładu gęstości elektronowej na płaszczyznę, zawierający krytyczne ścieżki wiązań wodorowych dla **1b**.

Wnioski: Analiza FTIR wykazała, że powstaje kompleks PN·24HBA z przeniesieniem protonu stabilizowany przez wiązanie wodorowe N-H···O. Na podstawie topologicznej analizy gęstości elektronowej (QTAIM) w zoptymalizowanej strukturze wykazano występowanie wiązania wodorowego N−H···O i wewnątrzcząsteczkowych wiązań O-H···O o średniej mocy. Wielkość luki energetycznej HOMO-LUMO pokazuje, że sól PN·24HBA jest bardziej reaktywna (mniej stabilna) w porównaniu pirydoksyną.

Literatura:

1. A. Cvetkovski, V. Ferretti, V. Bertolasi, Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry, 73 (2017) 1064.
2. M. Mastrangelo, S. Cesario, Expert Review of Neurotherapeutics, 19 (2019) 1135.
3. J. Rosenberg, T. Ischebeck, i F. M. Commichau, Biotechnology Advances, 35 (2017) 31.
4. A. Komasa, K. Babijczuk, Z. Dega-Szafran, M. Gołdyn, E. Bartoszak-Adamska, M. Szafran, G. Cofta, Journal of Molecular Structure, 1251 (2022) 131773.
5. H.W. Kim, Y.S. Seok, M.S. Rhee, Journal of Antimicrobial Chemotherapy, 75 (2020) 571.
6. A.D. Becke, The Journal of Chemical Physics, 107 (1997) 8554.
7. W.J. Hehre, L. Radom, P.V.R. Schleyer, J.A. Pople, Ab Initio Molecular Orbital Theory, Wiley, New York 1989.
8. Gaussian 16, Revision C.01, M.J. Frisch, G.W. Trucks, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
9. J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, Chemical Reviews, 105 (2005) 2999.
10. D. Hadži, Pure and Applied Chemistry, 11 (1965) 435.
11. D. Hadži, N. Kobilarov, Journal of the Chemical Society A, 21 (1966) 439.
12. S.E. Odinokov, A.A. Mashovsky, V.P. Glazunov, A.V. Iogansen, B.V. Rassadin, Spectrochimica Acta Part A, 32 (1976) 1355.
13. K.L. Jyothi, K. Kumara, M.K. Hema, M.R. Gautam, T.N.G. Row, N.K. Lokanath, Journal of Molecular Structure, 1207 (2020) 127828.
14. R.G. Parr, R.G. Pearson, Journal of the American Chemical Society, 105 (1983) 7512.
15. P. Verma, A. Srivastava, K. Srivastava, P. Tandon, M.R. Shimpi, Frontiers in Chemistry, 9 (2021) 708538.
16. R.F.W. Bader, Atoms in Molecules: a Quantum Theory, Oxford University Press, Oxford 1990.
17. T. Lu, F. Chen, Journal of Computational Chemistry, 33 (2012) 580.
18. I. Rozas, I. Alkorta, J. Elguero, Journal of the American Chemical Society, 122 (2000) 11154.

Obliczenia kwantowo-chemiczne przeprowadzono z wykorzystaniem infrastruktury PLGrid oraz Poznańskiego Centrum Superkomputerowo-Sieciowego. Składamy podziękowanie dla prof. Elżbiety Bartoszak-Adamskiej i mgr Mateusza Gołdyna z Zakładu Krystalografii Wydziału Chemii UAM za udostępnienie danych strukturalnych kompleksu PN·24HBA uzyskanych na podstawie pomiarów rentgenowskich.

WYKORZYSTANIE SPEKTROSKOPII ATR-FTIR w ANALIZIE METALO-ORGANICZNYCH MATERIAŁÓW 1,4-KSILILENO-BIS-(SULFONYLOCTANU) MIEDZI(II) ZSYNTEZOWANYCH w METANOLU

A. OSTASZ, K. BIELECKA, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Katedra Chemii Ogólnej, Koordynacyjnei i Krystalografii, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 20-031 Lublin.

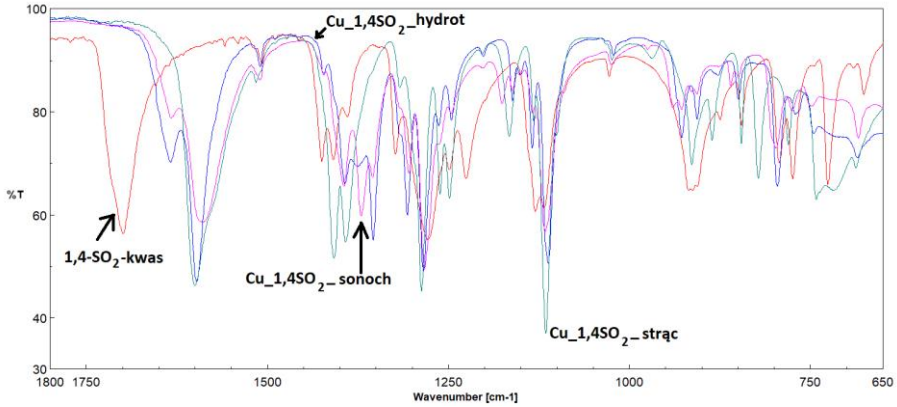
Abstrakt: Metodą syntezy strąceniowej, sonochemiczną oraz solwotermalną otrzymano 1,4-ksilileno-bis(sulfonylooctanu) miedzi (II). Ligand użyty do syntezy nie jest dostępny komercyjnie. Metalo-organiczne materiały scharakteryzowano poprzez spektroskopię w podczerwieni przy zastosowaniu metody osłabionego całkowitego wewnętrznego odbicia (ATR).

Wprowadzenie: Metalo-organiczne związki typu MOFs stanowią obecnie ogromną grupę materiałów, które są intensywnie badane. Potencjał zastosowania szkieletów metalo-organicznych jest bardzo szeroki i obejmuje miedzy innymi separację i magazynowanie gazów (CO_2, H_2, CH_4), katalizę, technologie czujników chemicznych, optoelektronikę oraz zastosowanie w medycynie i farmacji. Znanych jest wiele metod syntezy materiałów metalo-organicznych, spośród których należy wyróżnić metodę wspieraną ultradźwiękami, metodę solwotermalną oraz syntezę mechanochemiczną i elektrochemiczną. Badania nad nowymi sposobami syntezy oraz modyfikowanie istniejących metod ma na celu znalezienie najbardziej wydajnej i zgodnej z zasadami „zielonej chemii" procedury. Najbardziej znanym materiałem metalo-organicznym opartym na jonach miedzi jest HKUST-1 określany również, jako MOF-199. Materiał ten został po raz pierwszy otrzymany w 1999 roku przez Chui'ego[1]. HKUST-1 materiał o wzorze $Cu_3(BTC)_2$, zbudowany z jonów miedzi tworzących dimery połączone kwasem 1,3,5-benzenotrikarboksylowym[2]. Jednostka budująca zawiera dwa atomy miedzi skoordynowane przez cztery grupy karboksylanowe i dwie cząsteczki wody. HKUST-1 charakteryzuje się powierzchnią właściwą wynoszącą 1400 m^2/g, porami o wielkości 9 Å, oraz stabilnością do temperatury 300°C w atmosferze gazu obojętnego. Kolejnym materiałem zbudowanym z jonów miedzi i kwsu BBC (kwas 4,4',4''-(benzeno-1,3,5-triyltris(benzeno-4,1-diyl)bezoesowy)) jest MOF-399. Materiał ten nie jest jeszcze wystarczająco przebadany, lecz przewiduję się, iż będzie miał najwyższą powierzchnie właściwą z otrzymanych dotychczas materiałów metalo-organicznych, która może osiągnąć wartość 7100 m^2/g, co pozwoliłoby na magazynowanie znacznie większych ilości metanu i wodoru[3]. Perspektywą zastosowania materiału MOF-399 jest wykorzystanie go do budowy elektrochemicznych urządzeń magazynujących energię [4].

Część eksperymentalna: W celu określenia budowy otrzymanych polimerów koordynacyjnych zarejestrowano widmo kwasu 1,4-ksilileno-bis(sulfonylooctowego) oraz widma 1,4-ksilileno-bis(sulfonylooctanu) miedzi (II) zsyntezowanego metodą sonochemiczną, solwotermalną i strąceniową przy zastosowaniu metanolu. Widma ATR-FTIR

rejestrowano w zakresie 4000-600 cm^{-1} na spektrometrze Nicolet 6700 FTIR wyposażonym w przystawkę ATR z diamentowym kryształem.

Wyniki: Widma związków 1,4-ksilileno-bis(sulfonylooctanu) miedzi (II) otrzymanych metodą sonochemiczną i solwotermalną różnią się od widma związków otrzymanych metodą strąceniową. Na widma ATR-FTIR związków $CuC_{12}H_{12}O_8S_2(MeOH)_{0,5}(H2O)_{1,5}$, $CuC_{12}H_{12}O_8S_2(H_2O)(MeOH)$, $CuC_{12}H_{12}O_8S_2(H_2O)_2$, obserwujemy pasma przy częstościach 3418 cm^{-1}, 3410 cm^{-1} i 3422 cm^{-1}, które pochodzą najprawdopodobniej od drgań rozciągających ν(OH) cząsteczki wody obecnej w strukturze metalo-organicznego związku. w przypadku związków otrzymanych metodą sonochemiczną i solwotermalną drgania ν(OH) występują w postaci bardzo szerokich pasm, co może świadczyć o udziale cząsteczki wody w wiązaniu wodorowym. Pasma widoczne na widmach polimerów koordynacyjnych otrzymanych metodą sonochemiczną i solwotermalną przy liczbie falowej 1632 cm^{-1} i 1633 cm^{-1} pochodzą od drgań deformacyjnych w płaszczyźnie β(OH) cząsteczki wody. Drgania pochodzące od cząsteczki metanolu obserwuje się jedynie na widmach polimerów koordynacyjnych otrzymanych metodą sonochemiczną i solwotermalną przy częstości 3316 cm^{-1} pochodzące od drgań rozciągających ν(OH) grupy hydroksylowej cząsteczki metanolu, co potwierdza jej obecność w kompleksach otrzymanych metodą sonochemiczną i solwotermalną. Na widmie FTIR obserwujemy również drgania rozciągające $\nu(CH_3)$ grupy metylowej przy liczbach falowych 2982 cm^{-1} i 2977 cm^{-1}. We wszystkich zsyntezowanych polimerach koordynacyjnych wyróżnić można na widmach pasma grup karboksylanowych pochodzące od drgań rozciągających asymetrycznych grupy $\nu_{asym}(COO^-)$ przy częstościach 1589 cm^{-1}, 1597 cm^{-1}, 1600 cm^{-1} oraz pasma drgań rozciągających symetrycznych $\nu_{sym}(COO^-)$, które we wszystkich związkach uległy rozszczepieniu (1394 cm^{-1} i 1370 cm^{-1}, 1392 cm^{-1} i 1374 cm^{-1}, 1408 cm^{-1} i 1392 cm^{-1}). Pasma drgań pochodzące od grupy SO_2 $\nu_{asym}(SO_2)$ występują przy liczbach falowych 1304 cm^{-1}, 1306 cm^{-1} i 1316 cm^{-1}, przesuniętych w stronę niższych częstości w porównaniu do liganda. w zakresie 1110-1120 cm^{-1} widoczne są pasma drgań rozciągających symetrycznych $\nu_{sym}(SO_2)$.
Pasma drgań rozciągających pierścienia aromatycznego $\nu(C_{Ar}\text{-}H)$ występują jedynie dla polimeru koordynacyjnego, który w swojej budowie zawiera tylko cząsteczki wody przy liczbie falowej 3002 cm^{-1}. Obecność pierścienia potwierdzają drgania deformacyjne poza płaszczyzną $\gamma(C_{Ar}\text{-}H)$ i $\gamma(C_{Ar}\text{-}C_{Ar})$ w zakresie daktyloskopowym przy częstościach 849 cm^{-1}, 849 cm^{-1}, 845 cm^{-1} i 775 cm^{-1}, 771 cm^{-1}, 780 cm^{-1} wszystkich związków. Drgania grupy metylenowej widoczne są jedynie w zakresie daktyloskopowym przy częstościach 748 cm-1, 745cm-1, 742 cm-1.



Rys.1. Widmo ATR-FTIR kwasu 1,4- ksililenо-bis(sulfonylooctowego) oraz 1,4-ksililenо-bis(sulfonylooctanu) miedzi (II) otrzymanego metodami sonochemiczną, solwotermalną i strąceniową zsyntezowanego w metanolu.

Tabela 1. Wartości licz falowych pasm adsorpcyjnych w widmie ATR-FTIR kwasu 1,4- ksililenо-bis(sulfonylooctowego) oraz 1,4-ksililenо-bis(sulfonylooctanu) miedzi (II) zsyntezowanego w metanolu.

$C_{12}H_{14}O_8S_2$	Położenie pasm [cm^{-1}] w polimerach koordynacyjnych			Rodzaj drgania
	$CuC_{12}H_{12}O_8S_2$ $(MeOH)_{0,5}(H2O)_{1,5}$ (sonochemiczna)	$CuC_{12}H_{12}O_8S_2$ $(H_2O)(MeOH)$ (solwotermalna)	$CuC_{12}H_{12}O_8S_2$ $(H_2O)_2$ (strąceniowa)	
-	3410	3418	3422	ν(OH)(woda)
-	3316	3316	-	ν(OH) (metanol)
3012	-	-	3002	$\nu(C_{Ar}\text{-}H)$
-	2982	2977	-	$\nu(CH_3)$(metanol)
2950	-	-	-	ν(OH)(kwas)
2933	-	-	-	$\nu_{asym}(CH_2)$
1699	-	-	-	ν(C=O)
-	1632	1633	-	ν(OH)(woda)
-	1589	1597	1600	$\nu_{asym}(COO^-)$
1424	1510	1509	1515	$\nu_{asym}(C_{Ar}\text{-}C_{Ar})$
1408	-	-	-	
-	1394	1392	1408	$\nu_{sym}(COO^-)$
-	1370	1374	1392	
1323	1304	1306	1316	$\nu_{asym}(SO_2)$
1278	-	-	-	ν(CO) + β(OH)
1248				
1129	-	-	-	$\nu_{sym}(SO_2)$
1117	1116	1111	1115	
912	-	-	-	γ(OH)
845	849	849	845	$\gamma(C_{Ar}\text{-}H)$
793	-	-	-	$\gamma(C_{Ar}\text{-}C_{Ar})$
774	775	771	780	
726	748	745	742	$\gamma(CH_2)$

Wnioski: Metalo-organiczne związki miedzi z kwasem 1,4-ksililenobis(sulfonylooctowym) otrzymano, jako związki krystaliczne o barwie jasnoniebieskiej. Porównując widmo związków metalo-organicznych z widmem kwasu 1,4-ksililenobis(sulfonylooctowym) otrzymanych w obecności metanolu w syntezie wspomaganej ultradźwiękami, sonochemicznie i poprzez metodę straceniową stwierdzono: pojawienie się pasm pochodzących od drgań rozciągających asymetrycznych grupy karboksylanowej ν_{asym}(COO-) w zakresie 1589-1600 cm^{-1} oraz drgań rozciągających symetrycznych ν_{sym}(COO-) w zakresie 1370-1408 cm^{-1}, które potwierdzają deprotonację obu grup karboksylowych kwasu. Pasma od cząsteczek metanolu obserwuje się jedynie na widmach polimerów koordynacyjnych otrzymanych metodą sonochemiczną i solwotermalną przy częstościach 2982 cm^{-1} i 2977 cm^{-1}. Pochodzą one od drgań rozciągających $\nu(CH_3)$ grupy metylenowej cząsteczki metanolu, co potwierdza obecność tego rozpuszczalnika w strukturze związku. w polimerach koordynacyjnych zsyntezowanych wszystkimi trzeba metodami wbudowują się cząsteczki wody. Potwierdzeniem tego faktu są drgania rozciągające grupy hydroksylowej ν(OH) w zakresach 3410-3422 cm^{-1}.

Literatura:

1. S.S.-Y. Chui, S.M.-F. Lo, J.P. H. Charmant, A.G. Orpen, I.D. Williams, Science, 283 (1999) 1148.
2. P. Florczak, Synteza i charakterystyka oraz katalityczne właściwości materiałów MOF, Wydział Chemii UAM Poznań, 2012.
3. L. Dinga, O. Yazaydin, Microporous and Mesoporous Materials, 182 (2013) 185.
4. J. Lau, A.E. Trojniak, M.J. Maraugha, A.J. Van Zanten, Chemistry of Materials, 31 (2019) 8977.

ZASTOSOWANIE SPEKTROSKOPII w PODCZERWIENI DO CHARAKTERYSTYKI POLIMERÓW KOORDYNACYJNYCH OTRZYMANYCH NA BAZIE CYNKU i KWASU 2,5-DIMETYLO-1,4-KSILILENODITIOOCTOWEGO

A. OSTASZ, K. KOWALSKA, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Katedra Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Polimer koordynacyjny oparty na jonach cynku i kwasie 2,5-dimetylo-1,4-ksililenoditiooctowym (niedostępnym komercyjnie) otrzymano metodą sonochemiczną, strąceniową i solwotermalną. Do scharakteryzowania połączeń metalo-organicznych przeprowadzono analizę widm FTIR .

Wprowadzenie: Lata 40. XX wieku, to ogromny wzrost zainteresowania zeolitami, jednak początek ich historii sięga już 1756 r., kiedy to odkryto pierwszego reprezentanta tej grupy – stylbit. Odkrycie to przypisujemy szwedzkiemu minerologowi Cronstedt'owi. Nazwa zeolit (gr. *Zeolithos*) pochodzi z greckiego słowa oznaczającego wrzący kamień. Po 200 latach udało się uzyskać syntetyczne zeolity, których wytwarzanie można było przełożyć na skalę przemysłową. Doceniono ich rolę w procesach osuszania, separacji i adsorpcji, usprawniając procesy rafineryjne m.in. kraking. w latach dziewięćdziesiątych XX wieku pojawiły się materiały metalo-organiczne, których najliczniejszą grupę stanowią polimery koordynacyjne (CP), które charakteryzując się znaczącą powierzchnią właściwą i możliwością regulacji wielkości porów, zaliczane są wówczas do metalo-organicznych szkieletów MOF (Metal-Organic Framework) [1,2].
Do materiałów metalo-organicznych należą również ZIF (Zeolitic Imidazolate Framework), w których ligandami są pochodne imidazolu, a centra metaliczne stanowią pojedyncze kationy metali (zazwyczaj Zn^{2+}, Co^{2+}). Strukturalne podobieństwo do zeolitów powoduje, iż ZIF-y wykazują znacznie większą stabilność termiczną i chemiczną w porównaniu z innymi MOF-ami. Struktura materiałów ZIF w swojej budowie przypomina zeolity: posiada zarówno kanały, jak i wysoce porowatą powierzchnię. Elastyczność struktury umożliwia dostosowywanie się do zaabsorbowanych cząsteczek, a podobieństwo do zeolitów zapewnia większą stabilność chemiczną i termiczną niż u pozostałych MOF-ów [3].
Materiały ZIF zainteresowały naukowców nie tylko ze względu na ich doskonałe zdolności adsorpcyjne i separacyjne, ale również ich nieodzowny wkład w katalizę heterogeniczną i budowę sit molekularnych. Struktury te są silnie narażone na wszelkiego rodzaju naprężenia i odkształcenia, dlatego praca nad ich budową z uwzględnieniem ich wytrzymałości mechanicznej jest bardzo istotna [4].
Materiały typu ZIF znajdują szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach np.: katalizowaniu procesów chemicznych, separacji i wychwytywaniu różnego rodzaju gazów bądź fal elektromagnetycznych; wytwarzaniu powłok ochronnych dla biomakromolekuł. Ich potencjał aplikacyjny otwiera ogromne możliwości wciąż jest przedmiotem badań zarówno środowisk akademickich jak i przemysłu.

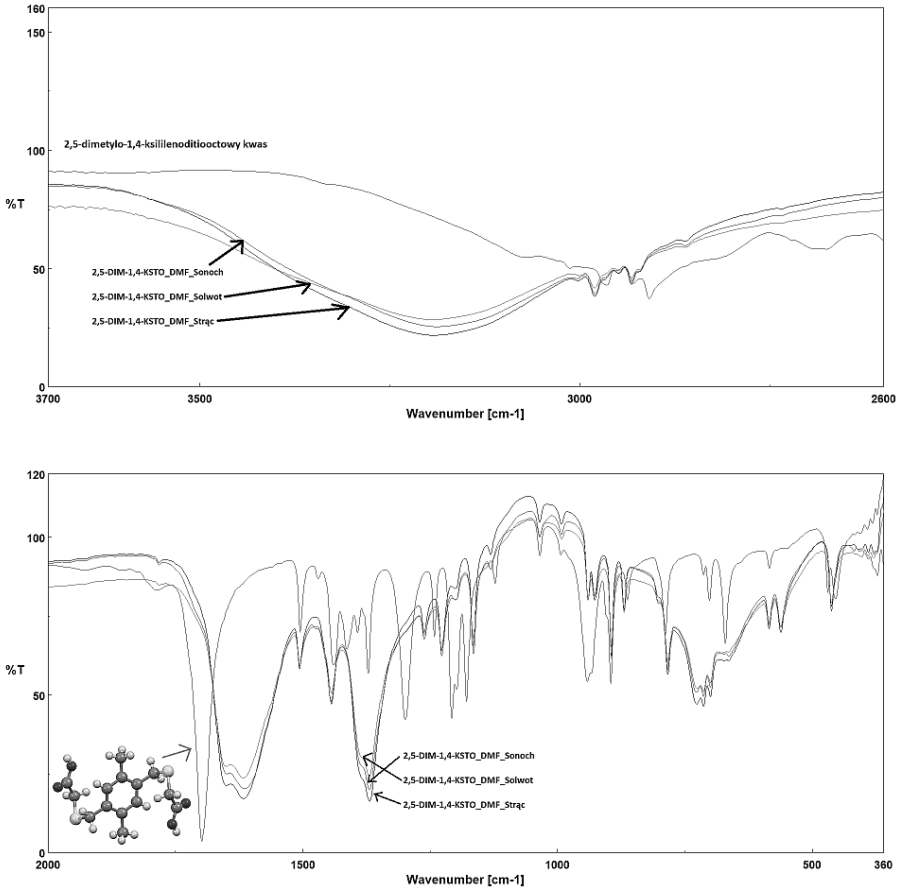
Wyniki: Przeprowadzono syntezę polimeru koordynacyjnego na bazie cynku i kwasu 2,5-dimetylo-1,4-ksililenoditiooctowego przy zastosowaniu dimetyloformamidu jako rozpuszczalnika. Rezultatem zastosowania trzech metod syntezy (sonochemiczna, strąceniowa i solwotermalna) było otrzymanie związków w postaci polikrystalicznych białych proszków, które scharakteryzowano poprzez spektroskopię w podczerwieni (rys.1, Tabela 1). w oparciu o widma FTIR polimerów koordynacyjnych stwierdzono koordynację jonów cynku poprzez obie grupy karboksylowe (rys.1). Niezależnie od metody jaką został otrzymany metalo-organiczny związek w widmie FTIR widoczne są pasma drgań asymetrycznych i symetrycznych grup karboksylanowych. Dodatkowo stwierdzono obecność pasm drgań walencyjnych grupy metylowej przy częstości 2932 cm^{-1} oraz 1649 cm^{-1} co wskazuje na obecność dimetyloformamidu w związku.

Tabela 1. Zestawienie wartości liczb falowych pasm adsorpcyjnych widm FTIR kwasu 2,5-dimetylo-1,4-ksililenoditiooctowego i zsyntezowanych polimerów koordynacyjnych.

Kwas 2,5-dimetylo-1,4-ksililenoditiooctowy	Położenie pasm [cm^{-1}] w polimerach koordynacyjnych otrzymanych metodą:			Rodzaj drgania
	Sonochemiczną	Strąceniową	Solwotermalną	
-	3193	3191	3186	ν (OH) (H_2O)
2930	2932	2932	2932	ν (CH_3)
2908	-	-	-	ν (OH)
1698	-	-	-	ν (C=O)
	1649	1649	1649	ν (CH_3)
-	1617	1616	1614	$\nu_{as}(COO^-)$
1505	1506	1506	1506	ν (C_{Ar}-C_{Ar})
1440	1444	1444	1444	β(C_{Ar}-C_{Ar})
1372	1370	1369	1369	ν_{sym} (COO^-)
1298	-	-	-	ν (C-OH)
1241	-	-	-	ν (C-O)+ β(OH)
942	940	940	940	γ (OH)
788	783	783	783	γ(C_{Ar}-C_{Ar})

Dla wszystkich zsyntezowanych związków pasma związane z drganiami pierścienia benzenowego (ν (C_{Ar}-C_{Ar}), β(C_{Ar}-C_{Ar}), γ(C_{Ar}-C_{Ar})) ulegają przesunięciu w stosunku do kwasu 2,5-dimetylo-1,4-ksililenoditiooctowego.

Wnioski: Na podstawie przeprowadzonej analizy porównawczej widm FTIR kwasu 2,5-dimetylo-1,4-ksililenoditiooctowego i zsyntezowanych polimerów koordynacyjnych możemy zauważyć, że niezależnie od metody syntezy uzyskano związki charakteryzujące się prawie identycznym przebiegiem widm w podczerwieni.



Rys.1. Widmo FTIR kwasu 2,5-dimetylo-1,4-ksililenoditiooctowego i zsyntezowanych polimerów koordynacyjnych.

Brak pasm drgań walencyjnych grup νC=O, ν (C-OH) oraz γ (OH) w widmach FTIR metalo-organicznych związkach potwierdza deprotonację obu grup karboksylowych w otrzymanych polimerach koordynacyjnych.

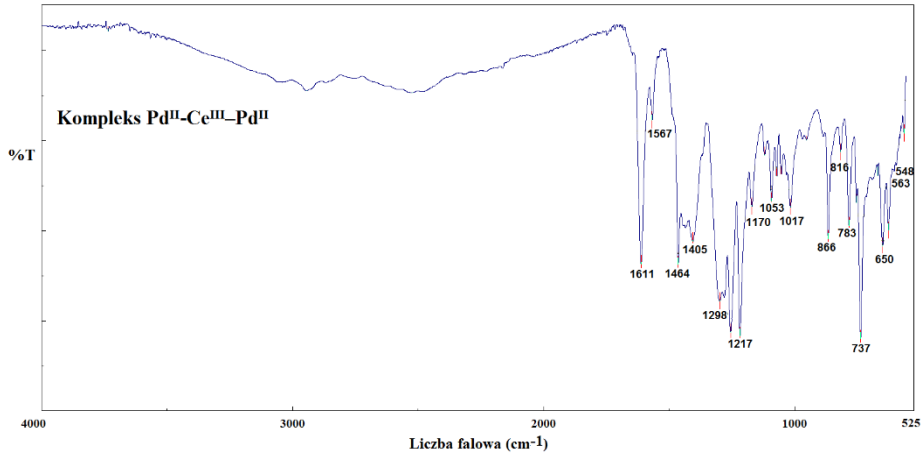
Literatura:

1. P. Florczak, Synteza, Charakterystyka oraz katalityczne właściwości materiałów MOF, Wydział Chemii UAM, Poznań 2012.
2. P. Florczak, E. Janiszewska, K. Kędzierska, S. Kowalak, Wiadomości Chemiczne, 65 (2011) 430.
3. G. Wyszogrodzka, P. Dorożyński, Polymer in Medicine, 45 (2015) 83.
4. J. Chong Tan, T.D. Bennett, A.K. Cheetham, Proceeding of the National Academy of Sciences, 107 (2010) 9938.

TECHNIKI SPEKTROSKOPOWE w BADANIU HETERORDZENIOWYCH KOMPLEKSÓW Pd^{II}-Ln^{III}-Pd^{II}

D. OSYPIUK, B. CRISTÓVÃO, A. BARTYZEL, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii, Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 2, 20-031 Lublin.

Abstrakt: W reakcji *N,N'*-bis(2,3-dihydroksybenzylideno)propyleno-1,3-diaminy (**H_4L**) z metanolowymi roztworami chlorku bis(benzonitrylo)palladu(II) ($[(C_6H_5)_3CN]_2PdCl_2$) i azotanów(V) lantanowców(III) ($Ln(NO_3)_3{\cdot}nH_2O$) otrzymano nowe związki kompleksowe o wzorze ogólnym $[LnPd_2(H_2L)_2]{\cdot}CH_3OH{\cdot}nH_2O$ (gdzie Ln=Ce(III), Nd(III), Tb(III), n=1 dla Nd(III), n=2 dla Ce(III) i Tb(III)). w kryształach kompleksów jony centralne Pd^{II} i Ln^{III} połączone są poprzez mostkujące atomy tlenu zdeprotonowanych grup hydroksylowych liganda. w zarejestrowanych widmach FTIR kompleksów heterordzeniowych Pd^{II}–Ln^{III}–Pd^{II} pasmo charakterystyczne dla grupy azometinowej ν(C=N) występuje w zakresie 1611–1609 cm^{-1} a w wolnej zasadzie Schiffa przy 1636 cm^{-1}, co potwierdza zajście reakcji kompleksowania (rys.1). Szerokie pasma o niskiej intensywności z maksimum przy około 3100 cm^{-1} charakterystyczne dla drgań walencyjnych grupy OH, ν(O–H) wskazują na obecność cząsteczek wody i metanolu w składzie kompleksów.

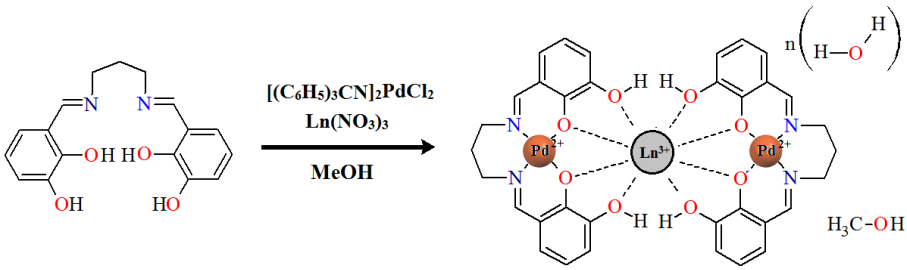


Rys.1. Widmo ATR–FTIR kompleksu Pd^{II}–Ce^{III}–Pd^{II}.

Wprowadzenie: Zasady Schiffa, w związku ze swoją różnorodną budową i różnymi właściwościami fizyko-chemicznymi oraz dostepnością, są przedmiotem wielu badań naukowych. z łatwością tworzą mono- i wielordzeniowe kompleksy z jonami metali przejściowych. Właściwości fizyczne i biologiczne połączen kordynacyjnych zależą od wielu czynników, m.in.: charakteru podstawników w strukturze ligandów *N,O*-donorowych, rodzaju jonów metali, rodzaju przeciwjonów, warunków syntezy (temperatury, pH roztworu, stosunku stechiometrycznego użytych reagentów, rodzaju rozpuszczalnika) [1-3]. z przeglądu literatury wynika, że dużą popularnością cieszą się

heterordzeniowe kompleksy 3*d*–4*f* elektronowe z zasadami Schiffa ze względu na ich właściwości spektroskopowe, termiczne, luminescencyjne jak również magnetyczne [4-9]. Heterordzeniowe związki palladu(II) z lantnaowcami(III) są mało znane, należą do nich kompleks Pd^{II}–Sm^{III}–Pd^{II} z ligandem 2,2'-(cykloheksano-1,2-diylobis(iminometyleno)) bis(6-etoksyfenolanowym) oraz kompleksy Pd^{II}–Ln^{III}–Pd^{II} (Ln = Eu, Tb, Er, Yb) z *N,N'*-bis(2,3-dihydroksybenzylideno)-1,3-diamino-2,2-dimetylopropanem [10,11]. w sieci krystalicznej kompleksów jon palladu(II) o LK = 4 jest koordynowany wyłącznie przez atomy azotu grupy azometinowej i tlenu zdeprotonowanej grupy hydroksylowej zasady Schiffa. Natomiast jon lantanowca(III) koordyowany jest przez atomy tlenu pochodzące od: dwóch cząsteczek zasad Schiffa, rozpuszczalnika i ewentualnie bidentnego chelatującego jonu azotanowego(V). Kompleks Pd^{II}–Sm^{III}–Pd^{II} może być wykorzystywany jako katalizator w reakcji kondensacji piroli z nitroalkenami [10].

Część eksperymentalna: Do syntezy kompleksów wykorzystano *N,N'*-bis(2,3-dihydroksybenzylideno)propyleno-1,3-diaminę ($C_{17}H_{18}N_2O_4$), którą otrzymano w wyniku reakcji kondensacji aldehydu 2,3-dihydroksybenzoesowego oraz 1,3-propylenodiaminy. w wyniku reakcji **H_4L** z chlorkiem bis(benzonitrylo)palladu(II) i wybranymi azotanami(V) lantanowców(III) otrzymano nowe heterordzeniowe związki kompleksowe. Podczas syntezy kompleksów stosunek stechiometryczny liganda *N,O*-donorowego do jonów 4*d* i 4*f* wynosił 2:2:1 (rys.2).

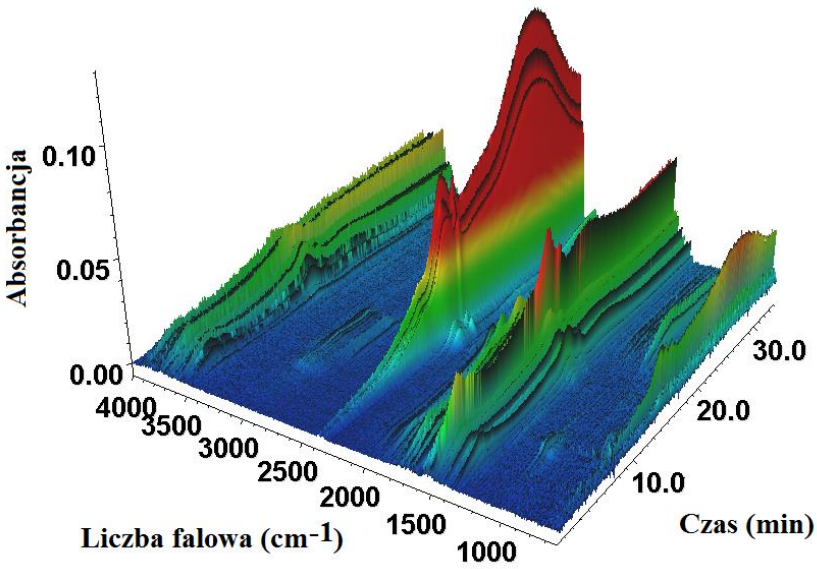


Rys.2. Schemat syntezy kompleksów Pd^{II}–Ln^{III}–Pd^{II} z **H_4L**.

Procentową zawartość węgla, wodoru i azotu w ligandzie i kompleksach wyznaczono na analizatorze CHN FTIR firmy Perkin Elmer. Technikę XRF zastosowano do wyznaczenia procentowej zawartości metali wykorzystując spektrometr EDXRF–1510 Canberra–Packard, USA. Widma ATR–FTIR zasady Schiffa i kompleksów zarejestrowano w zakresie 4000–500 cm^{-1} na spektrofotometrze Nicolet 6700 FTIR wyposażonym w uniwersalną przystawkę ATR z kryształem diamentowym. Pomiary TG-FTIR przeprowadzono na aparacie Q5000 TA sprzężonym ze spektrofotometrem Nicolet 6700. Eksperymenty przeprowadzono w dynamicznej atmosferze azotu przy szybkości przepływu azotu (20ml/min) w otwartym tyglu z platyny. Gazowe produkty rozkładu analizowano w zakresie 4000–400 cm^{-1} stosując spektrofotometr Nicolet 6700.

Wyniki: W widmie ATR–FTIR zarejestrowanym dla zasady Schiffa **H_4L** pasmo charakterystyczne dla grupy azometinowej ν(C=N) występuje przy liczbie falowej 1636 cm^{-1} natomiast w kompleksach heterordzeniowym Pd^{II}–Ln^{III}–Pd^{II} jest ono przesunięte w kierunku niższych częstości i występuje przy 1611–1609 cm^{-1}, co świadczy o tym, że nastąpiła koordynacja jonu palladu(II) przez atomy azotu pochodzącymi od liganda.

w widmach FTIR kompleksów widoczne są również szerokie pasma o niskiej częstotliwości z maksimum przy około 3100 cm^{-1} charakterystyczne dla drgań walencyjnych grupy OH, ν(O–H), które wskazuje na obecność cząsteczek wody i alkoholu metylowego w badanych związkach. Intensywne pasmo występujące przy liczbie falowej około 1218–1217 cm^{-1} jest charakterystyczne dla drgań walencyjnych grupy C–O, ν(C–O). Pasma w zakresie 1568–1170 cm^{-1} związane są także z drganiami deformacyjnymi wiązania C–H w płaszczyźnie pierścienia, δ(CH) i drganiami walencyjnymi pierścienia C=C, ν(C=C). w widmach FTIR zasady Schiffa i jej kompleksów pasma charakterystyczne dla drgań układu aromatycznego mają podobną intensywność i obecne są przy zbliżonych wartościach liczb falowych co może wskazywać na brak znaczącego wpływu jonów metali na strukturę elektronową układu aromatycznego. w widmach badanych kompleksów pojawiają się nowe pasma, charakterystyczne dla drgań wiązania M–O, ν(M–O) i M–N, ν(M–N), odpowiednio w przedziałach 576–563 cm^{-1} i 548–545 cm^{-1}. w celu potwierdzenia obecności cząsteczek rozpuszczalnika oraz identyfikacji gazowych produktów rozkładu kompleksów zostały zastosowane techniki TG-DSC i TG-FTIR. Przykładowe widmo FTIR produktów gazowych procesu termicznego rozkładu kompleksów Pd^{II}-Ce^{III}-Pd^{II} zarejestrowane w atmosferze obojętnej przedstawiono na rys.3.



Rys.3. Widmo FTIR produktów gazowych procesu termicznego rozkładu kompleksu Pd^{II}-Ce^{III}-Pd^{II}.

Podczas ogrzewania w powietrzu (293–1173 K) heterordzeniowe kompleksy *N,N'*-bis(2,3-dihydroksybenzylideno)propyleno-1,3-diaminy ulegają desolwatacji, która połączona jest z efektem endoenergetycznym widocznym na krzywych DSC. Obecność rozpuszczalnika potwierdzają charakterystyczne pasma występujące w widmie FTIR gazowych produktów rozkładu kompleksów w atmosferze gazu obojętnego w zakresach 4000–3500 cm^{-1} i 1800–1400 cm^{-1}, odpowiadające odpowiednio drganiom rozciągającym i deformującym grupy OH [9, 11]. w czasie dalszego ogrzewania następuje rozkład ligandów organicznych. Procesowi rozkładu towarzyszy efekt egzoenergetyczny wi-

doczny na krzywych DSC poszczególnych związków. w zakresie 450–650 K proces rozkładu kompleksów połączony jest z wydzielaniem dużej ilości cząsteczek CO_2. Na widmie FTIR gazowych produktów rozkładu pojawiają się pasma w przedziale 2450–2300 cm^{-1} i przy około 800 cm^{-1} wywołane drganiami rozciągającymi i deformującymi charakterystycznymi dla ditlenku węgla [9]. Pasma obecne w zakresach 1700–1650 cm^{-1} i 1500–1400 cm^{-1} pochodzą prawdopodobnie od drgań cząsteczek węglowodorów. Powyżej 700 K pojawiają się również charakterystyczne pasma w zakresie 2400-2100 cm^{-1} pochodzące od tlenku węgla(II) [9].

Wnioski: *N,N'*-bis(2,3-dihydroksybenzylideno)propyleno-1,3-diamina koordynując z jonami palladu(II) i lantanowców(III) tworzy kompleksy heterotrójrdzeniowe Pd^{II}–Ln^{III}–Pd^{II}. Koordynacja jonów metali 4*d*- i 4*f*-elektronowych z zasadą Schiffa zachodzi przez atomy azotu i tlenu pochodzącymi odpowiednio od grup iminowych i zdeprotonowanych grup hydroksylowych liganda. Potwierdza to przesunięcie pasma charakterystycznego dla drgań grupy azometinowej ν(C=N) w widmach kompleksów oraz pojawienie się w nich nowych pasm, charakterystyczne dla drgań wiązania M–O, *ν*(M–O) i M–N, *ν*(M–N). Otrzymane związkami są trwałe w temperaturze pokojowej. Analiza termiczna potwierdziła obecność cząsteczek rozpuszczalnika (woda i metanol) w strukturze badanych związków kompleksowych. Rozkład kompleksów związany jest z pirolizą liganda organicznego, któremu towarzyszy intensywne wydzielanie następujących gazów: H_2O, CO_2, CO i węglowodorów.

Literatura:

1. X. Yang, R.A. Jones, S. Huang, Coordination Chemistry Reviews 273-274 (2014) 63.
2. S.V. Eliseeva, J.C.G. Bünzli, Chemical Society Reviews 39 (2010) 189.
3. R. Watanabe, K. Fujiwara, A. Okazawa, G. Tanaka, S. Yoshii, H. Nojiri, T. Ishida, Chemical Communications 47 (2011) 2110.
4. M. Andruh, J.P. Costes, C. Diaz, S. Gao, Inorganic Chemistry 48 (2009) 3342.
5. X.-P. Yang, R.A. Jones, W. Wong, V. Lynch, M.M. Oye, A.L. Holmes, Chemical Communications (2006) 1836.
6. S.E. Plush, T. Gunnlaugsson, Dalton Transactions (2008) 3801.
7. O.V. Amirkhanov, O.V. Moroz, K.O. Znovjyak, T.Y. Sliva, L.V. Penkova, T. Yushchenko, L. Szyrwiel, I.S. Konovalova, V. Dyakonenko, O.V. Shishkin, European Journal of Inorganic Chemistry (2014) 3720.
8. B. Cristóvão, B. Miroslaw, Journal of Coordination Chemistry, 68 (2015) 1602.
9. B. Cristóvão, B. Miroslaw, A. Bartyzel, Inorganica Chemica Acta, 466 (2017) 160.
10. G.A. Zhang, Heterotrimetallic. Organic and Biomolecular Chemistry 10 (2012) 2534.
11. B. Miroslaw, B. Cristóvão, Z. Hnatejko, Molecules, 23 (2018) 2423.

PROCEDURA OZNACZANIA ŚLADOWYCH ILOŚCI CYNY METODĄ WOLTAMPEROMETRII STRIPINGOWEJ z WYKORZYSTANIEM STAŁEJ MIKROELEKTRODY BIZMUTOWEJ

M. ADAMCZYK, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Analitycznej, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Opisano procedurę oznaczania cyny w próbkach wód naturalnych metodą adsorpcyjnej woltamperometrii stripingowej, w której pomiar oparty jest na adsorpcyjnym nagromadzeniu kompleksów Sn(II) z kupferronem na stałej mikroelektrodzie bizmutowej. w skład roztworu podstawowego po optymalizacji wchodziły 0.1 mol L^{-1} bufor octanowy pH = 4.6 oraz 2×10^{-4} mol L^{-1} kupferron. Kompleksy Sn(II)-kupferron nagromadzano na powierzchni elektrody przy potencjale -0.6 V przez 40 s. Etap zatężania poprzedzała aktywacja powierzchni elektrody prowadzona przy potencjale -2.5 V przez 5 s, która znacznie polepszała parametry analityczne opracowanej procedury. Dzięki temu możliwe jest oznaczanie niskich stężeń jonów cyny w zakresie od 8×10^{-9} mol L^{-1} to 8×10^{-7} mol L^{-1}.

Wprowadzenie: Znaczenie procedury oznaczania cyny w próbkach wód środowiskowych wynika z faktu, że ze względu na swoje pożądane właściwości ten pierwiastek metaliczny cieszy się szerokim zastosowaniem w różnorodnych gałęziach przemysłu, co prowadzi do ciągłego przedostawania się go do środowiska naturalnego, co z kolei nie pozostaje bez wpływu na organizmy żywe. Cyna jest metalem ciężkim, który może być kumulowany w organizmie człowieka i wywierać szkodliwy wpływ na zdrowie przyczyniając się np. do rozwoju obrzęku centralnego układu nerwowego. Jest to szczególnie istotne, biorąc pod uwagę fakt iż cyna jest powszechnie wykorzystywana w takich branżach przemysłu jak: opakowania na żywność i napoje, produkcja PVC, środki przeciwporostowe, czy fungicydy. w związku z tym istnieje konieczność ciągłego monitorowania stężenia tego pierwiastka w środowisku, szczególnie w ekosystemach wodnych. Metodą doskonale nadającą się do tego celu jest adsorpcyjna woltamperometria stripingowa, która jest jedną z najczulszych metod elektrochemicznych stosowanych w analizie śladowej. Dodatkowo jest ona szybka i łatwa w zastosowaniu, poza tym stosowana aparatura jest stosunkowo tania a możliwość wykorzystania zminiaturyzowanych czujników elektrochemicznych daje możliwość przeprowadzenia analizy w miejscu pobrania próbki. w metodzie AdSV właściwy proces elektrodowy stanowiący podstawę oznaczenia poprzedzony jest zatężaniem analitu na powierzchni elektrody pracującej w postaci kompleksu z odpowiednim czynnikiem kompleksującym. Niniejszy rozdział stanowi opis procedury oznaczania cyny metodą AdSV w postaci kompleksu z kupferronem na stałej mikroelektrodzie bizmutowej [1].

Część eksperymentalna: Pomiary woltamperometryczne prowadzono za pomocą analizatora μAutolab (Utrecht, Holandia) w układzie trójelektrodowym składającym się ze stałej mikroelektrody bizmutowej o średnicy 25 μm (elektroda pracująca), elektrody

platynowej (elektroda pomocnicza) oraz elektrody chlorosrebrowej wypełnionej nasyconym roztworem NaCl (elektroda odniesienia). Wykorzystana mikroelektroda została skonstruowana w taki sposób, że szklaną kapilarę o grubości około 5 mm i średnicy 25 µm, uprzednio wypełnioną stopionym metalicznym bizmutem, umieszczono w obudowie wykonanej z PEEK.
W opracowanej procedurze AdSV oznaczania Sn(II) wykorzystano technikę pulsową różnicową do rejestracji sygnału analitycznego. Pomiary prowadzono w roztworze zawierającym analizowaną próbkę, 0.1 mol L^{-1} bufor octanowy o pH = 4.6 pełniący rolę elektrolitu podstawowego oraz 2×10^{-4} mol L^{-1} kupferron tworzący elektroaktywne kompleksy z jonami Sn(II). Woltamperometryczny pomiar realizowany był z roztworów nieodtlenionych i składały się na niego następujące etapy: (a) elektrochemiczna aktywacja powierzchni mikroelektrody w wyniku przyłożenia potencjału aktywacyjnego -2.5 V przez 5 s (tlenki bizmutu, które mogą tworzyć się na powierzchni elektrody są redukowane do postaci metalicznej), (b) adsorpcja utworzonego kompleksu Sn(II)-kupferron na powierzchni mikroelektrody przy potencjale nagromadzania -0.6 V przez 40 s, (c) rejestracja woltamperogramu w wyniku zmiany wartości potencjałów w kierunku ujemnym, tj. od -0.4 do -0.8 V (na tym etapie jony Sn(II) nagromadzone w postaci kompleksów z kupferronem ulegają redukcji do postaci metalicznej).

Wyniki: W celu opracowania procedury AdSV oznaczania cyny z zastosowaniem kupferronu jako czynnika kompleksującego oraz stałej mikroelektrody bizmutowej jako elektrody pracującej, zbadano wpływ parametrów chemicznych i instrumentalnych na mierzony sygnał cyny. Badanymi zmiennymi chemicznymi były pH i stężenie buforu octanowego oraz stężenie kupferronu. Zmienne instrumentalne obejmowały potencjał i czas aktywacji powierzchni stałej mikroelektrody bizmutowej oraz potencjał i czas nagromadzania kompleksu Sn(II)-kupferron.
W opracowanej procedurze oznaczania Sn(II) jako elektrolitu podstawowego użyto buforu octanowego. Wyboru dokonano w oparciu o inne opracowane do tej pory procedury AdSV, w których to właśnie w środowisku buforu octanowego tworzyły się elektroaktywne kompleksy oznaczanych pierwiastków z czynnikiem kompleksującym jakim był kupferron [2-4]. w celu dobrania najbardziej optymalnych warunków w proponowanej procedurze skupiono się na doborze odpowiedniego pH zastosowanego buforu octanowego. Pomiary prowadzono zmieniając pH 0.1 molowego buforu octanowego w zakresie od 3.5 do 6.4 dla roztworu zawierającego stałe stężenie cyny równe 1×10^{-7} mol L^{-1}. Badania te wykazały, że pH elektrolitu podstawowego ma duży wpływ na natężenie prądu piku redukcji Sn(II). Najwydajniejsza adsorpcja kompleksów Sn(II)-kupferron występuje w zakresie pH równym 4.6 ± 0.1, przy czym dla niższych i wyższych wartości pH natężenie prądu piku maleje. Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki do dalszych badań zastosowano bufor octanowy o pH=4.6. Następnie przeprowadzono badania ukierunkowane na dobranie optymalnego stężenia buforu rejestrując kolejno woltamperogramy przy różnych stężeniach zmienianych w zakresie od 0.05 do 0.2 mol L^{-1}. Okazało się, że w całym badanym zakresie stężeń sygnał redukcji pozostaje niezmieniony. w związku z tym jako elektrolit podstawowy w opracowanej procedurze wykorzystano 0.1 mol L^{-1} CH_3COOH/CH_3COONa (pH = 4.6).
Ponieważ proponowana procedura AdSV oznaczania Sn(II) opiera się na tworzeniu kompleksów z kupferronem, stężenie tego czynnika kompleksującego w dużej mierze determinuje wysokość sygnału Sn(II), co zostało potwierdzone eksperymentalnie. Zależ-

ność pomiędzy stężeniem kupferronu a prądem piku cyny badano zmieniając stężenie czynnika kompleksującego od 1×10^{-5} do 4×10^{-4} mol L^{-1} w roztworze zawierającym jony Sn(II) w stężeniu równym 1×10^{-7} mol L^{-1}. Stwierdzono, że prąd piku Sn(II) wzrastał wraz ze wzrostem stężenia kupferronu w zakresie od 1×10^{-5} do 2×10^{-4} mol L^{-1}. Przy wyższych stężeniach czynnika kompleksującego prąd piku maleje, co może wynikać z wypierania przez niezwiązany kupferron zaadsorbowanych już wcześniej na elektrodzie kompleksów Sn(II)-kupferron, blokując w ten sposób aktywne miejsca elektrody. Jako, że maksymalny sygnał osiągnięto przy stężeniu kupferronu równym 2×10^{-4} mol L^{-1}, to przy tym stężeniu prowadzono dalsze pomiary.

W trakcie badań optymalizacyjnych okazało się, że znacznie lepiej ukształtowany pik cyny uzyskano poprzedzając etap zatężania przyłożeniem do elektrody wysokiej wartości potencjału ujemnego. w tym czasie powierzchnia elektrody została aktywowana, a więc oczyszczona z pozostałości po poprzednim pomiarze. Analizując wpływ potencjału aktywacji (którego wartość zmieniano w zakresie od -2.5 do -2.1 V) na sygnał cyny stwierdzono, że im niższa wartość potencjału aktywacji została przyłożona do elektrody, tym lepszą odpowiedź woltamperometryczną uzyskano. Wykazano również, że im krótszy czas aktywacji, tym wyższy prąd piku cyny pojawiał się na woltamogramie. Porównując wysokość sygnału cyny dla czasu aktywacji zmieniającego się w przedziale czasowym od 1 do 5 s, wykazano, że najwydajniej aktywacja elektrody zachodzi w wyniku przyłożenia potencjału -2.5 V przez 2 s.

Wpływ potencjału nagromadzania kompleksów Sn(II)-kupferron na prąd piku cyny badano w zakresie potencjałów od -1.2 do -0.4 V (z częstotliwością co 0.1 V) dla czasu nagromadzania 40 s wykorzystując roztwór zawierający 1×10^{-7} mol L^{-1} Sn(II), 0.1 mol L^{-1} bufor octanowy o pH = 4.6 oraz 2×10^{-4} mol L^{-1} kupferron. Zaobserwowano, że prąd piku cyny wzrastał wraz ze zmianą potencjału od -1.2 do -0.6 V, osiągając przy potencjale równym -0.6 V maksymalną wysokość, natomiast w zakresie od -0.6 do -0.4 V wykazywał tendencję malejącą. w związku z powyższym we wszystkich kolejnych pomiarach kompleksy Sn(II)-kupferron zatężano na elektrodzie przy potencjale -0.6 V.

Kolejnym etapem badań optymalizacyjnych było wyznaczenie czasu, przy którym zachodzi najefektywniejsza adsorpcja kompleksów Sn(II)-cupferron na powierzchni elektrody. w tym celu rejestrowano sygnał analityczny Sn(II) dla różnych czasów nagromadzania, który zmieniano w zakresie od 5 do 60 s, z częstotliwością co 5 s. Badania wykazały, że prąd piku cyny wzrastał liniowo wraz ze wzrostem czasu nagromadzania do 40 s. Jednocześnie wydłużanie czasu nagromadzania do 60 s nie wpływało na wzrost piku. Podsumowując, optymalne warunki zastosowane w etapie zatężania w proponowanej procedurze są następujące: potencjał -0.6 V i czas 40 s.

Po optymalizacji wszystkich parametrów chemicznych i instrumentalnych, wykonano badania mające na celu wyznaczenie krzywej kalibracyjnej. Wykres kalibracyjny dla Sn(II) wykazuje liniowość w zakresie stężeń od 8×10^{-9} do 8×10^{-7} mol L^{-1}. Powtarzalność pomiarów w proponowanej procedurze ustalono wykonując 8 powtórzeń pomiarów woltamperometrycznych dla roztworu zawierającego 8×10^{-8} mol L^{-1} Sn(II). Względne odchylenie standardowe (RSD) dla tych pomiarów wyniosło 3%. Odtwarzalność sygnału zbadano przeprowadzając pomiary w ciągu 5 kolejnych dni dla roztworu zawierającego 8×10^{-8} mol L^{-1} Sn(II). RSD wyniosło 5.2%, co świadczy o tym, że zastosowana stała mikroelektroda bizmutowa wykazuje bardzo dobrą precyzję. Stabilność długookresową wykorzystanej mikroelektrody zbadano po dwóch i sześciu miesiącach jej użytkowania

i okazało się, że sygnał cyny zachował odpowiednio 95 i 92% początkowej odpowiedzi woltamperometrycznej.
Dodatkowo, w celu potwierdzenia poprawności opracowanej procedury zastosowano ją do zbadania odzysków Sn(II) w próbkach wody pobranej z rzeki Bystrzyca. Pomiary wykonano w trzech powtórzeniach stosując metodę dodatku wzorca. Uzyskane wartości odzysku w zakresie od 94.7 do 108.8% i RSD w zakresie od 3.9 do 6.2% potwierdzają poprawność proponowanej metody i jednoznacznie świadczą o jej przydatności do oznaczania Sn(II) w próbkach wód środowiskowych.

Wnioski: W pracy przedstawiono zoptymalizowaną, woltamperometryczną procedurę oznaczania śladowych ilości Sn(II). Stała mikroelektroda bizmutowa stanowi właściwe podejście do oznaczania jonów cyny, co potwierdzają wartości odzysków Sn(II) uzyskane podczas analizy wody z rzeki Bystrzyca.

Literatura:

1. M. Adamczyk, M. Grabarczyk, Journal of the Electrochemical Society, 169 (2022) 016515.
2. M. Grabarczyk, M. Adamczyk, Journal of Analytical Methods in Chemistry, Article ID 1486497 (2017) 1.
3. M. Adamczyk, M. Grabarczyk, Journal of the Electrochemical Society, 167 (2020) 126515.
4. I. Gęca, M. Ochab, M. Korolczuk, Talanta, 207 (2020) 120309.

SZYBKA i CZUŁA METODA OZNACZANIA JONÓW WANADU w WODACH NATURALNYCH BOGATYCH w SUBSTANCJE POWIERZCHNIOWO CZYNNE

M. ADAMCZYK, **E. WLAZŁOWSKA, M. GRABARCZYK**, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Analitycznej, Pl. Marii Curie- Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Opisano adsorpcyjną procedurę woltamperometrycznego oznaczania stężenia wanadu w próbkach wód naturalnych bogatych w substancje organiczne. Jako elektrodę pracującą wykorzystano przyjazną dla środowiska stałą mikroelektrodę bizmutową. Wykazano, że opracowana procedura jest wysoce selektywna na obecność jonów obcych i związków organicznych w badanych próbkach. Dokładność procedury potwierdzono analizując certyfikowany materiał odniesienia SPS-WW1 woda ściekowa o złożonym składzie.

Wprowadzenie: Występowanie wanadu w przyrodzie wiąże się z przebiegiem procesów zachodzących w środowisku w sposób naturalny (wietrzenie skał, erozja gleby i emisje wulkanów), ale w dużej mierze uwarunkowane jest działalnością człowieka. Szacuje się, że globalna emisja tego pierwiastka do atmosfery wynosi 71 000-210 000 ton rocznie [1]. Antropogeniczne uwalnianie wanadu do środowiska związane jest głównie ze źródłami przemysłowymi, zwłaszcza rafineriami ropy naftowej i elektrowniami wykorzystującymi olej opałowy i węgiel bogaty w wanad. Co dzień, na skutek spalania węgla, drewna i ropy naftowej oraz w wyniku generowania spalin samochodowych, do środowiska trafiają duże ilości śmiertelnie niebezpiecznego pyłu PM2,5 oraz PM10, w skład których wchodzą właśnie związki wanadu. Są to aerozole zawieszone w powietrzu negatywnie wpływające szczególnie na układ oddechowy. Wywołują one bowiem duszności, a nawet przyczyniają się do rozwoju raka płuc. Ponadto zwiększają ryzyko zawału serca oraz wystąpienia udaru mózgu [1-3]. Nie bez wpływu na środowisko naturalne a co za tym idzie na zdrowie ludzkie pozostaje również stosowanie wanadu w przemyśle stopowym. Metal ten stanowi bowiem składnik stopów konstrukcyjnych i stali wykorzystywanych w technologii kosmicznej i lotniczej oraz, z uwagi na odporność wanadu na korozję w wodzie morskiej, w przemyśle stoczniowym. Ze względu na bardzo małe zasoby rud tego metalu i jego użyteczność wojskową, stanowi on jeden z materiałów strategicznych [1-3]. Znaczna toksyczność wanadu występuje podczas ekspozycji na duże jego stężenia, szczególnie w rejonach o bardzo skażonym powietrzu bądź w przypadku zatruć przemysłowych. w związku z powyższym koniecznym staje się ciągłe monitorowanie śladowych stężeń wanadu w środowisku. Spośród wykorzystywanych w analizie śladowej metod, w czołówce znajduje się najczulsza z metod elektrochemicznych - woltamperometria stripingowa. Dokonując przeglądu literaturowego metod woltamperometrycznego oznaczania wanadu można stwierdzić, że jony tego pierwiastka oznaczano głównie w postaci kompleksu a więc metodą adsorpcyjnej woltamperometrii stripingowej. Procedury te opierają się w głównej mierze na zastosowaniu toksycznych dla środowiska laboratoryjnego elektrod zawierających rtęć. Tylko trzy znalezione w literaturze procedury opierają się na wykorzystaniu pozbawionych rtęci

elektrod pracujących, takich jak elektroda z czarnej pasty acetylenowej [4], błonkowa elektroda bizmutowa [5] oraz błonkowa elektroda ołowiowa [6]. w niniejszym rozdziale przedstawiono procedurę oznaczania wanadu, w której po raz pierwszy zastosowano przyjazną dla środowiska stałą mikroelektrodę bizmutową.

Część eksperymentalna: Pomiary woltamperometryczne prowadzono za pomocą analizatora μAutolab (Utrecht, Holandia) w układzie trójelektrodowym składającym się ze stałej mikroelektrody bizmutowej o średnicy 25 μm (elektroda pracująca), elektrody platynowej (elektroda pomocnicza) oraz elektrody chlorosrebrowej wypełnionej nasyconym roztworem NaCl (elektroda odniesienia). Wykorzystana mikroelektroda została skonstruowana w taki sposób, że szklaną kapilarę o grubości około 5 mm i średnicy 25 μm, uprzednio wypełnioną stopionym metalicznym bizmutem, umieszczono w obudowie wykonanej z PEEK.
Do naczynka woltamperometrycznego wprowadzano analizowaną próbkę oraz kolejno 2 mL 1 mol L^{-1} buforu octanowego (pH=4.6), 1 mL kupferronu o stężeniu 1×10^{-2} mol L^{-1} oraz odpowiednią objętość wody potrójnie destylowanej, tak aby całkowita objętość roztworu wynosiła 10 mL, i przeprowadzano właściwy pomiar woltamperometryczny, na który składały się następujące etapy: (a) elektrochemiczna aktywacja powierzchni mikroelektrody w wyniku przyłożenia potencjału aktywacyjnego -2,5 V przez 2 s (tlenki bizmutu, które mogą tworzyć się na powierzchni elektrody są redukowane do postaci metalicznej), (b) adsorpcja utworzonego kompleksu V(V)-kupferron na powierzchni mikroelektrody przy potencjale nagromadzania -0.4 V przez 60 s, (c) rejestracja woltamperogramu w wyniku zmiany wartości potencjałów w kierunku ujemnym, tj. od -0,45 do -0,80 V (jony V(V) nagromadzone w postaci kompleksów z kupferronem ulegają redukcji do postaci metalicznej).
Powyższa procedura charakteryzuje się niską granicą wykrywalności równą $2{,}5 \times 10^{-10}$ mol L^{-1} oraz szerokim zakresem liniowości obejmującym ponad dwa rzędy wielkości (8×10^{-10} - 1×10^{-7} mol L^{-1}).

Wyniki: W związku z dużą czułością metod woltamperometrycznych pojawienie się zakłóceń ma bardzo duży wpływ na wynik oznaczeń. w metodzie woltamperometrii stripingowej główną ich przyczyną są (a) substancje organiczne stanowiące matryce wód rzeczywistych, które bardzo często przeszkadzają, a niekiedy nawet uniemożliwiają bezpośredni pomiar, (b) jak również jony innych metali, które razem z wanadem znajdują się w wodach środowiskowych stanowiąc potencjalne źródło zakłóceń. w związku z tym dokładnie zbadano wpływ współistniejących kationów i związków organicznych na sygnał V(V).
Zbadano wpływ takich jonów jak: Au(III), Bi(III), Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), Fe(III), Ga(III), Hg(II), In (III), Mn(II), Mo(VI), Ni(II), Pb(II), Pt(IV), Sb(III), Sn(II), Ti(IV), Tl(I), W(VI) i Zn(II). Stężenia tych jonów zmieniano w zakresie od 1×10^{-8} do 1×10^{-5} mol L^{-1}, natomiast stężenie V(V) w badanym roztworze było stałe i wynosiło 1×10^{-8} mol L^{-1}. Okazało się, że wysokość woltamperometrycznego sygnału analitycznego wanadu mieściła się w zakresie od 95 do 105% po dodaniu większości badanych kationów (w całym badanym zakresie ich stężeń) w porównaniu z odpowiedzią woltamperometryczną uzyskaną w obecności samego wanadu w roztworze. Jest to ogromna zaleta opracowanej procedury, szczególnie, że w ostatnio opracowanej procedurze, w której do oznaczania jonów wanadu wykorzystano błonkową elektrodę ołowiową maksymalne

dopuszczalne stężenie jonów obcych takich jak Cd(II), Cr(III), Fe(III), Ni(II) i Mo(VI), które nie wpływają na wysokość piku redukcji V(V) jest mniejsze lub równe 2×10^{-6} mol L^{-1} dla Cd(II), Cr(III), Fe(III) i Ni(II) oraz 5×10^{-7} mol L^{-1} dla Mo(VI) [6]. w proponowanej przez nas procedurze po dodaniu do badanego roztworu takich kationów jak Pb(II), Ti(IV) i W(VI) na woltamperogramie pojawił się dodatkowy pik w pobliżu sygnału V(V), prowadząc do nieznacznego zmniejszenia piku redukcji V(V)-kupferron odpowiednio o 10, 22 i 15% przy najwyższym badanym stężeniu interferenta równym 1×10^{-5} mol L^{-1} w porównaniu z pikiem V(V) uzyskanym bez dodatku substancji zakłócających.

Proponowana procedura została również zbadana pod kątem wrażliwości na obecność substancji organicznych, takich jak Triton X-100 i kwasy humusowe (HA) jako przedstawicieli odpowiednio substancji powierzchniowo czynnych i substancji humusowych obecnych w matrycach próbek wód środowiskowych. Maksymalna dopuszczalna ilość substancji organicznych jaka może znajdować się w wodzie do picia wynosi 2.5 mg L^{-1}, przy czym substancje te już w stężeniach dużo niższych niż 1 mg L^{-1} mogą zakłócić lub uniemożliwić przeprowadzenie oznaczania metodą woltamperometrii stripingowej. Analiza próbek środowiskowych ze względu na matrycę bogatą w substancje organiczne należy więc do szczególnie trudnych. Badania wpływu wybranych do badań substancji organicznych prowadzono w roztworze zawierającym V(V) o stałym stężeniu równym 5×10^{-9} mol L^{-1} oraz substancje organiczne, których stężenie zmieniano w zakresie od 0,1 do 2,0 mg L^{-1}. z przeprowadzonych badań wynika, że w zakresie stężeń od 0,1 do 0,4 mg L^{-1} żadna z badanych substancji organicznych nie zakłócała oznaczenia wanadu. Jednak stężenie 0.5 mg L^{-1} zarówno Tritonu X-100 jak i HA zmniejszyło odpowiedź woltamperometryczną V(V) odpowiednio o 20 i 45% w stosunku do sygnału uzyskanego bez obecności tych substancji organicznych. Natomiast przy najwyższym badanym stężeniu obu substancji organicznych wysokość piku wanadu stanowiła 25% wysokości sygnału zarejestrowanego bez obecności substancji organicznych. Jest to wynik bardzo zadowalający, biorąc pod uwagę fgakt, że w innych pracach dotyczących oznaczania V(V), w których badano wpływ zarówno Tritonu X-100, jak i HA, zauważono, że w zakresie stężeń od 0,2 do 1 mg L^{-1} spowodowały one całkowity zanik sygnału [6-8].

W celu oceny przydatności analitycznej opracowanej procedury zastosowano ją do analizy certyfikowanego materiału odniesienia SPS-WW1 woda ściekowa. Jest to idealny materiał do zbadania poprawności opracowanej procedury, ponieważ oprócz skomplikowanej matrycy organicznej, posiada on bogaty skład pierwiastkowy potwierdzony certyfikatem. Zawartość wanadu w CRM oznaczano rozcieńczając go buforem octanowym (pH=4,6) oraz kupferronem zgodnie z opracowaną procedurą i stosując metodę dodatku wzorca. w wyniku oznaczenia wanadu w badanym materiale certyfikowanym uzyskano stężenie 95,1 ± 1,6 ng mL^{-1}. Jest to średnia wartość uzyskana z trzech pomiarów, która pozostaje w dobrej zgodności ze stężeniem certyfikowanym równym 100,0 ± 0,5 ng mL^{-1}. Tym samym wykazano, że opracowana procedura nadaje się do analizy próbek wody środowiskowej o złożonej matrycy.

Wnioski: Opisana procedura jest pierwszą, w której opisano zastosowanie przyjaznej dla środowiska stałej mikroelektrody bizmutowej do oznaczania śladowych ilości V(V). Metoda ta charakteryzuje się niską granicą wykrywalności równą $2,5 \times 10^{-10}$ mol L^{-1} oraz szerokim zakresem liniowości obejmującym ponad dwa rzędy wielkości (8×10^{-10} - 1×10^{-7} mol L^{-1}). w procedurze tej sygnał V(V) jest niewrażliwy na obecność nawet

1000-krotnego nadmiaru badanych jonów obcych w próbce. Ponadto, metoda ta umożliwia wykonywanie oznaczeń wanadu w obecności 0.5 mg L^{-1} Triton X-100 i kwasu humusowego, podczas gdy w innych procedurach przy tym stężeniu substancji organicznych sygnał V(V) był całkowicie tłumiony. Podczas weryfikacji procedury z wykorzystaniem certyfikowanego materiału odniesienia wykazano, że opracowana procedura nadaje się do analizy próbek wód środowiskowych o złożonej matrycy, nawet takich jak ścieki.

Literatura:

1. I. Rybakowska, M. Stępińska, J. Sein Anand, M. Patocki, Przegląd Lekarski, 75 (2018) 1.
2. M.K. Pyrzyńska, T. Wierzbicki, Talanta, 64 (2004) 823.
3. R. Gürkan, A. Tamay, H.I. Ulusoy, Arabian Journal of Chemistry, 19 (2017) S13.
4. P. Deng, J.J. Fei, Y. I. Feng, Journal of Electroanalytical Chemistry, 648 (2010) 85.
5. J. Wang, D. Lu, S. Thongngamdee, Y. Lin, O. A. Sadik, Talanta, 69 (2006) 914.
6. M. Grabarczyk, M. Adamczyk, IEEE Sensors Journal, 19 (2019) 5916.
7. S.B.O. Adeloju, F. Pablo, Analytica Chimica Acta, 288 (1994) 157.
8. R. Piech, B. Baś, B. Paczosa-Bator, W.W. Kubiak, Journal of Electroanalytical Chemistry, 633 (2009) 333.

STAŁE DYSKOWE MIKROELEKTRODY METALICZNE w WOLTAMPEROMETRII STRIPINGOWEJ JONÓW METALI CIĘŻKICH

I. GĘCA, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Katedra Chemii Analitycznej, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin.

Abstrakt: W niniejszej pracy zaprezentowano wyniki badań dotyczących oznaczania niskich stężeń jonów nieorganicznych metodą woltamperometrii stripingowej z wykorzystaniem nowego typu elektrod pracujących – stałych dyskowych mikroelektrod metalicznych. Wprowadzone do użytku stałe mikroelektrody metaliczne stanowią ciekawą alternatywę dla często stosowanych elektrod błonkowych oraz stałych elektrod metalicznych o dużych rozmiarach.

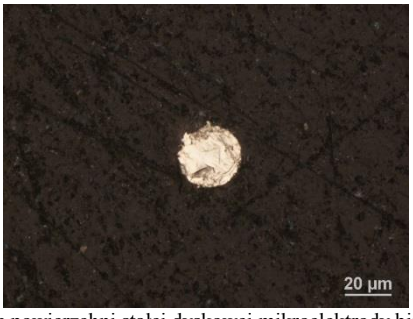
Wprowadzenie: Mikroelektrody są szczególną grupą elektrod pracujących wykorzystywanych w analizie stripingowej, których zastosowanie prowadzi do uzyskania szeregu korzyści. Do wspomnianych korzyści zaliczamy: możliwość prowadzenia pomiarów z roztworów niemieszanych (dzięki występowaniu dyfuzji sferycznej przy powierzchni mikroelektrod), co prowadzi do uproszczenia procedury pomiarowej oraz stwarza możliwość prowadzenia pomiarów w warunkach polowych. Niewielkie rozmiary omawianych elektrod pracujących umożliwiają analizowanie próbek o bardzo małej objętości oraz prowadzenie pomiarów z roztworów o niskim stężeniu elektrolitu podstawowego oraz z roztworów rozpuszczalników organicznych [1,2]. Ponadto dzięki wykorzystaniu mikroelektrod uzyskuje się bardziej korzystny stosunek sygnału do szumu w porównaniu do elektrod pracujących o dużych rozmiarach. Szczególnym przykładem mikroelektrod pracujących są omawiane w tym komunikacie stałe dyskowe mikroelektrody metaliczne, które (poza zaletami wymienionymi powyżej) oferują: uproszczenie procedury pomiarowej oraz wyeliminowanie toksycznych ścieków jako konsekwencję braku konieczności dodawania do roztworu elektrolitu podstawowego jonów metalu wykorzystywanych do utworzenia błonki tego metalu na powierzchni mikroelektrody pracującej. Dodatkowo, bardzo niewielkie rozmiary proponowanych mikroelektrod pracujących (średnica poniżej 25 μm) ograniczają ilość materiału elektrodowego (np. metalicznego bizmutu lub ołowiu) potrzebną do ich konstrukcji. Główną wadą napotykaną w pracy z mikroelektrodami jest niskie, wrażliwe na zakłócenia natężenie rejestrowanego prądu. Celem eliminacji tej wady konstruowane są zespoły kilkudziesięciu lub nawet kilkuset mikroelektrod. Prąd takiego zespołu jest sumą prądów pojedynczych mikroelektrod wchodzących w skład zespołu, zatem rejestrowane prądy są wzmocnione, a więc bardziej odporne na zakłócenia.

Konstrukcja omawianych stałych dyskowych mikroelektrod metalicznych była odpowiedzią na poszukiwanie alternatywy dla błonkowych elektrod metalicznych, dla których istnieje konieczność wprowadzania toksycznych jonów danego metalu do elektrolitu podstawowego celem ich redukcji i utworzenia cienkiej błonki na danym, najczęściej węglowym podłożu. Ponadto mikroelektrody pracujące znalazły zastosowanie w pomiarach prowadzonych z wykorzystaniem podwójnego nagromadzania i stripingu, gdzie konieczne jest stosowanie mikroelektrody jako drugiej elektrody pracującej.

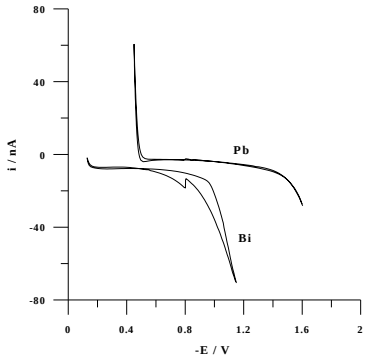
Wprowadzone do użytku stałe mikroelektrody metaliczne stanowią ciekawą alternatywę dla często stosowanych elektrod błonkowych oraz stałych elektrod metalicznych o dużych rozmiarach, ze względu na małą ilość metalu konieczną do ich konstrukcji. Omawiane metaliczne mikroelektrody pracujące znalazły zastosowanie w oznaczaniu jonów nieorganicznych metodami adsorpcyjnej i anodowej woltamperometrii stripingowej [3-4].

Część eksperymentalna: Pomiary były prowadzone w układzie trójelektrodowym z wykorzystaniem analizatora elektrochemicznego µAutolab produkcji holenderskiej firmy Eco Chemie. Elektrodę pracującą stanowiła stała dyskowa mikroelektroda ołowiowa lub bizmutowa o średnicy 25 µm. Powierzchnię stałych metalicznych mikroelektrod pracujących zobrazowano za pomocą konfokalnego mikroskopu optycznego MA200 Nikon (Japonia). Elektrodę odniesienia i pomocniczą stanowiły odpowiednio elektroda chlorosrebrowa i platynowa.

Wyniki: We wstępnych badaniach przeprowadzono pomiary mające na celu stwierdzenie, czy skonstruowane elektrody wykazują właściwości mikroelektrodowe. Właściwości mikroelektrodowe oceniano badając szybkość transportu analitu do powierzchni elektrody w warunkach kiedy roztwór był i nie był mieszany w etapie nagromadzania. Uzyskiwane sygnały analityczne dwukrotnie niższe dla roztworów niemieszanych w etapie nagromadzania potwierdzały właściwości mikroelektrodowe konstruowanych elektrod. w prezentowanych badaniach stosowano stałe mikroelektrody ołowiowe i bizmutowe o średnicy 25 µm. Na rys.1 przedstawiono zdjęcie powierzchni stałej dyskowej mikroelektrody bizmutowej. w pomiarach wstępnych sprawdzone zostały potencjałowe zakresy pracy omawianych mikroelektrod pracujących. Pomiarów dokonano metodą woltamperometrii cyklicznej przy szybkości zmiany potencjału wynoszącej 50 mV s^{-1} z roztworu buforu octanowego o pH równym 4,00. Uzyskane wyniki przedstawiono na rys.2. z otrzymanych wyników można wnioskować, że potencjały pracy stałych dyskowych mikroelektrod bizmutowych i ołowiowych wzajemnie się uzupełniają. Mikroelektrodę bizmutową można stosować od mało ujemnych wartości potencjału (od ok. -0,15 V), podczas gdy mikroelektroda ołowiowa charakteryzuje się szerszym zakresem pracy przy bardziej ujemnych wartościach potencjału (do ok. -1,45 V).



Rys.1. Zdjęcie powierzchni stałej dyskowej mikroelektrody bizmutowej [5].



Rys.2. Potencjałowy zakres pracy stałych dyskowych mikroelektrod bizmutowej i ołowiowej. Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane z roztworu buforu octanowego o pH 4,00. Szybkość zmiany potencjału: 50 mV s^{-1}.

Stałą dyskową mikroelektrodę ołowiową wykorzystano do oznaczania jonów U(VI) metodą adsorpcyjnej woltamperometrii stripingowej. Pomiary prowadzono z roztworu elektrolitu podstawowego zawierającego 0,1 mol L^{-1} bufor octanowy o pH 4,4. Jako czynnik kompleksujący jony U(VI) zastosowano kupferron o stężeniu $1,5 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}. Pomiary prowadzono przy następującej zmianie potencjału mikroelektrody: na początku przykładano do mikroelektrody krótki impuls potencjałowy -2,5 V przez 4 s. Etap ten, tzw. etap aktywacji mikroelektrody zapewniał otrzymywanie dobrze ukształtowanych i powtarzalnych sygnałów analitycznych. Następnie przeprowadzano etap nagromadzania kompleksów U(VI)-kupferron na powierzchni mikroelektrody pracującej przy potencjale -0,65 V w czasie 120 s. Sygnał analityczny uzyskiwano przy zmianie wartości potencjału w zakresie od -0,65 V do -1,25 V stosując technikę fali prostokątnej. Pomiary prowadzono z roztworów nieodtlenionych [3]. Po optymalizacji procedury analitycznej stwierdzono, że krzywa kalibracyjna jest linią prostą w zakresie stężeń od 2×10^{-9} do 1×10^{-7} mol L^{-1}. Granica wykrywalności jonów U(VI) wynosiła $5,5 \times 10^{-10}$ mol L^{-1}.

Stała dyskowa mikroelektroda bizmutowa została wykorzystana do oznaczania jonów Tl(I) metodą anodowej woltamperometrii stripingowej. Jako elektrolit podstawowy zastosowano roztwór zawierający 0,1 mol L^{-1} bufor octanowy o pH 4,6 oraz 5×10^{-3} mol L^{-1} Na_2EDTA. Pomiary prowadzono przy następującej zmianie potencjału mikroelektrody: każdy pomiar rozpoczynano etapem aktywacji elektrody przy potencjale -2,5 V przez 4 s. Następnie prowadzono etap zatężania analitu na powierzchni elektrody pracującej przy potencjale -1,0 V w czasie 120 s. Sygnał analityczny uzyskiwano w wyniku zmiany potencjału mikroelektrody w zakresie od -1,0 do -0,4 V techniką fali prostokątnej. Analizowane roztwory nie były odtleniane. w zoptymalizowanych warunkach pomiarowych krzywa kalibracyjna wykazywała liniowy przebieg w zakresie stężeń od 2×10^{-9} do 2×10^{-7} mol L^{-1}. Granica wykrywalności opracowanej procedury analitycznej wynosiła $8,3 \times 10^{-10}$ mol L^{-1} [4].

Poprawność omawianych procedur oznaczania jonów U(VI) i Tl(I) sprawdzono oznaczając te jony w certyfikowanym materiale odniesienia TM 25,5 (woda z jeziora). Zgodność otrzymanych wyników z wartościami certyfikowanymi pozwala wysnuć wniosek, że opracowane procedury analityczne wykorzystujące stałe dyskowe mikroelektrody metaliczne mogą być wykorzystane do oznaczania jonów U(VI) i Tl(I)

w wodnych próbkach środowiskowych. Wyniki walidacji omawianych procedur analitycznych zestawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Zestawienie wyników oznaczeń jonów U(VI) i Tl(I) w certyfikowanym materiale odniesienia przeprowadzonych z wykorzystaniem stałych dyskowych mikroelektrod metalicznych.

Analit	Uzyskany wynik [μg L^{-1}]	Wartość certyfikowana [μg L^{-1}]	Literatura
U(VI)	25,55 (4,8%)	26,6 ± 2.1	[3]
Tl(I)	31,6 (4,3%)	30,0 ± 2,8	[4]

(w nawiasach podano wartość odchylenia standardowego)

Wnioski: Stałe dyskowe mikroelektrody metaliczne stanowią alternatywną grupę czujników woltamperometrycznych, których najważniejszymi zaletami są przedłużony czas działania oraz ekologiczny charakter zapewniony dzięki eliminacji etapu generowania błonki metalu i uproszczeniu składu elektrolitu podstawowego. Zastosowanie stałych mikroelektrod bizmutowych i ołowiowych stwarza możliwość oznaczania kompleksów metali adsorbujących się w zakresie wartości ujemnych potencjału nagromadzania z wykorzystaniem procesu ich redukcji oraz anodowego oznaczania jonów metali (ograniczonego potencjałem utleniania materiału elektrody). Dzięki wprowadzeniu etapu aktywacji mikroelektrod stałych prowadzonemu przy wysokim potencjale ujemnym uzyskuje się dobrze ukształtowane, powtarzalne i odtwarzalne sygnały analityczne. Wartości potencjału aktywacji dobierane są indywidualnie dla każdego układu pomiarowego i materiału elektrody.

Literatura:

1. A. M. Bond, Analyst, 119 (1994) R1.
2. X. Xie, D. Stueben, Z. Berner, Analytical Letters, 38 (2005) 2281.
3. I. Gęca, M. Ochab, M. Korolczuk, Talanta, 207 (2020) 120309.
4. I. Gęca, M. Ochab, M. Korolczuk, Journal of the Electrochemical, 32 (2020) 496.

WOLTAMPEROMETRYCZNE PROCEDURY OZNACZANIA WYBRANYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH z WYKORZYSTANIEM STAŁEJ DYSKOWEJ MIKROELEKTRODY BIZMUTOWEJ

I. GĘCA, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Katedra Chemii Analitycznej, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin.

Abstrakt: W niniejszej pracy zebrano informacje dotyczące analitycznych procedur oznaczania wybranych związków organicznych: kwasu foliowego i oksazepamu metodą adsorpcyjnej woltamperometrii stripingowej. w badaniach wykorzystano nowego typu elektrody pracujące – stałe, dyskowe mikroelektrody bizmutowe o przedłużonej trwałości wynikającej ze specyfiki ich budowy.

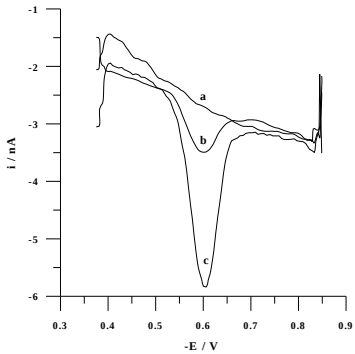
Wprowadzenie: Kwas foliowy, który występuje w przyrodzie w postaci folianów jest niezbędnym związkiem dla ludzkiego organizmu ze względu na fakt, że bierze on udział w wielu procesach metabolicznych takich jak podziały komórkowe oraz synteza białek. Ponadto kwas foliowy wpływa dobroczynnie na organizm ludzki zapobiegając miażdżycy, chorobom sercowo – naczyniowym oraz nowotworom. Jest on również niezbędny w okresie prenatalnym wpływając na prawidłowy rozwój układu nerwowego płodu [1,2]. Istnieje zatem potrzeba oznaczania tego związku w różnych próbkach środowiskowych.
Z kolei oksazepam należy do grupy benzodiazepin, związków o działaniu uspokajającym, przeciwlękowym, nasennym i przeciwdepresyjnym. Do niepożądanych działań tych związków możemy zaliczyć zaburzenia równowagi, problemy z zapamiętywaniem, a nawet, w dużych dawkach, hamujące działanie na centralny ośrodek oddechowy. Najpoważniejszą wadą tych leków jest fakt, iż związki te nie wykazują działania leczniczego. Ich działanie polega na zagłuszaniu objawów, ale tylko wtedy, gdy lek jest obecny w organizmie. Ich długotrwałe stosowanie może prowadzić do uzależnienia. Ze względu na fakt, że związki z tej grupy leków wykazują niekorzystny wpływ na organizm ludzki konieczne jest opracowywanie analitycznych procedur ich oznaczania w próbkach preparatów farmaceutycznych oraz w próbkach materiałów biologicznych [3].

Część eksperymentalna: Badania prowadzono w układzie trójelektrodowym ze stałą dyskową mikroelektrodą bizmutową jako elektrodą pracującą. Elektrodę odniesienia i pomocniczą stanowiły odpowiednio elektroda chlorosrebrowa wypełniona nasyconym roztworem NaCl oraz elektroda platynowa w postaci metalicznego drutu.

Wyniki: Celem pracy było opracowanie woltamperometrycznych procedur oznaczania wybranych związków organicznych – kwasu foliowego oraz oksazepamu z wykorzystaniem nowego typu mikroelektrod pracujących – stałych bizmutowych mikroelektrod dyskowych metodą adsorpcyjnej woltamperometrii stripingowej. Sposób konstrukcji wspomnianych mikroelektrod pracujących sprawia, że stanowią one przyjazną środowisku alternatywę dla błonkowych elektrod bizmutowych oraz stałych elektrod bizmutowych o dużych rozmiarach. Ponadto budowa stałych mikroelektrod metalicznych powo-

duje, że omawiany rodzaj mikroelektrod charakteryzuje się trwałością oraz możliwością ponownego wykorzystania.

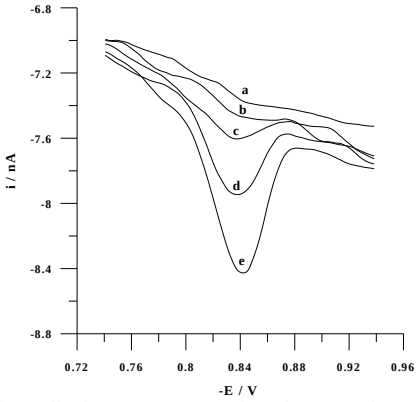
Stała dyskowa mikroelektroda bizmutowa została wykorzystana do oznaczania kwasu foliowego metodą adsorpcyjnej woltamperometrii stripingowej. Elektrolit podstawowy zawierał 0,1 mol L^{-1} bufor octanowy o pH 5,4. Opracowana procedura analityczna składała się z następujących etapów: na początku pomiaru do elektrody przykładano bardzo krótki impuls o wysokim potencjale ujemnym tj. -2,5 V, przez 4 s. Zaobserwowano bowiem, że takie postępowanie prowadzi do uzyskiwania dobrze ukształtowanych i powtarzalnych sygnałów analitycznych. Kolejnym etapem pomiaru było nagromadzanie kwasu foliowego przy potencjale -0.375 V w czasie 120 s. Sygnał analityczny uzyskiwano techniką fali prostokątnej zmieniając potencjału mikroelektrody w zakresie od -0,375 do -0,85 V. Pomiary prowadzono z roztworów nieodtlenionych. Na rysunku 1 przedstawiono woltamperogramy uzyskane dla tła oraz dla kwasu foliowego o stężeniu 1×10^{-8} mol L^{-1} z roztworu niemieszanego oraz mieszanego w etapie nagromadzania. Porównanie sygnałów analitycznych kwasu foliowego z roztworu niemieszanego i mieszanego w etapie nagromadzania potwierdza właściwości mikroelektrodowe użytej mikroelektrody bizmutowej. Optymalizacja procedury analitycznej dotyczyła doboru odpowiedniej wartości pH elektrolitu podstawowego oraz potencjału i czasu nagromadzania kwasu foliowego. w zoptymalizowanych warunkach pomiarowych krzywa kalibracyjna wykazywała liniowy przebieg w zakresie stężeń od 5×10^{-10} do 1×10^{-8} mol L^{-1}. Granica wykrywalności opracowanej procedury analitycznej wynosiła $1{,}8 \times 10^{-10}$ mol L^{-1}. Ponadto sprawdzono wpływ wybranych substancji organicznych i surfaktantów na sygnał analityczny kwasu foliowego stwierdzając, że omawiana procedura analityczna charakteryzuje się wysoką selektywnością. Opracowaną procedurę analityczną wykorzystano do analizy preparatów farmaceutycznych uzyskując wyniki zgodne z tymi deklarowanymi przez producentów [4].



Rys.1. Woltamperogramy uzyskane dla: (a) tła; (b) kwasu foliowego z roztworu niemieszanego; (c) kwasu foliowego z roztworu mieszanego. Stężenie kwasu foliowego: 1×10^{-8} mol L^{-1}. Potencjał i czas nagromadzania: -0,375 V, 120 s [4].

Stałą mikroelektrodę bizmutową wykorzystano ponadto do opracowania procedury oznaczania oksazepamu. Jako elektrolit podstawowy zastosowano 0,1 mol L^{-1} bufor octanowy o pH 4,0. Oznaczanie oksazepamu prowadzono przy następującej zmianie potencjału mikroelektrody: na początku do elektrody pracującej przykładano krótki impuls potencjałowy -3,0 V w czasie 2 s, w czasie którego mikroelektroda była aktywo-

wana; następnie przeprowadzano etap nagromadzania przykładając potencjał -0,65 V w czasie 120 s. Następnie rejestrowano sygnał analityczny techniką fali prostokątnej zmieniając potencjał mikroelektrody w zakresie od -0,65 do -1,05 V.
Optymalizacja procedury analitycznej polegała na doborze: warunków aktywacji mikroelektrody, pH i stężenia elektrolitu podstawowego oraz potencjału i czasu nagromadzania. w zoptymalizowanych warunkach pomiarowych krzywa kalibracyjna charakteryzowała się liniowym przebiegiem w zakresie stężeń od 5×10^{-8} do 5×10^{-7} mol L^{-1}. Na rys.2 przedstawiono woltamperogramy uzyskane podczas wyznaczania krzywej kalibracyjnej oksazepamu. Zbadano wpływ jonów obcych oraz substancji organicznych na sygnał analityczny oksazepamu stwierdzając, że stukrotny nadmiar jonów K^+, Na^+, Zn^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, witaminy C, D_3 oraz B_1 nie wpływa znacząco na prąd piku oksazepamu.



Rys.2. Woltamperogramy uzyskane dla tła (a) oraz wzrastających stężeń oksazepamu: 5×10^{-8} (b); 1×10^{-7} (c); 2×10^{-7} (d); 5×10^{-7} mol L^{-1} (e). Potencjał i czas nagromadzania: -0,65 V, 120 s.

Wnioski: Omawiane w tej pracy nowego typu mikroelektrody pracujące – stałe dyskowe mikroelektrody bizmutowe mogą być wykorzystane do oznaczania związków organicznych metodą adsorpcyjnej woltamperometrii stripingowej, co zostało potwierdzone opracowaniem analitycznych procedur oznaczania kwasu foliowego i oksazepamu. Sposób konstrukcji omawianych mikroelektrod zapewnia, że czujniki te stanowią alternatywę dla błonkowych elektrod bizmutowych oraz stałych elektrod bizmutowych o dużych rozmiarach.

Literatura:

1. S. Akbar, A. Anwar, Q. Kanwal, Analytical Biochemistry, 510 (2016) 98.
2. S. J. Duthie, British Medical Bulletin, 55 (1999) 578.
3. L. Mercolini, R. Mandrioli, C. Iannello, F. Matrisciano, F. Nicoletti, M. A. Raggi, Talanta 80 (2009) 279.
4. I. Gęca, M. Korolczuk, Electroanalysis, 32 (2020) 496.

PROSTA I SZYBKA ANALIZA SPECJACYJNA SELENU W WODACH ŚRODOWISKOWYCH OPARTA NA METODZIE ELEKTROCHEMICZNEJ Z UŻYCIEM BŁONKOWEJ ELEKTRODY METALICZNEJ JAKO ELEKTRODY PRACUJĄCEJ

M. GRABARCZYK, **M. ADAMCZYK**, UMCS, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Analitycznej, pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin

Abstrakt: Opisano woltametryczną procedurę dedykowaną oznaczaniu selenu(IV) z wykorzystaniem anodowej woltamperometrii stripingowej (ASV) oraz filmowej elektrody bizmutowej (BiFE) tworzonej *in situ*. Procedura oparta jest na zatężaniu jonów Se(IV) na BiFE na drodze redukcji do postaci metalicznej, a następnie uzyskaniu sygnału analitycznego w wyniku zmiany potencjału w kierunku anodowym. Zmienne eksperymentalne, w tym skład i stężenie elektrolitu podstawowego oraz stężenie jonów bizmutu zostały szczegółowo zbadane. W zoptymalizowanych warunkach pomiarowych odpowiedź woltamperometryczna wykazywała liniowość w zakresie śladowych stężeń selenu(IV) rzędu nano i mikromoli. Analiza próbek rzeczywistych wykazała, że proponowana procedura oznaczania śladowych stężeń selenu(IV) nadaje się do bezpośredniej analizy wód środowiskowych.

Wprowadzenie: Selen zalicza się do tych pierwiastków, których niewielkie ilości zapewniają prawidłowe funkcjonowanie ludzkiego organizmu. Jako przeciwutleniacz chroni komórki przed wolnymi rodnikami oraz toksynami. Pozytywnie wpływa na działanie tarczycy czy systemu odpornościowego. Ponadto, może też obniżać ryzyko zapadnięcia na niektóre rodzaje chorób nowotworowych. Jednakże, jak wykazano, selen w ilościach już kilkakrotnie wyższych niż stężenie pożądane wykazuje odwrotne działanie, stając się tym samym toksyczny [1]. Co więcej, toksyczność selenu jest silnie uzależniona od formy chemicznej pierwiastka, jako że nieorganiczne związki selenu są bardziej toksyczne niż organiczne, a wśród związków nieorganicznych bardziej szkodliwy charakter ze względu na większą biodostępność i toksyczność wykazują te, w których selen przyjmuje IV stopień utlenienia. Toteż w celu oceny rzeczywistego zagrożenia tego pierwiastka dla środowiska istnieje konieczność prowadzenia analizy specjacyjnej selenu. W tym celu wykorzystywane są liczne techniki analityczne do ilościowego oznaczania całkowitej zawartości selenu i jego specjacji. Wśród nich najczęściej stosowane są techniki spektroskopowe, takie jak atomowa spektrometria absorpcyjna [2-6], spektrometria mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie [7,8] i atomowa spektrometria emisyjna z plazmą wzbudzaną indukcyjnie [9]. Wszystkie powyższe metody analityczne są czasochłonne i wymagają kosztownego sprzętu, nierzadko także wymagają wstępnego przygotowania próbki. Nieodzowne staje się zatem opracowanie prostszych i bardziej przystępnych cenowo procedur ilościowego oznaczania selenu w różnych matrycach. Techniki elektroanalityczne są niewątpliwie godną uwagi alternatywą do śladowego oznaczania różnych jonów, między innymi i Se(IV), zwłaszcza w próbkach wody, ze względu na stosunkowo niski koszt oprzyrządowania i prostotę jego obsługi. Poza tym niektóre z tych technik, w szczególności woltamperometria stripingowa, zapewniają

dodatkowo wysoką czułość i selektywność oraz w większości przypadków nie ma potrzeby wstępnego przygotowania próbki przed właściwą analizą woltamperometryczną. Dlatego metody elektrochemiczne stanowią odpowiednie narzędzie do wykrywania śladowych ilości selenu. Woltamperometria stripingowa umożliwia ilościowe i selektywne oznaczanie Se(IV) wykorzystując fakt, że Se(VI) jest nieaktywny elektrochemicznie. W niniejszym rozdziale opisano prostą i szybką procedurę analizy specjacyjnej selenu z wykorzystaniem metody anodowej woltamperometrii stripingowej (ASV) na błonkowej elektrodzie bizmutowej [10].

Część eksperymentalna: Pomiary woltamperometryczne prowadzono za pomocą analizatora μAutolab (Utrecht, Holandia) w układzie trójelektrodowym składającym się z błonkowej elektrody bizmutowej generowanej *in situ* na podłożu z węgla szklistego (elektroda pracująca), elektrody platynowej (elektroda pomocnicza) oraz elektrody chlorosrebrowej wypełnionej nasyconym roztworem NaCl (elektroda odniesienia).

Procedura pomiarowa: Wszystkie pomiary woltamperometryczne przeprowadzono w 0,1 mol L^{-1} roztworze buforu octanowego o pH=3,6 zawierającym 2×10^{-5} mol L^{-1} Bi(III) niezbędny do wytworzenia filmu bizmutu na powierzchni elektrody z węgla szklistego. Eksperymenty przeprowadzano z nie odtlenionych roztworów w temperaturze pokojowej.
Procedura woltametryczna składała się z następujących etapów:
⇛ -1,6 V przez 5 s;
⇛ -0,4 V przez 60 s;
⇛ zmiana potencjału w zakresie od -0,2 V do -0,8 V.
W pierwszych dwóch etapach na elektrodzie z węgla szklistego jednocześnie tworzony był film bizmutu i jednocześnie zachodziło nagromadzanie jonów Se(IV) z roztworu w wyniku redukcji do postaci metalicznej. W tym czasie roztwór mieszany był za pomocą mieszadła magnetycznego. W trzecim etapie następowała rejestracja woltamperogramu a uzyskany sygnał analityczny w postaci piku wynikał z utleniania Se(0) do Se(IV). Po każdym cyklu pomiarowym przeprowadzano elektrochemiczne czyszczenie elektrody przykładając do niej następującą konfigurację potencjałów: -1,4 V przez 10 s i +0,3 V przez 10 s. W tym czasie najpierw produkty z poprzedniego pomiaru redukowane były do postaci metalicznej, a następnie przy dodatnim potencjale usuwane wraz z filmem bizmutu z powierzchni elektrody.

Wyniki:
Dobór elektrolitu podstawowego: Wpływ składu elektrolitu podstawowego na prąd piku selenu przy użyciu BiFE tworzonej *in situ* jako elektrody pracującej zbadano przeprowadzając kolejno pomiary w obecności buforu octanowego o pH w zakresie od 3,6 do 5,0. Wybór ten oparty był na podstawie danych literaturowych, które jednoznacznie wskazywały, że dla filmowej elektrody bizmutowej tworzonej *in situ* konieczne jest stosowanie środowiska kwaśnego. Wśród zbadanych elektrolitów najlepsze wyniki, czyli najwyższą czułość uzyskano w roztworze buforu octanowego o pH równym 3,6. Dlatego kolejnym krokiem było zbadanie wpływu stężenia buforu octanowego na sygnał selenu. Eksperymenty przeprowadzono stosując go jako elektrolit podstawowy w zakresie stężeń od 0,02 do 0,2 mol L^{-1}. Na podstawie zarejestrowanych woltamperogramów wykazano, że w całym zakresie stężeń sygnał analityczny selenu był taki sam. W konsekwen-

cji do dalszych pomiarów jako elektrolit podstawowy zastosowano 0,1 mol L^{-1} bufor octanowy o pH=3,6.

Wpływ stężenia jonów Bi(III): Przeprowadzono wstępne badania mające na celu porównanie wydajności czystej elektrody z węgla szklistego (GCE) oraz elektrody GCE pokrytej warstwą bizmutu (BiFE). Do modyfikacji elektrody z węgla szklistego wykorzystano metodę *in situ* ze względu na płynące z niej korzyści, takie jak szybkość, łatwość w zastosowaniu i powtarzalność oraz mniejsze zużycie odczynników. Wyniki wskazują, że obecność filmu bizmutu przekłada się na zwiększoną czułość pomiarów. Wzrost czułości elektrody z węgla szklistego pokrytej warstwą bizmutu wynika z tworzenia dwuskładnikowych stopów bizmutu z selenem [11]. Następnie zbadano zależność między stężeniem bizmutu a intensywnością odpowiedzi woltamperometrycznej selenu. Do badań zastosowano roztwór syntetyczny o następującym stałym składzie: 0,1 mol L^{-1} bufor octanowy, 1×10^{-7} mol L^{-1} Se(IV) oraz stężeniu Bi(III) zmieniającym się w zakresie od 5×10^{-6} do 5×10^{-4} mol L^{-1}. Badając powyższą zależność zaobserwowano, że sygnał selenu wzrastał wraz ze wzrostem stężenia bizmutu do 2×10^{-5} mol L^{-1} a przy wyższych stężeniach ulegał powolnemu zmniejszeniu. W związku z powyższym do oznaczania Se(IV) jako najkorzystniejsze wybrano stężenie Bi(III) w roztworze elektrolitu podstawowego równe 2×10^{-5} mol L^{-1}.

Charakterystyka procedury analitycznej: W zoptymalizowanych warunkach pomiarowych wykres kalibracyjny dla Se(IV) wykazuje liniowość w zakresie stężeń od 5×10^{-9} do 2×10^{-6} mol L^{-1}. Powtarzalność pomiarów w proponowanej procedurze ustalono wykonując pięć powtórzeń pomiarów woltamperometrycznych dla roztworu zawierającego 1×10^{-7} mol L^{-1} Se(IV). Względne odchylenie standardowe (RSD) dla tych pomiarów wyniosło 4,4%. Granica wykrywalności oszacowana na podstawie trzykrotnego odchylenia standardowego dla niskiego stężenia Se(IV) wynosiła $1{,}3 \times 10^{-9}$ mol L^{-1}.

Zastosowanie analityczne: W celu potwierdzenia poprawności opracowanej procedury zastosowano ją do analizy wód pobranych z terenu Lubelszczyzny. Zbadano odzyski Se(IV) z wód z rzeki Czerniejówka i Bystrzyca, do których wprowadzono odpowiednie jego stężenie. Pomiary wykonano w pięciu powtórzeniach stosując metodę dodatku wzorca. Uzyskane wartości stężeń przestawiono w Tabeli 1. Na podstawie uzyskanych danych można stwierdzić, że stężenia uzyskane z wykorzystaniem opracowanej procedury pozostają w dobrej zgodności w wartościami certyfikowanymi, co potwierdza przydatność analityczną opracowanej procedury.

Tabela 1. Wyniki uzyskane podczas oznaczania Se(IV) w wodach z terenu Lubelszczyzny.

Analizowana woda	Se(IV) dodany [nmol L^{-1}]	Se(IV) oznaczony [nmol L^{-1}]	Odzysk [%]	RSD (n=5) [%]
rzeka Czerniejówka	50	46.7 ± 5.3	93,4	5.4
	100	97.6 ± 4.7	97,6	4,6
rzeka Bystrzyca	50	48.7 ± 5.1	97,4	4.8
	100	96.7 ± 6.2	96,7	4.7

Wnioski: Niniejszy rozdział przedstawia tańszą alternatywę w stosunku do droższych metod spektrometrycznych służącą do ilościowego oznaczania selenu w próbkach wód naturalnych. Opracowana metoda ASV jest szybka, czuła i pozwala na bezpośrednie oznaczanie Se(IV) w rzeczywistych próbkach wód, co potwierdzają zadowalające wyniki uzyskane podczas analizy wód rzeczywistych pobranych z terenu Lubelszczyzny.

Zastąpienie toksycznej elektrody rtęciowej niegdyś najczęściej wykorzystywanej błonkową elektrodą bizmutową generowaną *in situ* stanowi udaną próbę przeprowadzenia przyjaznej dla środowiska elektrochemicznej analizy specjacyjnej selenu.

Literatura:

[1] C. Herrero Latorre, J. Barciela García, S. García Martín, R.M. Peña Crecente. Analytica Chimica Acta, 804 (2013) 37.
[2] A.M.H. Shabani, S. Dadfarnia, M. Nozohor. Spectrochimica Acta Part A, 116 (2013) 1.
[3] G.C. de Lima, A.C. do Lago, A.A. Chaves, P.S. Fadini, P.O. Luccas. Analytica Chimica Acta, 768 (2013) 35.
[4] L. Kozak, P. Niedzielski. Analytical Letter, 44 (2011) 2312.
[5] R. Wietecga-Posluszny, T. Lech, P. Koscielniak. Journal of Forensic Sciences, 56 (2011) 518.
[6] H. Li, Y. Luo, Z. Li, L. Yang, Q. Wang. Analytical Chemistry, 84 (2012) 2974.
[7] M.A. Saleh, E. Ewane, J. Jones, B.L. Wilson. Ecotoxicology and Environmental Safety, 45 (2000) 310.
[8] P. Qiu, C. Ai, L. Lin, J. Wu, F. Ye. Microchemical Journal, 186 (2007) 1.
[9] L. Campanella, T. Ferri. Journal of Electroanalytical Chemistry, 165 (1984) 241.
[10] M. Grabarczyk, M. Adamczyk. Molecules, 26 (2021) 4130.
[11] Y. Song, G.M. Swain. Analytica Chimica Acta, 593 (2007) 7.

ZASTOSOWANIE FILMOWEJ ELEKTRODY MIEDZIOWEJ DO OZNACZANIA ŚLADOWYCH STĘŻEŃ KADMU METODĄ ANODOWEJ WOLTAMPEROMETRII STRIPINGOWEJ

M. GRABARCZYK[1], J. WASĄG[2], [1]Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Analitycznej, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 20-031 Lublin, [2]Katolicki Uniwersytet Lubelski Jana Pawła II, Wydział Nauk Ścisłych i Nauk o Zdrowiu, Instytut Nauk Inżynieryjno-Technicznych, Katedra Inżynierii Materiałowej, ul. Konstantynów 1H, 20-708 Lublin.

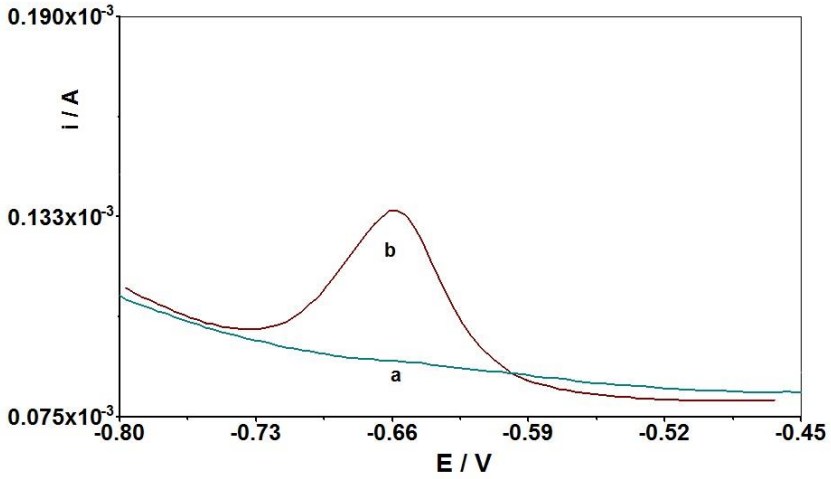
Abstrakt: W przedstawionej pracy do oznaczeń śladowych ilości kadmu wykorzystano miedziową elektrodę filmową na podłożu z węgla szklistego (CuFE/GC). Udowodniono możliwość oznaczania jonów kadmu w wodnych próbkach środowiskowych za pomocą opracowanej procedury badawczej. Pomiary prowadzono techniką anodowej woltamperometrii stripingowej, co pozwoliło na uzyskanie bardzo niskiej granicy wykrywalności $1{,}7 \cdot 10^{-10}$ M dla czasu nagromadzania analitu na powierzchnię elektrody 210 s. Monitorowanie stężenia jonów kadmu w środowisku ze względu na jego toksyczność i coraz szersze rozpowszechnienie w przemyśle jest obecnie ważnym zadaniem w chemii analitycznej.

Wprowadzenie: Kadm jest pierwiastkiem stanowiącym niebezpieczne zanieczyszczenie dla środowiska. Obecność kadm w powietrzu, wodach środowiskowych, glebie a także w roślinach i tkankach zwierzęcych jest wynikiem stosowania kadmu i jego związków w wielu procesach technologicznych w przemyśle. Pierwiastek ten używany jest do produkcji barwinków i stabilizatorów tworzyw sztucznych, galwanicznych powłok ochronnych, lutów i stopów lutowniczych oraz prętów kadmowych. Kadm stosowany jest także do produkcji baterii alkalicznych niklowo-kadmowych, fajerwerków i farb fluorescencyjnych [1]. Do istotnego zanieczyszczenia gleby kadmem przyczynia się powszechne stosowanie nawozów zawierających jego domieszki w ilościach nawet do 100 mg/kg [2]. Kadm raz wprowadzony do środowiska nie ulega degradacji, co przekłada się na jego akumulację w organizmach roślin, zwierząt i ludzi. Badania potwierdziły, że kadm ma działanie niekorzystne na organizmy i nawet w niewielkich ilościach zwiększa ryzyko występowania chorób wątroby, nerek i układu krążenia a także ma rakotwórczy wpływ na ludzki organizm [3]. Działanie toksykologiczne związków kadmu zależy od ich stężenia i postaci w której występują dlatego tak ważne jest uzyskanie informacji o ilości jonów Cd(II) w rzeczywistych próbkach środowiskowych [4].
W pracy wykorzystano jako technikę pomiarową anodową woltamperometrię stripingową (ASV). Metody woltamperometryczne należą do najczulszych wśród metod elektrochemicznych i pozwalają na oznaczanie jonów wielu pierwiastków na bardzo niskim poziomie [5,6]. Także w tych badaniach technika ASV okazała się bardzo skuteczna i pozwoliła na zastosowanie w pomiarach nowej generacji miedziowej elektrody filmowej (CuFE) jako elektrody pracującej. w literaturze opisanych jest wiele metod ASV służących oznaczaniu jonów kadmu, wśród których znaczna większość stosowana jest do oznaczania kadmu wraz z innymi jonami metali, najczęściej są to jony Pb(II). w pracy [7] zebrano w tabeli publikacje dotyczące oznaczania jonów Cd(II) techniką

ASV. z zebranych danych wynika, że procedura pomiarowa prezentowana w tym artykule ma najniższą granicę wykrywalności jonów Cd(II) wśród innych, opracowanych w ciągu ostatnich lat procedur badawczych z użyciem anodowej woltamperometrii stripingowej. Było to możliwe dzięki wykorzystaniu jako elektrody pracującej wspomnianej nowej generacji filmowej elektrody miedziowej. Uzyskana granica wykrywalności $1,7 \cdot 10^{-10}$ M jest także niższa od granic wykrywalności otrzymanych metodami opierającymi się na elektrodach rtęciowych, które jak wiadomo, pozwalają na uzyskanie bardzo dobrych parametrów pomiarowych w woltamperometrii. Zastosowanie elektrody filmowej opierającej się na nietoksycznym metalu jakim jest miedź jest główną zaletą przeprowadzonych badań. Obecnie duży nacisk w analizie śladowej metali kładziony jest na eliminację stosowania elektrod zawierających toksyczną rtęć.

Część eksperymentalna: W celu uzyskania jak najlepszych parametrów pomiarowych przeprowadzono optymalizację procedury badawczej. Badania prowadzono stosując analizator elektrochemiczny μAutolab wraz z oprogramowaniem GPES. Roztwór podstawowy każdorazowo przygotowywany był w naczynku pomiarowym o objętości 10 mL. w skład układu wchodziły trzy elektrody: elektroda odniesienia – chlorosrebrowa, elektroda pomocnicza – drucik platynowy, elektroda pracująca – elektroda z węgla szklistego, na której tworzony był film miedzi. Roztwór pomiarowy przygotowywano dodając do naczynka odpowiednie ilości elektrolitu podstawowego (HCl), jonów miedzi (z których podczas pomiarów na powierzchni elektrody pracującej tworzony był cienki film umożliwiający nagromadzenie jonów analitu), kadmu jako analitu oraz wody destylowanej do uzupełnienia objętości naczynka do 10 mL. Roztwory podczas pomiarów były mieszane w celu wydajnego nagromadzenia analitu na elektrodzie. Pomiary prowadzono techniką ASV stosując potencjał nagromadzania +0,4 V przez 10 s oraz -0,7 V przez 60 s. Pierwszy potencjał +0,4 V stosowany był w celu usunięcia z powierzchni elektrody pracującej zanieczyszczeń i pozostałości po poprzednich pomiarach, natomiast podczas trwania drugiego potencjału -0,7 V na powierzchnię elektrody GCE jednocześnie nagromadzany był film miedzi i kadm. Po upływie czasu nagromadzania 60 s rejestrowano sygnał analityczny zmieniając potencjał w zakresie od -0,7 V do -0,4 V. Próbki przed pomiarami nie wymagały dodatkowego odtleniania, co znacznie skracało czas prowadzonych analiz. Intensywność uzyskiwanego piku na woltamperogramach odpowiadała zawartości jonów kadmu w badanych roztworach.
Optymalizację rozpoczęto od dobrania odpowiedniego elektrolitu podstawowego, który zapewniał właściwe środowisko dla prowadzonych badań. Stwierdzono, że najlepsze sygnały otrzymano stosując jako elektrolit kwas solny. Sprawdzono również jak na wysokość uzyskiwanego na woltameprogramach piku analitycznego wpływa stężenie HCl w próbce. Pomiary prowadzono dla stężeń HCl w naczynku woltamperometrycznym wynoszących od 0,005 M do 0,4 M HCl. Okazało się, że najwyższe piki kadmu uzyskano dla stężenia 0,1 M HCl. Przy niższych wartościach stężeń HCl pik kadmu był niższy, a po uzyskaniu wyższych wartości niż 0,1 M HCl początkowo pozostawał stały a następnie ulegał obniżeniu wraz ze wzrostem stężenia HCl.
Jako kolejny czynnik wpływający na wysokość uzyskiwanych sygnałów, optymalizacji poddano stężenie miedzi, z której na powierzchni elektrody tworzony były cienki film. Pomiary prowadzono w standardowych warunkach zmieniając stężenie jonów Cu(II) w roztworze badanym od $1,6 \cdot 10^{-6}$ M do $3,2 \cdot 10^{-4}$ M. Pik kadmu wzrastał przy rosnących dodatkach miedzi aż do jej zawartości w roztworze wynoszącej $2 \cdot 10^{-4}$ M, po czym

pozostawał stały. Stężenie jonów Cu(II) $2 \cdot 10^{-4}$ M zostało wybrane jako optymalne do dalszych badań.
W taki sam sposób dokonano optymalizacji potencjału i czasu nagromadzania. Każdorazowo roztwór badany zawierał: 0,1 M HCl, $2 \cdot 10^{-4}$ M Cu(II) oraz $5 \cdot 10^{-8}$ M Cd(II). Potencjał nagromadzania zmieniano w zakresie od -0,9 V do -0,5 V. Najwyższe sygnały kadmu otrzymano przy potencjale nagromadzania -0,7 V. Podczas sprawdzania wpływu czasu nagromadzania zmieniano jego wartość od 0 do 260 s. Najkorzystniejsze wyniki uzyskano dla czasu 210 s i wybrano go do dalszych badań. Przy dłuższym czasie nagromadzania pik ulegał poszerzeniu.
Na rys.1 przedstawiono przykładowe woltamperogramy uzyskane podczas oznaczania jonów Cd(II) po dokonanym procesie optymalizacji. Jak widzimy sygnał widoczny jest dopiero po dodaniu do roztworu elektrolitu podstawowego jonów Cd(II).



Rys.1. Woltamperogramy uzyskane podczas oznaczania Cd(II) techniką ASV: a) tło: 0,1 M HCL + $2 \cdot 10^{-4}$ M Cu(II); b) jak (a) + $2 \cdot 10^{-8}$ M Cd(II). Potencjał nagromadzania -0,7 V, czas nagromadzania 210 s.

Wyniki: W oparciu o przeprowadzoną optymalizację przystąpiono do obliczania granicy wykrywalności opracowanej procedury badawczej. w tym celu konieczne było przygotowanie krzywej kalibracyjnej. Pomiary prowadzono z roztworów zawierających 0,1 M HCl oraz $2 \cdot 10^{-4}$ M Cu(II) dodając rosnące stężenia jonów Cd(II). Potencjał nagromadzania wynosił -0,7 V, czas nagromadzania 210 s. Stwierdzono, że prąd piku kadmu wzrastał liniowo w zakresie stężeń jonów Cd(II) od $5 \cdot 10^{-10}$ M do $5 \cdot 10^{-7}$ M (współczynnik korelacji r = 0,999). Wyliczona granica wykrywalności wyniosła $1,7 \cdot 10^{-10}$ M spełniając równanie y = 0,191x + 0,918, gdzie y to prąd piku (μA) a x stężenie Cd(II) (nM).
Przeprowadzono badania w próbkach wód naturalnych potwierdzające skuteczność i prawidłowość opracowanej procedury do detekcji śladowych stężeń kadmu. Przygotowano próbki zawierające wodę deszczową, rzeczną z rzeki San i Bystrzycy, wodę z jeziora Zemborzyce oraz wodę kranową. Badania prowadzono metodą dodatku wzorca dodając do roztworów znane stężenia kadmu a następnie wyliczając jego odzyski po przeprowadzonych metodą woltamperometryczą pomiarach. Wszystkie próbki przeba-

dano w pięciu powtórzeniach. Uzyskane odzyski mieściły się w zakresie od 96,5% do 101,5%, z odchyleniem standardowym między 3,5% a 4,3%, co świadczy o dobrej dokładności zastosowanej metody. Udowodniono więc, że metoda nadaję się do detekcji jonów Cd(II) uwalnianych do środowiska, co może mieć w przyszłości szersze zastosowanie komercyjne.

Wnioski: W przedstawionej pracy zastosowano anodową woltamperometrię stripingową do detekcji śladowych ilości jonów Cd(II). Metody woltamperometryczne charakteryzują się wysoką czułością oznaczeń, doskonałą odtwarzalnością i powtarzalnością uzyskiwanych sygnałów analitycznych, są to metody nie drogie i nie wymagające skomplikowanej aparatury badawczej. Technika została zastosowana do wykrywania jonów kadmu w próbkach wód naturalnych, co potwierdza jej skuteczność w badaniach materiałów środowiskowych. Uzyskana bardzo niska granica wykrywalności oraz szeroki zakres liniowości krzywej kalibracyjnej są jej kolejną zaletą. Oprócz tego, udowodniono skuteczność nowego typu elektrody błonkowej CuFE utworzonej na podłożu z węgla szklistego w woltamperometrycznej analizie śladowej. Jest to pierwsza tego typu procedura analityczna wykorzystująca jako elektrodę pracującą elektrodę CuFE/GC do detekcji śladowej zawartości jonów Cd(II) w próbkach środowiskowych.

Literatura:

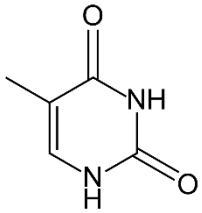
1. M. Jakubowski, J. Muszer, P. Slota, Medycyna Pracy, 46 (1995) 109.
2. S. Satarug, J.R. Baker, S. Urbenjapol, M. Haswell, P.E. Reilly, D.J. Williams, M.R. Moore, Toxicology Letters, 137 (2002) 65.
3. P. Ostrowska, Mineral Resource Management, 24 (2008) 255.
4. K. Duarte, C.I.L. Justino, A.C. Freitas, A.M.P. Gomes, A.C. Duarte, T.A.P. Rocha-Santos, Trends Analytical Chemistry, 64 (2014) 183.
5. P.Sanchayanukun, S. Muncharoen, Talanta, 217 (2020) 121027.
6. B. Baś, K. Jedlińska, K. Węgiel, Electrochemistry Communications, 49 (2014) 79.
7. J. Wasąg, M. Grabarczyk, Materials, 14 (2021) 5148.

BADANIE KINETYKI ELEKTROREDUKCJI JONÓW CYNKU w OBECNOŚCI TYMINY

D. GUGAŁA-FEKNER, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Analitycznej, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Przy zastosowaniu spektroskopii impedancyjnej oraz innych metod elektrochemicznych wykazano nieodwracalny charakter elektroredukcji jonów cynku na elektrodzie rtęciowej w 0,5 mol/dm^3 roztworze octanu sodu o pH 6 z dodatkiem tyminy. Ponadto udowodniono inhibitujący wpływ tyminy na analizowany proces elektrodowy.

Wprowadzenie: Tymina (rys.1) to organiczny związek chemiczny, należący do zasad pirymidynowych. Jest ważnym składnikiem DNA. Tymina (T) łączy się z adeniną (A) w DNA, a w RNA zastąpiona jest uracylem (U).



Rys.1. Tymina wzór strukturalny.

Związek ten adsorbując się na powierzchni rtęci zmienia szybkość procesu przebiegającego na elektrodzie. Wyznaczając parametry kinetyczne elektroredukcji jonów Zn^{2+} wykazano inhibitujący wpływ tyminy na analizowaną reakcję.

Część eksperymentalna: Pomiary prowadzone były w termostatowanym naczynku, w trójelektrodowym układzie: pracująca elektroda rtęciowa z kontrolowaną powierzchnią kropli (CGMDE), która była używana jako kapiąca (DME) lub elektroda wisząca (HMDE), elektroda chlorosrebrowa z nasyconym KCl (elektroda odniesienia) i drut platynowy (elektroda pomocnicza). w prowadzonych badaniach wykorzystano analizator elektrochemiczny µAutolab firmy Eco Chemie (Holandia), pomiary wykonywano w temperaturze 298 K.
Elektrolitem podstawowym był 0,5 M CH_3COONa o pH 6. Rolę depolaryzatora pełniły jony cynku (producent Aldrich), których stężenie wynosiło $5{,}0 \cdot 10^{-3}$ M. Substancją zmieniającą kinetykę rozpatrywanej substancji elektrodowej była tymina (producent Aldrich). Wykorzystywane do badań roztwory przygotowano bezpośrednio przed pomiarami ze świeżo demineralizowanej, w systemie Merck Milipore, wody. Do odtlenienia roztworów używano azotu, który wstępnie przepuszczano przez płuczki z wodą demineralizowaną. Czas odtleniania roztworów nie był krótszy niż 15 minut.
Pomiary prowadzono wykorzystując woltamperometrię fali prostokątnej SWV, woltamperometrię cykliczną CV, polarografię stałoprądową DC oraz elektrochemiczną spektroskopię impedancyją EIS.

Wyniki: W polarografii stałoprądowej DC do kapiącej elektrody rtęciowej przykładano liniowo zmieniający się potencjał mierzony względem elektrody chlorosrebrowej [1,2]. w Tabeli 1 przedstawiono wartości średnich wysokości fal polarograficznych elektroredukcji jonów Zn^{2+} zarejestrowane w nieobecności i obecności tyminy.

Tabela 1. Wartości średnich wysokości fali i [A] oraz **w**artości współczynników dyfuzji D_{OX} [cm^2s^{-1}] w obecności różnych stężeń tyminyw układzie Zn^{2+} w buforze octanowym o pH 6 w obecności różnych stężeń tyminy**.**

c_{tyminy} [M]	I [A]	D_{OX} [cm^2s^{-1}]
0	$12{,}37\cdot10^{-6}$	$4{,}97\cdot10^{-6}$
$3{,}0\cdot10^{-4}$	$11{,}40\cdot10^{-6}$	$4{,}22\cdot10^{-6}$
$5{,}0\cdot10^{-4}$	$10{,}08\cdot10^{-6}$	$3{,}30\cdot10^{-6}$
$7{,}0\cdot10^{-4}$	$9{,}94\cdot10^{-6}$	$3{,}.21\cdot10^{-6}$
$9{,}0\cdot10^{-4}$	$9{,}48\cdot10^{-6}$	$2{,}92\cdot10^{-6}$
$1{,}0\cdot10^{-3}$	$9{,}47\cdot10^{-6}$	$3{,}91\cdot10^{-6}$
$2{,}0\cdot10^{-3}$	$9{,}51\cdot10^{-6}$	$2{,}93\cdot10^{-6}$
$3{,}0\cdot10^{-3}$	$9{,}55\cdot10^{-6}$	$2{,}96\cdot10^{-6}$
$4{,}0\cdot10^{-3}$	$10{,}09\cdot10^{-6}$	$3{,}30\cdot10^{-6}$
$5{,}0\cdot10^{-3}$	$10{,}26\cdot10^{-6}$	$3{,}42\cdot10^{-6}$
$6{,}0\cdot10^{-3}$	$10{,}40\cdot10^{-6}$	$3{,}51\cdot10^{-6}$
$8{,}0\cdot10^{-3}$	$10{,}52\cdot10^{-6}$	$3{,}59\cdot10^{-6}$
$1{,}0\cdot10^{-2}$	$11{,}15\cdot10^{-6}$	$4{,}04\cdot10^{-6}$
$2{,}0\cdot10^{-2}$	$11{,}30\cdot10^{-6}$	$4{,}15\cdot10^{-6}$
$3{,}0\cdot10^{-2}$	$11{,}52\cdot10^{-6}$	$4{,}31\cdot10^{-6}$

Analizując wartości średnich wysokości fali stałoprądowych elektroredukcji jonów Zn^{2+} w buforem octanowym o pH 6 w obecności określonych stężeń tyminy.
W celu ilościowej charakterystyki polarogramu zastosowano równanie Ilkovica dla prądu granicznego i_g kontrolowanego dyfuzją:

$$i_g = 605nc\cdot D^{1/2}{}_{OX}\cdot m^{2/3}\cdot t^{1/6}$$

gdzie: c- stężenie depolaryzatora, D_{OX} – współczynnik dyfuzji tego depolaryzatora, m – wydajność kapilary, t – czas trwania kropli.

Obliczone wartości D_{OX} zamieszczono w Tabeli 1. Jak można było się spodziewać (Tabela 1) wprowadzenie tyminy do roztworu buforowego o pH 6 zawierającego jony Zn^{2+} nie powoduje wyraźnych zmian wartości D_{OX}. Dowodzi to, że obecność coraz większych ilości tyminy nie wpływa na zmianę lepkości roztworu.
W woltamperometrii cyklicznej CV wiszącą kroplę rtęciową polaryzowano liniowo zmieniającym się w czasie potencjałem i rejestrowano prąd płynący przez obwód w zależności od potencjału. Uzyskano w ten sposób cykliczne krzywe woltamperometryczne składające się z części katodowej i anodowej w określonym zakresie potencjałów. Na podstawie interpretacji zmian położenia tych pików otrzymanych po wprowadzeniu tyminy do roztworów jonów Zn^{2+} obliczono wartości różnicy potencjałów piku

anodowego i katodowego, które są dobrym kryterium odwracalności procesu elektrodowego.
Wyniki tych pomiarów dla badanych układów umieszczono w Tabeli 2. Dodatek tyminy do roztworu podstawowego powoduje stopniowy wzrost wartości ΔE, co sugeruje spowolnienie procesu elektroredukcji jonów Zn^{2+}. w oparciu o woltamperogramy CV zostały wyznaczone wartości odwracalnego potencjału półfali $E^r_{1/2}$ charakteryzujące elektroredukcję Zn^{2+} . Brak znaczących zmian wartości odwracalnego potencjału półfali $E^r_{1/2}$ ze wzrostem stężenia tyminy świadczy o tym, że w analizowanych roztworach nie powstają trwałe kompleksy jon depolaryzatora-tymina (Tabela 2).

Tabela 2. Wartości różnicy potencjału piku anodowego i katodowego oraz wartości odwracalnego potencjału półfali $E^r_{1/2}$ [mV] elektroredukcji jonów Zn^{2+} w buforze octanowym o pH 6 w obecności różnych stężeń tyminy.

c_{tyminy} [M]	ΔE [mV]	$E^r_{1/2}$ [mV]
0	88	-998
$3{,}0\cdot10^{-4}$	83	-1008
$5.0\cdot10^{-4}$	82	-1002
$7.0\cdot10^{-4}$	79	-987
$9{,}0\cdot10^{-4}$	79	-995
$1{,}0\cdot10^{-3}$	82	-994
$2{,}0\cdot10^{-3}$	83	-993
$3{,}0\cdot10^{-3}$	84	-995
$4{,}0\cdot10^{-3}$	85	-995
$5{,}0\cdot10^{-3}$	88	-994
$6{,}0\cdot10^{-3}$	88	-988
$8{,}0\cdot10^{-3}$	95	-993
$1{,}0\cdot10^{-2}$	101	-994
$2{,}0\cdot10^{-2}$	117	-994
$3{,}0\cdot10^{-2}$	145	-1053

Stosując metodę impedancji faradajowskiej napięcie stałe, którym polaryzowano elektrodę pracującą modulowano zmiennym napięciem w obszarze częstotliwości 15-100000 Hz. Potencjał polaryzacji zmieniano co 0,01V w zakresie 0,95 – 1,3V. Dla każdego ze stosowanych potencjałów polaryzacji wyznaczono oporność aktywacyjną. Przedstawiono ją w Tabeli 3.

Tabela 3. Wartości minimalnej oporności aktywacyjnej R_a w układzie Zn^{2+} z buforem octanowym o pH 6 w obecności różnych stężeń tyminy.

c_{tyminy} [M]	Ra [Ω·cm^2]
0	4,82
$3{,}0\cdot10^{-4}$	3,03
$5{,}0\cdot10^{-4}$	3,44
$7{,}0\cdot10^{-4}$	3,52
$9{,}0\cdot10^{-4}$	5,96

$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	5,84
$2{,}0 \cdot 10^{-3}$	6,15
$3{,}0 \cdot 10^{-3}$	5,10
$4{,}0 \cdot 10^{-3}$	6,02
$5{,}0 \cdot 10^{-3}$	6,39
$6.0 \cdot 10^{-3}$	6,39
$8{,}0 \cdot 10^{-3}$	7,86
$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	8,33
$2{,}0 \cdot 10^{-2}$	12,59
$3{,}0 \cdot 10^{-2}$	18,00

Minimalne wartości oporności aktywacyjnej uzyskano przy potencjale -990mV. Analizując otrzymane widma impedancyne widać, że dodatek tyminy o wzrastającym stężeniu, do roztworu 0,5 M octanu sodu o pH 6 powoduje wzrost wartości oporności aktywacyjnej związanej z przeniesieniem ładunku podczas reakcji elektrodowej w stosunku do roztworu podstawowego bez dodatku substancji organicznej.

Wnioski: Wykazano, że tymina pełni rolę inhibitora elektroredukcji jonów Zn^{2+}. Dowodem tego jest wzrost różnicy między wartościami potencjałów piku anodowego i katodowego na wolamperogramach CV oraz wzrost wartości oporności aktywacyjnej wyznaczonej z widma EIS.

Literatura:

1. D. Gugala-Fekner, Acta Chimica Slovenica, 65 (2018) 119.
2. D. Gugała-Fekner, Journal of Molecular Liquids, 261 (2018) 57.

WPŁYW PURYNY i TYMINY NA KINETYKĘ REDUKCJI JONOW CYNKU(II) w BUFORZE OCTANOWYM o pH 4

D. GUGAŁA-FEKNER, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Analitycznej, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Przy zastosowaniu spektroskopii impedancyjnej oraz innych metod elektrochemicznych wykazano nieodwracalny charakter elektroredukcji jonów cynku na elektrodzie rtęciowej w 0,5 M roztworze octanu sodu o pH 4 z dodatkiem tyminy oraz puryny. Ponadto udowodniono inhibitujący wpływ tyminy i puryny na analizowany proces elektrodowy.

Wprowadzenie: Puryna to aromatyczny związek organiczny, heterocykliczny zbudowany ze skondensowanych pierścieni pirymidyny i imidazolu. Jest podstawą dwóch zasad azotowych wchodzących w skład kwasów nukleinowych (DNA i RNA) – guaniny i adeniny. Tymina to organiczny związek chemiczny, należący do zasad pirymidynowych. Jest ważnym składnikiem DNA. Tymina (T) łączy się z adeniną (A) w DNA, a w RNA zastąpiona jest uracylem (U).
Związki te adsorbując się na powierzchni rtęci zmieniają szybkość procesu przebiegającego na elektrodzie. Wyznaczając parametry kinetyczne elektroredukcji jonów Zn^{2+} wykazano inhibitujący wpływ obu związków organicznych na analizowaną reakcję elektrodową.

Część eksperymentalna: Pomiary prowadzone były w termostatowanym naczynku, w trójelektrodowym układzie: pracująca elektroda rtęciowa z kontrolowaną powierzchnią kropli (CGMDE), która była używana jako kapiąca (DME) lub elektroda wisząca (HMDE), elektroda chlorosrebrowa z nasyconym KCl (elektroda odniesienia) i drut platynowy (elektroda pomocnicza). w prowadzonych badaniach wykorzystano analizator elektrochemiczny µAutolab firmy Eco Chemie (Holandia), pomiary wykonywano w temperaturze 298 K.
Elektrolitem podstawowym był 0,5 M CH_3COONa o pH 4. Rolę depolaryzatora pełniły jony cynku (producent Aldrich), których stężenie wynosiło $5{,}0 \cdot 10^{-3}$M. Substancją zmieniającą kinetykę rozpatrywanej substancji elektrodowej była tymina (producent Aldrich) oraz puryna (producent Aldrich).
Wykorzystywane do badań roztwory przygotowano bezpośrednio przed pomiarami ze świeżo demineralizowanej, w systemie Merck Milipore, wody. Do odtlenienia roztworów używano azotu, który wstępnie przepuszczano przez płuczki z wodą demineralizowaną. Czas odtleniania roztworów nie był krótszy niż 15 minut.
Pomiary prowadzono wykorzystując woltamperometrię fali prostokątnej SWV, woltamperometrię cykliczną CV, polarografię stałoprądową DC oraz elektrochemiczną spektroskopię impedancyją EIS.

Wyniki: W polarografii stałoprądowej DC do kapiącej elektrody rtęciowej przykładano liniowo zmieniający się potencjał w zakresie -900 mV do -1200 mV mierzony względem

elektrody chlorosrebrowej. w Tabeli 1 przedstawiono wartości średnich wysokości fal polarograficznych elektroredukcji jonów Zn^{2+} zarejestrowane w nieobecności i obecności badanych związków organicznych.

Tabela 1. Wartości średnich wysokości fali i [A] w układzie Zn^{2+} w buforze octanowym o pH 4 w obecności różnych stężeń tyminy i puryny.

c [M]	- i [A]	
	tymina	puryna
0	$10{,}87 \cdot 10^{-6}$	$10{,}87 \cdot 10^{-6}$
$1{,}0 \cdot 10^{-4}$		$12{,}56 \cdot 10^{-6}$
$3{,}0 \cdot 10^{-4}$	$11{,}05 \cdot 10^{-6}$	$15{,}26 \cdot 10^{-6}$
$5{,}0 \cdot 10^{-4}$	$10{,}96 \cdot 10^{-6}$	
$7{,}0 \cdot 10^{-4}$	$10{,}94 \cdot 10^{-6}$	$15{,}35 \cdot 10^{-6}$
$9{,}0 \cdot 10^{-4}$	$10{,}92 \cdot 10^{-6}$	$16{,}78 \cdot 10^{-6}$
$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	$10{,}97 \cdot 10^{-6}$	
$2{,}0 \cdot 10^{-3}$	$11{,}19 \cdot 10^{-6}$	$19{,}06 \cdot 10^{-6}$
$3{,}0 \cdot 10^{-3}$	$11{,}04 \cdot 10^{-6}$	
$4{,}0 \cdot 10^{-3}$	$10{,}91 \cdot 10^{-6}$	$24{,}12 \cdot 10^{-6}$
$5{,}0 \cdot 10^{-3}$	$10{,}91 \cdot 10^{-6}$	
$6{,}0 \cdot 10^{-3}$	$11{,}02 \cdot 10^{-6}$	$30{,}34 \cdot 10^{-6}$
$8{,}0 \cdot 10^{-3}$	$11{,}41 \cdot 10^{-6}$	
$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	$11{,}72 \cdot 10^{-6}$	$40{,}91 \cdot 10^{-6}$
$2{,}0 \cdot 10^{-2}$	$11{,}34 \cdot 10^{-6}$	
$3{,}0 \cdot 10^{-2}$	$11{,}38 \cdot 10^{-6}$	$69{,}81 \cdot 10^{-6}$

Rozpatrując wyniki przestawione w Tabeli 1 nie obserwuje się wyraźnych zmian wartości średnich wysokości fali stałoprądowych elektroredukcji jonów Zn^{2+} w buforem octanowym o pH 4 w obecności określonych stężeń tyminy.
Jeżeli chodzi o purynę, to wartości średnich wysokości fali stałoprądowych elektroredukcji jonów Zn^{2+} w buforze octanowym o pH 4, są znacznie wyższe i wyraźniejsze.
W celu ilościowej charakterystyki polarogramu zastosowano równanie Ilkovica dla prądu granicznego i_g kontrolowanego dyfuzją:

$$i_g = 605nc \cdot D^{1/2}{}_{OX} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}$$

gdzie: c – stężenie depolaryzatora, D_{OX} – współczynnik dyfuzji tego depolaryzatora, m – wydajność kapilary, t – czas trwania kropli.

Obliczone wartości D_{OX} zamieszczono w Tabeli 2.

Tabela 2. Wartości współczynników dyfuzji D_{OX} [cm^2s^{-1}] w układzie Zn^{2+} w buforze octanowym o pH 4 w obecności różnych stężeń tyminy.

c [M]	D_{OX} [cm^2s^{-1}]	
	tymina	puryna
0	$3{,}84 \cdot 10^{-6}$	$3{,}84 \cdot 10^{-6}$
$1{,}0 \cdot 10^{-4}$		$6{,}61 \cdot 10^{-6}$
$3{,}0 \cdot 10^{-4}$	$3{,}97 \cdot 10^{-6}$	$7{,}57 \cdot 10^{-6}$
$5{,}0 \cdot 10^{-4}$	$3{,}90 \cdot 10^{-6}$	
$7{,}0 \cdot 10^{-4}$	$3{,}89 \cdot 10^{-6}$	$7{,}65 \cdot 10^{-6}$
$9{,}0 \cdot 10^{-4}$	$3{,}87 \cdot 10^{-6}$	$9{,}15 \cdot 10^{-6}$
$1.0 \cdot 10^{-3}$	$3{,}91 \cdot 10^{-6}$	
$2{,}0 \cdot 10^{-3}$	$3{,}96 \cdot 10^{-6}$	$11{,}79 \cdot 10^{-6}$
$3{,}0 \cdot 10^{-3}$	$3{,}96 \cdot 10^{-6}$	
$4{,}0 \cdot 10^{-3}$	$3{,}86 \cdot 10^{-6}$	$18{,}90 \cdot 10^{-6}$
$5{,}0 \cdot 10^{-3}$	$3{,}86 \cdot 10^{-6}$	
$6{,}0 \cdot 10^{-3}$	$3{,}94 \cdot 10^{-6}$	$29{,}89 \cdot 10^{-6}$
$8{,}0 \cdot 10^{-3}$	$4{,}23 \cdot 10^{-6}$	
$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	$3{,}73 \cdot 10^{-6}$	$54{,}36 \cdot 10^{-6}$
$2{,}0 \cdot 10^{-2}$	$3{,}47 \cdot 10^{-6}$	$158{,}24 \cdot 10^{-6}$
$3{,}0 \cdot 10^{-2}$	$3{,}50 \cdot 10^{-6}$	

Jak można było się spodziewać (Tabela 1) wprowadzenie tyminy do roztworu buforowego o pH 4 zawierającego jony Zn^{2+} nie powoduje wyraźnych zmian wartości D_{OX}. Dowodzi to, że obecność coraz większych ilości substancji organicznych nie wpływa na zmianę lepkości roztworu.

W przypadku puryny zmiana wartości D_{OX} jest znacznie wyraźniejsza. Ten widoczny wpływ puryny na dyfuzje jonów Zn^{2+}, świadczy o zmianie lepkości analizowanych roztworów, w których obecna jest substancja organiczna.

W woltamperometrii cyklicznej CV wiszącą kroplę rtęciową polaryzowano liniowo zmieniającym się w czasie potencjałem i rejestrowano prąd płynący przez obwód w zależności od potencjału. Uzyskano w ten sposób cykliczne krzywe woltamperometryczne składające się z części katodowej i anodowej w określonym zakresie potencjałów. Na podstawie interpretacji zmian położenia tych pików otrzymanych po wprowadzeniu tyminy do roztworów jonów Zn^{2+} obliczono wartości różnicy potencjałów piku anodowego i katodowego, które są dobrym kryterium odwracalności procesu elektrodowego.

Stosując metodę impedancji faradajowskiej napięcie stałe, którym polaryzowano elektrodę pracującą modulowano zmiennym napięciem w obszarze częstotliwości 15-100000 Hz. Potencjał polaryzacji zmieniano co 0,01 V w zakresie 0,95 – 1,3V. Dla każdego ze stosowanych potencjałów polaryzacji wyznaczono oporność aktywacyjną. Przedstawiono ją w Tabeli 3.

Tabela 3. Wartości minimalnej oporności aktywacyjnej R_a w układzie Zn^{2+} z buforem octanowym o pH 4 w obecności różnych stężeń tyminy i puryny.

c [M]	Ra [Ω·cm^2]	
	tymina	puryna
0	0,85	0,86
$1{,}0\cdot10^{-4}$		2,44
$3{,}0\cdot10^{-4}$	1,34	5,70
$5{,}0\cdot10^{-4}$	1,24	
$7{,}0\cdot10^{-4}$	1,26	7,04
$9{,}0\cdot10^{-4}$	1,30	6,95
$1{,}0\cdot10^{-3}$	1,24	
$2{,}0\cdot10^{-3}$	1,45	6,68
$3{,}0\cdot10^{-3}$	1,43	
$4{,}0\cdot10^{-3}$	1,53	6,52
$5{,}0\cdot10^{-3}$	1,52	
$6{,}0\cdot10^{-3}$	1,58	6,23
$8{,}0\cdot10^{-3}$	2,54	
$1{,}0\cdot10^{-2}$	2,16	5,99
$2{,}0\cdot10^{-2}$	2,97	5,45
$3{,}0\cdot10^{-2}$	4,01	

Minimalne wartości oporności aktywacyjnej uzyskano przy potencjale -990mV. Analizując otrzymane widma impedancyjne widać, że zarówno dodatek tyminy jak i puryny o wzrastającym stężeniu, do roztworu 0,5 M octanu sodu o pH 4 powoduje wzrost wartości oporności aktywacyjnej związanej z przeniesieniem ładunku podczas reakcji elektrodowej w stosunku do roztworu podstawowego bez dodatku substancji organicznej.

Wnioski: Wykazano, że oba badane związki organiczne pełnią rolę inhibitora elektroredukcji jonów Zn^{2+}. Dowodem tego jest wzrost różnicy między wartościami potencjałów piku anodowego i katodowego na wolamperogramach CV oraz wzrost wartości oporności aktywacyjnej wyznaczonej z widma EIS.

BADANIE ZACHOWANIA SIĘ JONÓW Fe^{2+} w DYSPERSJACH TLENKÓW METALI z WYKORZYSTANIEM METOD ELEKTROCHEMICZNYCH i SPEKTROSKOPOWYCH

K. LAMENT[1], J. NIESZPOREK[2], W. PIASECKI[3], [1]Akademia Wychowania Fizycznego Józefa Piłsudskiego w Warszawie, Filia w Białej Podlaskiej, Regionalny Ośrodek Badań i Rozwoju, ul. Akademicka 2, 21-500 Biała Podlaska, [2]Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Analitycznej, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 20-031 Lublin, [3]Akademia Wychowania Fizycznego Józefa Piłsudskiego w Warszawie, Filia w Białej Podlaskiej, Wydział Wychowania Fizycznego i Zdrowia, ul. Akademicka 2, 21-500 Biała Podlaska.

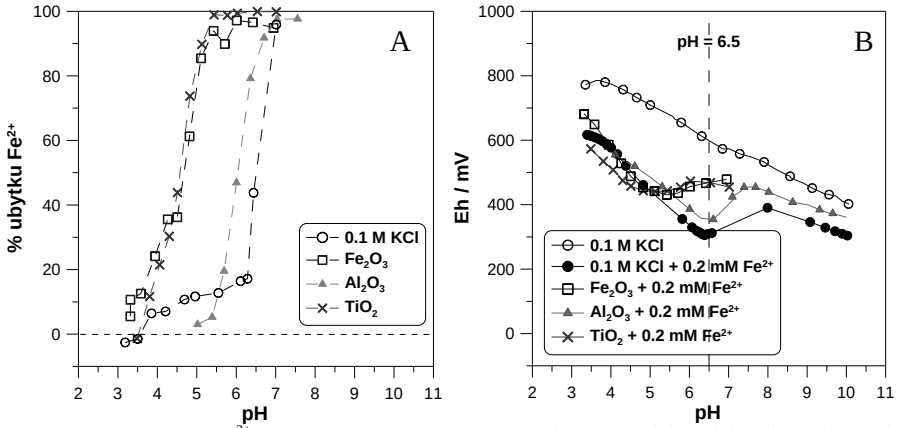
Abstrakt: Jony Fe^{2+} mają kluczowe znaczenie dla ekosystemów poprzez udział w reakcjach redukcji/utleniania. Niniejsze opracowanie dotyczy badania zachowania tych jonów w dyspersjach tlenków metali Fe_2O_3, Al_2O_3 i TiO_2 w zależności od pH, przy użyciu metod elektrochemicznych i spektroskopowych. z pomiarów spektrofotometrycznych połączonych z monitorowaniem potencjału redoks, ustalono, że dyspersja Al_2O_3 wykazuje znacznie mniejszy wychwyt Fe^{2+} niż w przypadku innych tlenków przy pH < 6,0. Najsilniejsza adsorpcja Fe^{2+} występowała w przypadku TiO_2 i Fe_2O_3. Odnotowano prawie całkowity zanik stężenia Fe^{2+} w roztworze dla wszystkich tlenków w pH powyżej 6,5 z powodu utleniania Fe^{2+} objawiającego się odwróceniem kierunku zmian wartości potencjału redoks Eh. Spektroskopia rentgenowska fotoelektronów (XPS) i woltamperometria fali prostokątnej (SWV) potwierdziły specjację żelaza w badanym układzie. Stosując XPS stwierdzono przemianę wytrąconego $Fe(OH)_3$ w FeOOH po przekroczeniu pH 6,5. Wartości R_a (oporność aktywacyjna elektroutleniania Fe^{2+}) uzyskane za pomocą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) wykazały korzystny wpływ tlenków metali na szybkość elektroutleniania Fe^{2+} na elektrodzie złotej.

Wprowadzenie: Wiele procesów zachodzących w środowisku, takich jak obieg składników odżywczych, rozpuszczanie minerałów, czy przemiany zanieczyszczeń wód podziemnych jest powiązanych z transferem elektronów [1,2]. Istnieje również wiele procesów technologicznych, które obejmują proces utleniania lub redukcji [3-5]. Układ zawierający parę redoks Fe^{2+}/Fe^{3+} zasługuje na szczególną uwagę głównie w dziedzinie geochemii, inżynierii środowiska, czy biochemii. Obieg biogeochemiczny tej pary redoks wpływa na zachowanie geochemiczne (wodoro)tlenków występujących w ekosystemach wodnych i lądowych [6]. Tlenki żelaza, glinu(III) i tlenek tytanu(IV) stanowią najpowszechniejsze tlenki w minerałach ilastych [2], dlatego zachowanie Fe^{2+} w wodnej zawiesinie tych materiałów, w symulowanych warunkach środowiskowych, powinno być dokładniej zbadane. Wyniki uzyskane z elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS), dostarczyły już dowodów na adsorpcję Fe^{2+} na elektrodach z węgla szklistego (GC - *Glassy Carbon*) pokrytych γ-Al_2O_3 i TiO_2 [7]. Niemniej jednak nie ma badań wykorzystujących te techniki dla procesów obejmujących Fe^{2+} w dyspersjach tlenków metali. w przedstawionych wynikach badań zademonstrowano kompleksową analizę elektrochemiczną (m.in. techniki SWV, EIS) oraz analizę spektroskopową do śledzenia zachowania się jonów Fe^{2+} w dyspersji nanocząstek Fe_2O_3, Al_2O_3 i TiO_2 w funkcji pH.

Zastosowano również kombinowaną elektrodę z pierścieniem Pt, w celu kontroli potencjału redoks badanego układu. Stężenie jonów Fe^{2+} oznaczano przy użyciu spektrofotometrii UV-VIS. Analiza spektroskopowa fotoelektronów rentgenowskich (XPS) zweryfikowała stan chemiczny żelaza i rodzaj powstałej fazy stałej.

Część eksperymentalna: Zastosowano nanoproszki, tj. tlenek tytanu(IV) (AEROXIDE TiO_2 P 25) i tlenek glinu(III) (Al_2O_3, AEROXIDE Alu C) z firmy Evonik oraz NanoArc tlenek żelaza(III) firmy Alfa Aesar (γ-Fe_2O_3, maghemit), które przebadano pod względem właściwości kwasowo-zasadowych [8,9].
Do monitorowania stężenia jonów Fe^{2+} zastosowano znaną procedurę spektrofotometryczną z o-fenantroliną [10]. w tym samym czasie przeprowadzano pomiar potencjału redoks Eh przy użyciu kombinowanej elektrody z pierścieniem Pt [11]. Pozostałe pomiary elektrochemiczne przeprowadzono za pomocą analizatora μAutolab Fra2 (Eco Chemie) w układzie trójelektrodowym składającym się z elektrody złotej jako elektrody pracującej, elektrody Ag/AgCl wypełnionej nasyconym NaCl jako elektrody odniesienia oraz elektrody pomocniczej w postaci platynowego drutu. w badaniach zastosowano technikę SWV oraz EIS. Każdy roztwór został przygotowany bezpośrednio przed pomiarem przy użyciu wody oczyszczonej w systemie Merck Millipore oraz odtlenianej azotem przez 20 minut. Wszystkie pomiary przeprowadzono w 25°C. Wprowadzana ilość jonów Fe^{2+} była porównywalna do tej występującej w naturalnych wodach słodkich. Do analiz XPS zastosowano wielokomorowy system UHV (PREVAC). Analizie poddano wysuszony osad z próbki składającej się z 0,1 M KCl + 0,2 mM Fe^{2+} przy pH 6,5.

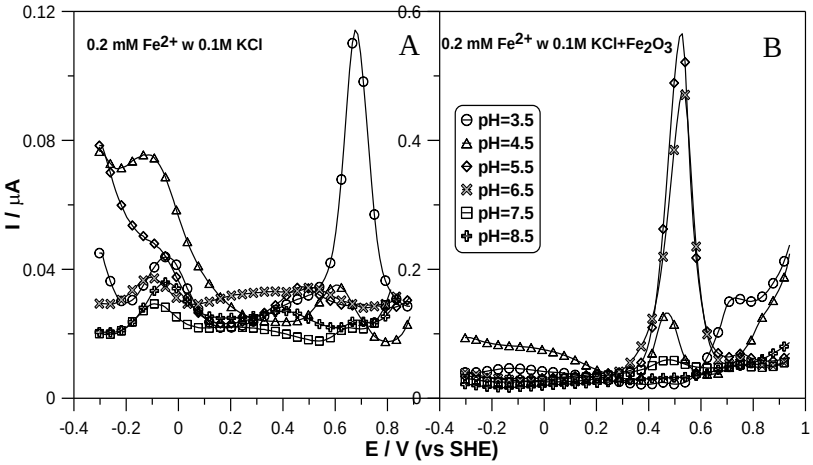
Wyniki: Spektrofotometria UV-VIS wraz z monitorowaniem potencjału redoks pozwoliły na uzyskanie danych o stężeniu jonów Fe^{2+} w wyniku adsorpcji na tlenkach metali oraz jednoczesnego utleniania do jonów Fe^{3+} i wytrącania fazy stałej $Fe(OH)_3$ zgodnie z wnioskami Piaseckiego [11]. We wspominanej pracy stwierdzono, że w roztworze elektrolitu stężenie Fe^{2+} gwałtownie maleje w pH > 6,0 aż osiąga wartość zbliżoną do zera (pH ≈ 6,5). Najbardziej wydajną adsorpcję Fe^{2+} odnotowano na TiO_2 i Fe_2O_3 w pH > 4,5, a najgorszą na Al_2O_3, co odzwierciedla procent ubytku Fe^{2+} w roztworze w funkcji pH (rys.1A). z kolei wartości Eh malały wraz z pH, aż do osiągnięcia wartości pH 6,5 w przypadku elektrolitu + Fe^{2+} i Al_2O_3 + Fe^{2+}, oraz pH 5,5 dla TiO_2 i Fe_2O_3, po którym Eh zaczęło wzrastać (rys.1B).
To tzw. odwrócenie potencjału redoks odnosiło się do innego procesu redoks zachodzącego w roztworze, który został potwierdzony przez analizę XPS. Na podstawie modelu Biesingera [13] zauważono, że badany osad z elektrolitu + Fe^{2+} (pH 6,5) składał się z kombinacji tlenków bogatych zarówno w Fe^{2+}, jak i Fe^{3+} (FeO i FeOOH). Można to interpretować jako potwierdzenie adsorpcji Fe^{2+} (FeO) na wytrącającym się FeOOH. w roztworach bez obecności tlenków zaobserwowano dwa piki SWV (rys.2A). Pierwszy pik utworzony przy potencjale -0,12V ÷ -0,04 V jest zapewne wynikiem adsorpcji Fe^{2+} na elektrodzie Au, a drugi przy E ≈ 0,5 V ÷ 0,7 V pikiem uzyskanym w wyniku utlenienia Fe^{2+} na złocie.



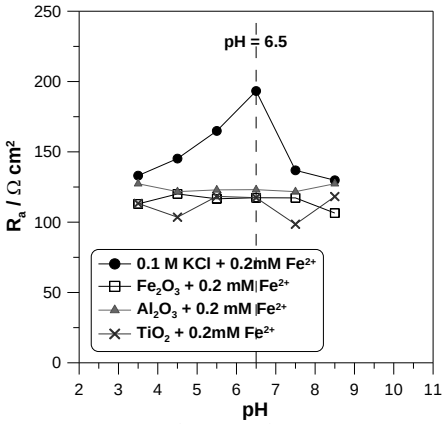
Rys.1. Procent ubytku Fe^{2+} w roztworze w funkcji pH (A). Zmiany potencjału redoks Eh w zależności od pH (B). Dane dla 0,1M KCl, Fe_2O_3 i TiO_2 wykorzystano z publikacji Piaseckiego [11].

Przy pH ≥ 6,5 pik utleniania był praktycznie niewidoczny, co świadczy o braku depolaryzatora. w tym zakresie pH szybkie samorzutne utlenianie żelaza zachodziło pod wpływem tlenu, również wtedy, gdy do elektrod nie przyłożono potencjału.

Co ciekawe, Fe_2O_3 jako jedyny powodował zwiększenie stężenia depolaryzatora przy pH 5,5 i 6,5 oraz ułatwiał elektroutlenianie Fe^{2+} na złotej elektrodzie (rys.2B). To mogło być wynikiem adsorbowania się na Au, Fe_2O_3 wraz zaadsorbowanym Fe^{2+}, co wpłynęło na pojawienie się wysokich pików SWV. Wartości R_a uzyskane dla roztworów Fe^{2+} o różnym pH w obecności tlenków były zawsze niższe niż odpowiadające im wartości w roztworze podstawowym (0,1M KCl + 0,2mM Fe^{2+}) (rys.3). Te zmiany wartości R_a potwierdziły korzystny wpływ tlenków metali na szybkość elektroutleniania Fe^{2+} na elektrodzie Au.



Rys.2. Piki SWV elektroutleniania Fe^{2+} w 0,1 M KCl (A) oraz w obecności Fe_2O_3 (B) dla różnych wartości pH.



Rys.3. Zależność wyznaczonych z EIS wartości oporności aktywacyjnej elektroutleniania Fe^{2+} $R_a/\Omega \cdot cm^2$ w funkcji pH przy braku oraz w obecności tlenków metali przy potencjale elektrody E=0,45V.

Wnioski: Zachowanie Fe^{2+} w dyspersji nanocząstek tlenku metalu zmienia się w zależności od wielu czynników. Zbadano niektóre z nich, takie jak pH i skład mineralny próbki. Do właściwej analizy zastosowano techniki elektroanalityczne oraz spektroskopię. Badania wykazały, że kombinowana elektroda z pierścieniem Pt to czujnik o kluczowym znaczeniu dla monitorowania zachowania Fe^{2+} w dyspersji tlenku metalu w warunkach laboratoryjnych. Spektrofotometria UV-VIS posłużyła do oznaczania stężenia Fe^{2+} w badanych dyspersjach i w roztworze elektrolitu w różnym pH, tym samym potwierdziła adsorpcję Fe^{2+} na TiO_2 oraz Fe_2O_3. XPS wykazała, że obecność Fe^{2+} w badanych układach powoduje powstanie osadu FeOOH po przekroczeniu pH 6,5, w którym to stwierdzono praktycznie brak Fe^{2+} w roztworze elektrolitu, jak i w dyspersjach tlenków metali. Przejawiało się to również zmianą trendu zależności potencjału redoks od pH. z kolei zmiany wartości R_a potwierdziły korzystny wpływ tlenków na szybkość elektroutleniania Fe^{2+} na elektrodzie złotej. **z** przedstawionych badań wynika, że w wodach gruntowych o pH > 6,5 zawierających nawet śladowe ilości tlenu, obecność jonów Fe^{2+} jest bardzo mało prawdopodobna ze względu na ich utlenianie i wytrącanie w postaci FeOOH lub adsorpcję na minerałach glebowych.

Literatura:

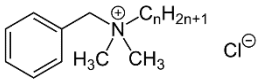
1. T. Borch, R. Kretzschmar, A. Kappler, P. van Cappellen, M. Ginder-Vogel, A. Voegelin, K. Campbell, Environmental Science and Technology, 44 (2010) 15.
2. D.L. Sparks, Environmental Soil Chemistry, Academic Press, USA 2003.
3. C.N.Chang, Y.S. Ma, C.W. Lo, Chemical Engineering Journal, 90 (2002) 273.
4. C. Wang, R. Ciganda, L. Yate, J. Tuninetti, V. Shalabaeva, L. Salmon, S. Moya, J. Ruiz, D. Astruc, Journal of Materials Chemistry A, 5 (2017) 21947.
5. R. Michalsky, P.H. Pfromm, A. Steinfeld, Interface Focus, 5 (2015) 20140084.
6. C.A. Gorski, M.M. Scherer, Aquatic Redox Chemistry, ACS, Washington 2011.
7. F.B. Li, L. Tao, C. Feng, X.Z. Li, K.W. Sun, Environmental Science and Technology, 43 (2009) 3656.
8. K. Szymanek, R. Charmas, W. Piasecki, Adsorption, 27 (2021) 105.
9. K. Szymanek, R. Charmas, W. Piasecki, Chemosphere, 242 (2020) 125162.
10. L.G. Saywell, B.B. Cunningham, Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition, 9 (1937) 67.
11. W. Piasecki, K. Szymanek, R. Charmas, Adsorption, 25 (2019) 613.
12. M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.S.C. Smart, Applied Surface Science, 257 (2011) 2717.

KONSTRUKCJA ELEKTROD SELEKTYWNYCH NA CHLOREK BENZALKONIOWY

J. LENIK, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Pl. M. Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin.

Abstrakt: W niniejszej pracy przedstawiono badania nad konstrukcją elektrod selektywnych na chlorek benzalkoniowy oraz wyznaczeniem podstawowych parametrów analitycznych z krzywych kalibracyjnych. Zastosowano typ czujnika ze stałym kontaktem (BMSA) z polimerową membraną. Jako substancję czynną membrany, zastosowano wymieniacz kationowy tetrakis-(4-chlorofenylo) boran potasu, rozpuszczony w trzech różnych plastyfikatorach. Wyznaczono krzywe kalibracyjne elektrod i zbadano wpływ rozpuszczalnika membrany na podstawowe parametry analityczne.

Wprowadzenie: Rozwój elektrod jonoselektywnych szacuje się od początku dwudziestego wieku i jest wciąż bardzo intensywny. Znajdują one szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach życia tj. ochrona środowiska, medycyna, farmacja. Szybki rozwój elektrod jonoselektywnych oraz stałe rosnące na nie zapotrzebowanie rodzi potrzebę opracowania nowych elektrod o coraz lepszych własnościach. Elektrody jonoselektywne w analizie farmaceutycznej służą głównie do oznaczeń składnika aktywnego w preparacie farmaceutycznym. Są one bardzo konkurencyjne w stosunku do innych drogich, skomplikowanych metod np. takich jak chromatografia, spektrofotometria ponieważ są stosunkowo proste w użyciu, tanie a przy tym umożliwiają oznaczenie związku w sposób selektywny, czuły i dokładny.
Jedną z substancji aktywnych jest chlorek benzalkoniowy (ChBZ), który znajduje się w wielu preparatach do dezynfekcji, np. dezynfekujący płyn przeciw wirusom Septex, płyn do dezynfekcji rąk DDR Polana, płyn do dezynfekcji sprzętu Bac – Stop [1-3] oraz innych preparatów np. kropli do oczu (konserwant), pastylek do ssania (łagodzenie bólu i odkażanie w stanach zapalnych jamy ustnej, gardła i dziąseł Septolete, Coldrex). Chlorek benzalkoniowy wg Rozporządzenia 1223/2009 stosowany w dozwolonym stężeniu jest bezpieczny. Jego dopuszczalne, maksymalne stężenie np. w produktach spłukiwanych do pielęgnacji włosów (skóry głowy) wynosi 3%. w produktach gotowych stężenie tego związku o długości łańcucha alkilowego mniejszej lub równej C14 nie może przekraczać 0,1%. Maksymalne stężenie chlorku benzalkoniowego jako konserwanta wynosi 0,1% [4].
Chlorek benzalkoniowy Jest mieszaniną chlorków alkilobenzylodimetylo-amoniowych o różnych rodnikach alkilowych $C_nH_{2n}+2$, obejmujących rodniki od C_8H_{17} do $C_{18}H_{37}$ (rys.1) [5]. Należy do związków amoniowych, tenzydów kationowo czynnych, których działanie bakteriobójcze, w mniejszym stopniu wirusobójcze, wzrasta w środowisku zasadowym zaś maleje w kwasowym, poniżej pH 3, całkowicie zanika [6]. Ma postać białego lub żółtawobiałego proszku, jest bardzo dobrze rozpuszczalny w wodzie (10-20 g/L) i w alkoholu.



n = 8, 10, 12, 14, 16, 18

Rys.1. Chlorek benzalkoniowy.

Część eksperymentalna: W badaniach stosowano elektrodę ze stałym kontaktem typu BMSA (B–baza, M–modyfikator, SA–substancja aktywna) zawierającą w fazie membranowej plastyfikowany polichlorek winylu

Elektroda składa się z korpusu i teflonowego wymiennego czujnika, w którym umieszczona jest faza membranowa elektrody składająca się z dwóch warstw: warstwy wewnętrznej i zewnętrznej. Wewnętrzną warstwę membranową otrzymano techniką żelowania, polegającą na rozpuszczeniu PVC w plastyfikatorze i żelowaniu bezpośrednio w teflonowej obudowie czujnika elektrody. Plastyfikacja PVC zachodzi powyżej temperatury zeszklenia. Warstwę zewnętrzną otrzymano techniką odparowania rozpuszczalnika, która polega na rozpuszczeniu. składników w niskowrzącym rozpuszczalniku tetrahydrofuranie (THF). Taką mieszaninę naniesiono bezpośrednio na zżelowaną już warstwę wewnętrzną i pozostawiono do odparowania rozpuszczalnika. w tym przypadku plastyfikacja zachodzi poniżej temperatury zeszklenia. Skład jakościowo ilościowy badanych elektrod został przedstawiony w Tabeli 1. Przygotowano po 2 czujniki każdego rodzaju.

Tabela 1. Skład warstwy zewnętrznej fazy membranowej.

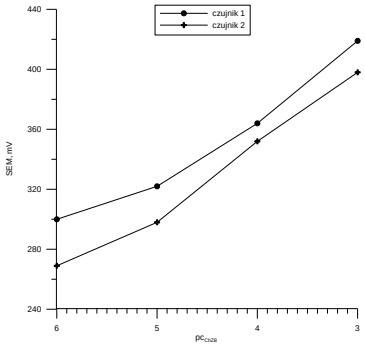
Elektroda nr	Polimer, mg	Plastyfikator, mg	Substancja aktywna, mg
1	PVC, 60	DBP+TBP, 123,5+6,5	KTpClPB, 10
2	PVC, 60	DIBP+TBP, 123,5+6,5	KTpClPB, 10
3	PVC, 60	ADP+TBP, 123,5+6,5	KTpClPB, 10

PVC-poli(chlorek winylu) DBP-ftalan dibutylu, TBP - fosforan tributylu, ADP – adypinian dioktylu, KTpClPB - tetrakis-(4-chlorofenylo) boran potasu

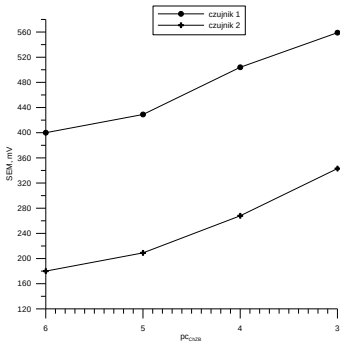
Sporządzone elektrody były kondycjonowane przez dobę w roztworze chlorku benzalkoniowego o stężeniu 10^{-2} M . w czasie między pomiarami czujniki były przechowywane na powietrzu. Bezpośrednio przed pomiarami elektrody kondycjonowano przez 15 min w roztworze ChBZ o stężeniu 10^{-4} M.

Pomiary siły elektromotorycznej układu jonoselektywna elektroda– elektroda odniesienia wykonywano w temperaturze 23±1°C, przy pomocy 16-kanałowego systemu zbierania danych potencjometrycznych (Lawson Labs. Inc. USA) sprzężonego z komputerem. Klucz elektrolityczny elektrody odniesienia Ag/AgCl (Orion 90-02) napełniony był roztworem CH_3COONa o stężeniu 1 M. Roztwory były mieszane w czasie pomiarów mieszadłem magnetycznym.

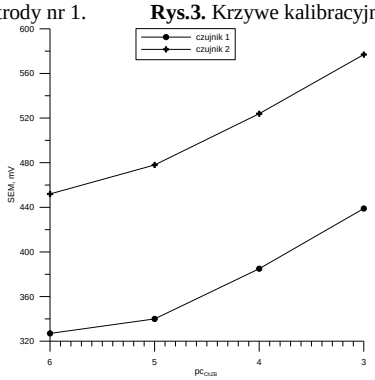
Wyniki: Krzywe kalibracyjne elektrod selektywnych na chlorek benzalkoniowy wyznaczono w roztworach wodnych jonu głównego ChBZ w zakresie stężeń od 10^{-3} do 10^{-6} M (rys.2-4). z otrzymanych krzywych wyznaczono nachylenie charakterystyki, zakres liniowej odpowiedzi i granicę wykrywalności testowanych elektrod. Parametry opracowanych elektrod zamieszczono w Tabeli 2.



Rys.2. Krzywe kalibracyjne elektrody nr 1.



Rys.3. Krzywe kalibracyjne elektrody nr 2.



Rys.4. Krzywe kalibracyjne elektrody nr 3.

Tabela 2. Wartości parametrów analitycznych elektrod benzalkoniowych.

Czujnik nr	Nachylenie S, mv/dekadę	Zakres prostoliniowości, M	Współczynnik korelacji liniowej, R^2	Granica wykrywalności, M
1 (DBP+TBP)	48,5	$10^{-3} – 10^{-5}$	0,9940	$3{,}2 \cdot 10^{-6}$
2 (DBP+TBP)	50,0	$10^{-3} – 10^{-5}$	0,9978	$2{,}5 \cdot 10^{-6}$
1 (DIBP+TBP)	65,0	$10^{-3} – 10^{-5}$	0,9922	$2{,}5 \cdot 10^{-6}$
2 (DIBP+TBP)	67,0	$10^{-3} – 10^{-5}$	0,9953	$2{,}2 \cdot 10^{-6}$
1(ADP+TBP)	49,5	$10^{-3} – 10^{-5}$	0,9972	$3{,}9 \cdot 10^{-6}$
2 (ADP+TBP	49,5	$10^{-3} – 10^{-5}$	0,9983	$3{,}5 \cdot 10^{-6}$

Wnioski: Z przedstawionych wstępnych badań wynika, że wszystkie elektrody zawierające różne rozpuszczalniki polimerowej membrany wykazują taki sam zakres prostoliniowości krzywej kalibracji, bardzo zbliżone granice wykrywalności, ale różną czułość zbliżoną do teoretycznej. Najwyższą czułość posiadają czujniki z membraną plastyfikowaną ftalanem diizobutylu, niższe wartości o ok. 10 mV, wykazują pozostałe czujniki.

Literatura:

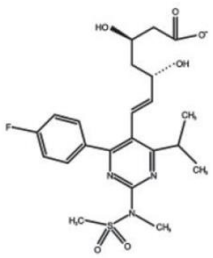
1. https://septex.eu/produkty-profesjonalne-septex/
2. http://www.polana.org.pl/preparat.php?id=ddr
3. https://mexpo.pl/produkt/bac-stop
4. https://www.kosmopedia.org/encyklopedia/benzalkonium-chloride/
5. R. Świercz, T. Hałatek, w Majcherek, Z. Grzelińska, w Wąsowicz, Medycyna Pracy, 58(2) (2007) 139.
6. A. Zejca, M. Gorczyca, Chemia leków , PZWL, Warszawa 2004.

CHARAKTERYSTYKA ELEKTROD CZUŁYCH W STOSUNKU DO ROSUWASTATYNY

J. LENIK[1], P. CIOSEK-SKIBIŃSKA[2], K. CAL[3], [1]Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Pl. M. Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin, [2]Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny Katedra Biotechnologii Medycznej, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa, [3]Gdański Uniwersytet Medyczny, Katedra i Zakład Farmacji Stosowanej, ul. Hallera 107, 80-416 Gdańsk.

Abstrakt: Celem prezentowanej pracy było skonstruowanie membranowych elektrod jonoselektywnych czułych w stosunku do rosuwastatyny. Zastosowano czujniki ze stałym kontaktem z elektrodą wyprowadzającą Ag/AgCl. Jako substancje aktywne przebadano związki o charakterze wymieniaczy jonowych tj. sole amoniowe oraz fosfoniowa. Wyznaczono podstawowe parametry analityczne czujników tj.: czułość, zakres prostoliniowości charakterystyki, selektywność i czas odpowiedzi.

Wprowadzenie: Rosuwastatyna (rys.1) należy do grupy statyn, leków które hamują działanie enzymu odpowiedzialnego za wytwarzanie cholesterolu w wątrobie. Poza tym zapobiegają pękaniu blaszki miażdżycowej, przez to zmniejszają ryzyko zawału serca. Statyny są stosowane u osób z rozpoznaną chorobą na tle miażdżycy, jak np. choroba niedokrwienna serca, zawał serca i u osób bez choroby sercowo-naczyniowej, jeśli poziom cholesterolu jest znacznie zwiększony pomimo stosowania prawidłowej diety i u pacjenta współistnieją inne czynniki ryzyka chorób układu krążenia. Rosuwastatyna jest białym, bezpostaciowym proszkiem, słabo rozpuszczalnym w wodzie (1mg/ml) i metanolu oraz nieznacznie rozpuszczalnym w etanolu [1]. Została wprowadzona do lecznictwa w 2003 r przez firmę Astra Zeneca jako *Crestor* [2]. w Polsce zarejestrowane są następujące preparaty farmaceutyczne zawierające rosuwastatynę: *Cirantan, Crestor, Provisacor, Rosuvastatin Astra Zeneca, Simestat, Visacor.*



Rys.1. Rosuwastatyna (kwas (3R,5S,6E)-7-[4-(4-fluorofenylo)-2-(N-metylometanosulfonoamido)-6-(propan-2-ylo)pirymidyn-5-ylo]-3,5-dihydroksyhept-6-enowy).

Jak dotąd do ilościowego oznaczania rosuwastatyny w preparatach farmaceutycznych stosowano m. in. metody spektrofotometrii UV-VIS, HPLC- UV, LC–MS/MS, oraz inne metody tj.: wysokosprawna chromatografia cienkowarstwowa (HPTLC) i TLC,

metody immunoenzymatyczne, elektroforezę kapilarną [3]. Metody te charakteryzują się dużą dokładnością, precyzją, selektywnością ale dość skomplikowanym i czasochłonnym przygotowaniem próbki do analizy a ponadto wymagają drogiej aparatury. Dlatego poszukuje się nowych metod, wśród których na uwagę zasługują metody potencjometryczne z wykorzystaniem elektrod jonoselektywnych. z przeglądu danych literaturowych wynika, że nie opracowano dotychczas czujników selektywnych w stosunku do rosuwastatyny. w przedstawionej pracy zamieszczono wstępne wyniki badań nad opracowaniem elektrod jonoselektywnych o funkcji anionowej w stosunku do rosuwastatyny. Elektrody jonoselektywne (ISE-s) są szeroko stosowane w analizie farmaceutycznej m. in. badaniach kontroli jakości leków do oznaczenia i uwalniania substancji farmakologicznie czynnych w preparatach farmaceutycznych. Jak donoszą dane literaturowe wciąż dużym powodzeniem cieszą się elektrody zarówno ze stałym kontaktem jak i z ciekłym kontaktem [4]. w ciągu ostatnich kilkunastu lat zostało opracowanych wiele czujników potencjometrycznych o bardzo dobrych parametrach analitycznych. Są to elektrody selektywne na wiele substancji należących do różnych grup terapeutycznych jak również o zróżnicowanej budowie chemicznej. Ostatnio zostały opublikowane elektrody selektywne na: cysteamię, lek stosowany w chorobie popromiennej [5], gabapentynę, lek przeciwpadaczkowy [6], kokainę [7], busulfan, lek stosowany w chemioterapii nowotworów [8] i wiele innych. Elektrody jonoselektywne, reagują selektywnie na obecność wybranego jonu tzn. sygnał analityczny (zmiana potencjału elektrody) pochodzi nie tylko od tzw. głównego jonu ale innych jonów obecnych w roztworze. Najważniejszym elementem elektrody jest membrana jonowymienna (część receptorowa czujnika), w której zachodzi oddziaływanie jonów z substancją aktywną tzw. jonoforem. Na granicy faz membrana – roztwór próbki powstaje różnica potencjałów, która zależy od aktywności jonu znajdującego się zarówno w membranie jak i w roztworze i przechodzącego z jednej fazy do drugiej. Potencjał powstaje w skutek zachodzącej reakcji wymiany jonowej pomiędzy membraną a roztworem (równanie 1).

$$E = E^{0} \pm RT / z_i F \ln [a_i + \sum K_{ij} a_j^{\,zi/zj}] \qquad (1)$$

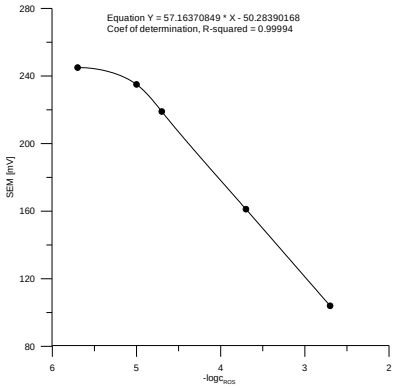
gdzie: z_i - ładunek jonu głównego, z_j - ładunek jonu interferującego, a_i - aktywność jonu głównego, a_j - aktywność jonu interferującego, K_{ij} - współczynnik selektywności [9].

Nieodłączne zalety ISE-s to: prosta konstrukcja, wysoka selektywność, czułość szybki czas odpowiedzi, niski koszt, odpowiednio niska granica wykrywalności oraz odpowiednia precyzja i dokładność oznaczenia.

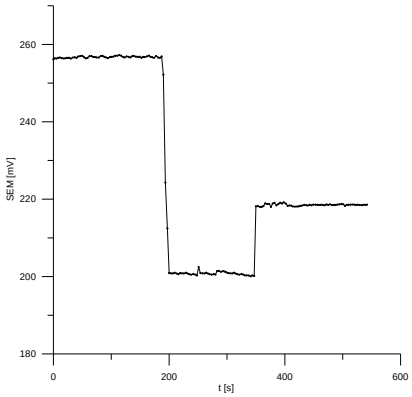
Część eksperymentalna: W pracy zastosowano elektrody polimerowe z elektrodą wyprowadzającą Ag/AgCl. w celu przygotowania polimerowych membran odważono w odpowiednich stosunkach wagowych następujące składniki: plastyfikator, wymieniacz jonowy jako substancja aktywna, oraz PVC. Jako plastyfikatorów używano: eter 2-nitrofenylowo-oktylowy (NPOE), sebacynian bis(2-etyloheksylu) (DOS) oraz ftalan diizobutylu (DIBP), jako wymieniacze zastosowano TDMAC (chlorek tridodecylometylo amoniowy), bromek tributyloheksadecylofosfoniowy (TBHDPB), oraz TDAC (chlorek tetradodecyloamoniowy). Faza membranowa elektrody polimerowej składa się z dwóch warstw umieszczonych w teflonowym czujniku: warstwy wewnętrznej zawiera-

jąca plastyfikat PVC, w którym umieszczona jest elektroda chlorosrebrowa i warstwy zewnętrznej, stykająca się z roztworem badanym, zawierająca oprócz składników warstwy wewnętrznej substancję aktywną. Sporządzone elektrody były kondycjonowane przez dobę w roztworze rosuwastatyny wapniowej o stężeniu $2 \cdot 10^{-3}$ M. w czasie między pomiarami czujniki były przechowywane na powietrzu.
Pomiary siły elektromotorycznej układu jonoselektywna elektroda rosuwastatynowa – elektroda odniesienia wykonywano w temperaturze 23±1°C, przy pomocy 16-kanałowego systemu zbierania danych potencjometrycznych (Lawson Labs. Inc. USA) sprzężonego z komputerem. Klucz elektrolityczny elektrody odniesienia Ag/AgCl (Orion 90-02) napełniony był roztworem CH_3COONa o stężeniu 1 M. Roztwory były mieszane w czasie pomiarów mieszadłem magnetycznym.

Wyniki: Dla wszystkich elektrod o funkcji anionowej (rosuwastatyna) wyznaczono następujące parametry analityczne z krzywych kalibracyjnych (rys.2), tj: czułość (a), potencjał standardowy (b), współczynnik korelacji krzywej regresji liniowej (R^2), czas odpowiedzi przy zatężaniu i rozcieńczaniu próbki (Tabela 1) oraz selektywność.
Wartości parametrów odpowiedzi potencjometrycznej elektrody były wyznaczone w zakresie liniowym, który dla każdej z elektrod wynosił $2 \cdot 10^{-3}$ - $2 \cdot 10^{-5}$ M. z przedstawionych danych doświadczalnych wynika, że wszystkie elektrody (z wyjątkiem elektrody nr 1) posiadają zbliżone do nernstowskiego nachylenie charakterystyki. Elektrody zawierające w membranie TDAC oraz TBHDPB wykazują odpowiedź najbardziej zbliżoną do teoretycznej tj. do -59,2 mV /dekadę, i wynoszącą odpowiednio -56,67±2,75 mv/dekadę oraz -56,67±2,75 mv/dekadę. Oprócz widocznej zależności rodzaju wymieniacza jonowego, rodzaj użytego plastyfikatora również wpływa na czułość elektrod. Spośród membran plastfikowanych trzema różnymi rozpuszczalnikami, najlepsze parametry uzyskała elektroda zawierająca NPOE, niższe nachylenie, elektroda z membraną zawierającą DOS zaś membrana plastyfikowana DIBP wykazuje czułość o 10 mV/dekadę większą od teoretycznej. Kolejnym wyznaczonym parametrem analitycznym był czas odpowiedzi czyli czas reakcji czujnika na skokową zmianę stężenia. Roztwory używane do wyznaczenia czasu odpowiedzi spełniały następujące warunki: przy zatężaniu V_p= 25ml, $C_p=2 \cdot 10^{-5}$M, V_s= 2,5ml, $C_s=2 \cdot 10^{-4}$ M, przy rozcieńczaniu wodą dejonizowaną V_p: V_{H2O} = 1:1.Wartości czasu odpowiedzi dla wszystkich elektrod podano w Tabeli 1 (zatężanie/rozcieńczanie) i wynoszą one w granicach 10-30 s przy zatężaniu oraz 10-35 s przy rozcieńczaniu. Na rys.3 przedstawiono zmiany potencjału w czasie dla elektrody nr 4.
Bardzo ważnym parametrem elektrod jest selektywność, której miarą jest potencjometryczny współczynnik selektywności. Dla czujnika nr 4 wyznaczone wartości współczynnika $K_{i,j}$ wynoszą ok 10^{-6} (wodorofosforan, szczawian, kwas asparaginowy, laktoza, mocznik, winian) ok. 10^{-5} (chlorek, siarczan, octan, cytrynian, kwas glutaminowy) i najwyższe wartości ok 10^{-3} uzyskano względem anionów tj.: azotan i benzoesan.



Rys. 2. Krzywa kalibracyjna elektrody nr 4.



Rys. 3. Czas odpowiedzi elektrody nr 4.

Tabela 1. Wartości parametrów odczytanych z krzywych kalibracyjnych ±s (n=3)oraz czas odpowiedzi,

Numer elektrody, skład membrany	a	b	R^2	Czas odpowiedzi [s]
1 (TDMAC+NPOE)	-45,00±0,50	11,62±22,25	0,9990±0,0009	30/35
2 (TBHDPB+NPOE)	-56,67±2,75	-99,17±12,99	0,9961±0,0034	30/15
3 (TDAC+DIBP)	-68,83±4,04	36,44±45,81	0,9958±0,0029	30/15
4 (TDAC+NPOE)	-63,12±4,03	-55,14±18,17	0,9983±0,0014	15/ 10
5 (TDAC+DOS)	-53,58±10,50	212,72±16,60	0,9973±0,0013	10/15

Wnioski: W pracy wykazano przydatność wybranych wymieniaczy jonowych jako substancji aktywnych polimerowych membran elektrod selektywnych na rosuwastatynę**.** Elektrody wykazują dobre parametry analityczne. Najlepsze wyniki uzyskano dla elektrody nr 4 (TDAC+NPOE). Dalsze badania w kierunku uzyskania stabilności, odtwarzalności potencjału, umożliwią zastosowanie wybranych czujników do badań analitycznych, określania zawartości substancji aktywnej w preparacie farmaceutycznym. Innym przeznaczeniem wybranych elektrod będzie ich zastosowanie w matrycy potencjometrycznej elektronicznego języka do badań uwalniania substancji aktywnej z nowoczesnych nie stosowanych dotychczas formulacji farmaceutycznych zawierających rosuwastatynę.

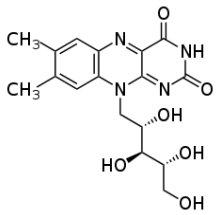
Literatura:

1. M. Barylski, K.J. Filipiak, Choroby Serca i Naczyń, 6 (2009) 64.
2. M. Banach, K.J. Filipiak, G. Opolski, Aktualny stan wiedzy na temat statyn. Termedia, Poznań 2013. 3. M.L. Ângelo, F.L. Moreira, A.L.M. Ruela and others, Critical Reviews in Analytical Chemistry, 48 (2018) 317.
4. Ö. Isildak, O. Özbek, Critical Reviews in Analytical Chemistry, 51 (2021) 218.
5. M. Tumur, G.S. Kanberoglu, F. Coldur, Current Pharmaceutical Analysis, 16 (2020) 168.
6. N.A. Abdallah. H. F Ibrahim, Carbon Letters, 27 (2018) 50.
7. K. Smolinska-Kempisty, O.S. Ahmad, A. Guerreiro, K. Karim, E. Piletska, S. Piletski, Biosensors and Bioelectronics, 96 (2017) 49.
8. M. Yolcu, B. A. Arslan, Erzincan University Journal of Science and Technology, 12 (2019) 469.
9. L. Lenar, B. Paczosa-Bator, Analit, 6 (2018) 53.

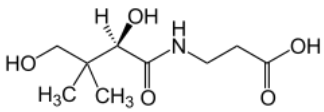
WYBRANE WITAMINY z GRUPY B JAKO CZYNNIK ZMIENIAJĄCY KINETYKĘ PROCESU ELEKTRODOWEGO

J. NIESZPOREK, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Analitycznej, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin.

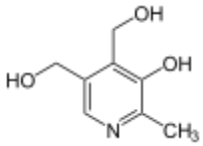
Abstrakt: Badano wpływ czterech witamin z grupy B (rys.1) na szybkość elektroredukcji jonów Zn^{2+} w buforze octoanowym o pH=6,0. Wykazano, że przy zastosowanym stężeniu $2{,}0 \cdot 10^{-4}$ M witaminy B_2, B_5 i B_{12} wykazują działanie inhibitujące, a witamina B_6 katalizuje analizowany proces elektrodowy.



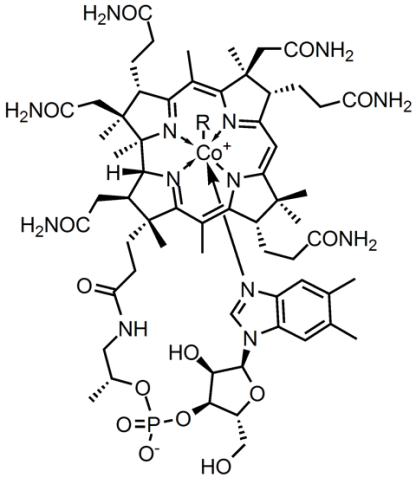
witamina B_2 (ryboflawina)



witamina B_5 (kwas pantotenowy)



witamina B_6 (pirydoksyna)



witamina B_{12} (kobalamina)

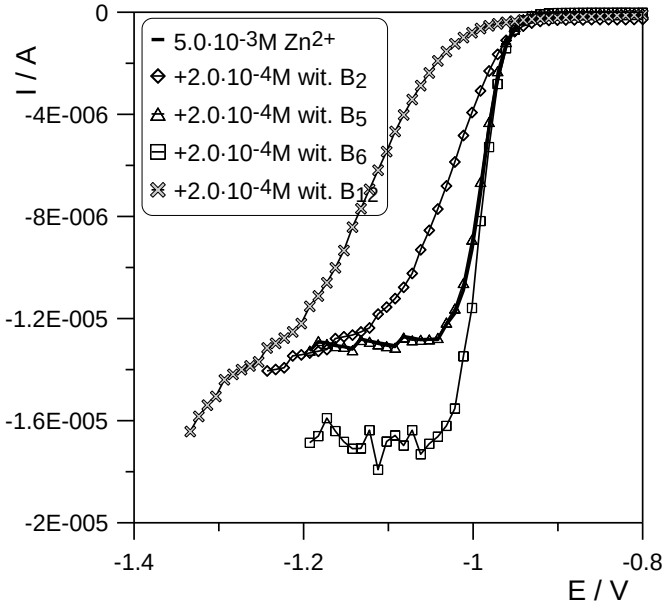
Rys.1. Witaminy z grupy B.

Wprowadzenie: Witaminy z grupy B stanowią różnorodną grupę związków biorących udział w licznych procesach zachodzących w organizmie człowieka. Wspomagają procesy metaboliczne, pomagają w tworzeniu czerwonych krwinek i utrzymywaniu zdrowych komórek skóry, mózgu oraz innych organów. Chociaż mogą współpracować ze sobą, to pełnią również swoje unikalne funkcje. Łączy je jednak fakt, że w swojej cząsteczce posiadają atomy azotu z wolną parą elektronową. z punktu widzenia efektu „cap-

pair", mogą potencjalnie tworzyć na powierzchni elektrody rtęciowej kompleksy aktywne jon depolaryzatora-witamina ułatwiające wymianę ładunku w czasie reakcji elektrodowej. Interesujące, wydaje się więc zbadanie ich wpływu na proces redukcji jonów cynku. w tym celu wykorzystano trzy metody elektrochemiczne: woltamperometrię fali prostokątnej SWV, woltamperometrię cykliczną CV oraz polarografię DC.

Część eksperymentalna: Pomiary prowadzono w termostatowanych naczynkach (t=25^{o}C) przy użyciu analizatora μAutolab Fra2 firmy Eco Chemie, w trójelektrodowym układzie: KER (elektroda pracująca), elektroda chlorosrebrowa z nasyconym NaCl (elektroda odniesienia) i spirala platynowa (elektroda pomocnicza). Wartości współczynników dyfuzji D_{ox} konieczne do obliczenia parametrów kinetycznych elektroredukcji jonów Zn^{2+} w badanych roztworach wyznaczono zgodnie z równaniem Ilkoviča dla prądu granicznego kontrolowanego dyfuzją. Natomiast wartości odwracalnych potencjałów półfali $E_{1/2}^{r}$ oraz potencjałów formalnych E_f^{o} uzyskano z krzywych chronowoltamperometrycznych CV [1]. Znajomość wyznaczonych wielkości umożliwiła obliczenie standardowych stałych szybkości procesu elektrodowego. Do badań wykorzystano analitycznie czyste odczynniki firmy Sigma-Aldrich.

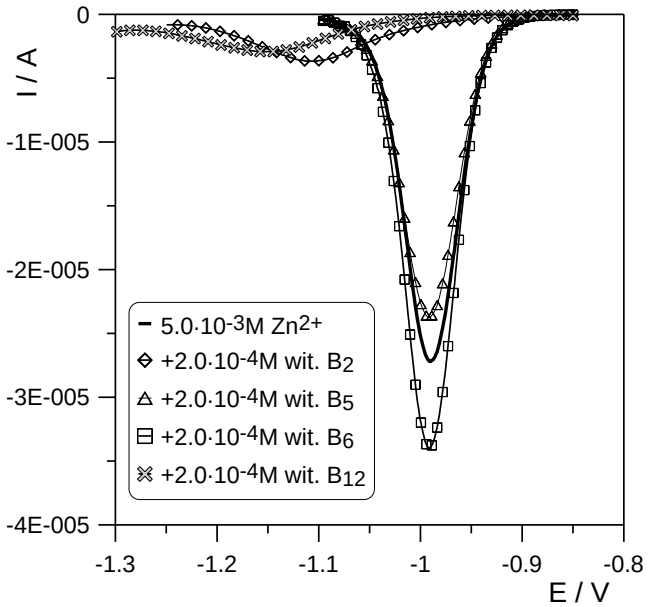
Wyniki: Na rys.2 przedstawiono fale polarograficzne DC elektroredukcji jonów Zn^{2+} w buforze octanowym o pH=6 oraz w obecności witamin B_2, B_5, B_6 i B_{12}.



Rys.2. Polarogramy DC elektroredukcji jonów Zn^{2+} w buforze octanowym o pH=6 (linia ciągła) oraz w obecności witamin B_2, B_5, B_6 i B_{12}.

Zarówno obecność witaminy B_5 jak i B_6 nie powoduje wyraźnej zmiany nachylenia fal DC. Nie zmienia się więc w znaczący sposób odwracalność procesu elektrodowego. Zmianie ulega jednak wysokość fali w przypadku witaminy B_6, co świadczy o zmianie

lepkości roztworu. w roztworach zawierających witaminę B_2 oraz B_{12} wysokość fal nie ulega zmianie, ale wyraźnie zmienia się ich nachylenie ujawniające wzrost nieodwracalności reakcji elektroredukcji w obecności witaminy B_2 i jeszcze bardziej nieodwracalny proces w przypadku witaminy B_{12}. Zachowanie takie ma swoje odzwierciedlenie w wynikach pomiarów prowadzonych metodami SWV i CV.



Rys.3. Woltaperogramy SWV elektroredukcji jonów Zn^{2+} w buforze octanowym o pH=6 (linia ciągła) oraz w obecności witamin B_2, B_5, B_6 i B_{12}.

Spadek wysokości piku SWV w przypadku witamin B_2 i B_{12} w stosunku do wysokości piku redukcji Zn^{2+} w roztworze niezawierającym tych witamin świadczy o ich inhibitującym działaniu na kinetykę elektrowydzielania cynku na rtęci (rys.3). Równocześnie w obu tych układach obserwowane jest przesunięcie pików w kierunku bardziej ujemnych potencjałów. Takie rezultaty wskazują na możliwość blokowania powierzchni czynnej elektrody przez adsorbujące się na niej cząsteczki witamin, a tym samym spowalniania reakcji wymiany ładunku. Również w przypadku witaminy B_5 można zauważyć obniżenie wysokości piku SWV świadczące o jej niekorzystnym wpływie na szybkość rozważanej elektroredukcji Zn^{2+}. Jest ono jednak znacznie mniejsze od tego spowodowanego obecnością witamin B_2 i B_{12}. z kolei w roztworze witaminy B_6 obserwuje się wzrost wysokości piku SWV świadczący o jej katalitycznym działaniu na kinetykę reakcji elektrodowej. Potwierdzeniem wysuniętych wniosków są dane zawarte w Tabeli 1.

Spadek wartości różnicy między potencjałami pików anodowego i katodowego ΔE na woltamperogramach CV w obecności substancji adsorbującej się na elektrodzie w stosunku do wartości uzyskanych w roztworze depolaryzatora bez tych substancji świadczy o przyspieszającym działaniu adsorbatu na kinetykę elektroredukcji. Takie zachowanie wykazuje witamina B_6. Pozostałe analizowane witaminy charakteryzują się wzrostem ΔE, a więc potwierdza się ich działanie inhibitujące.

Tabela 1. Wartości różnicy między potencjałami pików anodowego i katodowego ΔE na woltamperogramach CV oraz standardowych stałych szybkości elektroredukcji jonów Zn^{2+} w buforze octanowym o pH=6,0 oraz w obecności witamin B_2, B_5, B_6 i B_{12} o stężeniu $2{,}0 \cdot 10^{-4}$ M.

witamina	$\Delta E = E_a - E_k$ / mV	k_s / $cm \cdot s^{-1}$
0	66	$3{,}48 \cdot 10^{-3}$
B_2	253	$5{,}32 \cdot 10^{-5}$
B_5	69	$3{,}02 \cdot 10^{-3}$
B_6	54	$1{,}27 \cdot 10^{-2}$
B_{12}	428	$1{,}23 \cdot 10^{-5}$

Dowodem na opóźniające działanie witamin B_2, B_6 i B_{12} jest zmniejszenie wartości standardowych stałych szybkości elektroredukcji jonów cynku wyznaczonych w obecności tych witamin w stosunku do wartości k_s uzyskanej dla roztworu podstawowego depolaryzatora. z kolei na katalityczny wpływ witaminy B_6 wskazuje wzrost wartości k_s. Wartości standardowych stałych szybkości reakcji elektrowydzielania cynku na rtęci wyznaczone były dwiema metodami. Dla procesów quasiodwracalnych (gdy ΔE nie przekracza 100 mV – dla roztworu podstawowego, roztworu zawierającego witaminę B_5 i B_6) była to metoda Nicholsona [2], natomiast w przypadku procesów nieodwracalnych (gdy ΔE>100mV – dla roztworów zawierających witaminę B_2 i B_{12}) obliczenia prowadzono metodą Randlesa [3].

Wnioski: Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano, że obecność witaminy B_6 w roztworze jonów cynku powoduje wzrost wysokości piku SWV i wartości standardowej stałej szybkości elektroredukcji tych jonów, co dowodzi katalitycznego wpływu tej witaminy na kinetykę redukcji Zn^{2+}. Zachowanie takie wynika z tworzenia kompleksu aktywnego na powierzchni elektrody pomiędzy zaadsorbowanymi na niej cząsteczkami pirydoksyny a jonami depolaryzatora. Powstały kompleks ułatwia wymianę ładunku podczas reakcji elektrodowej (efekt cap-pair) [4]. w przypadku obecności pozostałych trzech analizowanych witamin stwierdzono obniżenie wysokości pików SWV oraz spadek wartości k_s w stosunku do tych uzyskanych w roztworze podstawowym, świadczące o inhibitującym wpływie zarówno ryboflawiny, kwasu pantotenowego jak i kobalaminy na kinetykę elektrowydzielania cynku na elektrodzie rtęciowej. Należy podkreślić, że zdolności inhibitujące tych witamin rosą ze wzrostem wielkości ich cząsteczek w szeregu: B_5, B_2, B_{12}. Jest to konsekwencja blokowania powierzchni elektrody przez adsorbujące się na niej coraz większe cząsteczki witamin, a tym samym utrudnianie dostępu do niej jonom Zn^{2+}[5].

Literatura:

1. J. Nieszporek, Monatshefte für Chemie, 141 (2010) 521.
2. R.S. Nicholson, Analytical Chemistry, 37 (1965) 1351.
3. J.E.B. Randles, Progress in Polarography, Interscience Publ., New York, 1962.
4. J. Nieszporek, Electrocatalysis, 11 (2020) 422.
5. J. Nieszporek, S. African Journal of Chemistry, 67 (2014) 1.

BADANIE WPŁYWU KWASU NIKOTYNOWEGO NA KINETYKĘ i MECHANIZM ELEKTROREDUKCJI JONÓW Zn^{2+} w ASPEKCIE EFEKTU CAP-PAIR

J. NIESZPOREK, [1]Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Analitycznej, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin.

Abstrakt: W zakresie potencjałów redukcji Zn^{2+} kwas nikotynowy (NC) labilnie adsorbuje się na powierzchni elektrody i tworzy nietrwałe połączenia kompleksowe z jonami depolaryztora. Te powstające kompleksy aktywne ułatwiają proces wymiany ładunku przyczyniając się do przyspieszania elektrowydzielania cynku na rtęci (efekt cap-pair). Elektroredukcja Zn^{2+} w obecności NC przebiega etapowo, a wymiana kolejnych elektronów połączona jest z częściową dehydratacją akwajonów Zn^{2+} i całkowitą Zn^{+}.

Wprowadzenie: Przedstawione wyniki badań dotyczą analizy katalitycznego wpływu kwasu nikotynowego na kinetykę i mechanizm elektroredukcji jonów Zn^{2+} z roztworu buforu octanowego o pH=6,0 w aspekcie efektu *cap-pair*. Pomiary prowadzono na elektrodzie rtęciowej przy potencjałach zbliżonych do tych, które są na granicy błon komórkowych organizmów żywych. Uzyskane rezultaty mogą być pomocne w biologii, medycynie czy farmakologii, w ustaleniu problemów z udziałem cynku i kwasu nikotynowego oraz ich rozwiązywaniu.

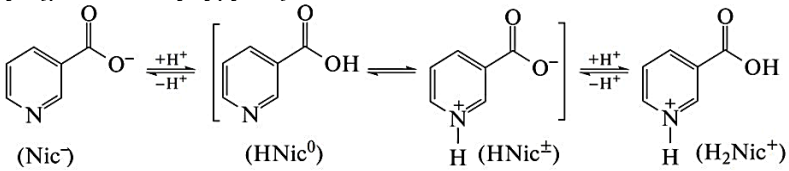
Biologiczne znaczenie zarówno cynku jak i kwasu nikotynowego oraz ich interesujące zachowanie na elektrodzie rtęciowej, zachęca do badań elektrochemicznych z ich udziałem. Cynk jest kofaktorem ponad 300 enzymów, wpływa na syntezę białek, hormonów i krwinek czerwonych, na prawidłowe funkcjonowanie układu immunologicznego, skóry i błon śluzowych.

Z kolei kwas nikotynowy to jedna z form witaminy B_3 rozpuszczalna w wodzie. Jest niezwykle ważnym koenzymem w wielu reakcjach enzymatycznych. Bierze udział w neutralizacji wolnych rodników jak również w produkcji i metabolizmie kwasów tłuszczowych, aminokwasów i węglowodanów. Jest niezbędny w prawidłowym funkcjonowaniu układu nerwowego i wspomaga pracę układu krążenia.

Kwas ten słabo dysocjuje w roztworach wodnych zgodnie z równaniem [1]:

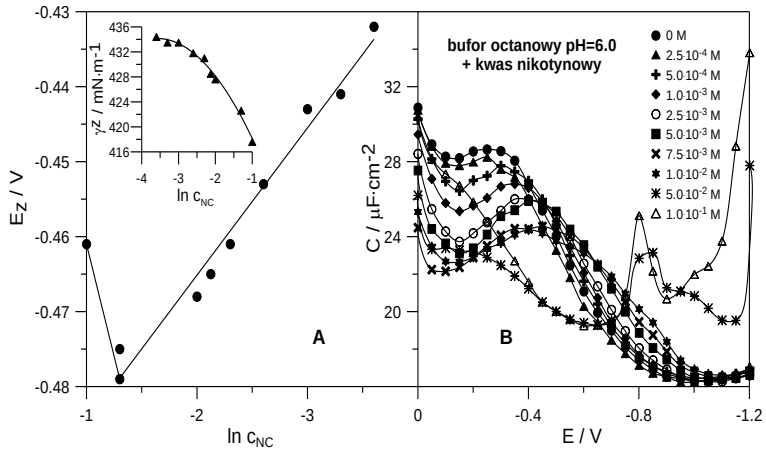


Różne źródła podają, że roztwór kwasu nikotynowego to układ, w którym jednocześnie mogą występować cztery typy cząstek [2]:



Część eksperymentalna: Pomiary prowadzono przy użyciu analizatora μAutolab Fra2 firmy Eco Chemie, w trójelektrodowym układzie z KER jako elektrodą pracującą, elektrodą chlorosrebrową z nasyconym NaCl jako elektrodą odniesienia oraz spiralą platynową jako elektrodą pomocniczą. Elektrodę rtęciową CGMDE firmy MTM Kraków stosowano jako kapiącą (DME) lub wiszącą (HMDE).
W badaniach wykorzystano cztery metody elektrochemiczne: woltamperometrię fali prostokątnej SWV, woltamperometrię cykliczną CV, polarografię DC oraz elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną EIS. Badania prowadzono w temperaturze 25^{o}C. Do przygotowania roztworów użytych w badaniach wykorzystano odczynniki cz.d.a.: kwas nikotynowy firmy Sigma-Aldrich, $Zn(NO_3)_2$, kwas octowy i octan sodu firmy Fluka. Jako elektrolit podstawowy zastosowano bufor octanowy o pH = 6,0 (pH-metr Elmetron). Roztwory zawierające
kwas nikotynowy przygotowano w zakresie stężeń: $2{,}5\cdot10^{-4}$ M – $1{,}0\cdot10^{-1}$ M. Wszystkie roztwory sporządzano tuż przed pomiarami z wody oczyszczonej w systemie Merck Milipore, odtleniano azotem, który podczas pomiarów przepuszczano nad roztworem.

Wyniki: Cennych informacji na temat adsorpcji na granicy faz elektroda/roztwór elektrolitu oraz struktury elektrycznej warstwy podwójnej dostarczają pomiary pojemności różniczkowej warstwy podwójnej, potencjału zerowego ładunku i napięcia powierzchniowego.



Rys.1. Zależności potencjału zerowego ładunku E_z i napięcia powierzchniowego γ^z przy tym potencjale w funkcji stężenia kwasu nikotynowego (A). Krzywe pojemności różniczkowej warstwy podwójnej granicy faz Hg/bufor octanowy pH=6,0 oraz w obecności kwasu nikotynowego (B).

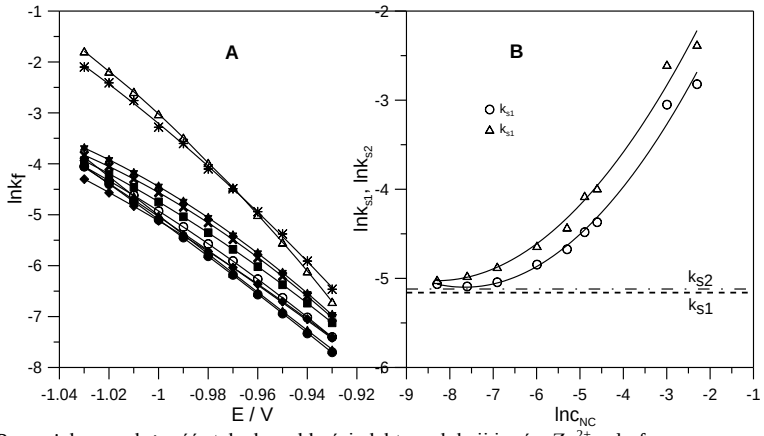
Wprowadzenie NC do buforu octanowego powoduje przesunięcie wartości Ez w kierunku potencjałów ujemnych. Takie zmiany wskazują, że NC jest adsorbowany na powierzchni elektrody pierścieniem aromatycznym [6] (rys.1A). Jak wynika z rys.1B krzywe pojemności różniczkowej odpowiadające $c_{NC}<5{,}0\cdot10^{-2}$ M mają odmienny przebieg od tych dla $c_{NC}\geq5{,}0\cdot10^{-2}$M. w roztworach o niższych stężeniach NC krzywe C=f(E) posiadają wyraźny „garb" zlokalizowany blisko pzc. Można przypuszczać, że jest on związany z adsorpcją na elektrodzie anionowej formy NC [3,4]. Ze wzrostem stężenia NC garb ten staje się niższy i szerszy i przesuwa się w kierunku bardziej ujemnych po-

tencjałów. To z kolei wynika prawdopodobnie ze zmian w elektrostatycznych oddziaływaniach między adsorbującymi się NC^- [5]. Ze wzrostem stężenia NC odpychające oddziaływania są coraz większe. Przy E≈-1,2 V krzywe pojemności różniczkowej dla $c_{NC}<5{,}0\cdot10^{-2}$ M zbiegają się. Świadczy to o desorpcji NC z powierzchni elektrody w zakresie najbardziej ujemnych potencjałów. Obszar ok. -1,0 V odpowiadający redukcji jonów Zn^{2+} jest więc obszarem labilnej adsorpcji NC na elektrodzie rtęciowej. w ten sposób spełniony jest jeden z warunków reguły *cap-pair.*

Tabela 1. Wartości różnicy potencjałów piku anodowego i katodowego ΔE wyznaczonych z woltamperogramów CV, wartości prądów pików SWV oraz wartości minimalnych oporności aktywacyjnych $R_{a(min)}$ wyznaczonych z widm EIS elektroredukcji jonów Zn^{2+} w buforze octanowym o pH=6,0 oraz w obecności kwasu nikotynowego (NC).

c_{NC} / M	$\Delta E=E_a-E_k$ /mV	$-I_{SWV}$ / μA	$R_{a(min)}$ / Ω·cm^2
0	73	23,56	5,82
$2{,}5\cdot10^{-4}$	67	25,09	5,23
$5{,}0\cdot10^{-4}$	66	25,46	5,14
$1{,}0\cdot10^{-3}$	65	26,26	4,78
$2{,}5\cdot10^{-3}$	63	28,16	4,0
$5{,}0\cdot10^{-3}$	58	30,12	3,23
$7{,}5\cdot10^{-3}$	55	32,01	2,64
$1{,}0\cdot10^{-2}$	51	33,21	2,22
$5{,}0\cdot10^{-2}$	48	38,07	0,601
$1{,}0\cdot10^{-1}$	46	37,75	0,547

Spadek wartości ΔE i $R_{a(min)}$ oraz wzrost wysokości pików SWV ze wzrostem stężenia NC świadczą o przyspieszającym wpływie niacyny na szybkość elektroredukcji jonów Zn^{2+} na elektrodzie rtęciowej.



Rys.2. Potencjałowa zależność stałych szybkości elektroredukcji jonów Zn^{2+} w buforze octanowym przy pH=6,0 (A) dla różnych stężeń NC opisanych na rys. 1B oraz logarytmiczna zależność etapowych standardowych stałych szybkości k_{s1} i k_{s2} w funkcji stężenia NC (B). Liniami przerywanymi zaznaczono wartości k_{s1} i k_{s2} bez dodatku NC.

Potwierdzeniem tego katalitycznego wpływu jest wzrost wartości stałych szybkości analizowanego procesu elektrodowego w obecności coraz wyższych stężeń NC w stosunku do wartości uzyskanych dla roztworu podstawowego (rys.2).
Sposób wyznaczania stałych szybkości w funkcji potencjału oraz standardowych stałych szybkości k_{s1} i k_{s2} zostały opisane wcześniej [7]. Pokazane na rys.2A zależności $\ln k_f = f(E)$ nie są liniowe, a nachylenie krzywych zmienia się wraz ze zmianą potencjału i stężenia NC. Taki charakter zmian wskazuje na wieloetapowy proces elektroredukcji jonów Zn^{2+} w obecności kwasu nikotynowego. Ponadto można zauważyć, że stałe szybkości procesu elektrodowego rosną ze wzrostem stężenia NC. w oparciu o Zależności na Rys 2A wyznaczono indywidualne standardowe stałe szybkości pierwszego i drugiego etapu k_{s1} i k_{s2} (rys.2B).

Wnioski: Przeprowadzone badania dowodzą, że adsorbujące się na powierzchni elektrody rtęciowej aniony NC, posiadające wolne pary elektronowe, są katalizatorem elektroredukcji jonów Zn^{2+} w buforze octanowym o pH=6,0.
W zakresie potencjałów redukcji depolaryzatora kwas nikotynowy nie jest aktywny polarograficznie i adsorbuje się labilnie na powierzchni elektrody (spełnione warunki reguły cap-pair). w zakresie niższych stężeń $c_{NC} < 5{,}0 \cdot 10^{-2}$M NC przyjmuje płaską orientację. w roztworach o $c_{NC} \geq 5{,}0 \cdot 10^{-2}$M orientacja NC zmienia się na bardziej pionową. Sprzyja to efektywności przyspieszania reakcji elektrodowej. Ponadto wykazano, że elektroredukcja jonów Zn^{2+} w obecności NC jest procesem dwuetapowym. Wartości standardowych stałych szybkości pierwszego i drugiego etapu elektroredukcji rosną ze wzrostem stężenia NC i są największe przy jego najwyższych stężeniach. Niemniej jednak zawsze wartości k_{s1} są niższe od k_{s2}. Pierwszy etap determinuje więc szybkość całego procesu elektrowydzielania cynku na rtęci. Oba etapy związane są z wymianą kolejnych elektronów. Reakcje przeniesienia ładunku poprzedzone są najpierw częściową (I etap), a następnie całkowitą (II etap) utratą cząsteczek wody ze sfery hydratacyjnej cynku oraz utworzeniem na powierzchni rtęci kompleksu aktywnego Zn^{2+}-NC ułatwiającego redukcję depolaryzatora (efekt cap-pair).

Literatura:

1. D. You-Ying, X. Dan, K. Yu-Xia, Z. Chun-Sheng, Journal of Solution Chemistry, 46 (2017) 886.
2. N. N. Kuranovaa, N. A. Chesnokovaa, A. S. Gushchinaa, K. V. Grazhdana, and V. A. Sharnina, Russian Journal of Physical Chemistry A, 94 (2020) 2030.
3. M. Jurkiewicz-Herbich, Journal of Electroanalytical Chemistry, 332 (1992) 265.
4. S. Minc, M. Jurkiewicz- Herbich, Journal of Electroanalytical Chemistry, 34 (1972) 351.
5. D.Sieńko, D.Gugała, J.Nieszporek, J.Jankowska, J.Saba, Electrochimica Acta, 51 (2006) 2273.
6. D. Gugała-Fekner, Journal of Molecular Liquids, 261 (2018) 57.
7. J. Nieszporek, Monatshefte für Chemie, 141 (2010) 521.

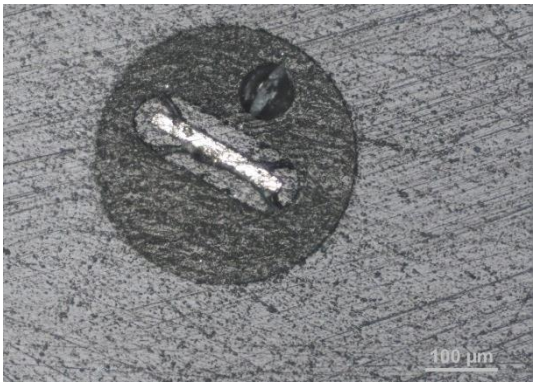
WYKORZYSTANIE METALICZNYCH ELEKTROD LINIOWYCH DO OZNACZEŃ WYBRANYCH ZWIĄZKÓW METODĄ WOLTAMPEROMETRII STRIPINGOWEJ

M. OCHAB, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Analitycznej, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin.

Abstrakt: W niniejszej pracy przedstawiono zastosowanie liniowych elektrod metalicznych bazujących na ołowiu do oznaczeń wybranych związków metodą woltamperometrii stripingowej. Elektroda liniowa miała wymiary: 50 x 500 µm lub 20 x 200 µm i była wykonana z ołowiu. Oznaczanymi substancjami były jony Mo(VI) oraz związek biologicznie aktywny jakim jest kwas foliowy.

Wprowadzenie: Metoda woltamperometrii stripingowej (SV) jest metodą woltamperometryczną, która bazuje na pomiarze zależności $i = f(E)$ [1]. Metoda ta oprócz informacji o jakościowym składzie badanego roztworu, umożliwia także oznaczenie bardzo niskich (śladowych) stężeń (10^{-8} – 10^{-10} mol L^{-1}) jonów nieorganicznych i szerokiej grupy związków organicznych. w zależności od sposobu nagromadzania i natury analitu wyróżniamy anodową (ASV), katodową (CSV) i adsorpcyjną (AdSV) woltamperometrię stripingowa. w przypadku metod woltamperometrycznych kluczową sprawą jest dobór odpowiedniego materiału elektrodowego. Zarówno rodzaj materiału jak i jego postać ma wpływ na parametry analityczne (np. granica wykrywalności, selektywność, zakres potencjałów pracy). w woltamperometrii jako materiał elektrodowy mogą być wykorzystane metale, zarówno szlachetne jak i nieszlachetne, jak i cała gama materiałów węglowych (sadze, włókna, nanorurki). Metalami, które mogą być wykorzystane jako materiał elektrodowy mogą być m. in.: rtęć, ołów, złoto, bizmut, srebro. Ołów i bizmut są często wykorzystywane do wytwarzania elektrod błonkowych [2-4]. Elektrody błonkowe występują w postaci cienkiej warstwy (błonki) metalu naniesionej lub osadzonej na obojętne podłoże przewodzące prąd (węgiel szklisty, włókna węglowe) z roztworu zawierającego sole określonego metalu (Pb^{2+}, Bi^{3+}). Błonka może być wytworzona bezpośrednio z badanego roztworu (*in* situ), jak również z osobnego roztworu o optymalnych parametrach (*ex* situ). w stosunku do rtęci, ołów czy bizmut charakteryzują się mniejszą toksycznością. Wytworzenie błonki metalu zwiększa zarówno czas analizy, jak również ilość parametrów do optymalizacji (m. in. potencjał generowania błonki czy skład roztworu do jej generowania). Alternatywą dla elektrod błonkowych są stałe elektrody metaliczne [5-7]. Elektrody te w postaci dysku, drutu lub folii są umieszczane w odpowiedniej obudowie. Stałe elektrody metaliczne, w odróżnieniu od elektrod błonkowych, nie wymagają etapu nakładania błonki, co skutkuje uproszczeniem procedury, a także zmniejsza ilość używanych odczynników. w przypadku stałych elektrod ołowiowych czy bizmutowych możliwe jest wykonanie setki pomiarów bez widocznego ich zużycia. Jedynie w etapie polerowania elektrody minimalna jej część jest usuwana. w pracy skupiono się na zastosowaniu stałych liniowych elektrod metalicznych do oznaczeń śladowych stężeń jonów Mo(VI) w kompleksie z Alizaryną S oraz kwasu foliowego.

Część eksperymentalna: Pomiary woltamperometryczne prowadzono w układzie trójelektrodowym, gdzie elektrodą odniesienia była elektroda chlorosrebrowa, zaś drucik platynowy pełnił rolę przeciwelektrody. Elektrodą pracującą była elektroda liniowa wykonana z ołowiu o różnych rozmiarach: 50×500 µm lub 20×200 µm, gdzie pierwszy wymiar to grubość, a drugi to szerokość elektrody. Na rys.1 przedstawiono zdjęcie powierzchni liniowej elektrody ołowiowej. Pomiary wykonywano w klasycznym naczynku pomiarowym z roztworu o objętości 10 mL przy użyciu analizatora elektrochemicznego Autolab PGSTAT 128N firmy Eco Chemie. Roztwór podczas etapu zatężania mieszano przy użyciu mieszadła magnetycznego. Pomiary prowadzono z roztworów nieodtlenionych. Przygotowanie elektrody przed pomiarami danego dnia polegało na jej mechanicznym spolerowaniu na papierze o ziarnistości 2000, a następnie elektrochemicznej aktywacji w wyniku przyłożenia potencjału -3,0 V przez okres 2 s w elektrolicie podstawowym.

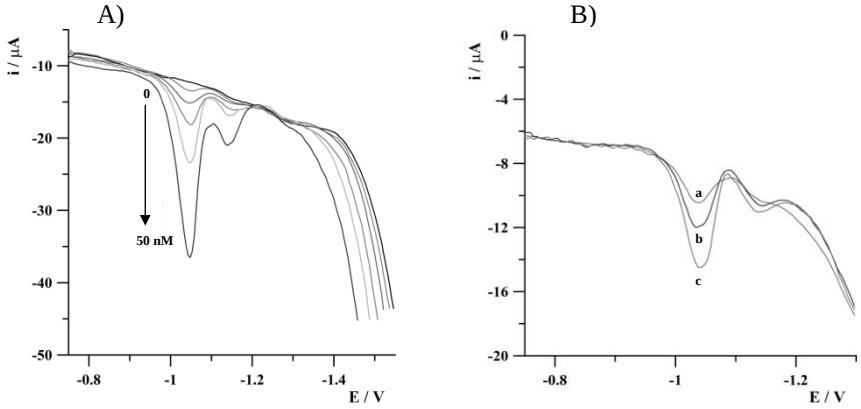


Rys.1. Zdjęcie powierzchni stałej liniowej elektrody ołowiowej o wymiarach 20×200 µm.

Wyniki: Poniżej przedstawiono opracowane dwóch procedury oznaczania wybranych związków z zastosowaniem stałych elektrod metalicznych. w pierwszej procedurze zastosowano stałą elektrodę ołowiową o wymiarach 50×500 µm do oznaczenia kwasu foliowego, zaś w drugiej procedurze elektrodę o wymiarach 20×200 µm o odznaczania jonów Mo(VI) w postaci kompleksu z Alizaryną S.

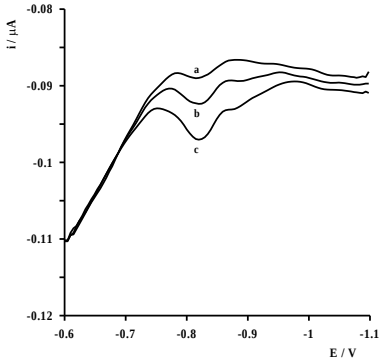
Elektrodę pracującą stanowiła stała elektroda liniowa w formie foli o grubości 50 µm, szerokości 500 µm i długości 30 mm (powierzchnia robocza elektrody miała rozmiar 50×500 µm) wykonana z ołowiu. Pomiary wykonywano z roztworu zawierającego bufor octanowy oraz określone stężenie kwasu foliowego (FA). Procedura pomiarowa obejmowała następujące etapy: elektrochemiczne czyszczenie powierzchni elektrody przy potencjale -1,5 V przez 10 s; nagromadzanie FA przy potencjale -0,65 V przez 120 s z roztworu mieszanego; odczekanie 10 s przy utrzymanym potencjale -0,65 V z wyłączonym mieszaniem; rejestrację sygnału techniką fali prostokątnej (SWSV) przy częstotliwości 200 Hz zmieniając potencjał elektrody od -0,75 do -1,55 V. w trakcie opracowywania procedury zoptymalizowano skład elektrolitu podstawowego (0,2 mol L^{-1} bufor octanowy pH 5,0), warunki nagromadzania kwasu foliowego (-0,65 V, 120 s) oraz parametry rejestracji (f = 200 Hz, amplituda 20 mV, krok potencjału 5 mV). W zoptymalizowanych warunkach dla czasu nagromadzania 120 s uzyskano liniowość

krzywej kalibracyjnej dla kwasu foliowego w zakresie stężeń od 2 do 50 nmol L^{-1} (R^2 = 0,998). Na rys.2A przedstawiono woltamperogramy uzyskane podczas wyznaczania krzywej kalibracyjnej dla kwasu foliowego. Dla roztworu zawierającego 20 nmol L^{-1} FA uzyskano względne odchylenie standardowe na poziomie 5,1% (n = 5). Dla czasu nagromadzania 120 s oszacowana granica wykrywalności wynosi 0,95 nmol L^{-1}. Poprawność opracowanej procedury sprawdzono oznaczając kwas foliowy w preparacie farmaceutycznym „Folik" zawierającym 400 µg FA w tabletce. Uzyskana zawartość kwasu foliowego dla trzech niezależnych pomiarów wynosiła 409 µg FA w tabletce z RSD równym 4,1% (n = 3) (rys.2B).



Rys.2. Woltamperogramy uzyskane z wykorzystaniem stałej liniowej elektrodzie ołowiowej podczas: A) wyznaczania krzywej kalibracyjnej FA w zakresie stężeń od 0 do 50 nM; B) oznaczania FA w preparacie „Folik". Stężenie FA: (a) próbka; (b) tak jak a) + 3 nM; (c) tak jak a) + 6 nM. Potencjał i czas nagromadzania: -0,65 V i 120 s.

Elektrodę pracującą stanowiła stała liniowa elektroda ołowiowa o wymiarach 20×200 µm (rys.1). Jony molibdenu oznaczano metodą AdSV w wyniku ich nagromadzania w postaci kompleksu z Alizaryną S. Pomiary prowadzono w roztworze 0,1 mol L^{-1} buforu octanowego o pH 4,6. Dokonano optymalizacji składu elektrolitu podstawowego, czynnika kompleksującego oraz parametrów nagromadzania (czas i potencjał). Przed etapem nagromadzania kompleksu elektrodę polaryzowano przez 2 s przy potencjale -2,5 V w celu jej czyszczenia elektrochemicznego i aktywacji powierzchni. Następnie nagromadzano kompleks przez 90 s przy potencjale -0,575 V z roztworu mieszanego. Sygnał uzyskiwano techniką fali prostokątnej (SWSV) w wyniku zmiany potencjału od -0,6 do -1,1 V. Amplituda i krok potencjału wynosiły odpowiednio 20 i 4 mV. Zakres liniowości krzywej kalibracyjnej dla czasu nagromadzania 180 s wynosił od 5 do 50 nmol L^{-1} przy współczynniku korelacji R^2 0,999. Dla czasu nagromadzania 180 s granica wykrywalności wynosiła 2,1 nmol L^{-1}. Podczas badania wpływu interferentów stwierdzono, że największy wpływ na sygnał Mo(V) ma obecność 10-krotnego nadmiaru Cr(VI) (112% wartości początkowej sygnału Mo(VI) oraz W(V) (122%). Stała liniowa elektroda ołowiowa została zastosowana do oznaczenia jonów Mo(VI) w certyfikowanym materiale odniesienia NASS-5 (rys.3). Przy zastosowaniu proponowanej procedury uzyskano zawartość Mo(VI) w CRM na poziomie 8,9 ± 1,5 µg L^{-1}, co jest wartością zbieżną z deklarowaną (9,6 ± 1,0 µg L^{-1}).



Rys.3. Woltamperogramy uzyskane z wykorzystaniem stałej liniowej elektrody ołowiowej podczas oznaczania jonów Mo(VI) w materiale NASS-5: (a) CRM; (b) tak jak a) + 10 nM; (c) tak jak a) + 20 nM Mo(VI). Potencjał i czas nagromadzania: -0,575 V i 180 s.

Wnioski: Stałe elektrody metaliczne mogą być alternatywą dla elektrod błonkowych. Uzyskiwane parametry analityczne na stałych liniowych elektrodach metalicznych są porównywalne do uzyskiwanych na elektrodach błonkowych. Dodatkową zaletą stałych elektrod jest wyeliminowanie etapu generowania błonki co skutkuje skróceniem czasu pomiaru, jak również upraszcza procedurę pomiarową oraz zmniejsza ilość generowanych ścieków zawierających jony metali niezbędne do wytworzenia błonki metalu. w przypadku stałych elektrod ołowiowych, ilość metalu potrzebna do konstrukcji elektrody jest niewielka (poniżej 10 mg) i umożliwia wykonanie setek pomiarów przy jej użyciu, bez znacznego jej zużycia.

Literatura:

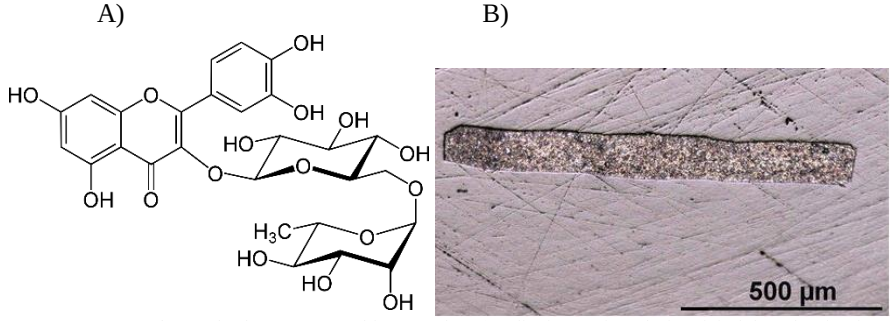
1. Słownik chemii analitycznej, WNT, Warszawa 1984.
2. K. Domańska, K. Tyszczuk, Analytica Chimica Acta, 1036 (2018) 16.
3. I. Rutyna, Analytical Letters, 48 (2015) 1593.
4. J. Wasąg, M. Grabarczyk, Talanta, 233 (2021) 122565.
5. I. Gęca, M. Ochab, M. Korolczuk, Talanta, 207 (2020) 120309.
6. I. Gęca, M. Ochab, M. Korolczuk, Journal of the Electrochemical Society, 167 (2020) 086506.
7. M. Ochab, I. Gęca, M. Korolczuk, Electroanalysis, 31 (2019) 2206.

WYKORZYSTANIE STAŁEJ ELEKTRODY OŁOWIOWEJ DO OZNACZEŃ ŚLADOWYCH STĘŻEŃ RUTOZYDU METODĄ ADSORPCYJNEJ WOLTAMPEROMETRII STRIPINGOWEJ

M. OCHAB, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Analitycznej, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin.

Abstrakt: W niniejszym komunikacie przedstawiono zastosowanie stałej liniowej elektrody ołowiowej do oznaczeń rutozydu metodą adsorpcyjnej woltamperometrii stripingowej (AdSV). Rutozyd, zwany też rutyną, należy do związków organicznych z grupy flawonoidów. Związek ten został oznaczony metodą AdSV z wykorzystaniem liniowej elektrody ołowiowej. w zoptymalizowanych warunkach dla czasu nagromadzania 180 s uzyskano liniowy zakres krzywej kalibracyjnej w zakresie od 2×10^{-9} do 1×10^{-7} mol L^{-1}. w celu sprawdzenia poprawności opracowanej procedury dokonano analizy preparatu farmaceutycznego.

Wprowadzenie: Flawonoidy są to związki będące pochodnymi fenylobenzo-γ-pironu. Związki te są szeroko rozpowszechnione w przyrodzie, gdzie występują w roślinach. Do flawonoidów zaliczamy m. in. flawony, flawonole, izoflawony czy aurony. Rutyna (inaczej rutozyd) jest jednym z flawonoli, będącym pochodną glikozydową kwercytyny. Na rys.1A przedstawiono budowę rutozydu. Rutyna zawarta jest w produktach pochodzenia roślinnego jak herbata, soki owocowe, wino. Duże ilości tego związku można pozyskać z kwiatów perełkowca japońskiego, ziela gryki a także z ziela ruty zwyczajnej, z której wyizolowano ten związek po raz pierwszy. Rutyna wykazuje silne działanie antyoksydacyjne: spowalnia utlenianie lipidów i cholesterolu. Rutyna spowalnia utlenianie witaminy C, dlatego często do suplementów diety zawierających witaminę C dodaje się ten związek. Związek ten poprzez hamowanie aktywność hialuronidazy, zmniejsza łamliwość i przepuszczalności naczyń krwionośnych [1]. Dodatkowo związek ten powoduje spadek stężenia lipidów we krwi a także przeciwdziała procesom kancerogenezy [2].



Rys.1. A) Schemat budowy cząsteczki rutozydu; B) Zdjęcie powierzchni stałej elektrody ołowiowej.

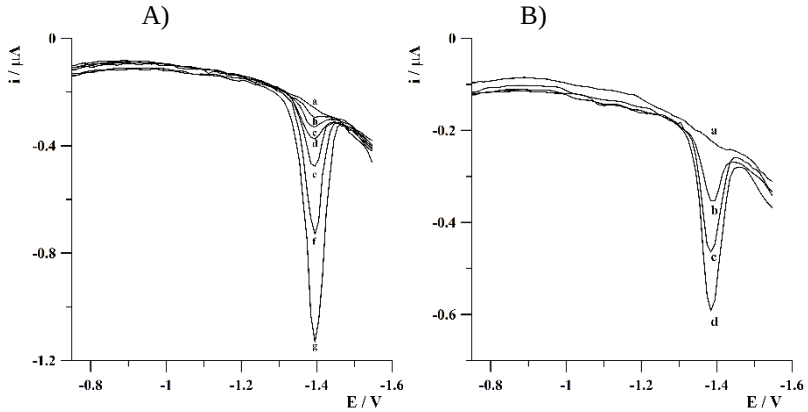
Rutynę można oznaczyć przy wykorzystaniu metod: wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) [3] czy elektroforezy kapilarnej [4]. Metody elektrochemiczne rów-

nież umożliwiają oznaczenie rutyny. Wynika to z faktu, że związek ten jest elektroaktywny i posiada grupy mogące ulegać procesom elektroutlenienia i redukcji. Metodą, która umożliwia oznaczenie niskich, śladowych stężeń rutyny jest woltamperometria stripingowa (SV).
W woltamperometrii stripingowej pomiar składa się z dwóch etapów: zatężania i rejestracji (stripingu). Pierwszy etap (zatężenia) przebiega bezpośrednio na elektrodzie pracującej przed właściwym etapem rejestracji. w przypadku związków organicznych, nagromadzanie przebiega głównie na drodze adsorpcji tych związków na powierzchni elektrody pracującej (AdSV). w celu zwiększenia transportu analitu do powierzchni elektrody w etapie nagromadzania stosuje się mieszanie roztworu najczęściej przy wykorzystaniu mieszadełka magnetycznego. Po etapie nagromadzania następuje właściwy proces rejestracji sygnału, zwany stripingiem. w etapie tym elektroda, w zależności od charakteru analitu, jest polaryzowana w kierunku potencjałów dodatnich (elektroutlenianie) lub ujemnych (elektroredukcja). w wyniku tego procesu uzyskuje się krzywą woltamperometryczną w postaci piku.
Kluczową rolę w oznaczaniu związku metodą SV jest dobór odpowiedniej elektrody pracującej, która ma bezpośredni wpływa na uzyskane parametry analityczne oznaczenia. Do oznaczeń rutyny zastosowano szereg różnych elektrod pracujących: wiszącą kroplową elektrodę rtęciową (HMDE) [5] diamentową elektrodę domieszkowaną borem (BDDE) [6] czy błonkową elektrodę ołowiową nakładaną na powierzchnię węgla szklistego [7]. w niniejszej pracy do oznaczeń nanomolowych stężeń rutozydu metodą AdSV wykorzystano stałą elektrodę ołowiową (PbSE).

Część eksperymentalna: Pomiary wykonywano w klasycznym układzie trójelektrodowym, gdzie elektrodą pracującą była stała elektroda ołowiowa. Jako elektrodę odniesienia zastosowano elektrodę chlorosrebrową, zaś platyna w formie drutu była przeciwelektrodą. Roztwory prowadzono w klasycznym naczynku kwarcowym o objętości roztworu równym 10 mL. Pomiary wykonano przy użyciu analizatora elektrochemicznego Autolab PGSTAT 128N firmy Eco Chemie. Mieszanie roztworu podczas etapu nagromadzania zapewniało mieszadło magnetyczne. Pomiary prowadzono z roztworu nieodtlenionego w temperaturze pokojowej. Elektroda pracująca miała postać folii wykonanej z ołowiu o wysokiej czystości (99,999%) o wymiarach: 0,1 mm grubości × 1 mm szerokości. Rys.1.B. przedstawia zdjęcie powierzchni elektrody pracującej. Elektroda w danym dniu pomiarowym była polerowana na papierze o ziarnistości 2000 po czym umieszczana na 2 min. w łaźni ultradźwiękowej. w celu aktywacji jej powierzchni, polaryzowano elektrodę w roztworze elektrolitu podstawowego przez 2 s przy potencjale -3 V.

Wyniki: Rutynę oznaczono metodą adsorpcyjnej woltamperometrii stripingowej w wyniku jej nagromadzenia na powierzchni stałej elektrody ołowiowej. Procedura pomiarowa składała się z następujących etapów: elektrochemiczne czyszczenie przy potencjale -1,5 V przez 5 s; nagromadzanie rutozydu przy potencjale -0,7 V przez 180 s z roztworu mieszanego; rejestracja sygnału techniką fali prostokątnej (SWV) przy zmianie potencjału elektrody od -0,75 do -1,55 V. w celu optymalizacji procedury dokonano zbadania wpływu kilku parametrów na sygnał rutozydu: skład elektrolitu podstawowego, potencjału i czasu nagromadzania. w zoptymalizowanych warunkach uzyskano liniowy zakres krzywej kalibracyjnej od 2 do 100 nmol L^{-1} dla czasu nagromadzania 180 s. Wartość współczynnika korelacji R^2 wynosiła 0,999. Rysunek 2A przedstawia woltampero-

gramy zarejestrowane podczas wyznaczania krzywej kalibracyjnej. Granica wykrywalności rutozydu dla czasu nagromadzania 180 s wynosiła 0,9 nmol L^{-1}. w celu sprawdzenia poprawności opracowanej procedury dokonano analizy preparatu farmaceutycznego „Rutinoscorbin" zawierającego 25 mg rutozydu w jednej tabletce. Rysunek 2B przedstawia woltamperogramy uzyskane podczas oznaczania rutozydu w preparacie farmaceutycznym. Dla pięciu niezależnych analiz uzyskano zawartość rutozydu odpowiadającą 102,5% (± 3,8%) wartości deklarowanej przez producenta.



Rys.2. Woltamperogramy uzyskane na PbSE podczas: A) wyznaczania krzywej kalibracyjnej rutozydu: (a) tło; (b) tak jak a) + 2 nM, (c) tak jak a) + 5 nM, (d) tak jak a) + 10 nM, (e) tak jak a) + 20 nM, (f) tak jak a) + 50 nM, (g) tak jak a) + 100 nM rutozydu; B) oznaczania rutozydu w preparacie farmaceutycznym (Rutinoscorbin 25 mg): (a) tło, (b) próbka, (c) tak jak b) + 10 nM; (d) tak jak b) + 20 nM rutozydu. Czas nagromadzania 180 s.

Wnioski: Stała elektroda ołowiowa może być wykorzystana do oznaczania bardzo niskich stężeń rutozydu metodą adsorpcyjnej woltamperometrii stripingowej. w stosunku do elektrod modyfikowanych nanorurkami lub błonkami metalu (np. ołowiu), jej konstrukcja jest bardzo prosta i nie wymaga pracochłonnego jej przygotowania. Dodatkowo, elektroda ta cechuje się bardzo długim czasem użytkowania.

Literatura:

1. J.E.F. Reynolds, Martindale, The Extra Pharmacopoeia, 31st ed., The Royal Pharmaceutical Society, Council of the Royal Pharmaceutical Society of Great Britain, London 1996, pp.1679.
2. J. Mieszkowski, A. Pałys, E. Budzisz, Farmakopea Polska, 61 (2011) 18.
3. P. Chaudhary, H.U. Patel, Research Journal of Pharmacy and Technology 13 (2020) 3293.
4. F. Zhang, X. Qi, M. Zou, J. Li, Journal of Chemistry, 2013 (2013) 5.
5. A.A. Ensafi, R. Hajian, Elrectroanalysis, 18 (2006) 579.
6. P.T. Pinar, Y. Yardim, Z. Senturk, Central European Journal of Chemistry, 11 (2013) 1674.
7. K. Tyszczuk, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 49 (2009) 558.

WPŁYW WITAMINY B1 NA ELEKTROREDUKCJĘ JONÓW CYNKU

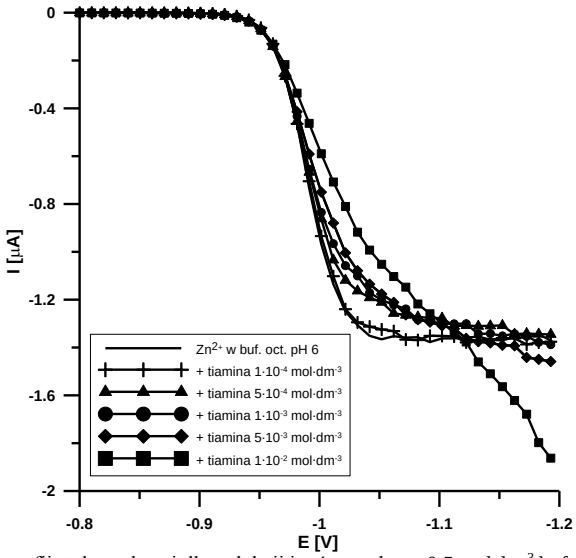
D. SIEŃKO, **J. NIESZPOREK**, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Analitycznej, Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Przy zastosowaniu metod elektrochemicznych udowodniono inhibitujący wpływ witaminy B1 na proces elektroredukcji jonów cynku na elektrodzie rtęciowej w buforze octanowym o pH 6. Wpływ ten rośnie ze wzrostem stężenia witaminy B1.

Wprowadzenie: Witamina B1 (tiamina) odgrywa niezwykle istotną rolę w ludzkim organizmie: wpływa na prawidłową pracę układu nerwowego, wspomaga funkcjonowanie układu sercowo-naczyniowego, wspiera układ immunologiczny, posiada właściwości antyoksydacyjne. Tiamina zmniejsza ból i przyspiesza gojenie ran, wpływa pozytywnie na włosy i skórę, łagodzi łojotok i objawy trądziku.
Witaminę B1 wyizolował z otrąb ryżu polski biochemik Kazimierz Funk w 2011 r.
Uzyskane w wyniku pomiarów wyniki mogą być pomocne w określeniu wpływu witaminy B1 na procesy biochemiczne w organizmie ludzkim.

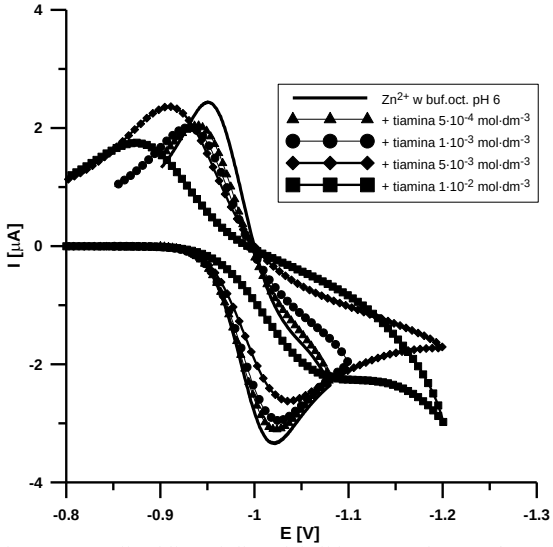
Część eksperymentalna: W prowadzonych badaniach wykorzystano analizator elektrochemiczny μAutolab firmy Eco Chemie (Holandia). w skład układu pomiarowego wchodziły trzy elektrody: elektroda rtęciowa, na której zachodzą procesy będące podstawą pomiaru, elektroda chlorosrebrowa (jako elektroda odniesienia) oraz drut platynowy (jako elektroda pomocnicza). Pomiary wykonywano w termostatowanym naczynku w temperaturze 298ºK.
Elektrolitem podstawowym był 0,5 $mol \cdot dm^{-3}$ CH_3COONa (producent Chempur) o pH=6. Rolę depolaryzatora pełniły jony cynku (producent Aldrich), których stężenie wynosiło $5{,}0 \cdot 10^{-3} mol \cdot dm^{-3}$. Substancją zmieniającą kinetykę rozpatrywanej reakcji elektrodowej była witamina B1 (producent Sigma).
Wykorzystywane do badań roztwory przygotowano bezpośrednio przed pomiarem ze świeżo demineralizowanej, w systemie Merc Milipore, wody. Do odtleniania roztworów używano azotu, który wstępnie przepuszczano przez płuczki z wodą demineralizowaną. Czas odtlenianych roztworów nie był krótszy niż 10 minut.
Pomiary prowadzono wykorzystując woltamperometrię fali prostokątnej SWV, woltamperometrię cykliczną CV, polarografię stałoprądową DC oraz elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną EIS.

Wyniki: Analizując zależności przebiegu polarogramów DC w funkcji stężenia tiaminy, można zaobserwować, że stężenia poniżej $1 \cdot 10^{-4} mol \cdot dm^{-3}$ nie wpływają na zmianę wysokości fal DC, ani na ich nachylenie (rys.1). Dopiero wyższe stężenia tiaminy powodują zmianę przebiegu polarogramów. Jest to wynik zmniejszenia odwracalności procesu elektrodowego w tych układach.



Rys.1. Krzywe polarografii stałoprądowej dla redukcji jonów cynku w 0,5 mol·dm^{-3} buforze octanowym o pH 6 w nieobecności tiaminy oraz z dodatkiem tiaminy o wybranych stężeniach podanych w legendzie.

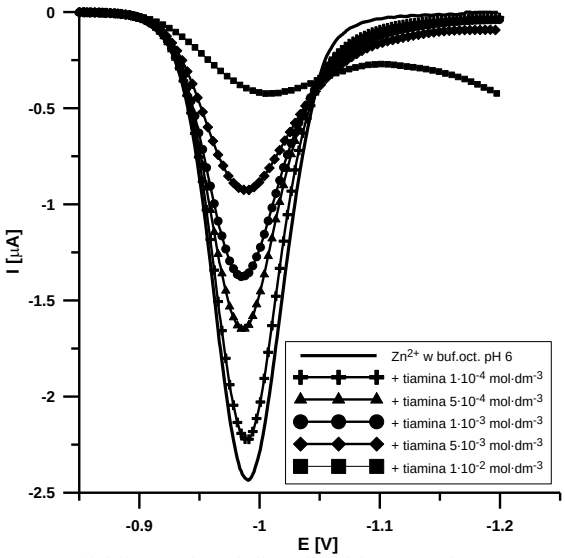
Redukcja jonów Zn^{2+} w roztworze zawierającym więcej niż $1 \cdot 10^{-3}$ mol·dm^{-3} tiaminy staje się nieodwracalna (rys.2).



Rys.2. Krzywe woltamperometrii cyklicznej dla redukcji jonów cynku w buforze octanowym o pH 6 w nieobecności tiaminy oraz z dodatkiem tiaminy o wybranych stężeniach podanych w legendzie.

W przypadku niskich stężeń tiaminy (poniżej $1 \cdot 10^{-4}$ mol·dm^{-3}) nie obserwuje się znaczących różnic w przebiegu krzywych woltamperometrii cyklicznej. Można wnioskować, że w wymienionym zakresie stężeń tyminy nie wpływa ona znacząco na kinetykę elektro-

redukcji jonów Zn^{2+}. Wzrost stężenia witaminy B1 zmienia położenie zarówno piku katodowego jak i anodowego. Różnica między potencjałami tych pików rośnie ze wzrostem stężenia tiaminy co potwierdza inhibitujący wpływ witaminy B1 na szybkość elektrowydzielania cynku na rtęci w badanych układach.
Uzyskane woltamperogramy SWV również świadczą o wyraźnym wpływie stężenia tiaminy na elektroredukcję jonów Zn^{2+} na elektrodzie rtęciowej (rys.3).



Rys.3. Krzywe woltamperometrii fali prostokątnej dla redukcji jonów cynku w 0,5 mol·dm^{-3} buforze octanowym o pH 6 w nieobecności tiaminy oraz z dodatkiem tiaminy o stężeniach podanych w legendzie.

Ze wzrostem stężenia witaminy B1 wysokości pików maleją, co wskazuje na jej inhibitujący wpływ na szybkość badanego procesu elektrodowego. Taka jakościowa ocena wpływu tiaminy ma swoje uzasadnienie również w wynikach otrzymanych z krzywych CV. Wyznaczony na ich podstawie wzrost różnicy między wartościami potencjałów pików anodowego i katodowego, ze wzrostem stężenia tiaminy świadczy o spowalnianiu reakcji elektrodowej (Tabela 1).

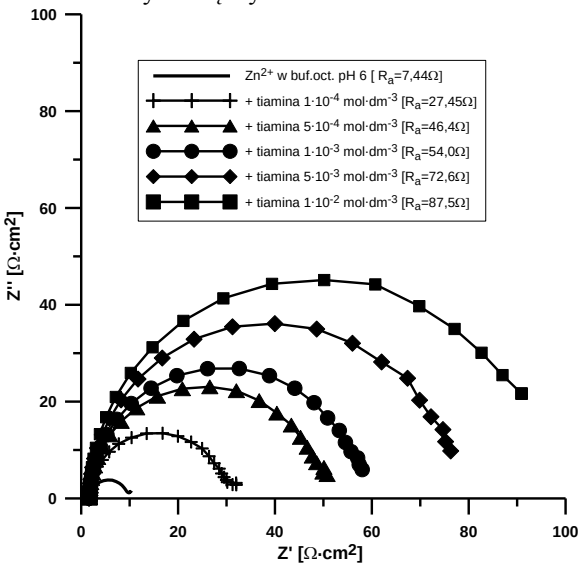
Tabela 1. Wartości różnicy między potencjałami pików katodowego i anodowego ΔE uzyskanych z woltamperogramów CV, potencjałów formalnych E^0_f, współczynników dyfuzji D_{ox}, oraz standardowej stałej szybkości k_s elektroredukcji jonów Zn^{2+} w 0,5 mol·dm^{-3} buforze octanowym o pH 6 w funkcji stężenia witaminy B1.

$c_{urydyny}$ / mol·dm^{-3}	ΔE / V	$-E^0_f$ / V	D_{ox} / cm^2·s^{-1}	k_s / cm·s^{-1}
0	0,071	0,990	$5{,}19\cdot10^{-6}$	$4{,}70\cdot10^{-3}$
$1\cdot10^{-5}$	0,072	0,986	$5{,}20\cdot10^{-6}$	$4{,}70\cdot10^{-3}$
$5\cdot10^{-5}$	0,072	0,987	$5{,}15\cdot10^{-6}$	$4{,}70\cdot10^{-3}$
$1\cdot10^{-4}$	0,072	0,986	$5{,}00\cdot10^{-6}$	$4{,}65\cdot10^{-3}$
$5\cdot10^{-4}$	0,084	0,981	$4{,}19\cdot10^{-6}$	$3{,}45\cdot10^{-3}$
$1\cdot10^{-3}$	0,094	0,979	$4{,}16\cdot10^{-6}$	$2{,}40\cdot10^{-3}$
$5\cdot10^{-3}$	0,126	0,983	$3{,}69\cdot10^{-6}$	$3{,}72\cdot10^{-4}$
$1\cdot10^{-1}$	0,215	0,981	$1{,}35\cdot10^{-6}$	$5{,}99\cdot10^{-5}$

W oparciu o woltamperogramy CV zostały wyznaczone wartości potencjałów formalnych chrakteryzujące elektroredukcję Zn^{2+} we wszystkich badanych układach. Brak znaczących zmian wartości potencjału formalnego E^0_f ze wzrostem stężenia tiaminy świadczy o tym, że w analizowanych roztworach nie powstają trwałe kompleksy jon depolaryzatora-tiamina.

Wykorzystując wartości podanych wyżej parametrów obliczono stałe szybkości elektroredukcji jonów cynku na elektrodzie rtęciowej w obecności witaminy B1. Uzyskane wyniki wskazują na quasiodwracalny charakter reakcji redukcji jonów cynku w roztworach tiaminy $c \leq 1 \cdot 10^{-3}$ mol·dm^{-3}, co pozwala na obliczenie standardowej stałej szybkości za pomocą metody opracowanej przez Nicholsona. Dla wyższych stężeń witaminy B1 reakcja redukcji cynku staje się nieodwracalna dlatego stałe szybkości procesu obliczono metodą zaproponowaną przez Randlesa.

Inhibitujące zdolności witaminy B1 są wyraźnie widoczne na widmach EIS (rys.4).



Rys.4. Widma impedancyjne EIS dla elektroredukcji jonów cynku w buforze octanowym o pH 6 bez dodatku witaminy B1 oraz w obecności wybranych stężeń tiaminy opisanych w legendzie.

Wnioski: Elektroredukcja jonów Zn^{2+} na kroplowej elektrodzie rtęciowej w 0,5 mol·dm^{-3} buforze octanowym o pH 6 jako elektrolicie podstawowym jest reakcją odwracalną. Obecność witaminy B1 w roztworze zmniejsza jej szybkość. Inhibitujące działanie tiaminy rośnie ze wzrostem stężenia: do wartości $1 \cdot 10^{-3}$ mol·dm^{-3} reakcja elektroredukcji jest quasiodwracalna, natomiast przy stężeniach wyższych nieodwracalna. Hamowanie kinetyki elektrowydzielania cynku na rtęci jest najprawdopodobniej skutkiem blokowania powierzchni elektrody adsorbującymi się na niej cząsteczkami tiaminy utrudniającymi dostęp jonom depolaryzatora do elektrody [1,2].

Literatura:

1. D. Gugała-Fekner, J. Nieszporek, D. Sieńko, Acta Chimica Slovenica, 63(2) (2016) 258.
2. J. Nieszporek, South Africa Journal of Chemistry, 67 (2014) 1.

OPTYMALIZACJA WŁAŚCIWOŚCI PLAZMY w KONSTRUKCJI BIOCZUJNIKÓW PRZEZNACZONYCH DO OZNACZANIA DOPAMINY

C. WARDAK[1], S. MALINOWSKI[2], K. PIETRZAK[1], [1]Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Analitycznej, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin, [2]Politechnika Lubelska, Wydział Budownictwa i Architektury, Katedra Inżynierii Materiałów Budowlanych i Geoinżynierii, ul. Nadbystrzycka 40, 20-618 Lublin.

Abstrakt: Opracowanie nowych technologii konstrukcji bioczujników stanowi obecnie ogromne wyzwanie nauki i przemysłu. Obecne trendy skupiają się na skróceniu procedur ich otrzymywania przy jednoczesnym zachowaniu parametrów analitycznych. w trendy te doskonale wpisuje się nowoczesna, jednoetapowa technika polimeryzacji plazmowej (Soft Plasma Polymerization, SPP) wykorzystująca wyładowanie koronowe zimnej plazmy o niskiej gęstości energii. Celem tej pracy było zoptymalizowanie warunków procesowych konstrukcji bioczujników lakazy uzyskanych techniką SPP przeznaczonych do czułego i selektywnego oznaczania dopaminy. w tym celu przygotowano 3 różne bioczujniki lakazy stosując zmienne napięcie przykładane do zaostrzonych elektrod wolframowych oraz wyznaczono ich parametry analityczne, czas życia oraz powierzchnię aktywną elektrochemicznie wyznaczoną za pomocą równania Randles-Sevcika.

Wprowadzenie: Dopamina występuje w ludzkim ciele w postaci neuroprzekaźnika odpowiedzialnego za przekazywanie impulsów pomiędzy komórkami [1]. Należy do grupy biogennych amin pierwszorzędowych niezbędnych do prawidłowego funkcjonowania centralnego układu nerwowego [2]. Niski poziom dopaminy w organizmie człowieka może przyczynić się do rozwoju schizofrenii lub choroby Parkinsona [3]. Dlatego czułe, selektywne oznaczanie dopaminy w płynach ustrojowych człowieka jest przedmiotem wielu prowadzonych obecnie badań naukowych. w tym celu wykorzystywanych jest wiele instrumentalnych metod analizy ilościowej tj. elektroforeza kapilarna [4], chromatografia, spektrofotometria [5], czy chemiluminescencja [6]. Ze względu na czasochłonność tych metod oraz skomplikowane procedury przygotowania próbek, w ostatnich latach coraz większą popularnością cieszą się metody elektrochemiczne włączając również bioczujniki. Bioczujniki są zminiaturyzowanymi urządzeniami zdolnymi do przekształcania informacji chemicznej w użyteczny sygnał analityczny. Zbudowane są z dwóch podstawowych elementów: (I) biologicznie aktywnej warstwy receptorowej oraz (II) przetwornika. Konwencjonalne metody otrzymywania bioczujników obejmują uzyskanie warstwy receptorowej przez wielogodzinną immobilizację enzymów, protein, przeciwciał czy kwasów nukleinowych na powierzchni elektrochemicznego przetwornika.

Część eksperymentalna: W celu otrzymania bioczujników lakazy techniką SPP biologicznie aktywną warstwę receptorową nanoszono na powierzchnię elektrody z węgla szklistego w zoptymalizowanych warunkach plazmowych (szybkość przepływu gazu plazmotwórczego 10 L/min) i procesowych (czas nanoszenia 30 sekund, szybkość prze-

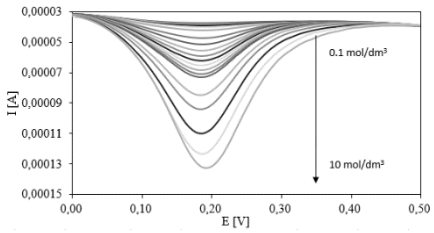
pływu wodno-alkoholowego roztworu lakazy 200 µL/min) stosując zmienne napięcie przykładane do wolframowych wynoszące 3, 5 i 7 kV.

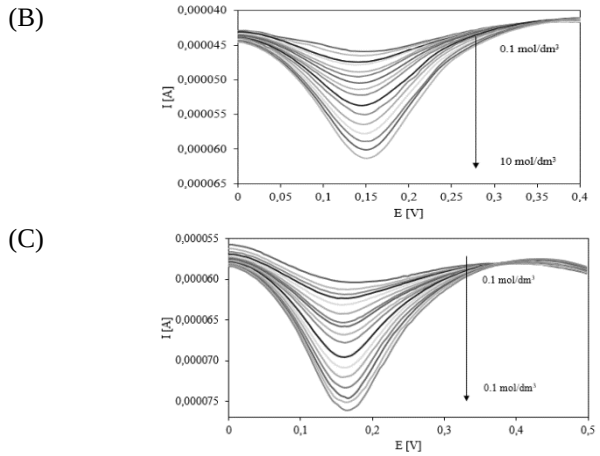
Pomiary elektrochemiczne prowadzono w klasycznym układzie trójelektrodowym, gdzie badany bioczujnik stanowił elektrodę pracującą. Jako elektrodę odniesienia stosowano elektrodę Ag|AgCl zaś jako elektrodę pomocniczą drut platynowy. Pomiary prowadzono za pomocą analizatora elektrochemicznego µAutolab (Utrecht, The Netherlands) stosując technikę woltamperometrii fali kwadratowej, w naczynku elektrochemicznym o objętości 10 mL. Stosowano roztwór roboczy dopaminy o stężeniu 1 mmol/L, elektrolitem podstawowym był bufor amonowy o stężeniu 0,01 mol/L i pH 8,5.

Wyniki: Napięcie stosowane do generowania wyładowania koronowego zimnej plazmy nierównowagowej w konstrukcji bioczujników lakazy techniką SPP bezpośrednio wpływa na jej moc oraz gęstość elektronową. Aby przeanalizować wpływ zastosowanego napięcia na parametry analityczne bioczujników lakazy przygotowano trzy różne czujniki stosując inne napięcie przykładane do igłowych elektrod wolframowych tj. 3kV, 5kV oraz 7 kV i zbadano czułość, zakres liniowej odpowiedzi oraz czas życia. Pomiary elektrochemiczne przeprowadzono 3-krotnie w środowisku buforu amonowego.

Na rysunku 1 przedstawiono woltampergoramy zarejestrowane za pomocą bioczujników otrzymanych przy użyciu wyładowań koronowych generowanych przy napięciu wynoszącym 3kV (GCE|Lac|3), 5kV (GCE|Lac|5) oraz 7kV (GCE|Lac|7). Uzyskane wyniki jasno wskazują, że zastosowane napięcie bezpośrednio wpływa na parametry analityczne bioczujników tj. zakres liniowej odpowiedzi oraz czułość. Bioczujnik uzyskany przy najniższym badanym napięciu przykładanym do elektrod charakteryzował się dwoma liniowymi zakresami odpowiedzi od 0,1 do 10 µmol/dm^3 zgodnych z równaniami ΔI [µA] = 3,80C_{DA} [µmol/dm^3] + 4,56 (R^2 = 0,9946) oraz ΔI[µA] = 1,31C_{DA} [µmol/dm^3] + 31,2 (R^2 = 0,9946). Dla pozostałych dwóch bioczujników wyznaczone krótsze zakresy prostoliniowej odpowiedzi od 0,1 µmol/dm^3 do 10 µmol/dm^3 opisanych równaniami. Bioczujnik GCE|Lac|5 charakteryzował się jednym zakresem opisanym równaniem ΔI [µA]=1,39C_{DA} [µmol/dm^3] + 0,623 (R^2=0,9923), natomiast GCE|Lac|7 charakteryzował się dwoma zakresami prostoliniowej odpowiedzi od 0,1 µmol/dm^3 do 3 µmol/dm^3 oraz od 3 µmol/dm^3 do 10 µmol/dm^3 opisanych następującymi równaniami ΔI [µA]=3,19C_{DA} [µmol/dm^3] + 0,577 (R^2=0,9942) oraz ΔI [µA] = 1,80C_{DA} [µmol/dm^3] + 4,67 (R^2=0,997). Dla stężeń dopaminy przekraczających 10 µmol/dm^3 zarówno bioczujnik GCE|Lac|5 jak i GCE|Lac|7 nie wykazywał prostoliniowej zależności odpowiedzi analitycznej od jej stężenia.

(A)

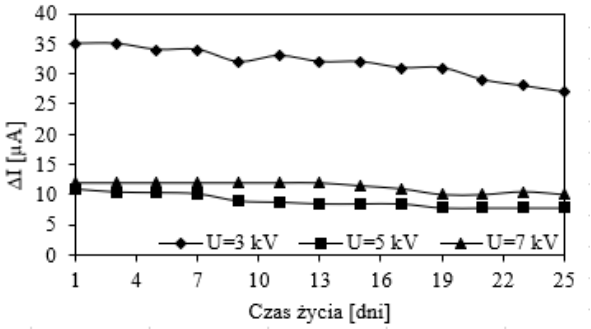




Rys.1. Woltamperogramy zarejestrowane dla bioczujnika GCE|Lac|3 (a), GCE|Lac|5 (b) oraz GCE|Lac|7 (c).

Jak przedstawiono na rys.1, napięcie przykładane do elektrod podczas generowania wyładowania koronowego zimnej plazmy bezpośrednio wpływa również na czułość bioczujników otrzymanych techniką SPP. Przeprowadzone pomiary elektrochemiczne wykazały, że czułość bioczujnka GCE|Lac|3 wynosiła dla 1. i 2. prostoliniowego zakresu odpowiedzi analitycznej odpowiednio 3,80 $\mu A \cdot dm^3/\mu mol$ oraz 1,31 $\mu A \cdot dm^3/\mu mol$. Bioczujnik uzyskany przy napięciu 5kV charakteryzował się czułością wynoszącą 1,39 $\mu A \cdot dm^3/\mu mol$, podczas gdy bioczujnik uzyskany przy napięciu 7 kV charakteryzował się czułością wynoszącą 3,19 $\mu A \cdot dm^3/\mu mol$ oraz 1,80 $\mu A \cdot dm^3/\mu mol$ odpowiednio dla 1. i 2. prostoliniowego zakresu odpowiedzi analitycznej.

Trzecim analizowanym parametrem charakteryzującym bioczujniki lakazy uzyskane techniką SPP był ich czas życia oszacowany na podstawie prądu generowanego przez bioczujnik (ΔI [μA]) oraz względnego ubytku sygnału analitycznego ($\Delta I_{\%}$ [%]) definiowanego jako stosunek prądu generowanego przez badany bioczujnik po 25 dniach życia do prądu generowanego przez bioczujnik bezpośrednio po naniesieniu biologicznie aktywnej warstwy receptorowej techniką SPP. Rysunek 2 jasno wskazuje, że dla wszystkich badanych urządzeń analitycznych zaobserwowano spadek prądu generowanego podczas oznaczania dopaminy. Jednak widoczne jest, że ubytek generowanego sygnału analitycznego silnie zależy od napięcia przykładanego do elektrod podczas generowania wyładowania koronowego wykorzystanego do otrzymania biologicznie aktywnej warstwy receptorowej. Ponadto dla bioczujników GCE|Lac|3, GCE|Lac|5 oraz GCE|Lac|7 wyznaczono wartości $\Delta I_{\%}$ wynoszące odpowiednio 23%, 18% oraz 16%. Wzrost napięcia wykorzystywanego do generowania wyładowania koronowego zimnej plazmy powoduje lepsze sieciowanie biologicznego lakazy, co jest widoczne przez mniejszy spadek prądu generowanego podczas elektrochemicznego oznaczania dopaminy przez bioczujniki GCE|Lac|3 oraz GCE|Lac|7. Prawdopodobnie wynika to z większej gęstości elektronowej która odpowiada za sieciowanie biologicznie aktywnego prekursora i jego wiązanie z powierzchnią GCE. z drugiej jednak strony większa gęstość elektronowa wyładowania koronowego związana jest również z większą ilością aktywnych składników plazmy, które ingerują w centrum aktywne lakazy obniżając jej aktywność biologiczną, a w konsekwencji sygnał analityczny generowany przez bioczujnik.



Rys.2. Czas życia bioczujnika GCE|Lac|3, GCE|Lac|5 oraz GCE|Lac|7.

Wnioski: Przedstawione w pracy wyniki prac badawczych jasno wskazują, że na parametry analityczne bioczujników uzyskanych techniką SPP bezpośrednio wpływa gęstość energii wyładowań koronowych zimnej plazmy nierównowagowej zastosowana do osadzania biologicznie aktywnej warstwy receptorowej lakazy. Przeprowadzone badania wskazują, że generowanie wyładowania koronowego stosując wyższe wartości napięcia powoduje skrócenie prostoliniowego zakresu odpowiedzi badanych bioczujników oraz obniża czułość przeprowadzonych za ich pomocą oznaczeń analitycznych. Wynika to prawdopodobnie z ingerencji w centrum aktywne biologicznego prekursora, a w konsekwencji obniżenie jego aktywności biologicznej.

Literatura:

1. S. He, P. He, X. Zhang, X. Zhang, K. Liu, L. Jia, F. Dong, Analytica Chimica Acta, 1031 (2018) 75.
2. E. Molaakbari, A. Mostafavi, H. Beitollahi, Sensors and Actuators B: Chemical 208 (2015) 195.
3. H.Y. Yue, P.F. Wu, S. Huang, X. Gao, S.S. Song, W.Q. Wang, H.J. Zhang, X.R. Guo, Journal of Electroanalytical Chemistry, 833 (2019) 427.
4. K. Vuorensola, H. Sirén, U. Karjalainen, Journal of Chromatography B, 788 (2003) 277.
5. Q. Li, J. Li, Z. Yang, Analytica Chimica Acta, 583 (2007) 147.
6. B. Liu, X. Ouyang, Y. Ding, L. Luo, D. Xu, Y. Ning, Talanta 146 (2016) 114.

AZOTANOWE ELEKTRODY JONOSELEKTYWNE z MEMBRANĄ MODYFIKOWANĄ NANKOMPOZYTEM- WPŁYW STRUKTURY NANOKOMPOZYTU NA WŁAŚCIWOŚCI ELEKTROD

C. WARDAK, **K. PIETRZAK**, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej,Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Analitycznej, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin.

Abstrakt: W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań dotyczących właściwości azotanowych elektrod jonoselektywnych typu *all solid state* z membraną modyfikowaną nanokompozytem wielościennych nanorurek węglowych i cieczy jonowej. w badaniach stosowano nankompozyty otrzymane z różnych rodzajów nanorurek węglowych i cieczy jonowej chlorku triheksylotetradecylofosfoniowego. Zbadano wpływ rodzaju nanokompozytu na parametry elektrod tj. granica wykrywalności, zakres liniowości i nachylenie charakterystyki, selektywność, optymalny zakres pH, wrażliwość na zmiany potencjału redoks oraz stabilność i odtwarzalność potencjału. Jako metody badawcze wykorzystano potencjometrię, chronopotencjometrię oraz elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną. Stwierdzono, że rodzaj nanorurek węglowych wchodzących w skład nanokompozytu wpływa znacząco na parametry analityczne elektrod. Obserwowane różnice wynikają ze struktury nanokompozytu i są efektem odmiennych właściwości elektrycznych badanych elektrod.

Wprowadzenie: Elektrody jonoselektywne (ISE) należą do grupy najpopularniejszych czujników potencjometrycznych. Dzięki zastosowaniu stałego kontaktu i pozbyciu się elektrolitu wewnętrznego możliwa stała się miniaturyzacja tych czujników i okazały się one łatwiejsze w przygotowaniu, przechowywaniu i transporcie [1]. Jako stały kontakt stosuje się głównie polimery przewodzące oraz różne rodzaje nanomateriałów. w grupie nanomateriałów szczególną pozycję zajmują nanomateriały węglowe, a wśród nich największą popularnością cieszą się nanorurki węglowe, które do tej pory były z powodzeniem stosowane w elektrodach czułych różne kationy i aniony zarówno nieorganiczne jak i organiczne [2-4].

Nanorurki węglowe w konstrukcji elektrod jonoselektywnych mogą być stosowane na dwa sposoby. Pierwszy z nich polega na zastosowaniu nanorurek jako warstwy pośredniej pomiędzy jonoczułą membraną i elektrodą wewnętrzną. Drugi sposób to wprowadzenie nanorurek bezpośrednio do mieszaniny membranowej i uzyskanie modyfikowanej membrany jonoselektywnej. w obu przypadkach konieczne jest zdyspergowanie ich w jakimś rozpuszczalniku. w tym celu stosuje się wiele metod, m.in. utlenianie, sonikację i wirowanie, czy też zastosowanie ultradźwięków w połączeniu ze środkami dyspergującymi. Ze względu na to, że CNT (ang. carbon nanotubes – nanorurki węglowe) są hydrofobowe, nie dyspergują łatwo w wodzie. Można zastosować technikę sonikacji, ale bez dodatku środka powierzchniowo czynnego powstała zawiesina jest nietrwała.

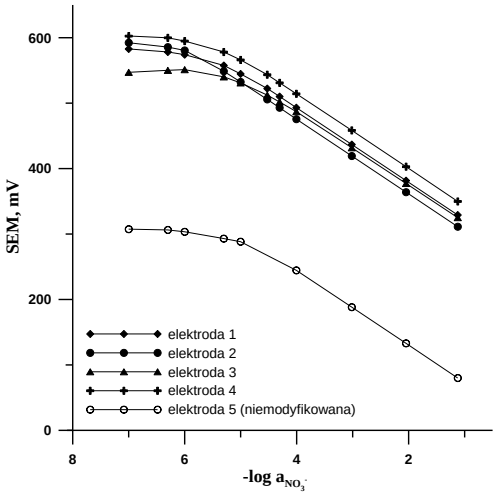
W niniejszej pracy zastosowano nanorurki węglowe w postaci nanokompozytu z cieczą jonową. w tej formie są one na trwale zdyspergowane w mieszaninie membranowej bez konieczności stosowania dodatkowych składników dyspergujących. Ponadto nanokom-

pozyt zawierający ciecz jonową skutecznie działa również jako jonowy składnik membrany zmniejszając jej opór, dzięki czemu dodatkowa sól lipofilowa nie jest potrzebna [5]. Proponowany sposób przygotowania elektrod jest prosty i szybki.

Część eksperymentalna: Nanokompozyt otrzymano poprzez homogenizację mieszaniny cieczy jonowej – chlorku triheksylotetradecylofosfoniowego (THTDPCl) oraz różnego rodzaju wielościennych nanorurek węglowych (MWCNT) w łaźni ultradźwiękowej. Do badań wykorzystano cztery typy nanorurek węglowych, różniących się głównie wielkością (długość (L) i średnica (d) nanorurki), które były następujące: 1-MWCNTs L=5-9 µm, $d_{zewn.}$=6-9 nm; 2-MWCNTs L=3-6 µm, $d_{zewn.}$=10 nm±1 nm, $d_{wewn.}$=4,5 nm±0,5 nm; 3-MWCNTs L=5-9 µm, d=110-170 nm; 4-fulerenowe MWCNTs L=0,1-10 µm, $d_{zewn.}$=3-20 nm, $d_{wewn.}$=1-3 nm. 1-, 2- i 3-MWCNT zsyntetyzowano metodą CVD (CVD - *Chemical Vapour Deposition*), natomiast dla fulerenowych 4-MWCNTs nie podano metody syntezy.
Badane elektrody jonoselektywne przygotowano metodą nakroplenia mieszaniny membranowej na odpowiednio przygotowaną powierzchnię elektrody z węgla szklistego (GCE). Skład mieszaniny membranowej był taki sam dla wszystkich modyfikowanych elektrod i przedstawia się następująco (% wagowe): 1% jonofor, 2% nanokompozyt MWCNTs-THTDPCl, 33% polichlorek winylu (PVC), 64% plastyfikator eter nitrofenylooktylowy (NPOE). Jako układ porównawczy otrzymano również elektrodę bez nanokompozytu. Membrana tej elektrody zawierała 66% plastyfikatora. Zawartość jonoforu i PVC była taka sama jak w elektrodach modyfikowanych. Elektrody po przygotowaniu kondycjonowano w roztworze $NaNO_3$ o stężeniu 1×10^{-3} mol/l.
Pomiary potencjometryczne parametrów analitycznych uzyskanych elektrod wykonano za pomocą wielokanałowego systemu zbierania danych Lawson Labs. Inc. (USA), natomiast parametry elektryczne wyznaczono techniką chromnopotencjometrii i elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej za pomocą analizatora elektrochemicznego µAutolab (Eco Chemie , Holandia).

Wyniki: W toku badań określono wpływ rodzaju nanokompozytu użytego do modyfikacji membrany polimerowej na parametry azotanowych elektrod jonoselektywnych. W tym celu wyznaczono wiele ich parametrów analitycznych. Wykonane eksperymenty obejmowały pomiary niezbędne do wyznaczenia granicy wykrywalności, nachylenia i zakresu liniowości charakterystyki elektrody, zakresu pH oraz odwracalności i stabilności potencjału elektrodowego. Zbadano również wrażliwość testowanych elektrod na zmiany potencjału redox próbki, na obecność gazów tj. O_2, CO_2 oraz na światło.
Porównanie odpowiedzi potencjometrycznej elektrod modyfikowanych różnymi nanokompozytami i elektrody niemodyfikowanej przedstawia rys.1. Parametry elektrod zebrano w Tabeli 1.
Na podstawie analizy rys.1 i danych przedstawionych w Tabeli 1 można zauważyć, wszystkie elektrody oparte na nanokompozytach MWCNTs-IL wykazywały szerszy zakres pomiarowy i wyższe nachylenie w porównaniu do elektrody 5 z membraną niemodyfikowaną, jednak w różnym stopniu. Ponieważ modyfikowane elektrody różniły się jedynie rodzajem MWCNTs tworzących materiał nanokompozytowy, obserwowane różnice w odpowiedzi elektrod wynikały z odmiennej budowy nanorurek. Zastosowane nanorurki miały podobną długość, ale różniły się średnicą, a co za tym idzie porowatością i powierzchnią właściwą oraz jednorodnością. Porównując działanie elektrod i strukturę MWCNTs łatwo zauważyć, że korzystny efekt modyfikacji membrany nano-

kompozytem jest najmniejszy w przypadku materiału o najniższej porowatości (elektroda 3) i znacznie wzrasta dla bardziej porowatych kompozytów (elektrody 1, 2 i 4). Najlepszy efekt modyfikacji uzyskano dla elektrody 2 na bazie nanokompozytu 2-MWCNTs-IL. Średnica nanorurek 2-MWCNTs nie różni się istotnie od średnicy nanorurek 1-MWCNT i nanorurek fulerenowych 4-fMWCNTs, ale charakteryzowały się one znacznie większą jednorodnością struktury co skutkowało bardziej jednorodną membraną i lepszymi parametrami elektrody 2.



Rys.1. Krzywe kalibracyjne elektrod azotanowych z membraną modyfikowaną nanokompozytem MWCNTs-IL oraz elektrody niemodyfikowanej.

Tabela 1. Porównanie parametrów elektrod azotanowych z membraną modyfikowaną różnymi nanokompozytami wielościennych nanorurek węglowych i cieczy jonowej orazelektrody niemodyfikowanej .

Parametr	Elektroda 1	Elektroda 2	Elektroda 3	Elektroda 4	Elektroda 5
Granica wykrywalności, mol L^{-1}	$2{,}3\times10^{-6}$	$5{,}0\times10^{-7}$	$5{,}1\times10^{-6}$	$2{,}5\times10^{-6}$	$7{,}3\times10^{-6}$
Zakres pomiarowy, mol L^{-1}	5×10^{-6}-1×10^{-1}	1×10^{-6}-1×10^{-1}	1×10^{-5}-1×10^{-1}	5×10^{-6}-1×10^{-1}	1×10^{-5}-1×10^{-1}
Nachylenie charakterystyki, mV/dakadę	55,0	57,1	52,3	54,8	52,1
Zakres pH	4,6-10,8	4,2-10,8	4,6-10,8	4,2-10,8	4,6-10,8
Dryft potencjału, µV/s	0,083	0,042	0,551	0,166	0,625
Odtwarzalność potencjału, $SEM_{śr}$ ±SD (1×10^{-4} mol L^{-1})	491,2±1,1	475,5±0,5	483,3±2,2	514,3±2,0	241,5±2,8
Odporność na zmiany potencjału redox	+	+	+	+	+
Odporność na obecność gazów	+	+	+	+	+

Różnice we właściwościach elektrod są efektem zróżnicowanych właściwości elektrycznych stosowanych nanokompozytów i ich efektywności w przekazywaniu ładunku

na granicy faz jonoczuła membrana/ elektroda wewnętrzna. Potwierdzeniem tej hipotezy są wyniki uzyskane dla badanych elektrod metodą chronopotencjometrii i elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej przedstawione w Tabeli 2.

Tabela 2. Parametry elektryczne elektrod azotanowych wyznaczone metodą chronopotencjometrii i elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej.

Parametr	Elektroda 1	Elektroda 2	Elektroda 3	Elektroda 4	Elektroda 5
Oporność całkowita, kΩ	20,8	10,7	227	47,3	312
Oporność membrany, kΩ	2,91	2,6	107	16,5	229
Oporność przeniesienia ładunku, kΩ	13,3	6,08	2980	29,7	3490
ΔE/Δt, mV/s	0,203	0,106	5,36	0,402	7,12
C, µF	687,4	1237	21,18	370,9	11,30

Wnioski: Uzyskane wyniki wykazują, że modyfikacja membrany jonoczułej dodatkiem nanokompozytu MWCNT-IL w istotny sposób przyczynia do poprawy parametrów elektrod azotanowych. Pozytywny efekt modyfikacji membrany zależy od struktury nanorurek użytych do przygotowania nanokompozytu (ich wymiarów i jednorodności). Najlepsze wyniki uzyskano dla elektrody przygotowanej z nanokompozytu zawierającego 2-MWCNT o długości 3-6 µm i średnicy 10 nm. Elektroda 2 wykazywała najniższą granicę wykrywalności i najlepszą stabilność potencjału. Był to efekt skutecznego obniżenia rezystancji membrany, efektywnego transportu ładunku na granicy faz membrana/ elektroda wewnętrzna i zwiększenia pojemności elektrody. Zastosowanie nanokompozytu z 3-MWCNT o znacznie większej średnicy (ponad 10-krotnie) do przygotowania elektrod nie przyniosło oczekiwanej poprawy parametrów elektrod.

Literatura:

1. C. Wardak, Electroanalysis, 24 (2012) 85-90
2. C. Wardak, Sensors and Actuators B: Chemical, 209 (2015) 131.
3. C. Wardak, B. Paczosa-Bator, S. Malinowski, Materials Science and Engineering C, 116 (2020) 111199
4. J. Lenik, J. Nieszporek, Sensors and Actuators B: Chemical, 255 (2018) 2282.
5. C. Wardak, K. Pietrzak, Sensors and Actuators B: Chemical, 348 (2021) 130720.

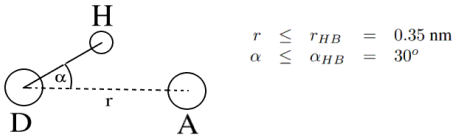
ZASTOSOWANIE FUNKCJI AUTOKORELACJI w BADANIU DYNAMIKI WIĄZAŃ WODOROWYCH

K. NIESZPOREK[1], T. PAŃCZYK[2], [1]Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Teoretycznej, Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin, [2]Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN, ul. Niezapominajek 8, Kraków.

Abstrakt: W pracy zaprezentowano teoretyczne metody badania dynamiki wiązań wodorowych oparte na funkcjach autokorelacji. Przedstawiono wyniki obliczeń czasowo niezależnej funkcji autokorelacji oraz funkcji korelacji strumienia reaktywnego dla oddziaływań wodorowych w układzie woda / jon siarczanowy (VI). Otrzymane rezultaty pozwalają w sposób ilościowy określić stabilność wiązań oraz czas trwania tych wiązań niezależnie od przyjętych kryteriów geometrycznych.

Wprowadzenie: Mostek wodorowy to jeden z typów wiązania chemicznego. Chociaż obecnie powszechnie zaakceptowano fakt występowania tego typu wiązania to wiedza na jego temat jest stosunkowo świeża. Zostało ono odkryte około 100 lat temu. Nie można tego odkrycia przypisać jednemu autorowi. Na początku XX wieku opublikowano szereg prac dotyczących oddziaływań wodorowych. Przodowali w tym naukowcy z Niemiec oraz Wielkiej Brytanii. Warto wiedzieć, że klasyczną, powszechnie przyjętą wizję wiązania wodorowego przyjęto dopiero w połowie XX wieku.
W wiązaniu wodorowym atom wodoru tworzy mostek łączący dwa elektroujemne atomy. z jednym atomem wodór połączony jest chemicznie wiązaniem kowalencyjnym natomiast z drugim, silnie elektroujemnym atomem, siłami elektrostatycznymi. w układzie, w którym występuje wiązanie wodorowe, możemy mówić o tzw. donorze wiązania. Jest to atom wodoru połączony kowalencyjnie z innym elektroujemnym atomem np. tlenem, azotem lub siarką. Atom elektroujemny, z którym powstaje mostek wodorowy to tzw. akceptor wiązania. Przykładem układu, w którym występuje wiązanie wodorowe może być woda: grupa hydroksylowa z jednej cząsteczki wody -OH (donor wiązania) może połączyć się wodorowo z akceptorem, atomem tlenu z innej cząsteczki wody.
Warto podkreślić, iż wiązanie wodorowe nie jest oddziaływaniem stricte elektrostatycznym. Na skutek występowania wiązania wodorowego ulegają zmianie rozkładu ładunków w mostku wodorowym oraz zmiany długości wiązania kowalencyjnego w donorze wiązania wodorowego.
Nie sposób wymienić wszystkich układów, w których występuje wiązanie wodorowe. Jako przykład można podać wodę: mostki wodorowe pomiędzy cząsteczkami H_2O odpowiadają np. za wyższą, w porównaniu do podobnych rozpuszczalników, temperaturę wrzenia oraz za wzrost objętości wody podczas zmiany stanu skupienia z ciekłego w stały. Powszechnie przyjmuje się, że występowanie wiązań wodorowych jest nieodłącznym elementem życia – nie istniałaby podwójna helisa DNA bez tego typu oddziaływania. Zasady azotowe wchodzące w skład nukleotydu połączonego z pojedynczą nicią DNA łączą się z zasadami azotowymi drugiej nici tworząc charakterystyczną, spiralnie skręconą cząsteczkę DNA.

Wiązania wodorowe można badać metodami spektroskopowymi, krystalograficznymi oraz teoretycznymi. Teoretyczne badania można z kolei podzielić na metody ab initio oraz półempiryczne. Jednym z przykładów metod półempirycznych są metody oparte na symulacjach metodami klasycznej dynamiki molekularnej. Chociaż dynamika molekularna oparta jest na rozwiązaniach równań ruchu Newtona to oddziaływania w układzie charakteryzowane są za pomocą tzw. pól siłowych – zwykle stabelaryzowanych parametrów odziaływań, wartości liczbowych uzyskanych dzięki badaniom eksperymentalnym. Badania wiązań wodorowych metodami klasycznej dynamiki molekularnej posiadają jednak pewną dość istotną wadę. Polega ona na przyjęciu pewnych kryteriów liczbowych określających fakt występowania tego oddziaływania. Powszechnie przyjmuje się, ze są to parametry określające wzajemną konfigurację przestrzenną donora i akceptora wiązania. Graficznie przedstawiono to na rysunku 1.



Rys.1. Parametry geometryczne charakteryzujące wiązanie wodorowe.

Jak widać na powyższym rysunku wiązanie wodorowe charakteryzują dwa parametry. Jest to odległość pomiędzy elektroujemnymi atomami akceptora i donora wiązania oraz kąt wiązania. Im kąt wiązania jest mniejszy (wiązanie jest bardziej liniowe) tym wiązanie jest silniejsze. Na rysunku 1 przedstawiono również dość często przyjęte wartości liczbowe tych parametrów. Warto jednak zauważyć, że bardziej liberalne podejście do tego problemu tj. im większe wartości parametrów r oraz α, tym więcej rejestrowanych wiązań podczas symulacji. Dowolność interpretacji umniejsza wiarygodność wyników badań teoretycznych. Stąd potrzeba opracowania metody, która skutecznie niwelowałaby ten problem.

Metodę badania stabilności wiązań wodorowych zaproponowali Rapaport [1] oraz Luzar i Chandler [2]. Względną stabilność wiązań wodorowych utworzonych między donorem i akceptorem wiązania można badać za pomocą tzw. niezależnej od historii funkcji korelacji istnienia mostków wodorowych:

$$c(t)=\frac{\langle h(0)h(t)\rangle}{\langle h\rangle} \tag{1}$$

gdzie h(0) oznacza funkcję binarną: jeśli istnieje wiązanie wodorowe między konkretnym donorem/akceptorem to wynosi ona 1, jeśli wiązanie nie istnieje - 0. Wyrażenia w nawiasach ostrych oznaczają uśrednienie w czasie. Funkcję (1) można interpretować jako warunkowe prawdopodobieństwo, że wiązanie wodorowe pomiędzy donorem i akceptorem jest nienaruszone w czasie t=0. Całka funkcji korelacji c(t) może być interpretowana jako przybliżony czas występowania wiązania wodorowego:

$$\tau_{HB}=\int_0^\infty c(t)\,dt \tag{2}$$

W przypadku jonu siarczanowego i wody, które stanowią parę donor-akceptor wiązania wodorowego, można rozważyć trzy przypadki odpowiadające różnym, typom mostków wodorowych. Tak więc można określić funkcję korelacji (1) dla wszystkich możliwych dimerów jakie występują w układzie. Warunkowe prawdopodobieństwo istnienia danego

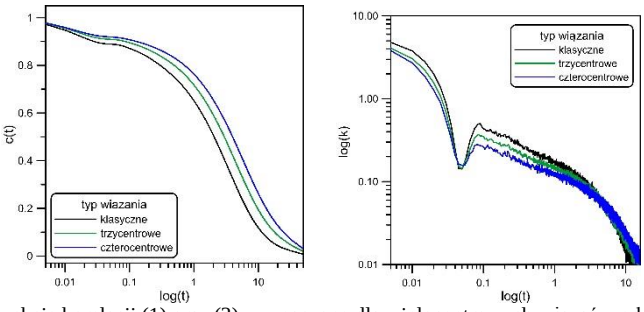
wiązania wodorowego jest średnią obliczoną dla każdej pary. w dużym układzie w równowadze prawdopodobieństwo, że konkretna para dawca- akceptor jest związany wiązaniem wodorowym, jest bardzo małe. Zatem historycznie niezależne funkcje korelacji (1) ze wzrostem czasu maleją do zera. Szybkość relaksacji charakteryzuje tzw. funkcja korelacji strumienia reaktywnego [1,2]:

$$k(t) = -\frac{dc(t)}{dt} \tag{3}$$

Jedną z interesujących właściwości funkcji (3) jest to, że dużych wartości czasu jest ona niezależna od definicji wiązania wodorowego tj. od przyjętych wartości parametrów geometrycznych. Początkowy fragment funkcji (3) dostarcza informacji o mechanizmie zrywania wiązania wodorowego, ale w tym obszarze informacja ta jest wrażliwa od przyjętych kryteriów geometrycznych.

Wyniki: W celu ilustracji przedstawionej metody badania dynamiki wiązań wodorowych wykorzystane zostaną wyniki symulacji wodnego roztworu jonu siarczanowego (VI) [3]. Badania przeprowadzono metodami klasycznej dynamiki molekularnej za pomocą pakietu Gromacs 2016.4 [4]. Symulacje prowadzono w zespole izotermiczno-izobarycznym w temperaturze 298K stosując pole siłowe GAFF (General Amber Force Field). Temperaturę symulacji kontrolowano za pomocą termostatu Nose-Hoovera. Boks symulacyjny w kształcie sześcianu zawierał jony Na^+ i SO_4^{2-} oraz cząsteczki wody TIP3P. Stężenie siarczanu sodu w przygotowanym roztworze wynosiło 0,1191 mol/dm^3. Zastosowano periodyczne warunki brzegowe. w przypadku oddziaływań elektrostatycznych dalekiego zasięgu zastosowano algorytm Ewalda (PME). Po okresie równoważenia wynoszącym 50 ps wygenerowano 20 ns trajektorię z krokiem czasowym wynoszącym 1 fs.

Jak wcześniej wspomniano woda może tworzyć z jonem siarczanowym różne rodzaje wiązań. Mogą to być wiązania klasyczne, trzycentrowe i czterocentrowe. Każdy z tych typów wiązań można przeanalizować pod kątem ich stabilności. Na rysunku 2 przedstawiono rezultaty obliczeń niezależnej od historii funkcji korelacji istnienia mostków wodorowych (1) oraz funkcję korelacji strumienia reaktywnego (3). z rys.2 można wysunąć następujące wnioski. Widać spadek stabilności rozgałęzionych mostków wodorowych w następującej kolejności: wiązanie trifurcated-bifurcated-klasyczne. Funkcja c(t) dla wiązań wodorowych czterocentrowych znika wolniej niż pozostałe. Funkcje korelacji wiązań wodorowych można wykorzystać do oszacowania względnego prawdopodobieństwa, że dany mostek wodorowy jest niezakłócony w pewnym okresie czasu. Na przykład prawdopodobieństwo, że wiązania wodorowe pozostaną nienaruszone w okresie 3 ps, wynosi w przybliżeniu 0,4, 0,5 i 0,56 odpowiednio dla klasycznych, trzycentrowych i czterocentrowych wiązań wodorowych. Co więcej, całki z wykresów na rysunku 2 mogą dać przybliżone oszacowanie średniego czasu życia wiązań. Tutaj wynoszą one odpowiednio 4,52, 6,78 i 8,81 ps dla klasycznych, trzycentrowych i czterocentrowych wiązań wodorowych (górne granice całkowania 500 ps). Tak więc czas życia wiązania czterocentowego między wodą a anionem siarczanowym jest około dwa razy większy niż w przypadku wiązania klasycznego. Oczywiście podane tutaj liczby mogą służyć wyłącznie do celów porównawczych.



Rys.2. Funkcje korelacji (1) oraz (3) wyznaczone dla wielocentrowych wiązań wodorowych dimeru woda /jon siarczanowy (VI).

W przypadku funkcji korelacji strumienia reaktywnego (3) zachowują się one podobnie dla wszystkich typów mostków wodorowych. w początkowym okresie czasu k(t) zanika szybciej w przypadku wiązań rozgałęzionych. Dla czasów powyżej 6 ps trend ten się odwraca, a funkcja k(t) dla wiązań klasycznych zanika najszybciej.

Rysunek 2 umożliwia analizę wzajemnej orientacji dimeru donor-akceptor podczas rozpadu wiązania. Gwałtowny spadek k(t) w skali czasowej mniejszej niż 0,05 ps wskazuje na wielokrotne zrywanie i tworzenie wiązania. Można stwierdzić, że dynamika w tej skali wynika przede wszystkim z tzw. libracji. Później, w przedziale czasowym do 0,8-1,0 ps jej wzrost odzwierciedla wibracje atomu tlenu. Dla czasów powyżej 1 ps strumienie reaktywne zanikają monotonicznie. Najszybszy zanik k(t) dla klasycznego, dwucentrowego wiązania wodorowego wskazuje na najkrótszy czas potrzebny do osiągnięcia stanu równowagi, czyli całkowitego zaniku wiązania wodorowego pomiędzy parą woda/jon siarczanowy. Przedstawiona metoda analizy dynamiki wiązań wodorowych to nowoczesna, zaawansowana metoda badawcza. Chociaż wymaga bardziej zaawansowanych narzędzi numerycznych to zapewnia wiarygodne i interesujące informacje na temat mechanizmu tworzenia i zrywania wiązań a jednocześnie jest niezależna od przyjętego kryterium geometrycznego.

Literatura:

1. D. C. Rapaport, Molecular Phyics, 50 (1983) 1151.
2. A. Luzar, D. Chandler, Phyical Review Letters, 76 (1996) 928.
3. J. Nieszporek, T. Pańczyk, K. Nieszporek, Bulletin of Chemical Society of Japan, 94 (2021) 1491.
4. H.J.C. Berendsen, D. van der Spoel, R. van Drunen, Computer Physics Communications 91 (1995) 43.

PRZEJŚCIOWY CHARAKTER WIĄZAŃ WODOROWYCH W WODNYCH ROZTWORACH SIARCZANÓW

K. NIESZPOREK[1], T. PAŃCZYK[2], [1]Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Teoretycznej, Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin, [2]Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN, ul. Niezapominajek 8, Kraków.

Abstrakt: Praca dotyczy wiązań wodorowych występujących pomiędzy jonem siarczanowym (VI) a cząsteczkami wody tworzącymi warstwę solwatacyjną jonu. Symulacje komputerowe metodami klasycznej dynamiki molekularnej wykazały, że oprócz klasycznego wiązania wodorowego występują również tzw. wiązania wielocentrowe. Tworzeniu i zrywaniu wiązań pomiędzy jonem siarczanowym a cząsteczkami wody towarzyszy skokowa zmiana orientacji cząsteczek. Ponadto zaobserwowano, iż w badanym dimerze wiązania wodorowe mają przejściowy charakter t.j. wiązanie klasyczne może przejść w wiązanie wielocentrowe. Wnioski te potwierdza porównanie profili energii swobodnej wiązania wody z jonem siarczanowym dla trzech typów mostków wodorowych. Warto zauważyć, że podobny mechanizm zaobserwowano w przypadku warstwy hydratacyjnej jonu chloranowego (VII). Jony siarczanowy i chloranowy należą do szeregu Hofmeistera i są reprezentantami anionów o skrajnie silnych właściwościach chaotropowych i kosmotropowych. Główna różnica pomiędzy tymi dwoma dimerami to amplituta zmian orientacji cząsteczki wody oraz czas życia wiązań wodorowych.

Wprowadzenie: Przez dziesięciolecia uważano, że aktywność anionów Hofmeistera wynika z ich interakcji z cząsteczkami wody. Choć zjawisko to zostało udowodnione, powszechne jego wyjaśnienie jest błędne. Wyjaśnienie to opiera się na makroskopowych właściwościach roztworów, takich jak rozpuszczalność białek, ale wiąże się również z efektami zachodzącymi na poziomie mikroskopowym. z takiego sposobu myślenia wywodzą się powszechnie przyjęte terminy jony „chaotropowe" i „kosmotropowe" i odpowiadają wyobrażeniu o wpływie jonów na sieć wiązań wodorowych w wodzie. Ponieważ do niedawna nie można było eksperymentalnie zweryfikować takiego postrzegania ich aktywności, nazewnictwo to jest głęboko zakorzenione w języku naukowym.
Rozwój nowoczesnych technik doświadczalnych umożliwił zajrzenie do wnętrza roztworów wodnych. w 2003 r. Omta i in. [1] wykazali eksperymentalnie, że aniony nadchloranowe i siarczanowe mają znikomy wpływ na sieć wiązań wodorowych w wodzie. Ponieważ aniony te znajdują się po przeciwnych stronach szeregu Hofmeistera, a zatem mają zupełnie inny wpływ na rozpuszczalność białek, jedynym wytłumaczeniem ich aktywności na poziomie mikroskopowym są efekty zachodzące w ich powłokach solwatacyjnych. Kilka lat później Laage i in. [2] rozpoczęli teoretyczne badania właściwości wiązań wodorowych w roztworach wodnych. Za pomocą klasycznej dynamiki molekularnej wykazano, że sieć wiązań wodorowych w czystej wodzie ulega ciągłym zmianom. Procesowi tworzenia i zrywania wiązań wodorowych towarzyszy niedyfuzyjny mechanizm skokowo-reorientacyjny. Dalsze badania wykazały, że skokowa zmiana orientacji cząsteczek jest naturalną własnością wiązań wodorowych. Taka skokowa reorientacja cząsteczek wody podczas przełączania wiązań wodorowych została również zaobser-

wowana w warstwach solwatacyjnych prostych jonów[3-5]. Kulminacją intensywnych badań teoretycznych nad wodnymi roztworami soli była praca Stirnemanna i wsp. [6]. Okazało się, że wpływ soli na dynamikę wody jest specyficzny dla jonów. Jony mają silny, ale krótkozasięgowy wpływ na zachowanie cząsteczek wody znajdujących się w powłokach solwatacyjnych. Ponadto funkcje korelacji czasu reorientacji cząsteczek wody związanych z jonami mają różne kształty, a ich inklinacje zmieniają się zgodnie z szeregiem Hofmeistera.

Badania Laage et al. [2] stały się inspiracją do głębszego zbadania dynamiki wiązań wodorowych w powłokach solwatacyjnych wybranych anionów. Aniony nadchloranowe i siarczanowe (pierwszy jest wyjątkowo „chaotropowy", a drugi wyjątkowo „kosmotropowy") mają interesujący kształt geometryczny. Oba jony są regularnymi czworościanami z czterema tlenami znajdującymi się w wierzchołkach, sześcioma krawędziami i czteroma trójkątnymi ścianami. Taka struktura geometryczna umożliwia tworzenie bardziej skomplikowanych mostków wodorowych z wodą z pierwszej warstwy solwatacyjnej. Ostatnio wykazano, że jon chloranowy (VII) może tworzyć z wodą, oprócz klasycznego wiązania wodorowego, mostki wodorowe trzycentrowe (bifurcated) oraz czterocentrowe (trifurcated). Ponadto wielocentrowe wiązania wodorowe pomiędzy wodą a nadchloranem mają charakter przejściowy. Rozwidlone mostki wodorowe są ważnymi czynnikami wpływającymi na ruchliwość cząsteczek w stanie ciekłym ze względu na zmniejszenie energii potrzebnej do zerwania takich wiązań. Są one niestabilnym, przejściowym stanem występującym podczas przełączania wiązania.

Niniejsza praca koncentruje się na badaniu zmian w czasie wielkości geometrycznych charakteryzujących wiązania wodorowe między anionem siarczanowym a wodą. Badane są mostki klasyczne (normalne, dwucentrowe), bi- oraz trifurcated obejmujące jeden donor wiązań wodorowych pochodzący z wody i jeden lub więcej akceptorów wiązań wodorowych pochodzący od jonu siarczanowego. Energie swobodne powstawania poszczególnych wiązań wodorowych pozwalają na opisanie za pomocą klasycznej dynamiki molekularnej zachowanie cząsteczki wody znajdującej się w pobliżu anionu siarczanowego.

Badania przeprowadzono metodami klasycznej dynamiki molekularnej. Założono, że jon siarczanowy ma kształt regularnego sztywnego czworościanu o odległościach pomiędzy atomami tlenu i siarki S-O 0,1487 nm. Ładunki atomowe dla SO_4^{2-} zostały uzyskane z wykorzystaniem Serwera R.E.D. [3] stosując model rozkładu ładunku w cząsteczce RESP-A1A (HF/6-31G*) oraz program mechaniki kwantowej Gauss 09. Topologia GAFF dla anionu siarczanowego została wygenerowana przy użyciu skryptu ACPYPE. Ładunki i parametry Lennarda-Jonesa jonów SO_4^{2-} i Na^+ podano w Tabeli 1.

Obliczenia wykonano za pomocą pakietu Gromacs 2016.4 [5]. Symulacje prowadzono w zespole izotermiczno-izobarycznym stosując pole siłowe GAFF (General Amber Force Field). Jony Na^+ i SO_4^{2-} umieszczono w 498 cząsteczkach wody TIP3P w temperaturze 298K. Zastosowano periodyczne warunki brzegowe. Stężenie siarczanu sodu w przygotowanym roztworze wynosiło 0,1191 mol/dm^3. w przypadku oddziaływań elektrostatycznych dalekiego zasięgu zastosowano algorytm Ewalda (PME). Po okresie równoważenia wynoszącym 50 ps wygenerowano 20 ns trajektorię (krok czasowy 1 fs, współrzędne zapisywane co 5 fs). Temperaturę symulacji kontrolowano za pomocą termostatu Nose-Hoovera. Obliczona gęstość układu symulacyjnego wyniosła 1,085 g/cm^3, a wyznaczona eksperymentalnie 1,006 g/cm^3. Pierwsze maksimum radialnej funkcji dystrybucji (RDF) odpowiadające S···O występuje przy 0,36 nm, co jest zgodne z danymi

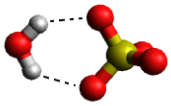
opublikowanymi przez Cannona i wsp.[6] (tam pierwsze maksimum RDF jest przy 0,38 nm). Drugie maksimum w funkcji korelacji par S-O pojawia się w pobliżu 0,58 nm (odpowiednio 0,59 nm w [6]). Niewielkie różnice między danymi RDF przedstawionymi tutaj a wartościami otrzymanymi przez Cannona i wsp. [6] wynikają z różnic w rozkładzie ładunku w SO_4^{2-}, różnych pól siłowych, a także odmiennego modelu wody.

Tabela 1. Parametry Lennarda-Jonesa oraz wartości ładunków jonu sodowego oraz atomów, z których zbudowany jest jon SO_4^{2-} [4].

	σ [nm]	ε [kJ·mol^{-1}]	q [e]
S	0,3564	1,0460	+1,5408
O	0,2960	0,8786	-0,8852
Na^+	0,3330	0,0116	+1,0000

Ze względu na regularną strukturę czworościanu, analogicznie do anionu nadchloranowego, jon SO_4^{2-} może tworzyć rozwidlone mostki wodorowe. Graficzną ilustrację definicji wiązań klasycznych, rozgałęzionych i rozgałęzionych między wodą a nadchloranem można znaleźć w innych pracach [4,7]. Można je krótko opisać jako mostki wodorowe między grupą hydroksylową pochodzącą z wody, a: (i) jednym tlenem ze szczytu czworościanu (klasyczne wiązanie H); (ii) rozgałęzione tzw. bifurcated, trójcentrowe wiązanie wodorowe pomiędzy grupą hydroksylową wody –OH, a krawędzią czworościanu (krawędź tworzą dwa atomy tlenu o pochodzące z jonu siarczanowego), oraz (iii) rozgałęzione tzw. trifurcated, czterocentrowe wiązanie pomiędzy –OH a ścianą czworościanu (ściana zawiera trzy atomy tlenu).
Szukając różnych wiązań wodorowych jakie pojawiły się podczas symulacji, monitorowano całkowitą trajektorię tak, aby znaleźć wiązania między każdym donorem (grupa hydroksylowa wody -OH) i każdym akceptorem (jeden, dwa lub trzy atomy tlenu pochodzące od jonu siarczanowego).

Wyniki: Analiza trajektorii umożliwiła zarejestrowanie 17548 klasycznych (31,4%), 25836 trójcentrowych (46,2%) oraz 12543 czterocentrowych (22,4%) wiązań wodorowych. Liczby te sugerują, że dimer woda-siarczan preferuje rozwidlony mostek wodorowy. Można zauważyć, że układ woda-nadchloran preferuje klasyczne wiązanie wodorowe [7]. Ponieważ ClO_4^- i SO_4^{2-} mają podobne rozmiary, ta różnica prawdopodobnie wynika z różnych rozkładów ładunków w obu anionach. Ponadto może to również powodować odmienne właściwości fizyczne roztworów nadchloranów i siarczanów. Zmiana w czasie parametrów geometrycznych sugeruje, że wiązanie trifurcated może tworzyć się głównie z wiązania typu bifurcated. Mechanizm tworzenia wiązań wydaje się być następujący: woda, wciąż związana mostkiem rozwidlonym z anionem siarczanowym, stopniowo przesuwa się ponad środek płaszczyzny czworościanu (środek trójkąta równobocznego jaki wyznaczają atomy tlenu pochodzące od jonu siarczanowego). Następnie, gdy konfiguracja trójrozgałęzionych wiązań H staje się energetycznie bardziej korzystna, cząsteczka wody gwałtownie zmienia orientację względem jonu siarczanowego. Na rys.1 przedstawiono jedną z możliwych orientacji cząsteczki wody względem anionu siarczanowego.



Rys.1. Przykładowa konfiguracja dimeru woda / jon siarczanowy (VI). Cząsteczka wody tworzy równocześnie dwa klasyczne wiązania wodorowe w których akceptorami wiązania są dwa atomy tlenu w jonie SO_4^{2-}.

Tezę o przejściowym charakterze wiązań wodorowych woda-siarczan i ślizganiu się wody wokół anionu SO_4^{2-} potwierdzają obliczone potencjały średniej siły (PMF) poszczególnych mostów rozwidlonych [7]. Woda, „ślizgając się" wokół jonu siarczanowego na skutek zmian swojej orientacji przestrzennej może pokonać barierę energetyczną i stworzyć inny typ rozwidlonego wiązania wodorowego. Cecha ta jest wspólna dla badanego w niniejszej pracy jonu siarczanowego (VI) oraz, badanego wcześniej, jonu chloranowego (VII). Można zatem stwierdzić, że przejściowy charakter wiązań wodorowych woda-siarczan i woda-nadchloran silnie wpływa na dynamikę reorientacji wody znajdującej się w powłoce hydratacyjnej anionów. Takie odkrycie jest zgodne z danymi przedstawionymi przez Stirnemann i wsp. [8]. Dlatego odkrycie istnienia rozgałęzionych wiązań wodorowych i ich przejściowego charakteru może być pomocne w lepszym zrozumieniu struktury i dynamiki warstw hydratacyjnych jonów.

Literatura:

1. A.W. Omta, M.F. Kropman, S. Woutersen, H. J. Bakker, Science, 301 (2003) 347.
2. D. Laage, J.T. Hynes, Science, 311 (2006) 832.
3. E. Vanquelef, S. Simon, G. Marquant, E. Garcia, G. Klimerak, J.C. Delepine, P. Cieplak, F.Y. Dupradeau, Nucleic Acids Research, 39 (2011) 511.
4. J. Nieszporek, T. Pańczyk, K. Nieszporek, Bulletin of Chemical Society of Japan, 94 (2021) 1491.
5. H.J.C. Berendsen, D. van der Spoel, R. van Drunen, Computer Physics Communications, 91 (1995) 43.
6. W.R. Cannon, B.M. Pettitt, J.A. McCammon, Journal of Physical Chemistry, 98 (1994) 6225.
7. K. Nieszporek, P. Podkościelny, J. Nieszporek, Physical Chemistry Chemical Physics, 18 (2016) 5957.
8. G. Stirnemann, E. Wernersson, P. Jungwirth, D. Laage, Journal of American Chemical Society, 135 (2013) 11824.

ZASTOSOWANIE SPEKTROSKOPII MAGNETYCZNEGO REZONANSU JĄDROWEGO ^{19}F DO BADAŃ FOTOIZOMERYZACJI *ORTO*-FLUOROAZOBENZENÓW

F. BORYS[1,2], **P. TOBIASZ**[1], **H. KRAWCZYK**[1], [1]Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Organicznej, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa, [2]Instytut Biologii Doświadczalnej im. Marcelego Nenckiego PAN, Pracownia Cytoszkieletu i Biologii Rzęsek, ul. Ludwika Pasteura 3, 02-093 Warszawa.

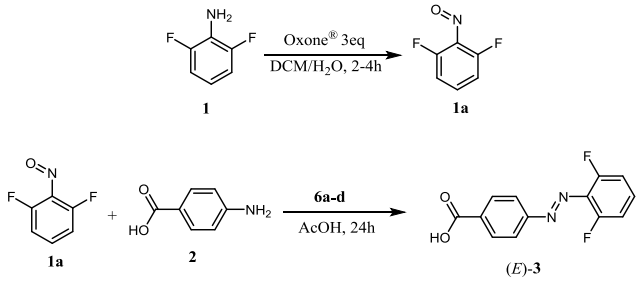
Abstrakt: W poniższej pracy omówiono wyniki badań nad syntezą oraz właściwościami spektroskopowymi pochodnych *orto*-fluoroazobenzenów. Otrzymane produkty można zaklasyfikować jako przełączniki molekularne, gdyż obecne w ich strukturze wiązanie azowe może występować w zależności od warunków w formie izomeru (*Z*) lub (*E*). Za pomocą spektroskopii ^{19}F NMR oraz UV-VIS scharakteryzowano procent izomeru (*Z)* w stanie fotostacjonarnym dla dziewięciu długości fali światła.

Wprowadzenie: Światło może być kontrolowane z dużą precyzją czasową i przestrzenną, tak więc jeśli dana cząsteczka jest wrażliwa na światło, zapewnia to precyzyjną kontrolę czasoprzestrzenną [1]. Przełączniki molekularne to klasa związków chemicznych, które można odwracalnie przekształcane pomiędzy dwoma (lub więcej) termodynamicznie stabilnymi stanami. Zmiana pomiędzy tymi stanami może być indukowana zmianą pH, temperatury, ładunku elektrycznego lub promieniowania elektromagnetycznego – fotochromowe przełączniki molekularne [2]. Klasyczne fotoprzełączniki opierające się na strukturze azobenzenu występują w formie dwóch izomerów: (*E*) oraz (*Z*).

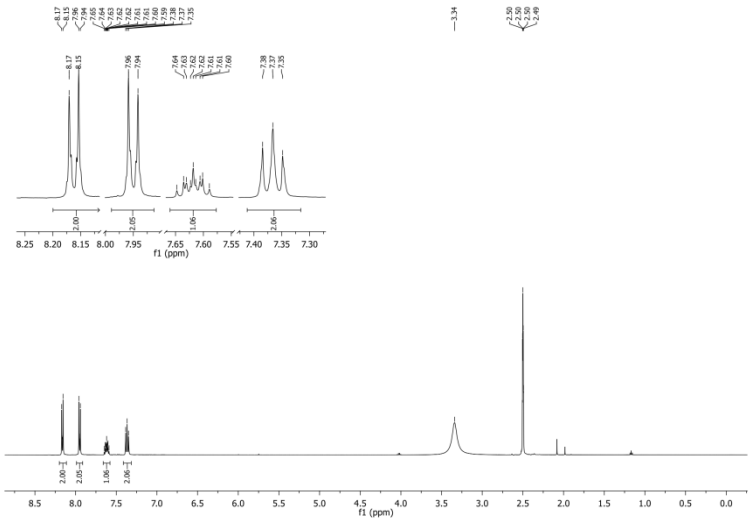
Część eksperymentalna: w kolbie stożkowej o pojemności 250 ml umieszczono 645mg (5 mmol) 2,6-difluoroaniliny **(1)**, a następnie dodano 50 ml dichlorometanu. Do tej mieszaniny wkroplono roztwór 3.073g Oxonu® (10 mmol) **(1a)** w 100 ml wody. Otrzymany dwufazowy roztwór energicznie mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego do momentu stwierdzenia zaniku substratu za pomocą chromatografii cienkowarstwowej. Następnie rozdzielono fazy i warstwę organiczną przemyto wodą i odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Surowy produkt bez następczego oczyszczania przeniesiono do kolby okrągłodennej o pojemności 250 ml i rozpuszczono w 150 ml stężonego kwasu octowego. Do powstałego roztworu dodano 685mg (5 mmol) kwasu 4-aminobenzoesowego **(2)** i reakcję prowadzono 24 godziny. Po tym czasie rozpuszczalnik usunięto pod zmniejszonym ciśnieniem, a produkt **(3)** wydzielono z 43% wydajnością za pomocą chromatografii kolumnowej z użyciem mieszaniny heksan : octan etylu jako fazy ruchomej.

Wyniki: Na poniższym schemacie (Schemat 1) przedstawiono ścieżkę syntetyczną mającą na celu otrzymanie azobenzenu **3**. w pierwszym etapie przeprowadzono utlenianie 2,6-difuoroaniliny (**1**) do odpowiedniej pochodnej nitrozowej (**1a**) za pomocą łagodnego utleniacza nieorganicznego jakim jest mononadsiarczan potasu (Oxone®). Otrzymaną w ten sposób surową mieszaninę produktu (**1a**) poddano następczej reakcji Mills'a

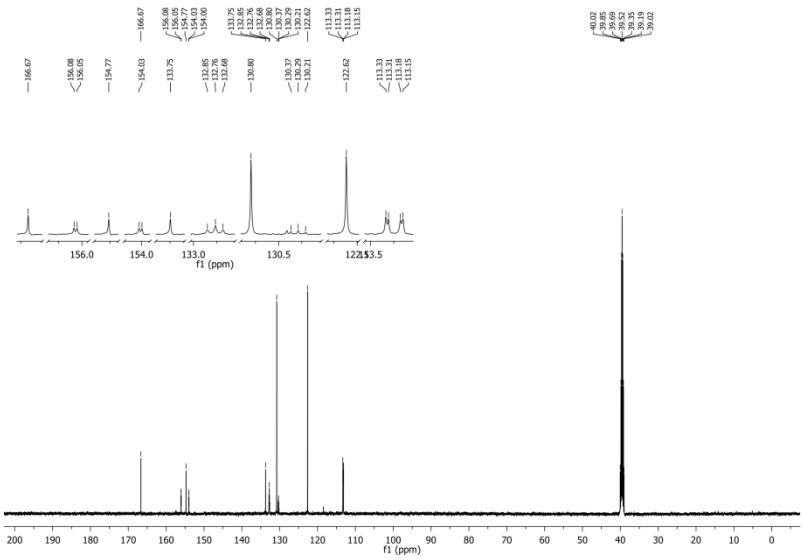
z kwasem 4-aminobenzoesowym (**2**) w ten sposób otrzymano produkt **3** z 43% wydajnością. Widma ^{1}H, ^{13}C oraz ^{19}F NMR związku **3** zostały zaprezentowane odpowiednio na rys.1-3.



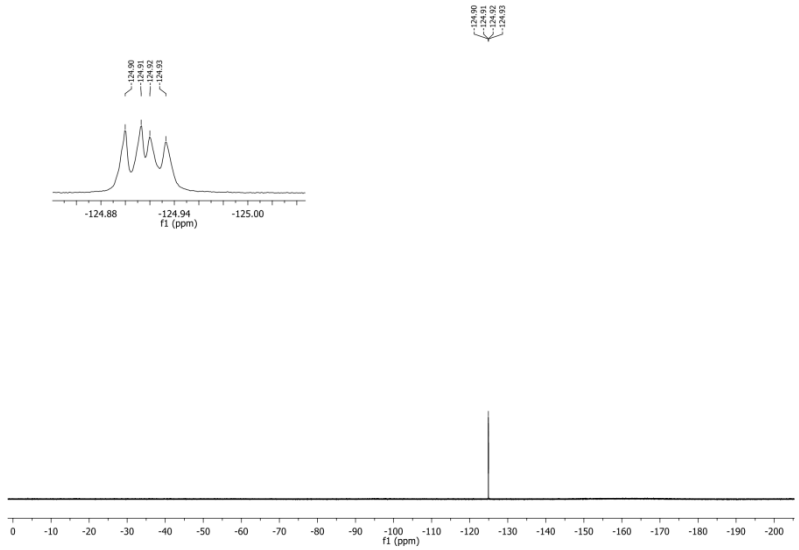
Schemat 1. Schemat syntezy azobenzenu (*E*)-**3**.



Rys.1. Widmo ^{1}H NMR otrzymanego azobenzenu (*E*)-**3**.

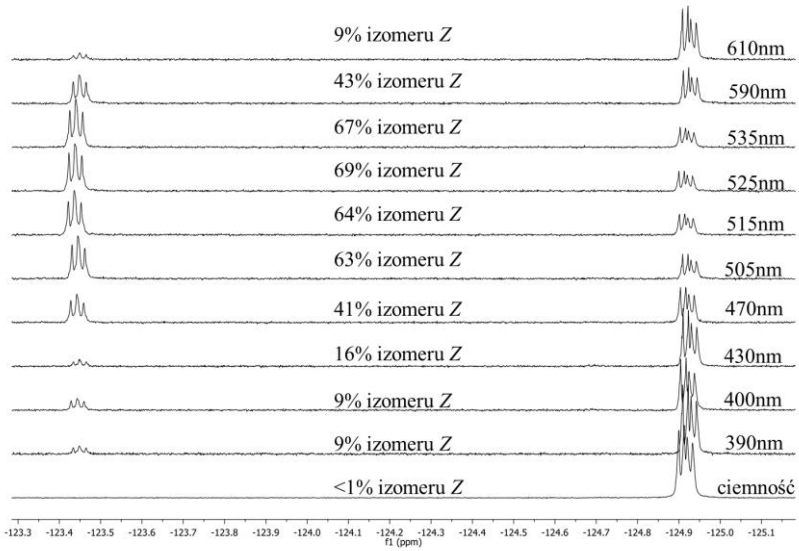


Rys.2. Widmo ^{13}C NMR otrzymanego azobenzenu (*E*)-**3**.



Rys.3. Widmo ^{19}F NMR otrzymanego azobenzenu (*E*)-**3**.

Na poniższym schemacie (Schemat 2) zaprezentowano widma ^{19}F NMR otrzymanego azobenzenu (**3**) w stanie fotostacjonarnym dla dziewięciu długości światła. Podczas naświetlenia światłem o określonej długości związek (*E*)-(**3**) ulega fotoizomeryzacji do izomeru (*Z*), zjawisko to możemy określać ilościowo za pomocą rejestracji widm ^{19}F NMR.



Schemat 2. Procent izomeru (*Z*)-(**3**) w stanie fotostacjonarnym dla dziewięciu długości fali światła.

Wnioski: w wyniku dwuetapowej syntezy otrzymano pochodną azobenzenu (*E*)-(**3**). Otrzymany związek pełni funkcję przełącznika fotochromowego dzięki obecności wiązania podwójnego między atomami azotów. Proces fotoizomeryzacji otrzymanego przełącznika molekularnego można określać ilościowo za pomocą spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego ^{19}F NMR.

Literatura:

1. A. Andrew, A. Beharry, G.A. Woolley, Chemical Society Reviews, 8 (2011) 4422.
2. I.M. Welleman, M.W. Hoorens, B.L. Feringa, H.H. Boersma, W. Szymański, Chemical Science, 43 **(**2020) 11672.

Projekt został sfinansowany ze środków z grantu NChem 3 z programu (IDUB) oraz z projektu realizowanego w ramach Interdyscyplinarnych Studiów Doktoranckich TRI-BIO-CHEM „Od chemii do bioinnowacji dla lepszego życia" POWR. 03.02.00-00-I007 /16-00.

ZASTOSOWANIE METOD SPEKTROSKOPOWYCH ORAZ ANALIZY TERMICZNEJ DO BADANIA WŁAŚCIWOŚCI BIOPLASTIKÓW OPARTYCH NA PLA z DODATKIEM LIGNINY

M. GOLISZEK[1], M. GARGOL[2], T. KLEPKA[3], B. PODKOŚCIELNA[2],
[1]Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Laboratorium Analityczne, Pl. M. Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin, [2]Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Instytut Nauk Chemicznych, Wydział Chemii, Katedra Chemii Polimerów, ul. Gliniana 33, 20-614 Lublin, [3]Politechnika Lubelska, Katedra Technologii i Przetwórstwa Tworzyw Polimerowych, ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin.

Abstrakt: Celem badań było wytwarzanie bioplastików opartych na polilaktydzie (PLA), w których jako naturalne dodatki zastosowano ligninę kraft (L), sulfonowaną ligninę kraft (L-SO_3H) lub sulfonowaną ligninę kraft w połączeniu z krzemionką (L-SO_3H+SiO_2). Strukturę chemiczną otrzymanych bioplastików potwierdzono analizą ATR-FTIR, a ich właściwości termiczne zbadano metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) oraz analizy termograwimetrycznej (TG). Szczegółowo zbadano wpływ różnych kombinacji dodatków oraz procesu starzenia na właściwości otrzymanych materiałów.

Wprowadzenie: Nieustanny wzrost zanieczyszczenia środowiska naturalnego tworzywami sztucznymi skutkuje potrzebą poszukiwania nowych innowacyjnych rozwiązań, wykorzystujących materiały pochodzenia naturalnego do produkcji biodegradowalnych odpowiedników syntetycznych tworzyw sztucznych [1,2].
Obiecującą zrównoważoną alternatywę stanowią bioplastiki. Są to materiały wykonane z odnawialnych zasobów biomasy. Zgodnie z definicją bioplastik to polimer biodegradowalny i/lub pochodzenia biologicznego. Generalnie, bioplastiki można podzielić na trzy odrębne grupy: polimery wytwarzane przez mikroorganizmy, ekstrahowane bezpośrednio z biomasy i wytwarzane przez półprodukty pochodzenia biologicznego. Główną zaletą bioplastików jest ich biodegradowalność, w związku z czym przewiduje się, iż materiały te będą odgrywać kluczową rolę w tworzeniu niskoemisyjnej gospodarki o obiegu zamkniętym i usprawnieniu procesu recyklingu [3,4].
Polilaktyd (PLA) jest biodegradowalnym termoplastycznym poliestrem, wytwarzanym z surowców odnawialnych. Jest to w pełni biodegradowalny polimer należący do grupy poliestrów alifatycznych. Pomimo swoich niebywałych zalet z punktu widzenia zielonej chemii, posiada on jednak również wady, do których zaliczyć można m.in. niską odporność termiczną oraz niska odporność na spalanie.
Zastosowane w pracy materiały ligninowe są produktami ubocznymi dwóch metod roztwarzania, a mianowicie roztwarzania siarczanowego (lignina siarczanowa) i roztwarzania siarczynowego (lignina lignosulfonowana lub lignosulfonian). Proces siarczynowy prowadzi do wytwarzenia włókien celulozowych przez działanie na wie zrębki drzewne roztworami alkalicznymi zawierającymi jony siarczynowe i wodorosiarczynowe w podwyższonej temperaturze. w rezultacie lignina jest częściowo hydrolizowana i przekształcana w rozpuszczalne w wodzie sole lignosulfonianowe. w procesie roztwarzania Kraft zrębki drzewne są podgrzewane w ługu białym (mieszaninie wody, wodorotlenku sodu

i siarczku sodu) w temperaturze około 170°C. Degradacja ligniny w procesie Krafta jest spowodowana rozszczepieniem wiązań β-O-4 aryloeterowych, co prowadzi do zmniejszenia jej masy cząsteczkowej i tworzenia fenolowych jednostek hydroksylowych; zdegradowaną ligninę można rozpuścić w alkalicznym ługu warzelniczym. Otrzymane materiały ligninowe posiadają odmienne właściwości. Lignosulfoniany rozpuszczalne w wodzie stosowane są jako dodatki w płuczkach wiertniczych, betonach, płytach gipsowo-kartonowych, paszach (jako spoiwo), a także jako środki dyspergujące (w barwnikach), środki kompleksujące i środki emulgujące. Ligniny Krafta są rozpuszczalne tylko w roztworach alkalicznych powyżej pH 10 i są znacznie bardziej obojętne. Dlatego ligniny Krafta znalazły zastosowanie tylko w zastosowaniach niszowych, a większość z nich jest spalana w celach energetycznych. Jednak ze względu na ich aromatyczną strukturę i właściwości przeciwutleniające, oba rodzaje materiałów ligninowych mogą być wykorzystywane jako surowce w produkcji różnych materiałów [5-7].
Zastosowanie ligniny oraz lignosufonianów do produkcji tworzyw opartych na PLA może w znaczący sposób podnieść ich odporność na działanie podwyższonej temperatury, a tym samym poprawić ich właściwości użytkowe.

Część eksperymentalna: Bioplastiki otrzymano przy użyciu plastometru (CEAST 6841 load plastometer, INSTRON, Italy). Parametry eksperymentalne syntezy przedstawiono w Tabeli 1. Analizę ATR/FT-IR wykonano przy użyciu Spektrofotometru FTIR Nicolet 8700 (Thermo Scientific). Właściwości termiczne zbadano za pomocą kalorymetru DSC 204 (Netzsch) oraz STA 449 Jupiter F1 (Netzsch). Testy starzeniowe bioplastików przeprowadzono przechowując je w wodzie przez 21 dni. Po wyjęciu z rozpuszczalnika próbki suszono przez 1h w piecu w 60^{o}C, a następnie ważono. Współczynnik pęcznienia obliczono według wzoru:

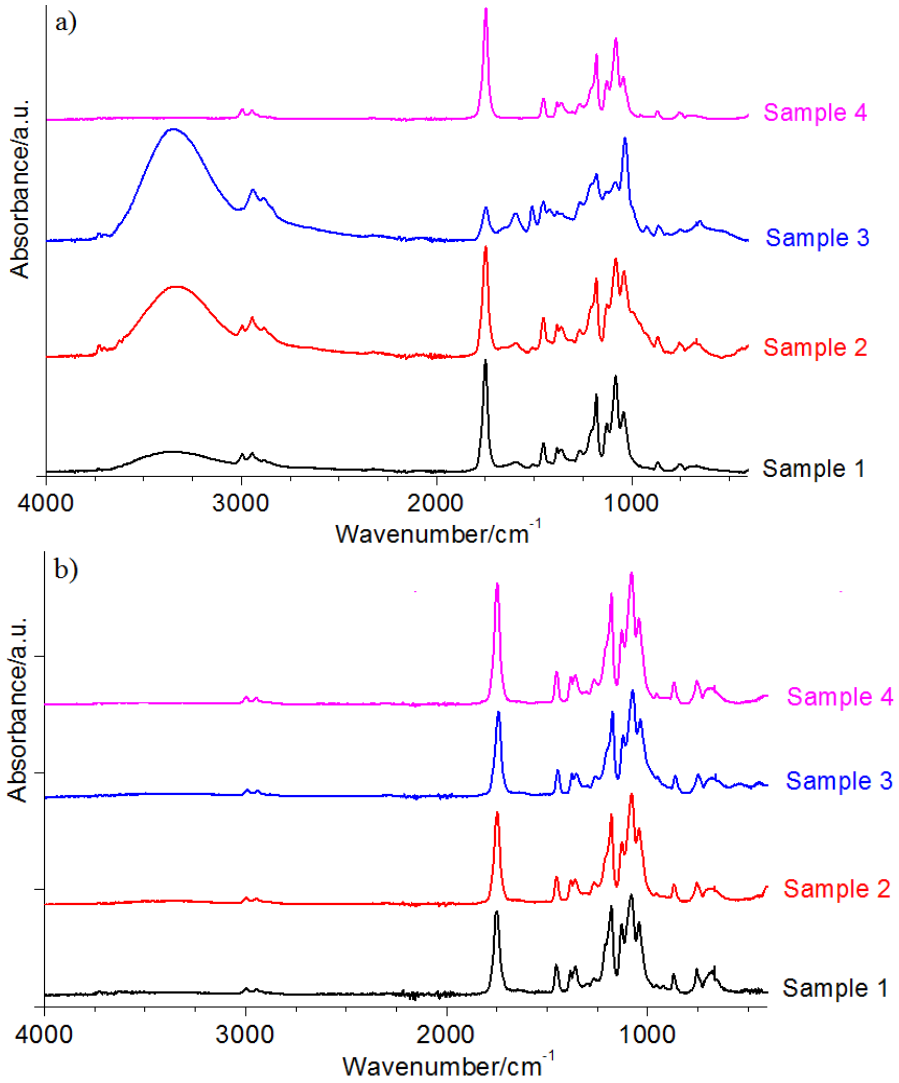
$$B = \frac{V_s - V_d}{V_d} \, x\, 100\%$$

gdzie: V_s - objętość hydrożelu po spęcznieniu, V_d - objętość suchego materiału.

Tabela 1. Parametry eksperymentalne syntezy.

Nr próbki	Bioplastik	PLA (wt.%)	L (wt.%)	L -SO_3H (wt.%)	SiO_2 (wt.%)
Sample1	PLA+L	80	20	0	0
Sample2	PLA+L-SO_3H	80	0	20	0
Sample3	PLA+L-SO_3H+SiO_2	80	0	20	20
Sample4	PLA	100	0	0	0

Wyniki: Widma ATR-FTIR bioplastików przed oraz po procesie starzenia zsyntetyzowanych materiałów przedstawiono na rys.1. Po procesie starzenia w wodzie intensywność pasm pochodzących od grup hydroksylowych zmniejsza się, podobnie jak pasm związanych z drganiami grup metylowych i metylenowych. Sygnał przypisany do grup karbonylowych (1746-1750 cm^{-1}) zwiększa swoją intensywność po procesie starzenia.



Rys.1. Widma ATR/FT-IR bioplastików a) przed oraz b) po procesie starzenia.

Analiza termograwimetryczna wykazała, iż początkowe temperatury rozkładu dla czystego PLA i PLA z ligniną Krafta wynosiły odpowiednio 131,2 i 136,2°C. Dodatek sulfonowanej ligniny lub SiO_2 zwiększył stabilność termiczną odpowiednio do 151,5°C i 150,3°C. Po starzeniu zaobserwowano wzrost początkowych temperatur rozkładu próbek z 269,8 do 305,1°C.

Po przeprowadzeniu testów starzeniowych stwierdzono, iż większość zmian w odniesieniu do barwy oraz masy badanych materiałów następowała po upływie 7 dni. Po tym czasie proces przebiegał wolniej, a zmiany były mniej dostrzegalne.

Wnioski: Zbadano właściwości termiczne biodegradowalnych bioplastików na bazie polilaktydu z dodatkiem ligniny i krzemionki. Na podstawie przeprowadzonych analiz stwierdzono, że wszystkie dodatki można z powodzeniem stosować jako biomodyfikatory do zwiększania odporności termicznej PLA oraz zmniejszenia jego palności. Naturalne dodatki stanowią obiecującą, zrównoważoną alternatywą dla konwencjonalnych tworzyw sztucznych i mogą przyczynić się do zmniejszenia zanieczyszczenia środowiska naturalnego.

Literatura:

1. T.M. Budnyak, J. Piątek, I.V. Pylypchuk, M. Klimpel, O. Sevastyanova, M.E. Lindström, V.M. Gun'ko, A. Slabon, ACS Omega, 5 (2020) 10847.
2. F. Ciesielczyk, P. Bartczak, Ł. Klapiszewski, Journal of Hazardous Materials, 328 (2017) 150.
3. B. Podkościelna, M. Goliszek, O. Sevastyanova, Pure and Applied Chemistry, 89 (2017) 161.
4. Y. Meng, J. Lu, Y. Cheng, Q. Li, H. Wang, International Journal of Biological Macromolecules, 135 (2019) 1006.
5. R. Verma, P. Dwivedi, Recent Research in Science and Technology, 5 (2013) 98.
6. J. Wang, C. Chen, Biotechnology Advances, 27 (2009) 195.
7. J. Wang, W. Wu, European Polymer Journal, 41 (2005) 1143.

SYNTEZA i BADANIE WŁAŚCIWOŚCI POLIMEROWYCH MIKROSFER z MODYFIKOWANĄ CELULOZĄ

M. GOLISZEK[1], B. PODKOŚCIELNA[2], A. CHABROS[1], [1]Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Laboratorium Analityczne, Pl. M. Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin, [2]Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Polimerów, ul. Gliniana 33, 20-614 Lublin.

Abstrakt: Celem badań była próba zastosowania taniego i łatwo dostępnego biopolimeru - celulozy jako dodatku modyfikującego do syntezy funkcjonalnych sorbentów na bazie dimetakrylanu glikolu etylenowego (EGDMA) i styrenu (St). Reakcję polimeryzacji prowadzono w środowisku wodnym z dodatkiem alkoholu poliwinylowego techniką polimeryzacji suspensyjnej. Strukturę chemiczną otrzymanych sorbentów potwierdzono analizą ATR-FTIR.

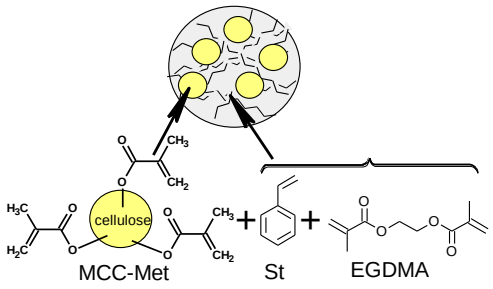
Wprowadzenie: Celuloza jest najbardziej rozpowszechnionym w biosferze polimerem naturalnym. Jest to polimer naturalny, o strukturze łańcuchowej złożonej z reszt glukopiranozowych, w których jednostki są połączone wiązaniami 1,4-β-glikozydowymi. Pierścienie piranozowe glukozy w łańcuchu polimerowym celulozy ułożone są naprzemianlegle, każda obrócona o 180° względem poprzedniej.
W roślinach najczęściej występuje w postaci kompozytu lignocelulozowego, który obok celulozy zawiera dodatkowo dwa biopolimery: hemicelulozę i ligninę. Masowa zawartość celulozy zależy od rodzaju materiału roślinnego, którego jest składnikiem. w biosferze zachodzą ciągłe procesy syntezy i degradacji celulozy. Jest podstawowym produktem fotosyntezy, a za jej rozkład odpowiadają głównie drobnoustroje wytwarzające enzymy celulolityczne [1-3].
Cząsteczki celulozy zawierają w swojej strukturze wiele aktywnych grup hydroksylowych, dzięki czemu można ją łatwo modyfikować chemicznie. Modyfikacja powierzchni celulozy ma wpływ na zmianę jej właściwości, takich jak hydrofobowy lub hydrofilowy charakter, odporność na działanie mikroorganizmów, elastyczność oraz odporność mechaniczną i termiczną. Dodatkowo może również zwiększać zdolność adsorpcji zanieczyszczeń w roztworach wodnych i/lub niewodnych.
Gospodarcze obszary zastosowania celulozy i jej związków pochodnych to między innymi przemysł drzewny, papierniczy, tekstylny, spożywczy, kosmetyczny czy farmaceutyczny. Obecnie zastosowanie celulozy w różnych dziedzinach nauki i przemysłu zyskuje coraz większe zainteresowanie ze względu na rosnące zanieczyszczenie środowiska i wyczerpywanie się zasobów paliw kopalnych. Dlatego też zastosowanie naturalnych biopolimerów zamiast syntetycznych tworzyw sztucznych ma kluczowe znaczenie. Spośród szerokiego spektrum aplikacyjnego materiałów celulozowych, dużym zainteresowaniem cieszy się zastosowanie jej do produkcji polimerowych sorbentów. Wpływ na to mają niebywałe zalety tego biopolimeru, do których zaliczyć możemy: biodegradowalność, odnawialność, biokompatybilność, wysoką sztywność, wytrzymałość i łatwość modyfikacji [4-6].

Część eksperymentalna: W pierwszym etapie przeprowadzona została modyfikacja celulozy z zastosowaniem bezwodnika metakrylowego [7]. Następnie, wykonano polimeryzację suspensyjną z użyciem dimetakrylanu glikolu etylenowego (EGDMA) i styrenu (St) w roli pozostałych monomerów. w roli inicjatora użyty został α,α'-Azoizobis-butyronitryl (AIBN). Zastosowano rosnącą ilość MCC przy zachowaniu stałej ilości pozostałych monomerów. Parametry eksperymentalne syntezy przedstawiono w Tabeli 1. Analizę ATR/FT-IR wykonano przy użyciu spektrometru FTIR Nicolet 8700 (Thermo Scientific). Fotografie polimerów wykonano za pomocą mikroskopu optycznego NIKON SMZ 1500.

Tabela 1. Parametry eksperymentalne syntezy.

Mikrosfery	EGDMA	St	MCC-Met	AIBN	BA
	(g)				
Mic-MCC-Met-0	10	5,05	0	0,1505	20
Mic-MCC-Met-1	10	5,05	0,4	0,1545	20
Mic-MCC-Met-2	10	5,05	1,0	0,1605	20
Mic-MCC-Met-3	10	5,05	2,0	0,1705	20
Mic-MCC-Met-4	10	5,05	3,0	0,1805	20

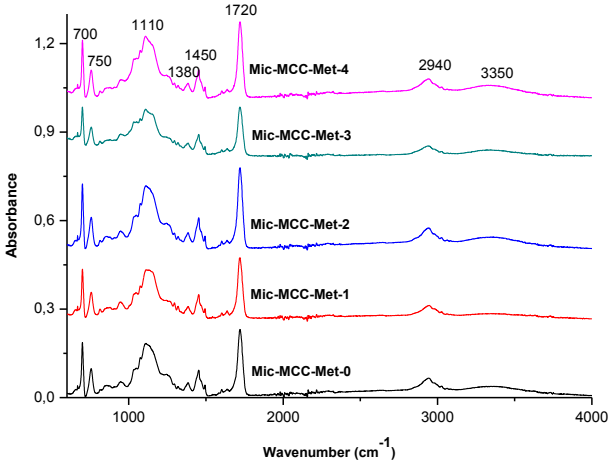
Wyniki: Schemat procesu polimeryzacji przedstawiono na rys.1. Chemiczna modyfikacja celulozy, celem której było wprowadzenie do struktury biopolimeru nienasyconych wiązań podwójnych, pozwoliła na wbudowanie się celulozy do tworzącej się sieci polimerowej.



Rys.1. Schemat procesu polimeryzacji.

Widma ATR-FTIR zsyntetyzowanych materiałów przedstawiono na Rys. 2. Jako materiał odniesienia zastosowano próbkę bez celulozy (Mic-MCC-Met-0). w przypadku pozostałych próbek wprowadzono coraz większą ilość biopolimeru. Celem analizy była identyfikacja charakterystycznych grup funkcyjnych występujących w strukturze zsyntetyzowanych próbek. Szerokie pasmo absorpcji około 3350 cm^{-1} jest przypisane drganiom rozciągającym grup hydroksylowych i nieznacznie wzrasta wraz z ilością celulozy w materiale polimerowym. Sygnał w okolicach 2940 cm^{-1} przypisywany jest drganiom rozciągającym C-H. Charakterystyczny ostry sygnał w okolicy 1720 cm^{-1} przyporządkowany jest drganiom rozciągającym C=O występującym głównie w strukturze EGDMA. Pasmo około 1450 cm^{-1} odpowiada drganiom deformacyjnym grup metylo-

wych i metylenowych. Drgania zginające grup hydroksylowych widoczne są w okolicach 1380 cm^{-1}. Piki w pobliżu 1110 cm^{-1} są przypisane rozciąganiu grup estrowych C-O-C. Pasma absorpcji około 700 cm^{-1} związane są z drganiami pierścieni aromatycznych.



Rys.2. Widma ATR/FT-IR otrzymanych materiałów.

Kulisty kształt zsyntetyzowanych mikrosfer potwierdzono za pomocą mikroskopu optycznego. Zauważono iż otrzymane mikrosfery mają wyraźną tendencję do aglomeracji. Najbardziej jednolite kształty zaobserwowano dla materiału odniesienia bez dodatku celulozy (Mic-MCC-Met-0). Dodatek celulozy powodował zmniejszenie średnicy ziarna. Może to być spowodowane utrudnianiem procesu polimeryzacji przez makrocząsteczki celulozy. Najmniejsze mikrosfery obserwuje się dla próbki o największej zawartości celulozy (Mic-MCC-Met-4), co potwierdza powyższe przypuszczenie.

Wnioski: W badaniach wykorzystano tani i łatwo dostępny biopolimer - celulozę jako dodatek modyfikujący do syntezy funkcjonalnych sorbentów w postaci mikrosfer polimerowych na bazie dimetakrylanu glikolu etylenowego (EGDMA) i styrenu (St). Za pomocą widm ATR-FTIR potwierdzono obecność odpowiednich grup funkcyjnych w strukturze syntetyzowanych materiałów. Ich kuliste kształty potwierdzono za pomocą mikroskopu optycznego. Dodatek modyfikowanej celulozy skutkował zmniejszeniem średnicy ziarna, co może wynikać z utrudniania procesu polimeryzacji przez makrocząsteczki biopolimeru.

Literatura:

1. I.D. Mall, V. C. Srivastava, N. K. Agarwal, Journal of Hazardous Materials, 143 (2007) 386.
2. A. Olgun, N. Atar, Journal of Hazardous Materials, 161 (2009) 148.
3. Y-X. Bai, Y-F. Li, Carbohydrate Polymers, 64 (2006) 402.
4. R.T. Woodward, M. Kessler, S. Lima, R. Rinaldi, Green Chemistry, 20 (2018) 2374.
5. J. Wang, W. Wu, European Polymer Journal, 41 (2005) 1143.
6. Y. Meng, J. Lu, Y. Cheng, Q. Li, H. Wang, International Journal of Biological Macromolecules, 135 (2019) 1006.
7. A. Chabros, B. Gawdzik, B. Podkościelna, M. Goliszek, P. Pączkowski, Materials, 13 (2020) 62.

SYNTEZA POLIMEROWYCH ADSORBENTOW NA BAZIE MMA DO USUWANIA TOKSYCZNYCH ZWIĄZKÓW AROMATYCZNYCH

B. PODKOŚCIELNA[1], P. PODKOŚCIELNY[2], [1]Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Polimerów, ul. Gliniana 33, 20-614 Lublin, [2]Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Katedra Chemii Teoretycznej, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Celem badań była synteza polimerowych adsorbentów na bazie metakrylanu metylu (MMA) z różnymi monomerami sieciującymi. Do badań użyto diwinylobenzen (DVB) o budowie pierścieniowej, oraz alifatyczne monomery: etylenowy glikol dimetakrylowy (EGDMA) lub N,N'-metylenobisakryloamid (MAA) zawierający dodatkowo ugrupowania amidowe. Monomery poddano polimeryzacji suspensyjnej, otrzymując polimerowe mikrosfery o różnej funkcjonalności. Budowę chemiczną otrzymanych związków potwierdzono przy użyciu analizy ATR/FTIR.

Wprowadzenie: Fenol to organiczny związek chemiczny stosowany do produkcji różnego typu materiałów głównie polimerowych, takich jak Nylon 6, włókna syntetyczne, tworzywa poliwęglanowe, żywice epoksydowe itp. Fenol jest bardzo toksycznym i niebezpiecznym związkiem, zaklasyfikowanym jako trucizna, a jego dopuszczalne stężenie w wodzie pitnej wynosi 0,005 mg/l. Ścieki przemysłowe pochodzące z koksowni, przemysłu tekstylnego, z przeróbki ropy naftowej i gazu ziemnego, produkcji żywic, syntezy barwników jak również przemysłu farmaceutycznego zawierają związki fenolowe. w szczególności są to: fenol, chlorofenole, etylofenol, izopropylofenol, nitrofenol i wiele innych pochodnych [1]. Istnieje wiele procesów technologicznych, dzięki którym możliwe jest usuwanie fenolu i jego pochodnych ze ścieków przemysłowych. Do najważniejszych możemy zaliczyć filtrację membranową, elektrochemiczne i chemiczne utlenianie oraz adsorpcję. Usuwanie związków fenolowych ze ścieków może odbywać się przy użyciu różnych adsorbentów. Do najważniejszych zaliczamy m.in. węgiel aktywny pochodzący z różnych źródeł m.in. z odpadów rolniczych, spożywczych i przemysłowych. Drugą grupę adsorbentów stanowią materiały naturalne, takie jak krzemiany, glinki czy naturalne zeolity. Trzecia grupa obejmuje adsorbenty na bazie polimerów, a czwartą grupę stanowią nowe adsorbenty, opracowane dzięki modyfikacjom i wykorzystaniu innych materiałów [2].

Węgiel aktywny (AC) jest znany ze swojej wysoce amorficznej struktury i dużej powierzchni właściwej. Znajduje zastosowanie do odbarwiania, usuwania zapachów, odchlorowania, filtracji, oczyszczania ścieków czy uzdatniania wody pitnej, w różnych gałęziach przemysłu [3]. Konwencjonalnymi źródłami do produkcji AC jest węgiel i produkty ropopochodne, z kolei niekonwencjonalne źródła to różnorodne odpady rolnicze i przemysłowe.

Adsorbenty polimerowe są często uważane za ekonomicznie obiecującą alternatywę w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych ze ścieków przemysłowych. Charakteryzują się one odpowiednią odpornością mechaniczną, wysoką selektywnością, dużą pojemnością sorpcyjną oraz dużą różnorodnością struktury, tj. powierzchni właściwej, wielkości

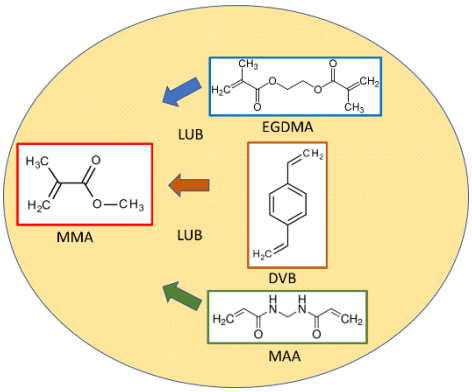
porów oraz możliwością modyfikacji ich powierzchni [4-6]. Dodatkowo, możliwa jest ich regeneracja w stosunkowo łagodnych warunkach.
Adsorbenty polimerowe można podzielić na dwie duże grupy: adsorbenty oparte na polistyrenie (PS) i na estrach poliakrylowych. Do sieciowania styrenu (St) najczęściej używa się diwinylobenzenu (DVB) i takie materiały zwyczajowo nazywane są żywicami polistyrenowymi. Ten usieciowany adsorbent (St-DVB) dzięki zastosowaniu rozpuszczalników porotwórczych (m.in. toluenu, ksylenu, alifatycznych węglowodorów czy alkoholi o dłuższych łańcuchach) charakteryzuje się dobrze rozwiniętą strukturą. Adsorbenty (St-DVB) są niepolarne i hydrofobowe dlatego też są skuteczne do usuwania związków niepolarnych i aromatycznych z rozpuszczalników polarnych.
Kolejną grupę adsorbentów stanowią polimery na bazie estrów kwasu akrylowego. Należą one do grupy wysoce skutecznych adsorbentów fenolu i jego pochodnych, ze względu na ich polarny charakter. Wynikające z tego właściwości hydrofilowe oraz międzycząsteczkowe wiązania wodorowe tworzące się między grupą hydroksylową fenoli a grupą karbonylową matrycy polimerowej dodatkowo zwiększają zjawisko adsorpcji [7].

Część eksperymentalna: Polimerowe mikrosfery otrzymano w środowisku wodnym, metodą polimeryzacji suspensyjnej, przy zastosowaniu alkoholu poliwinylowego (PVA) jako stabilizatora suspensji oraz inicjatora α,α'-azoizobutyronitrylu (AIBN). Metakrylan metylu (MMA) użyty był jako główny monomer, natomiast jako komonomery zastosowano dimetakrylowy glikol etylenowy (EGDMA) lub diwinylobenzen (DVB) lub N,N'-metylenobisakryloamid (MAA) w stosunku molowym 1:0,25 % at. w celach porównawczych otrzymano również homopolimer MMA. w charakterze rozpuszczalników porotwórczych użyto mieszaninę toluenu i alkoholu benzylowego. w przypadku MAA użyto zwiększoną ilość rozpuszczalników z uwagi mniejszą rozpuszczalność związku. Otrzymano polimerowe mikrosfery o średnicach: 50-200 μm. Budowę produktów polimeryzacji potwierdzono przy użyciu ATR/FTIR.
W Tabeli 1 przedstawiono ilości związków chemicznych użytych do reakcji. Na rys.1 zaprezentowane są wzory strukturalne monomerów.

Tabela 1. Ilości składników użytych do syntezy adsorbentów.

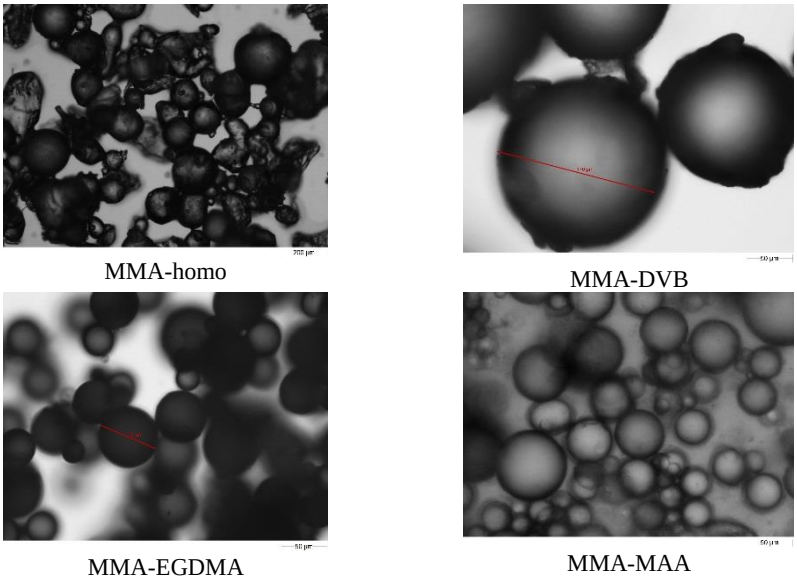
Nazwa	MMA [g]	EGDMA [g]	DVB [g]	MAA [g]	Toluen/alk. benzylowy [mL]	AIBN [g]
MMA-homo	15	-	-	-	10/10	0,150
MMA-EGDMA	10	4,95	-		10/10	0,149
MMA-DVB	10	-	3,25		10/10	0,132
MMA-MAA	10	-	-	3,85	15/15	0,138

Wyniki: W wyniku reakcji polimeryzacji otrzymano 3 różne polimerowe adsorbenty różniące się zastosowanym monomerem sieciującym. Dodatkowo otrzymano próbkę homopolimeru MMA, bez żadnych dodatków, w celach porównawczych.



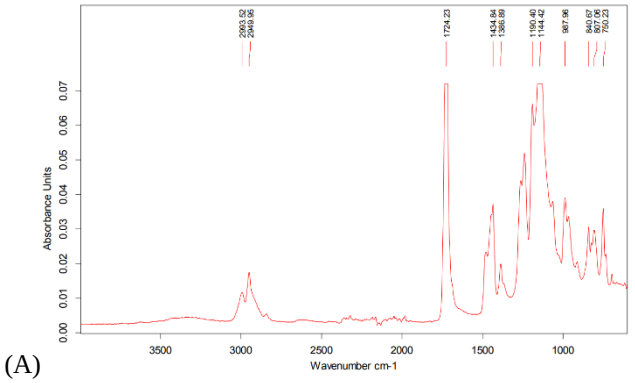
Rys.1. Wzory strukturalne monomerów użytych do otrzymywania polimerowych mikrosfer.

Analiza zdjęć otrzymanych mikrosfer pozwala na stwierdzenie, że zastosowany komonomer wpływa na wielkość otrzymanego materiału. w przypadku użycia DVB otrzymano największe średnice (150-200 µm). z kolei homopolimer MMA charakteryzuje się najmniej regularnym kształtem. Najlepsze parametry (kształt i rozrzut średnic) uzyskano dla EGDMA i MAA (50-80 µm) jako komonomerów.

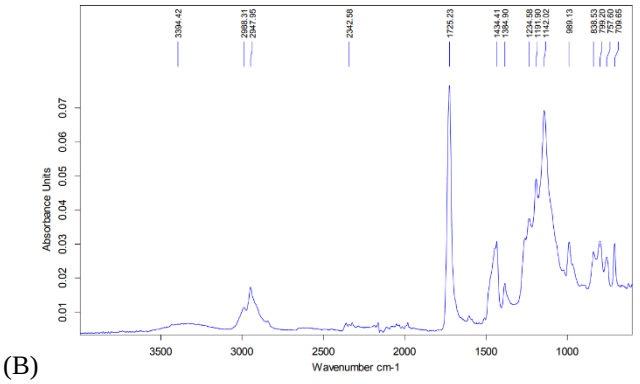


Rys.2. Zdjęcia polimerowych mikrosfer wykonane przy użyciu mikroskopu optycznego Malvern Microscopy.

Na rys.3 przedstawiono przykładowe widma ATR/FTIR dla zsyntezowanych materiałów. Analiza widm pozwala na stwierdzenie iż dominującymi pasmami są te pochodzące od MMA (głównego monomeru) użytego do syntezy.



(A)



(B)

Rys.3. Widma ATR/FTIR dla (A) MMA-homo i (B) MMA-DVB.

FTIR (cm^{-1}): 839 pierścień aromatyczny; sygnał od grupy –OH: 3394; 1724-25 (rozciągające C=O grupy estrowej); 2947-49 i 2988-2993 (asym. i sym. rozciągające C–H grupy CH_2 i CH_3).

Wnioski: W wyniku polimeryzacji MMA z różnymi komonomerami (DVB, EGDMA, MAA) otrzymano polimerowe mikrosfery o różnej funkcjonalności. Wszystkie materiały mają sferyczny kształt a ich budowę chemiczną potwierdza analiza ATR/FTIR (obecność pasm charakterystycznych dla monomerów użytych do syntezy). w kolejnym etapie badań mikrosfery przebadane zostaną jako specyficzne adsorbenty do usuwania związków aromatycznych z roztworów wodnych.

Literatura:

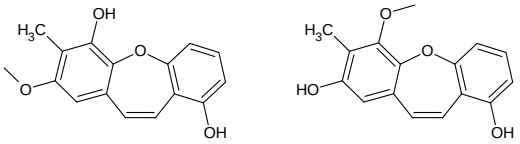
1. A.M. Hannaford, C. Kuek, Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, 22 (1999) 121.
2. G. Issabayeva, S.Y. Hang, M.C. Wong, M. K. Aroua, Reviews in Chemical Engineering, 34(6) (2018) 855.
3. D. Mohan, C.U. Pittman, Journal of Hazardous Materials, 142 (2007) 1.
4. B. Pan, X. Chen, B. Pan, W. Zhang, X. Zhang, Q. Zhang, Journal of Hazardous Materials, 137 (2006) 1236.
5. J. Huang, X. Jin, S. Deng, Chemical Engineering Journal, 192 (2012) 192.
6. J. Huang, H. Zha, X. Jin, S. Deng, Chemical Engineering Journal, 195 (2012) 40.
7. A.W. Trochimczuk, M. Streat, B.N. Kolarz, Reacive and Functional Polymers, 46 (2001) 259.

SYNTEZA POŁĄCZEŃ DIBENZO[*B,F*]OKSEPINY Z 4,4'-DIETOKSY-1,1'-BIFENYLEM

P. TOBIASZ[1], F. BORYS[1,2], Z. ŻELEWSKA[1], H. KRAWCZYK[1], [1]Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Organicznej, ul. S. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa, [2]Polska Akademia Nauk, Instytut Biologii Doświadczalnej im. Marcelego Nenckiego, ul. L. Pasteura 3, 02-093 Warszawa.

Abstrakt: W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań otrzymywania hybrydowych połączeń 1-metoksy-7-nitrodibenzo[*b,f*]oksepiny z 4,4'-dietoksy-1,1'-bifenylem z różnymi łącznikami. Reakcje prowadzone były przy użyciu $BF_3 \cdot OEt_2$ jako katalizatora, a jako łączniki zastosowano paraformaldehyd oraz różne pochodne benzaldehydu.

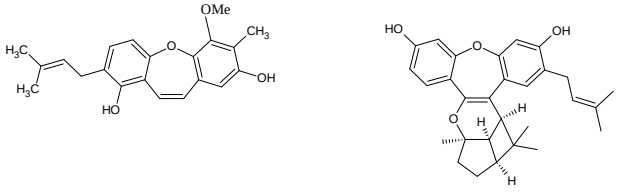
Wprowadzenie: Dibenzo[*b,f*]oksepiny wykazują wiele interesujących właściwości biomedycznych, są także szeroko rozpowszechnione w naturze. Strukturalnie to analogi stilbenu, w których dwa pierścienie aromatyczne łączą się ze sobą mostkiem winylowym i atomem tlenu. Dibenzo[*b,f*]oksepiny wykazują wiele korzystnych właściwości biomedycznych, które często pokrywają się z właściwościami pochodnych stilbenu. Jednymi z najpopularniejszych przedstawicieli tych związków są pacharin **(1)** oraz bauchiniastatin **(2)** (rys.1).



(1) **(2)**

Rys.1. Struktura pacharinu (1) oraz bauhiniastatinu (2).

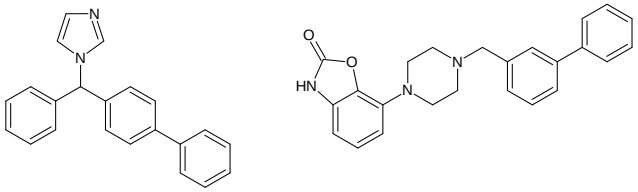
Związki te po raz pierwszy zostały wyizolowane z rośliny o nazwie *Bauhinia purpurea*. Rośliny z tego rodzaju stosowane są w niekonwencjonalnym leczeniu raka w Afryce i Indiach. Związki te znacząco zatrzymują rozrost komórek nowotworowych [1], [2]. Wyżej wymienione związki strukturalnie przypominają bauhinoxepin B **(3)** oraz artocarpol a **(4)**, które z kolei wykazują właściwości przeciwgrzybicze i przeciwzapalne (rys.2) [1].



(3) **(4)**

Rys.2. Struktura bauhinoxepinu B (3) oraz artocarpolu a (4).

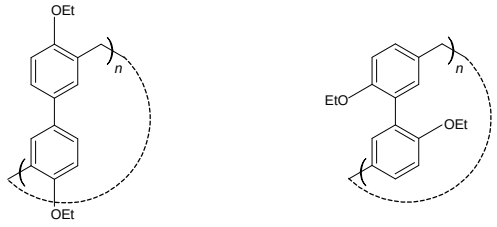
Inne dibenzo[*b*,*f*]oksepiny wykazują właściwości antypsychotyczne [1], [3], [4], przeciwzapalne [1], [5] czy też przeciwdepresyjne [1], [6].
Bifenyle należą do związków wykazujących aktywność biologiczną. Przykładami takich molekuł są bifonazol **(5)** i bifeprunoks **(6)** (rys.3).



(5) **(6)**

Rys.3. Struktura bifonazolu (5) oraz bifeprunoksu (6).

Interesującą właściwością bifenyli jest ich zdolność do tworzenia związków makrocyklicznych zwanych bifen[*n*]arenami. Związki te składają się z podjednostek 1,1'-bifenylowych połączonych za pomocą mostka metylenowego (rys.4) [7].



(7) **(8)**

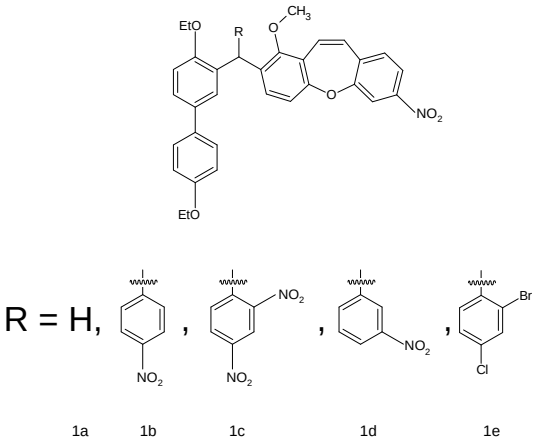
Rys.4. Struktura 4,4'-bifen[n]arenu (7) oraz 2,2'-bifen[n]arenu (8).

Bifen[*n*]areny jako związki makrocykliczne charakteryzuje zdolność do tworzenia kompleksów gość-gospodarz, które wykorzystywane są w chemii supramolekularnej. Tworzą kompleksy z wybranymi związkami, które utrzymywane są za pomocą sił różnych od kowalencyjnych. Możliwość wykorzystania wnęki w bifen[*n*]arenach daje nadzieję na wiązanie różnych związków i na tworzenie platform terapeutycznych zdolnych do przenoszenia np. leków [7].

Część eksperymentalna: W kolbie okrągłodennej umieszczono element mieszający oraz 0,37 mmol 1-metoksy-7-nitrodibenzo[*b*,*f*]oksepiny i 0,37 mmol 4,4'-dietoksy-1,1'-bifenylu. Do układu dodano następnie 0,37 mmol odpowiedniego aldehydu, po czym całość rozpuszczono w ok. 10 ml chlorku metylenu. Początkowo mieszający się roztwór przepłukiwano argonem przez 30 minut. Po tym czasie do układu dodano ok. 0,5 ml $BF_3 \cdot Et_2O$ – katalizatora reakcji. Roztwór przyjął barwę żółto-zieloną. Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej oraz w atmosferze argonu przez 3-4 dni. Przebieg reakcji badano za pomocą analizy położenia plamek na płytkach do chromatografii cienkowarstwowej z użyciem chlorku metylenu jako eluenta. Po 3-4 dniach do mieszaniny poreakcyjnej dodano 10 ml metanolu. Całość mieszano przez następne 5 minut, po czym ekstrahowano z dodatkiem wody i chlorku metylenu. Połączone warstwy organiczne wysuszono nad bezwodnym $MgSO_4$, po czym rozpuszczalnik odparowano na wyparce

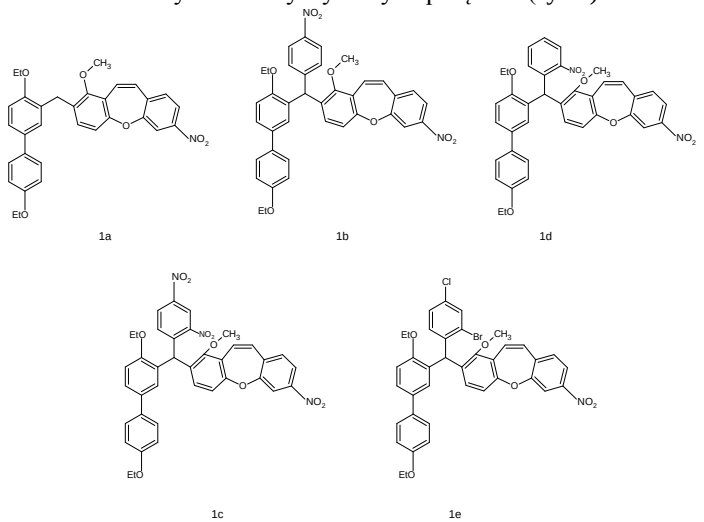
obrotowej. Mieszaninę produktów oczyszczano dwukrotnie na kolumnie chromatograficznej stosując najpierw układ chlorek metylenu:heksan 1:2 a następnie układ heksan:eter dietylowy:chlorek metylenu: 8:2:1.

Wyniki: Celem przedstawionej pracy było otrzymanie hybrydowych połączeń 7-metoksy-1-nitrodibenzo[*b,f*]oksepiny z 4,4'-dietoksy-1,1'-bifenylem z różnymi łącznikami. Jako substratów, z których powstawały łączniki użyto paraformaldehydu, *p*-nitrobenzaldehydu, *m*-nitrobenzaldehydu, 2,4-dinitrobenzaldehydu oraz 2-bromo-4-chlorobenzaldehydu. w tym celu wykorzystano reakcję z użyciem $BF_3 \cdot Et_2O$ jako katalizatora (rys.5).



Rys.5. Synteza hybrydowych połączeń 7-metoksy-1-nitrodibenzo[b,f]oksepiny z 4,4'-dietoksy-1,1'-bifenylem z różnymi łącznikami (1a-e).

Reakcja z użyciem eteratu przeprowadzana była w atmosferze argonu, w temperaturze pokojowej. Ostatecznie otrzymano 5 hybrydowych połączeń (rys.6).



Rys.6. Struktura otrzymanych hybrydowych połączeń dibenzo[b,f]oksepiny z bifenylem z różnymi łącznikami.

Wydajności otrzymywania poszczególnych związków zostały umieszczone w poniższej tabeli.

Tabela 1. Wydajności otrzymywania hybrydowych połączeń 7-metoksy-1-nitrodibenzo[*b,f*]oksepiny z bifenylem z różnymi łącznikami.

Związek	Wydajność
1a	31%
1b	16,1%
1c	20,3%
1d	9,3%
1e	8,5%

Wnioski: W wyniku reakcji dibenzo[*b,f*]oksepiny z bifenylem w obecności kwasu Lewisa powstają nowe hybrydowe połączenia nieopisane dotychczas w literaturze. Powstałe związki zawierają różne łączniki pomiędzy dwoma strukturami, pochodzące od aldehydu. Otrzymane połączenia są „monomerami" układów, które mogą być w przyszłości wykorzystane do syntezy związków makrocyklicznych zawierających te podjednostki.

Literatura:

1. Y.L. Choi, H.S. Lim, H.J. Lim, J.N. Heo, Oranic Letters, 14 (2012) 5102.
2. G.R. Pettit, A. Numata, C. Iwamoto, Y. Usami, T. Yamada, H. Ohishi, G.M. Cragg, Journal of Natural Products, 69 (2006) 323.
3. J. Fernández, J.M. Alonso, J.I. Andrés, J.M. Cid, A. Diaz, L. Iturrino, P. Gil, A. Megens, V.K. Sipido, A.A. Trabanco, Journal of Medicinal Chemistry, 48 (2005) 1709.
4. A.A. Trabanco, J.M. Alonso, J.M. Cid, L.M. Font, A. Megens, II Farm., 60 (2005) 241.
5. Y. Nagai, A. Irie, H. Nakamura, K. Hino, H. Uno, H. Nishimura, Journal of Medicinal Chemistry, 25 (1982) 1065.
6. H.H. Ong, J.A. Profitt, V.B. Anderson, T.C. Spaulding, J.C. Wilker, H.M. Geyer, H. Kruse, Journal of Medicinal Chemistry, 23 (1980) 494.
7. C. Huanqing, F. Jiazeng, H. Hu, M. Junwei, W. Shilu, L. Jian, Y. Yihua, J. Xueshun, L. Chunju, Chemical Science, 6 (2015) 197.

Projekt został sfinansowany ze środków z grantu NChem1 z programu (IDUB), oraz ze środków budżetowych na naukę w latach 2019-2023, jako projekt badawczy w ramach programu „Diamentowy Grant" – projekt nr DI2018 015448 oraz ze wsparcia finansowego z projektu IDUB (program Stypendium Plus).

WŁAŚCIWOŚCI KARBOŻELI DOMIESZKOWANYCH INTERKALACYJNYM ZWIĄZKIEM GRAFITU

M. OSIŃSKA[1], P. KRAWCZYK[1], T. ROZMANOWSKI[1], T. ŁUCZAK[2], E. KRYSTKOWIAK[2], [1]Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, [2]Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Wydział Chemii, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań.

Abstrakt: Do przygotowania hydrożeli rezorcynowo-formaldehydowych (RF) zastosowano metodę polikondensacji zol-żel. Żele RF i żele RF z dodatkiem interkalacyjnego związku grafitu (IZG) poddano karbonizacji w temperaturze 1000^{o}C w atmosferze N_2. Celem pracy było opisanie wpływu domieszki IZG na właściwości elektrochemiczne kompozytów C-IZG. Badania właściwości morfologicznych, krystalicznych i porowatych otrzymanych materiałów dowodzą, że dodatek IZG powoduje zmiany matrycy węglowej. Wykazano, że karbożele C i C-IZG wykazują aktywność elektrochemiczną w wodnym roztworze alkalicznym, a dodanie IZG skutkuje zwiększeniem tej aktywności. Stwierdzono, że pojemności właściwe elektrod C-IZG były również wyższe niż elektrody karbożelowej, przy czym wzrost pojemności zależał od ilości dodanego IZG.

Wprowadzenie: Karbożele to porowate materiały węglowe, które można otrzymać metodą Pekali [1]. Synteza prowadząca do powstania żeli węglowych polega na otrzymywaniu żeli organicznych, które poddaje się suszeniu i pirolizie w atmosferze obojętnej tworząc karbożele.

Karbożele, wśród różnych węgli o bardziej rozwiniętej powierzchni, mogą być bardzo obiecującymi materiałami elektrodowymi. Wynika to z ich dobrej przewodności elektrycznej i łatwo dostępnej powierzchni. Żele węglowe są również obiecującymi materiałami elektrodowymi dla superkondensatorów [2].

Interkalacyjne związki grafitu (IZG) można otrzymać przez wprowadzenie określonych atomów, cząsteczek lub jonów (interkalatów) do przestrzeni międzywarstwowej sieci grafitu. Interkalaty wiążą się z matrycą grafitową w wyniku tworzenia wiązań chemicznych [3]. IZG można przekształcić w grafit ekspandowany (EG) dzięki eksfoliacji. Eksfoliację można realizować trzema metodami: termiczną (prowadzoną w wysokich temperaturach) [4], chemiczną (przeprowadzaną w temperaturze otoczenia w roztworze zawierającym środek chemiczny) [5], elektrochemiczną (IZG rozkłada się przy danym potencjale lub natężeniu prądu) [6].

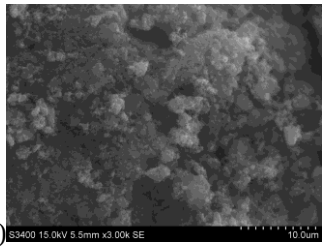
Podczas obróbki termicznej można częściowo lub całkowicie usunąć interkalaty z matrycy grafitowej, w wyniku czego powstaje eksfoliowany produkt złożony z silnie pomarszczonych warstw o bardzo poszarpanych krawędziach. Wspomniane postępowanie zwykle skutkuje ogromnym rozwinięciem EG wzdłuż osi c i ogromnym rozwojem powierzchni właściwej. Szczególnie interesujące są IZG zawierające interkalaty o aktywności katalitycznej w matrycy grafitowej, ponieważ dzięki eksfoliacji mogą zostać przekształcone w układ eksfoliowany grafit/katalizator.

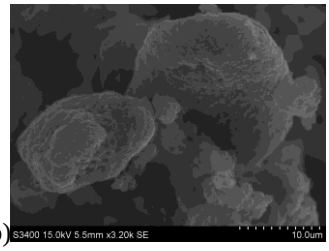
Celem pracy było otrzymanie kserożeli domieszkowanych związkiem interkalacyjnym węgiel-grafit (C-IZG) poprzez dodatek $NiCl_2$-$FeCl_3$-IZG do matrycy węglowej, spodziewając się zwiększenia powierzchni BET żeli węglowych jako efektu eksfoliacji

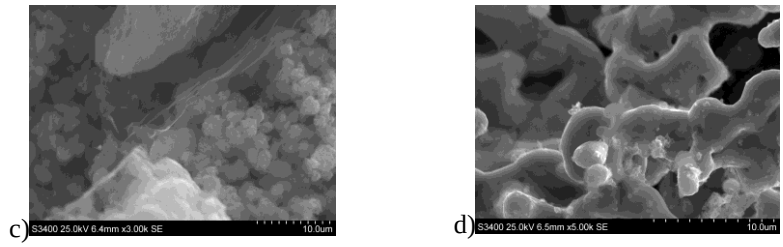
zachodzącej podczas procesu obróbki termicznej prowadzonej w temperaturze 700^{o}C. Oczekiwano, że IZG wprowadzony do matrycy węglowej zwiększy specyficzną pojemność materiału, dlatego elektrody wykonane z żeli węglowych i kompozytów węglowo-IZG zbadano pod kątem zastosowania jako kondensatorów podwójnej warstwy elektrycznej.

Część eksperymentalna: $NiCl_2$-$FeCl_3$-IZG otrzymano metodą interkalacji soli stopionych. w celu otrzymania karbożelu sporządzono mieszaninę rezorcyny (R), formaldehydu (F), katalizatora (K), którym był węglan sodu oraz surfaktanta (S), którym był bromek N-cetylo-N,N,N-tri metyloamoniowy (CTAB). Molowy stosunek R/F wynosił 0,5, R/K - 1000 i R/S - 125. w celu otrzymania kompozytów karbożel-interkalcyjny związek grafitu (C-IZG) masę IZG ustalono tak, aby jego zawartość w węglu powstałym po karbonizacji mieszaniny rezorcyny i formaldehydu wyniosła odpowiednio 1, 2 i 4% wag. W celu eksfoliacji termicznej wprowadzonego do żeli $NiCl_2$-$FeCl_3$-IZG wysuszone próbki żeli umieszczono w reaktorze rurowym w temperaturze 700^{o}C w atmosferze N_2. Następnie wszystkie próbki żeli poddano karbonizacji w atmosferze N_2 w temp. 1000^{o}C w czasie 3 godz.
Otrzymane produkty opisano następującymi symbolami: C–– karbożel węglowy (bez IZG), C-1IZG - karbożel węglowy zawierający 1% wag. IZG, C-2IZG - karbożel węglowy zawierający 2% wag. IZG oraz C-4IZG - karbożel węglowy zawierający 4% wag. IZG.

Wyniki: Morfologia karbożeli węglowych została przeanalizowana metodą SEM i przedstawiona na rys.1. Domieszkowanie do mieszaniny reakcyjnej $NiCl_2$-$FeCl_3$-IZG zmieniło mechanizm polikondensacji zol-żel. Katalityczny wpływ dodatku IZG można zaobserwować na obrazach SEM, z których wynika, że cząstki o różnej wielkości i postaci, widoczne dla próbki C, przekształcają się w bardziej zaokrąglone dla kompozytów C-IZG.
Na rys.2a przedstawiono dyfraktogramy karbożeli i kompozytów. Można zauważyć, że dla wszystkich materiałów obecne są dwa szerokie pasma związane ze strukturą grafitu. Pierwsze przy $2\theta = 24^{o}$ i drugie $2\theta = 44^{o}$, typowe dla częściowo grafityzowanych materiałów węglowych, odpowiadające pikowi dyfrakcyjnemu (002) i (101) grafitu. Dla próbek kompozytów C-IZG obecne są także piki dyfrakcyjne pochodzące od Ni obserwowane przy $2\theta = 44^{o}$ i 52^{o}, a ich największą intensywność zanotowano dla próbki C-4IZG. Na widmach rentgenowskich tego kompozytu pojawia się dodatkowy pik odpowiadający krystalicznemu niklowi przy $2\theta = 76^{o}$. Pików przypisywanych żelazu nie zaobserwowano.

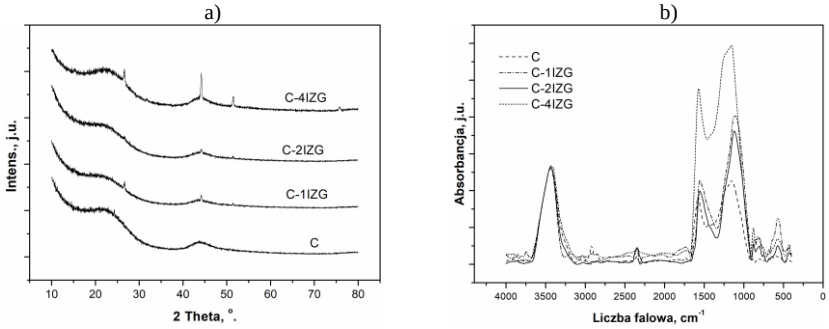
a) 

b) 



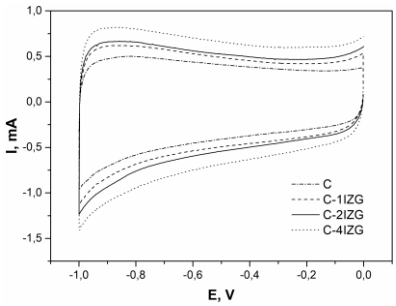
Rys.1. Zdjęcia mikroskopowe próbki: C (a), C-1IZG (b), C-2IZG (c), C-4IZG (d).

Porowatość próbek scharakteryzowano za pomocą izoterm adsorpcji-desorpcji azotu w temperaturze -195,5^{o}C. Powierzchnia BET dla próbki C wynosi 468 m^2 g^{-1}. Stwierdzono, że dodanie IZG do matrycy węglowej powodowało wzrost powierzchni właściwej. Ten parametr był od około 5 do 11% wyższy odpowiednio dla kompozytu C-1IZG i C-4IZG. Karbożele z domieszką IZG mają też mniejsze pory.



Rys.2. Dyfraktogramy (a) i widma FTIR (b) próbki C, C-1IZG, C-2IZG, C-4IZG.

Rysunek 2b ilustruje widma FTIR karbożelu węglowego i kompozytów. Można zauważyć, że wszystkie próbki mają podobne grupy funkcyjne. Szerokie pasmo między 3100 a 3600 cm^{-1} jest związane z drganiami rozciągającymi O-H, które sugerowały obecność wody swobodnej i związanej molekularnie. Kolejne pasmo o małej intensywności przy około 2920 cm^{-1} przypisywane jest zwykle drganiom rozciągającym struktur alifatycznych i występuje tylko dla próbki C. Drgania rozciągające pierścienia aromatycznego rezorcyny odnotowano przy 1580 cm^{-1}. To pasmo adsorpcyjne zaobserwowano dla wszystkich widm, ale dla próbki C-4IZG jest najbardziej intensywne. Również kolejne wyraźne pasmo przy 1150 cm^{-1} jest najintensywniejsze dla tego kompozytu. Pik ten odnosi się do rozciągania C-O w strukturze fenolowej. Inne małe piki w pobliżu 800 cm^{-1}, które są charakterystyczne dla drgań pozapłaszczyznowych ugrupowań C-H o strukturze aromatycznej obserwowane są też tylko dla kompozytów C-IZG.



Rys.3. Krzywe woltamperometryczne zarejestrowane w 100 cyklu skanowania w zakresie potencjałów - 1,0 V↔ 0,0 V. Elektrolit: 6M KOH. Prędkość skanowania: 1 mV/s.

W celu wyjaśnienia wpływu domieszki IZG na właściwości elektrochemiczne karbożeli przeprowadzono pomiary woltamperometrii cyklicznej w 6 M roztworze KOH, a uzyskane krzywe przedstawiono na rys.3. Podczas skanowania z szybkością 1 mV s^{-1} dla wszystkich próbek zarejestrowano krzywe woltamperometryczne, które są symetryczne i kształtem zbliżone do prostokąta, proces jest anodowo-katodowy quasi-odwracalny w badanym zakresie potencjałów. Pory wszystkich próbek są w stanie zapewnić szybkie ścieżki transportu jonów przy tak małej szybkości skanowania. Wraz ze wzrostem zawartości IZG wzrastała pojemność właściwa i dla C-4IZG wynosiła ponad 140 F g^{-1}.

Wnioski: W niniejszej pracy z powodzeniem zsyntetyzowano karbożele i kompozyty węglowo-grafitowe metodą zol-żel. Przygotowane materiały przebadano pod kątem oceny ich właściwości elektrochemicznych w wodnych roztworach alkalicznych. Różnice morfologiczne pomiędzy karbożelem C a kompozytami z domieszką IZG oceniono za pomocą mikroskopii SEM. Kompozyty węglowe mają inną powierzchnię właściwą i porowatość niż karbożel bez IZG. Dodatek $NiCl_2$-$FeCl_3$-IZG do żeli węglowych zwiększa powierzchnię (od 468 do 521 m^2g^{-1}, odpowiednio dla karbożelu i kompozytu C-4IZG) i zmniejsza całkowitą objętość porów. Pojemność właściwa jest wyższa dla karbożeli domieszkowanych IZG niż dla karbożelu bez domieszki. Jest to spowodowane wzrostem powierzchni, a także wyższą zawartością tlenu i obecnością niklu dodanego z IZG, co przyczyniło się do powstania cech strukturalnych kompozytów C-IZG o podwyższonej pojemności właściwej.

Literatura:

1. R.W. Pekala, Journal of Material Science, 24 (1989) 3221.
2. J.M. Skowroński, M. Osińska, Current Applied Physics, 12 (2012) 911.
3. J.M. Skowroński, P. Krawczyk, Applied Surface Science, 275 (2013) 282.
4. J.M. Skowroński, P. Krawczyk, Chemical Engineering Journal, 152 (2009) 464.
5. W.W. Liu, Chemical Communications, 24 (2011) 6888.
6. E. Bourelle, B. Claude-Montigny, A. Metrot, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 310 (1998) 321.

Badania zostały sfinansowane z środków Ministerstwa Edukacji i Nauki.

ZASTOSOWANIE BIOWĘGLI w USUWANIU ORGANICZNYCH i NIEORGANICZNYCH ZANIECZYSZCZEŃ z FAZY CIEKŁEJ

D. PALUCH, A. BAZAN-WOŹNIAK, R. WOLSKI, R. PIETRZAK, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Chemii Stosowanej, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań.

Abstrakt: w ramach niniejszej pracy otrzymano biowęgle z owoców kopru włoskiego. Otrzymane biomateriały zostały zastosowane w procesie adsorpcji jodu i błękitu metylenowego z ich roztworów wodnych. Wykazano, że proces usuwania organicznych i nieorganicznych zanieczyszczeń z fazy ciekłej zachodzi najefektywniej na biowęglu otrzymanym na drodze aktywacji chemicznej za pomocą K_2CO_3.

Wprowadzenie: Zanieczyszczenie środowiska jest globalnym zagrożeniem dla życia, a jego wielkość rośnie z dnia na dzień z powodu uprzemysłowienia, urbanizacji oraz stale zmieniającego się stylu życia. w związku z tym zapewnienie
czystego środowiska jest trudnym zadaniem. Procesy bazujące na adsorpcji są jedną z najbardziej skutecznych dróg usuwania szkodliwych substancji z wody. Dlatego też podstawowym wyzwaniem stało się opracowanie wydajnych adsorbentów charakteryzujących się dużą pojemnością adsorpcyjna oraz wysoką selektywnością. Bardzo skutecznymi materiałami służącymi do usuwania zanieczyszczeń z fazy ciekłej są węgle aktywne, ze względu na ich rozwiniętą powierzchnię właściwą, a także wysoką reaktywność związaną z obecnością w ich strukturze różnorodnych grup funkcyjnych. Węgle aktywne można otrzymać z szerokiego spektrum surowców [1]. Perspektywicznymi prekursorami mogą okazać się owoce kopru włoskiego. Koper włoski (*Foeniculum vulgare*) należący do rodziny *Apiaceae* jest jednoroczną, dwuletnią i wieloletnią rośliną zielną. Ceniony jest za przyjemny aromat, bogate właściwości odżywcze i lecznicze. Każda część tej rośliny znalazła swoje zastosowanie: korzeń, łodygi i liście stosowane są w celach kulinarnych, nasiona cenione są, jako przyprawa oraz surowiec do otrzymywania olejków eterycznych. Natomiast kwiaty wykorzystywane są do produkcji barwników. Suszone owoce kopru włoskiego powszechnie nazywane nasionami to aromatyczna przyprawa nadająca smak anyżu. Bulwa, liście i nasiona kopru włoskiego są potencjalnym źródłem wielu składników odżywczych. Spożywane są one zarówno na surowo, jak i po ugotowaniu. Sprawdzają się, jako dodatek do dań, sałatek, makaronów czy przetworów warzywnych. Surowa bulwa kopru włoskiego zawiera węglowodany, błonnik pokarmowy, białko, witaminę B i C oraz składniki mineralne. Natomiast nasiona są źródłem wapnia, magnezu, fosforu i potasu [2].
Przedmiotem niniejszej pracy było otrzymanie biowęgli na drodze fizycznej i chemicznej aktywacji owoców kopru włoskiego. Biomateriały zostały poddane ocenie zdolności sorpcyjnych wobec jodu i błękitu metylenowego z ich roztworów wodnych.

Część eksperymentalna: Prekursorami biowęgli były owoce kopru włoskiego o wielkości uziarnienia od 0,1 mm do 0,9 mm. Zawartość wilgoci w stanie powietrzno-suchym wynosiła 5,3% wag. Materiał wyjściowy poddano dwóm wariantom obróbki termochemicznej: aktywacji fizycznej (AF) i aktywacji chemicznej za pomocą K_2CO_3

(AC). Proces aktywacji fizycznej obejmował dwa etapy: karbonizację prekursora w reaktorze rurowym w temperaturze 600ºC w atmosferze azotu (przepływ 170 ml/min.) przez czas 60 minut. Otrzymany karbonizat aktywowano w temperaturze 800ºC za pomocą tlenku węgla(IV) (przepływ 250 ml/min.) przez czas 60 minut. z kolei aktywacja chemiczna prekursora prowadzona była w 700ºC przez czas 45 minut. Proces prowadzono również w reaktorze rurowym w atmosferze azotu, którego przepływ wynosił 330 ml/min. Stosunek K_2CO_3: prekursor wynosił 2:1.

W kolejnym etapie badań adsorbenty poddano ocenie przydatności pod kątem usuwania zanieczyszczeń z fazy ciekłej na przykładzie jodu i błękitu metylenowego.

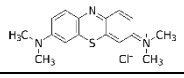
Liczbę jodową biowęgli określono w oparciu o Polską Normę: PN-83/C-97555.04. Naważkę biowęgla o masie 0,1 g umieszczono w płaskodennej kolbie ze szlifem i dodano 2 ml 5% roztworu kwasu chlorowodorowego, 10 ml roztworu jodu o stężeniu 0,2 mol/l. Mieszaninę wytrząsano na wytrząsarce przez 4 min. Po tym czasie zawartość kolby przesączono i przepłukano 25 ml wody demineralizowanej. Całą objętość roztworu miareczkowano 0,1 mol/l roztworem tiosiarczanu sodu wobec skrobi jako wskaźnika. Liczbę adsorpcji jodu L_J obliczono według wzoru:

$$L_J = \frac{(V_s - V) \times C \times 126{,}92}{m}$$

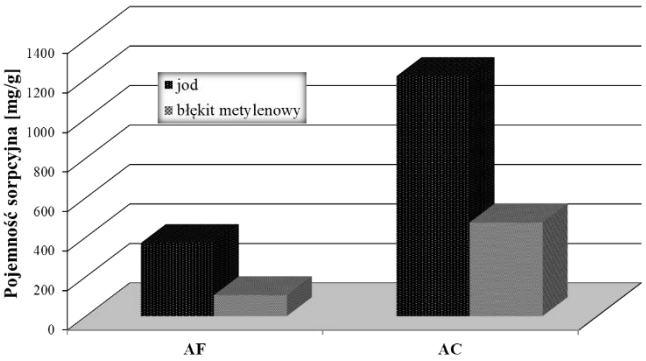
gdzie: V_S - objętość roztworu tiosiarczanu sodu zużyta do zmiareczkowania ślepej próby [ml], V - objętość roztworu tiosiarczanu sodu zużyta do zmiareczkowania próby właściwej [ml], C - stężenie tiosiarczanu sodu [mol/l], m - masa biowęgla [g].

Z kolei pomiary spektrofotometryczne prowadzono za pomocą dwuwiązkowego spektrofotometru UV-Vis Carry 100 firmy Varian. Absorbancję błękitu metylenowego (Tabela 1) po procesie adsorpcji mierzono przy długości fali również 665 nm.

Tabela 1. Barwnik wykorzystywany w trakcie badań adsorpcyjnych.

Barwnik organiczny	Nomenklatura	Struktura barwnika	Masa cząsteczkowa [g/mol]
błękit metylenowy	chlorek [7-(dimetyloamino) fenotiazyn-3-ylideno]-dimetyloazaniowy		319,85

Wyniki: Liczba jodowa pozwala na określenie pola powierzchni i porowatości biowęgli, jak również ich przydatności po kątem usuwania zanieczyszczeń o rozmiarach zbliżonych do 1 nm. Najskuteczniejszym adsorbentem wobec jodu, a także błękitu metylenowego okazał się biowęgiel otrzymany na drodze aktywacji chemicznej prekursora. Próbka ta jest w stanie zaadsorbować 1215 mg jodu i 474 mg błękitu metylenowego (rys.1). Tak wysoka pojemność sorpcyjna wobec jodu dla próbki AC może sugerować, że adsorbent ten będzie charakteryzował się silnie rozwiniętą powierzchni właściwą i strukturą mikroporowatą. Należy również zaznaczyć, że próbka AC charakteryzuje się zdecydowanie wyższą efektywnością w usuwaniu jodu w porównaniu z dostępnymi na rynku produktami komercyjnymi takimi jak: NORIT SX2 czy WG-12 [3]. z kolei biowęgiel otrzymany w wyniku dwuetapowej aktywacji fizycznej charakteryzował się ponad trzykrotnie niższą pojemnością sorpcyjną wobec jodu (370 mg/g) w porównaniu z próbką AC.



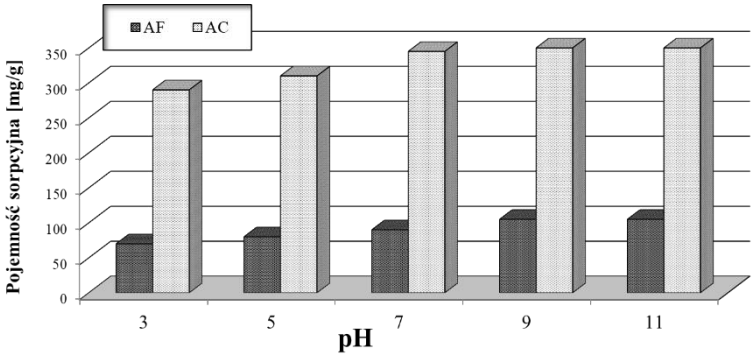
Rys.1. Porównanie zdolności sorpcyjnych wobec jodu i błękitu metylenowego dla biowegli otrzymanych na drodze aktywacji fizycznej i chemicznej owoców kopru włoskiego.

Analizując uzyskane pojemności sorpcyjne przedstawione na rys.1 można stwierdzić, iż metoda aktywacji prekursora ma bardzo duży wpływ na uzyskiwane pojemności sorpcyjne. Bowiem zarówno w przypadku adsorpcji jodu jak i błękitu metylenowego zdecydowanie wyższe wyniki pojemności sorpcyjnych uzyskano dla biowęgla otrzymanego na drodze aktywacji chemicznej prekursora za pomocą K_2CO_3.
W ramach niniejszej pracy dla błękitu metylenowego wyznaczono parametry charakterystyczne dla dwóch najbardziej popularnych modeli adsorpcji, a mianowicie modelu Langmuira i Freundlicha. Wyniki zestawiono w Tabeli 2.

Tabela 2. Wartości stałych wyznaczone z izoterm Langmuira i Freundlicha dla błękitu metylenowego.

Próbka	Langmuir			Freundlich		
	q_{max} [mg/g]	R^2	K_L [l/mg]	R^2	K_F [mg/g(l/mg)$^{1/n}$]	1/n
AF	107	0,980	0,025	0,909	63,01	0,396
AC	476	0,997	0,035	0,977	41,03	0,358

Analizując maksymalne pojemności sorpcyjne, można stwierdzić, że wyznaczone doświadczalnie wartości (rys.1) dla biowęgli AF i AC były zbliżone do teoretycznie wyznaczonej wartości q_{max}. Ponadto w przypadku otrzymanych biomateriałów lepszym dopasowaniem okazał się model Langmuira.
W ostatnim etapie badań przeanalizowano wpływ wartości pH roztworu barwnika na uzyskiwane pojemności sorpcyjne (rys.2). Dla otrzymanych biowęgli pojemność sorpcyjna wzrasta w zakresie pH od 3 do 7, z kolei po przekroczeniu wartości 7 pojemność sorpcyjna była w przybliżeniu taka sama. Przy niższych wartościach pH dodatnio naładowana powierzchnia adsorbentu ma tendencję do przeciwstawiania się adsorpcji kationowych zanieczyszczeń (błękit metylenowy). z kolei przy wyższych wartościach pH ujemnie naładowana powierzchnia biowęgli sprzyja adsorpcji kationowych zanieczyszczeń organicznych. Możliwe jest wówczas utworzenie wiązania kowalencyjnego pomiędzy jonami hydroksylowymi a kationem barwnika [1].



Rys.2. Wpływ pH roztworu błękitu metylenowego na uzyskiwane pojemności sorpcyjne.

Wnioski: Przeprowadzone badania wykazały, że owoce kopru włoskiego mogą stanowić cenny prekursor do otrzymywania biowęgli charakteryzujących się wysoką skutecznością adsorpcyjną wobec organicznych i nieorganicznych zanieczyszczeń z fazy ciekłej. Wykazano również, że istotny wpływ na efektywność usuwania jodu i błękitu metylenowego z ich roztworów wodnych ma metoda aktywacji materiału wyjściowego. Zdecydowanie wyższe pojemności sorpcyjne uzyskano dla próbki AC pozyskanej w wyniku aktywacji chemicznej prekursora za pomocą K_2CO_3.

Literatura:

1. A. Bazan-Woźniak, R. Pietrzak, Chemical Engineering Journal, 393 (2020) 124785.
2. M. D'Amico, S. Frisullo, M. Cirulli, Mycological Research, 112 (2008) 100.
3. P. Nowicki, A. Bazan, J. Kazmierczak-Raźna, R. Pietrzak, Adsorption Sciiene and Technology, 33 (2015) 581.

ODPAD PO EKSTRAKCJI GRZYBA *INONOTUS OBLIGUUS* JAKO EFEKTYWNY ADSORBENT CZERWIENI METYLOWEJ

A. BAZAN-WOŹNIAK, R. PIETRZAK, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Chemii Stosowanej, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań.

Abstrakt: w ramach niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań nad otrzymywaniem adsorbentów biowęglowych z pozostałości po ekstrakcji grzyba *Inonotus obliquus*. Zbadano wpływ metody aktywacji i sposobu ogrzewania na skład elementarny, powierzchnię właściwością oraz charakter chemiczny powierzchni otrzymanych biowęgli. Przeprowadzono również serię testów adsorpcyjnych wobec czerwieni metylowej z jej roztworów wodnych.

Wprowadzenie: w dzisiejszych czasach coraz intensywniej poszukuje się nowoczesnych technologii otrzymywania porowatych materiałów. Jest to związane z ciągle rosnącym zapotrzebowaniem na adsorbenty, które będą wykazywały wysoką skuteczność w usuwaniu gazowych i ciekłych zanieczyszczeń [1]. z wielu testów i badań laboratoryjnych wynika, że adsorpcja na adsorbentach węglowych jest obecnie jedną z najlepszych metod oczyszczania środowiska z różnego rodzaju zanieczyszczeń ciekłych i gazowych. Węgle aktywne są wykorzystywane, jako uniwersalne adsorbenty ze względu na ich strukturę mikroporowatą oraz dużą powierzchnię właściwą o wysokim stopniu reaktywności. Charakteryzują się nietoksycznością, możliwością regeneracji oraz modyfikacji, co wpływa na ich szerokie zastosowanie. Skuteczne adsorbenty można wyprodukować z biomasy. Zastosowanie biomasy, jako prekursora jest korzystne ze względu na niską zawartość popiołu oraz dużą wytrzymałość mechaniczną uzyskanych produktów, które dodatkowo są przyjazne dla środowiska. z tego powodu produkcja materiałów węglowych ciągle wzrasta i pojawiają się nowe możliwości ich wykorzystania [2].
Zasadniczym celem badań było otrzymanie tanich i efektywnych biowęgli z pozostałości po ekstrakcji grzyba *Inonotus obliguus*. w kolejnym etapie badań otrzymane adsorbenty poddano charakterystyce fizykochemicznej, która obejmowała: analizę elementarną, pomiary teksturalne oraz oznaczenie zawartości powierzchniowych tlenowych grup funkcyjnych. Otrzymane biowęgle zostały przetestowane wobec ich potencjalnego zastosowania w procesie usuwania zanieczyszczeń ciekłych reprezentowanych przez czerwień metylową.

Część eksperymentalna: Odpad poekstrakcyjny rozdrobniono do uziarnienia 0,80 - 1,75 mm. Prekursor poddano karbonizacji w atmosferze azotu w 500ºC. Proces prowadzono przez 60 minut zarówno w piecu mikrofalowym, jaki i konwencjonalnym. Produkty karbonizacji aktywowano za pomocą tlenku węgla(IV) w 700ºC. Czasy aktywacji wynosiły odpowiednio: dla próbki ogrzewanej w piecu konwencjonalnym 60 minut (AFK), z kolei dla próbki ogrzewanej w piecu mikrofalowym 30 minut (AFM). Drugim sposobem otrzymywania biowęgli była aktywacja chemiczna prekursora. Jako czynnik aktywujący wykorzystano węglan potasu. Stosunek wagowy aktywatora do prekursora wynosił 3:1. Zaimpregnowany surowiec aktywowano w atmosferze gazu obojętnego

(azotu) w temperaturze 700ºC przez czas 45 minut w piecu konwencjonalnym (ACK) lub 30 minut w piecu mikrofalowym (ACM). Dla otrzymanych biowęgli wyznaczono skład elementarny, parametry teksturalne metodą BET i t-plot oraz zawartość powierzchniowych grup funkcyjnych zgodnie z metodą Boehma. Pojemność sorpcyjną biowęgli wobec czerwieni metylowej wyznaczono w oparciu o pomiary spektrofotometryczne przy pomocy spektrofotometru UV-Vis Varian Cary 100 Bio. Absorbancję roztworów czerwieni metylowej po procesie adsorpcji mierzono przy długości fali 443 nm.

Wyniki: Na postawie danych zestawionych w Tabeli 1 można stwierdzić, że skład pierwiastkowy pozyskanych biowęgli zależy w niewielkim stopniu od metody aktywacji i sposobu ich ogrzewania. Biorąc pod uwagę metodę ogrzewania próbek można stwierdzić, że aktywacja chemiczna prekursora pozwala na otrzymanie materiałów biowęglowych o nieznacznie wyższej zawartości C^{daf}, a także niższej pozostałych pierwiastków w stosunku do próbek AFM i AFK. Na podstawie danych zestawionych w Tabeli 1 można również stwierdzić, że otrzymane biowęgle charakteryzują się niską zawartością substancji mineralnej, która kształtuje się na poziomie 5,4 -1 ,9% wag. Najmniej substancji mineralnej zawierają próbki ACM i ACK co wynika najprawdopodobniej z faktu, iż znaczna część popiołu mogła zostać usunięta w wyniku reakcji prekursora z aktywatorem (węglan potasu). Dodatkowo substancja mineralna mogła zostać wypłukana ze struktury węglowej podczas przemywania próbek 5% roztworem kwasu chlorowodorowego. Dalsza analiza danych pozwala stwierdzić, że próbki otrzymane w piecu mikrofalowym zawierają w swojej strukturze więcej popiołu w porównaniu z analogicznymi biowęglami, dla których zastosowano ogrzewanie w piecu konwencjonalnym.

Tabela 1. Skład elementarny otrzymanych biowęgli [% wag.].

Próbka	Popiół	C^{daf}	H^{daf}	N^{daf}	S^{daf}	O^{daf*}
AFM	5,4	85,4	2,7	4,4	0,5	8,0
AFK	4,5	88,6	2,1	3,9	0,4	5,0
ACM	2,1	89,5	2,0	3,8	0,2	4,5
ACK	1,9	92,1	1,8	2,9	0,1	3,1

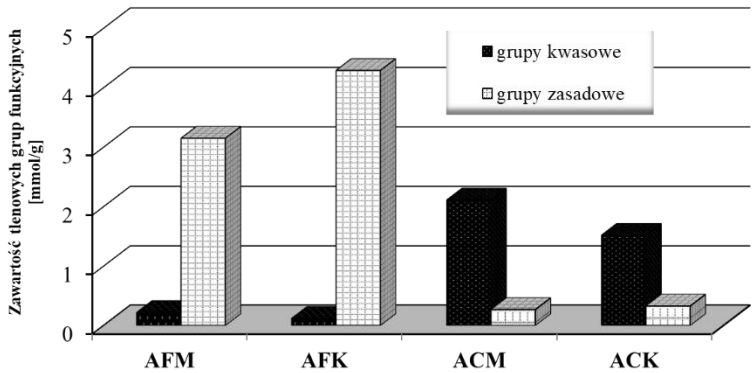
[daf] substancja sucha bez popiołu; [*] z różnicy

W Tabeli 2 zestawiono parametry teksturalne wytworzonych biowęgli. Według tych danych można stwierdzić, że powierzchnia właściwa otrzymanych próbek zależy od metody aktywacji i sposobu ich ogrzewania. Powierzchnia S_{BET} biomateriałów mieści się w przedziale od 521 do 1004 m^2/g. Największą powierzchnią właściwą oraz całkowitą objętością porów charakteryzuje się próbka ACK otrzymana w wyniku aktywacji prekursora węglanem potasu w piecu konwencjonalnym. z kolei najgorsze parametry tekstury wykazuje biowęgiel AFM, którego powierzchnia przekracza 500 m^2/g, a całkowita objętość porów wynosi 0,53 cm^3/g. z dalszej analizy danych zestawionych w Tabeli 2 wynika, że aktywacja fizyczna pozwala na otrzymanie próbek o gorszych parametrach teksturalnych w porównaniu z wynikami uzyskanymi dla biowęgli ACM i ACK. Ponadto porównując sposób ogrzewania próbek można stwierdzić, że ogrzewanie w piecu konwencjonalnym pozwala na otrzymanie biowęgli o lepiej rozwiniętej powierzchni właściwej.

Tabela 2. Parametry teksturalne biowęgli.

Próbka	Powierzchnia BET [m^2/g]		Objętość porów [cm^3/g]		Średnia średnica porów [nm]
	całkowita	mikroporów	całkowita	mikroporów	
AFM	521	443	0,53	0,46	3,42
AFK	732	699	0,55	0,49	3,23
ACM	901	802	0,58	0,54	2,34
ACK	1004	981	0,61	0,57	2,96

Na uwagę zasługuje również fakt, że wszystkie próbki wykazują wyraźnie mikroporowaty charakter tekstury. Najwięcej mikroporów posiadają w swojej strukturze biowęgle ACM i ACK (93%) pozyskane w wyniki aktywacji chemicznej prekursora.
Zawartość powierzchniowych tlenowych grup funkcyjnych o charakterze kwasowym i zasadowym oznaczono metodą miareczkowania Boehma (rys.1). Analiza Rysunku 1 pozwala stwierdzić, że chemia powierzchni biowęgli zależy przede wszystkim od metody ich otrzymywania, a także w mniejszym stopniu od sposobu ogrzewania próbek. Próbki AFM i AFK wykazują wyraźnie zasadowy charakter powierzchni, o czym świadczy zdecydowana przewaga ugrupowań zasadowych nad kwasowymi.



Rys.1. Ilość grup tlenowych obecnych na powierzchni otrzymanych biowęgli.

Z kolei aktywacja prekursora węglanem potasu sprzyja generowaniu kwasowych ugrupowań funkcyjnych. Oznaczenie grup tlenowych metodą Boehma wykazało, że próbka ACK ma na swojej powierzchni 1,52 mmol/g grup kwasowych i 0,27 mmol/g grup zasadowych. z kolei biowęgiel ACM charakteryzuje się największą zawartością kwasowych ugrupowań funkcyjnych z pośród wszystkich otrzymanych próbek (2,11 mmol/g). Chemia powierzchni otrzymanych adsorbentów zależy również od sposobu ogrzewania materiałów biowęglowych. Zastosowanie ogrzewania mikrofalowego sprzyjało generowaniu ugrupowań o charakterze kwasowym, a zarazem przyczyniało się do powstawania mniejszej liczby ugrupowań o charakterze zasadowym w porównaniu z metodą konwencjonalną.
Wszystkie biowęgle badano pod kątem efektywności usuwania czerwieni metylowej z jej roztworów wodnych (Tabela 3). Efektywność sorpcji badanego barwnika była zależna od metody otrzymywania biomateriałów oraz wariantu ich obróbki termochemicznej. Biorąc pod uwagę metodę otrzymywania próbek można stwierdzić, że zdolności sorpcyjne biowęgli otrzymanych na drodze aktywacji chemicznej materiału wyjściowe-

go przewyższały wyniki uzyskane dla próbek otrzymanych w wyniku dwuetapowej aktywacji fizycznej. Ponadto zdolności sorpcyjne biowęgli były uzależnione od sposobu ich ogrzewania. Próbki AFK i ACK były wstanie zaadsorbować więcej cząsteczek barwnika w porównaniu z analogicznymi biowęglami otrzymanymi z wykorzystaniem ogrzewania mikrofalowego.

Tabela 3. Wartości stałych wyznaczone z izoterm Langmuira i Freundlicha dla czerwieni metylowej.

Próbka	Langmuir			Freundlich		
	q_{max} [mg/g]	R^2	K_L [l/mg]	R^2	K_F [mg/g(L/mg)$^{1/n}$]	1/n
AFM	78	0,994	0,026	0,991	48,75	0,171
AFK	130	0,996	0,015	0,993	80,35	0,175
ACM	143	0,999	0,041	0,899	117,22	0,070
ACK	159	0,999	0,079	0,843	126,47	0,093

Na podstawie danych zestawionych w Tabeli 3 można również stwierdzić, że wszystkie izotermy adsorpcji czerwieni metylowej odpowiadają modelowi Langmuira. Lepsze dopasowanie danych eksperymentalnych do modelu Langmuira sugeruje, iż na powierzchni otrzymanych biowęgli dochodzi do tworzenia się monowarstwy adsorpcyjnej. z kolei dla izotermy Freundlicha parametr 1/n jest czynnikiem niejednorodności zależnym od powinowactwa adsorbatu do adsorbentu. Parametr 1/n wyznaczyć można graficznie z linowej formy równania Freundlicha. Im bliżej zera tym większe powinowactwo. Na podstawie wartości zestawionych w Tabeli 3 można stwierdzić, że największe powinowactwo do adsorbatu wykazują próbki pozyskane w wyniku aktywacji chemicznej prekursora.

Wnioski: W pracy wykazano, że wpływ na wielkość powierzchni właściwej i stopień rozwinięcia struktury porowatej otrzymanych biowęgli ma metoda aktywacji i wariant obróbki termochemicznej. Stwierdzono również, że charakter chemiczny wytworzonych adsorbentów bioweglowych zależy przede wszystkim od metody aktywacji próbki. Najskuteczniejszym adsorbentem spośród badanych próbek okazał się biowęgiel otrzymany w wyniku chemicznej aktywacji prekursora w piecu konwencjonalnym. Stwierdzono, że wszystkie izotermy adsorpcji barwnika są izotermami typu Langmuira.

Literatura:

1. J. Przybył, A. Bazan-Wozniak, A. Nosal-Wercińska, R. Pietrzak, Physicochemical Problems of Minerals Processing, 58 (2022) 144174.
2. A. Bazan-Wozniak, P. Nowicki, R. Wolski, R. Pietrzak, Materials, 14 (2021) 3192.

ZWIĘKSZENIE ZDOLNOŚCI SORPCYJNYCH UKŁADU METAL-BARWNIK Z ROZTWORÓW WODNYCH POPRZEZ WYKORZYSTANIE AKTYWOWANEGO ODPADU PRZEMYSŁOWEGO

E. SOČO, Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, Al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów.

Abstrakt: Celem badań było określenie wpływu modyfikacji chemicznej odpadowego lotnego popiołu węglowego (FA) za pomocą roztworów NaOH a następnie bromkiem heksedecylotrimetyloamoniowym (HDTMA-Br) na adsorpcję rodaminy B (RB) oraz kadmu(II) w układzie jedno- i dwuskładnikowym. Analizowano modele izoterm adsorpcji w układzie jednoskładnikowym m.in.: Freundlicha, Langmuira oraz Redlicha-Petersona, Freundlich, Langmuir, uogólnioną Langmiura-Freundlicha, Jovanović'a, rozszerzona Jovanović'a, Tótha, Temkina, Halseya, Brunauera Emmetta oraz Tellera. Adsorpcję jonów Pb(II) i Cd(II) w układzie jednoskładnikowym za pomocą FA-HDTMA dobrze opisuje model Langmuira oraz Redlicha-Petersona. Otrzymane dane kinetyczne adsorpcji zostały dobrze wyrażone za pomocą modelu pseudo II-rzędu, natomiast wykazały bardzo słabe dopasowanie do modelu pseudo I-rzędu. Przeanalizowano model Elovicha oraz model sorpcji wewnątrzziarnowej Webera i Morrisa, który wykazał, że proces usuwania jonów Cd(II) jest kontrolowany przez dyfuzyjną warstwę graniczną oraz dyfuzję wewnątrz porów sorbentu.

Wprowadzenie: Obecnie priorytetem staje się, opracowanie metod, które zapewnią utrzymanie równowagi pomiędzy dalszym rozwojem, a ochroną środowiska naturalnego. Jednym ze sposobów jest wykorzystanie różnych sorbentów do oczyszczania ścieków ze związków szkodliwych lub znajdujących się w niej w zbyt dużych koncentracjach. Doskonałym materiałem do tego celu wydaje się być odpadowy lotny popiół węglowy, stosowany już od dawna w różnych obszarach działalności człowieka. Popiół lotny wykazuje zróżnicowane właściwości fizykochemiczne i mineralogiczne, istotne dla jego potencjalnego zastosowania. w ostatnich latach rośnie zainteresowanie poszukiwaniem tańszych źródeł w postaci tanich materiałów adsorbujących składających się głównie z SiO_2, Al_2O_3 i CaO. w wielu gałęziach przemysłu powstają ścieki zawierające barwniki, które są zanieczyszczeniami niebezpiecznymi dla środowiska i wymagają usunięcia przed wprowadzeniem ścieków do środowiska. Obecnie można podzielić je na: barwniki anionowe (reaktywne, kwasowe), kationowe (zasadowe), niejonowe (zawiesinowe). Barwniki zasadowe są to sole zasad organicznych rozpuszczalne w wodzie, do których należy, m. in. rodamina B.

Wśród metali ciężkich kadm, należy do jednych z najbardziej toksycznych metali obecnych w środowisku. Wiadomo, że kadm kumuluje się w wątrobie (zespół Franconiego), kościach i krwi (UNEP 2008). Spożycie ryżu zawierającego wysokie stężenie kadmu doprowadziło do gwałtownego wzrostu choroby Itai-Itai w Japonii w 1955 roku. Proces adsorpcji pozwala na usunięcie różnych rodzajów barwników i metali ciężkich, jest metodą prostą oraz skuteczną. Adsorpcja lotnym popiołem węglowym może okazać się znacznie tańsza niż przy użyciu węgla aktywnego. Popiół lotny z węgla ma potencjalne

zastosowanie w oczyszczaniu ścieków ze względu na jego główne składniki chemiczne, którymi są tlenek glinu, krzemionka, tlenek żelaza, tlenek wapnia, tlenek magnezu i węgiel, a także ze względu na swoje właściwości fizyczne, takie jak porowatość, rozkład wielkości cząstek i powierzchnia powierzchnia. Zatem popiół lotny i jego zmodyfikowana postać mogą być obiecującymi materiałami kandydującymi jako adsorbent i wymieniacz jonów w oczyszczaniu ścieków. Przeprowadzono badania równowagowe i kinetyczne, które przyczyniły się do poznania właściwości nowego adsorbentu, jakim jest chemicznie modyfikowany popiół lotny węglowy (FA) potraktowany roztworem surfaktantu bromkiem heksadecylotrimetyloamoniowym (HDTMABr). Co ważne, zbadano równowagę procesu adsorpcji, a także czasu procesu sorpcji kadmu i rodaminy B za pomocą FA-HDTMABr.

Część eksperymentalna: Użyty do badań lotny popiół pochodził z Elektrociepłowni Rzeszów-Załęże, który otrzymano w wyniku fluidalnego spalania węgla kamiennego. Chemiczną modyfikację naturalnego zeolitu prowadzono działając na próbkę 4-molowym roztworem NaOH w temperaturze 100ºC przez 12 godzin. Próbkę adsorbentu i roztworu umieszczono w zestawie zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną. Następnie działano HDTMABr w zakresie stężeń $1 \cdot 10^{-3}$ - $8 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Próbki po wysuszeniu w temp. 120ºC wykorzystano do procesu adsorpcji. Przeprowadzono stacjonarny proces adsorpcji jonów Cd(II) oraz RB w zakresie stężeń od 5 do 800 mg/dm^3 przez okres 2 godzin. Stężenie jonów Cd(II) oraz RB po procesie sorpcji oznaczono odpowiednio przy użyciu płomieniowego absorpcyjnego spektrometru atomowego (FAAS) Perkin-Elmer model 3100 oraz za pomocą spektrofotometru UV-VIS Jasco, model V-670 przy długości fali λ 580 nm.

Wyniki: Dane doświadczalne zostały poddane opracowaniu za pomocą różnych modeli izoterm sorpcji w układzie ciało stałe-ciecz. w Tabeli 1 przedstawiono wyniki estymacji badanych izoterm w układzie jednoskładnikowym do punktów doświadczalnych na podstawie zredukowanego testu chi-kwadrat (χ^2/DoF) oraz wyznaczonego współczynnika determinacji (R^2). Parametry równań izoterm obliczono w programie OriginPro 8. Aby scharakteryzować idealny układ adsorpcyjny należy określić najlepsze dopasowanie opisu matematycznego równowagi adsorpcji do danych eksperymentalnych. Służą do tego izotermy adsorpcji, które uważa się za technikę najtrafniej opisującą odniesienie do prowadzonego procesu adsorpcji.
Na podstawie zestawionych wyników w Tabeli 1 stwierdzono, że sorpcję rodaminy B w układzie jednoskładnikowym na FA-HDTMABr dobrze opisuje model Langmuira oraz Jovanović'a, natomiast jonów Cd(II) model Langmuira oraz Redlicha-Petersona. Wskazuje na to w przypadku jonów Cd(II) najmniejsza wartość wyznaczanego błędu za pomocą testu chi-kwadrat (χ^2/DoF < 0,1) oraz wysoka wartość współczynnika determinacji (R^2 > 0,997). Wartości maksymalnego wysycenia powierzchni sorbentu wyznaczone na podstawie izotermy Langmuira dla jonów Cd(II) i barwnika RB wynoszą odpowiednio 744 oraz 666 mg/g. Słabe dopasowanie modeli do wartości eksperymentalnych wykazała izoterma Elovicha, Halseya oraz BET dla której sorpcja wielowarstwowa nie została spełniona w przypadku opisu zjawiska powierzchniowego.

Tabela 1. Wartości parametrów izoterm sorpcji jonów Cd(II) oraz barwnika RB na próbce FA-HDTMABr w układzie jednoskładnikowym.

Izoterma	Parametr	Cd(II)	RB
Freundlich $q_e = K_F \cdot (C_e)^{\frac{1}{n}}$	K_F $mg^{1-1/n} \cdot L^{1/n} \cdot g^{-1}$	35,9	21,8
	n	1,8	1,7
	R^2	0,999	0,982
	χ^2/DoF	0,38	6,4
Langmuir $q_e = q_\infty \frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$	K_L $L \cdot mg^{-1}$	$1{,}9 \cdot 10^{-2}$	$1{,}3 \cdot 10^{-2}$
	q_∞ $mg \cdot g^{-1}$	744	666
	R^2	0,991	0,997
	χ^2/DoF	3,3	1,0
Redlich and Peterson $q_e = \frac{K_R \cdot C_e}{1 + a_R \cdot C_e^{\beta_R}}$	K_R $L \cdot g^{-1}$	92,2	7,2
	a_R $(L \cdot mg^{-1})^{\beta R}$	1,9	$7{,}2 \cdot 10^{-4}$
	β_R	0,5	1,5
	R^2	0,999	0,999
	χ^2/DoF	0,38	0,54
Jovanović $q_e = q_\infty(1 - \exp(-K_J \cdot C_e))$	K_J $L \cdot mg^{-1}$	$2{,}4 \cdot 10^{-2}$	$1{,}6 \cdot 10^{-2}$
	q_∞ $mg \cdot g^{-1}$	539	501
	R^2	0,990	0,998
	χ^2/DoF	0,04	0,67
Extended Jovanović $q_e = q_\infty\left(1 - \exp\left(-(K_{JE} \cdot C_e)^{\frac{1}{n}}\right)\right)$	K_{JE} $L \cdot mg^{-1}$	$9{,}6 \cdot 10^{4}$	$1{,}3 \cdot 10^{3}$
	q_∞ $mg \cdot g^{-1}$	539	501
	n	$4{,}0 \cdot 10^{6}$	$8{,}0 \cdot 10^{5}$
	R^2	0,986	0,997
	χ^2/DoF	4,9	0,89
Tóth $q_e = q_\infty \frac{K_{Th} \cdot C_e}{(1 + (K_{Th} \cdot C_e)^{Th})^{\frac{1}{Th}}}$	K_{Th} $(L \cdot mg^{-1})^{Th}$	12,9	0,098
	q_∞ $mg \cdot g^{-1}$	5,3	103
	Th	0,47	0,60
	R^2	0,999	0,992
	χ^2/DoF	0,33	4,4
Halsey $q_e = \left(\frac{K_h}{C_e}\right)^{\frac{1}{n}}$	K_h $mg^{n-1} \cdot g^{-n} \cdot L$	$2{,}0 \cdot 10^{-3}$	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$
	n	$3{,}6 \cdot 10^{-4}$	$5{,}4 \cdot 10^{-4}$
	R^2	0,914	0,880
	χ^2/DoF	31,2	41,7
Temkin $q_e = \beta_T \ln K_T + \beta_T \ln C_e$ $\beta_T = \frac{RT}{b}$	K_T $L \cdot g^{-1}$	3,63	0,84
	β_T $J \cdot mol^{-1}$	66	76
	b	38	33
	R^2	0,846	0,841
	χ^2/DoF	69,9	69,4
Brunauer, Emmett and Teller $\frac{\frac{C_e}{C_0}}{q_e\left(1 - \frac{C_e}{C_0}\right)} = q_\infty \frac{K_{BET} - 1}{K_{BET} \cdot q_\infty} \cdot \frac{C_e}{C_0} + \frac{1}{K_{BET} \cdot q_\infty}$	K_{BET} $L \cdot g^{-1}$	-	-
	q_∞ $mg \cdot g^{-1}$	-	-
	R^2	0,331	0,312
	χ^2/DoF	$1{,}9 \cdot 10^{-11}$	$4{,}7 \cdot 10^{-9}$

gdzie: C_e – stężenie równowagowe [mg/dm^3], C_0 – stężenie początkowe [mg/dm^3], q_e – zawartość sorbatu w fazie stałej [mg/g], q_{max} – maksymalne obsadzenie centrów aktywnych w fazie stałej sorbatem [mg/g], K_i, a_{RP}, n, B – stałe badanych izoterm sorpcji.

Tabela 2. Stałe modeli kinetycznych dla badanego układu adsorpcyjnego.

<table>
<tr><td rowspan="2">model pseudo I-rzędu
$dq_t/dt = k_1(q_e - q_t)$</td><td>R^2
k_1 [1/min]</td><td>0,563
$5{,}3 \cdot 10^{-3}$</td><td rowspan="3">model Webera i Morrisa
$q_t = k'_i t^{1/2} + b_i$</td><td>R^2
k'_1 [mg/(g·min$^{1/2}$)]
b_1 [mg/g]</td><td>0,991
0,06
4,3</td></tr>
<tr><td rowspan="2">model pseudo II-rzędu
$dq_t/dt = k_2(q_e - q_t)^2$</td><td rowspan="2">$R^2$
k_2 [g/(mg·min)]</td><td rowspan="2">0,998
0,202</td><td>R^2
k'_2 [mg/(g·min$^{1/2}$)]
b_2 [mg/g]</td><td>0,874
$8 \cdot 10^{-5}$
4,80</td></tr>
<tr><td>model Elovicha
$dq_t/dt = \alpha\exp(-\beta q_t)$</td><td>$R^2$
α [mg/(g·min)]
β [g/mg]</td><td>0,809
17,1
0,82</td></tr>
</table>

Całkowita kinetyka procesu adsorpcji jonów Cd(II) została opisana modelem pseudo II-rzędu (Tabela 2). Jednakże, nie można było jednoznacznie wyróżnić etapu limitującego szybkość procesu. Etapem limitującym szybkość (najwolniejszy etap procesu) może być warstwa graniczna (film) lub dyfuzja wewnątrz cząstek (porów) powierzchni stałej, substancji rozpuszczonych w roztworze. w przypadku otrzymanych wyników długi czas osiągnięcia równowagi adsorpcji (ok. 2 h) wskazuje, że wewnętrzna dyfuzja może dominować nad ogólną kinetyką adsorpcji.

Wnioski: Zbadano zastosowanie popiołu lotnego zmodyfikowanego za pomocą 4-molowego NaOH a następnie HDTMA-Br, jako łatwo dostępnego sorbentu do usuwania barwnika RB oraz jonów Cd(II) i w układzie jedno- i dwuskładnikowym. Konwersja chemiczna badanego sorbentu wykazała znaczący wpływ na zdolność sorpcji popiołu lotnego względem metalu ciężkiego oraz barwnika organicznego. Równowaga sorpcji została dobrze opisana w układzie jednoskładnikowym za pomocą modelu izotermy Langmuira oraz Redlicha-Petersona. Najwyższą wartość maksymalnej pojemności adsorpcyjnej uzyskano w przypadku FA-HDTMABr, która wynosiła 744 mg·g^{-1} s.m. oraz 666 mg·g^{-1} s.m. odpowiednio dla jonów Cd(II) i RB. Stwierdzono, że badania kinetyczne adsorpcji jonów Cd(II) na FA-HDTMABr przebiegają zgodnie równaniem kinetycznym pseudo II-rzędu (R^2 = 0,999), natomiast wykazały bardzo słabe dopasowanie do modelu pseudo I-rzędu (R^2 = 0,563) oraz Elovicha (R^2 =0,809). Ponadto kinetyka procesu adsorpcji jonów Cd(II) kontrolowana jest przez dyfuzyjną warstwę graniczną oraz dyfuzję wewnątrz porów. Potwierdzeniem tych wniosków jest spełnione założenie wieloetapowego procesu dyfuzji wewnątrzziarnowej Webera i Morrisa. Stwierdzono, że FA-HDTMABr skutecznie zwiększa jego zdolność sorpcyjną i staje się atrakcyjnym materiałem do oczyszczania ścieków zawierających mieszaninę jonów Cd(II) oraz barwnika RB.

Literatura:

1. L. Ruhl, A. Vengosh, G.S. Dwyer, H. Hsu-Kim, A. Deonarine, Environmental Science and Technology, 44 (2010) 9272.

IMMOBILIZACJA METALU CIĘŻKIEGO Z ROZTWORÓW WODNYCH NA MINERALNYCH SORBENTACH – DOLOMITACH

E. SOČO[1], A. DOMOŃ[2], [1]Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, Al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów. [2]Politechnika Rzeszowska, Zakład Oczyszczania i Ochrony Wód, Wydział Budownictwa, Inżynierii Środowiska i Architektury, Al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów.

Abstrakt: Przeprowadzono proces adsorpcji jonów miedzi(II) na dwóch mineralnych sorbentach: dolomicie Józefka oraz Piskrzyn. Eksperyment pozwolił na zbadanie procesu adsorpcji poprzez dopasowanie uzyskanych danych doświadczalnych do modeli popularnych izoterm: Langmuira, Freundlicha, Halseya, Jovanović'a oraz Redlicha – Petersona. Stwierdzono, że równowagę adsorpcyjną w przypadku obydwu dolomitów najlepiej opisuje izoterma Redlicha – Petersona. Zbadano skład i morfologię obydwu adsorbentów przed i po adsorpcji za pomocą analizy SEM – BSE.

Wprowadzenie: Dolomit to naturalny minerał, w którego skład chemiczny wchodzą węglany(IV) magnezu i wapnia w zakresie $Ca_{1,16}Mg_{0,84}(CO_3)_2$ do $Ca_{0,96}Mg_{1,04}(CO_3)_2$. Minerał ten jest głównym składnikiem skały dolomitowej oraz marmuru. Doskonały kryształ dolomitu posiada naprzemienne ułożenie warstw anionów i kationów Mg^{2+} – CO_3^{2-} – Ca^{2+}– CO_3^{2-} – Mg^{2+}. Rzeczywiste kryształy tego minerału nie posiadają idealnie uporządkowanej struktury oraz stechiometrii 1:1, lecz występują wtrącenia jonów innych metali. Najczęstsze podstawienie występuje w warstwie kationów magnezowych, gdzie kation Mg^{2+} zastępowany jest kationem wapnia Ca^{2+}. Taki minerał, w którym występuje nadmiar jonów Ca^{2+} nad jonami Mg^{2+} nazywany został, przez Grafa i Goldsmitha, protodolomitem. Częstym zjawiskiem jest podstawienie dolomitu przez jony żelaza Fe^{2+} i taki nazywany jest ankerytem, a jego ogólny wzór zapisuje się jako $Ca(Mg,Fe)(CO_3)_2$ [1]. Utwory skał dolomitowych powstawały w trakcie prekambru przez kolejne wieki aż do jury. Największe znaczenie dla przemysłu mają dolomity triasowe oraz dewońskie. Dolomity triasowe, powstałe w trzecim okresie ery mezozoicznej, tworzą proste, pokładowe złoża. Dolomity dewońskie, uformowane w trzecim okresie paleozoiku, kreują izolowane ugrupowania skalne, otoczone młodszymi od nich utworami. Ogromnym problemem z jakim mierzy się dzisiejsze społeczeństwo jest silne skażenie środowiska. Głównym źródłem zanieczyszczeń jest przemysł, w dużej mierze tekstylny, farmaceutyczny, górnictwo, metalurgia, garbowanie, galwanizacja, produkcja baterii oraz wiele innych procesów produkcyjnych. Chemikalia mają negatywny wpływ nie tylko na środowisko lokalne, niedaleko fabryk czy elektrowni, ale także są zagrożeniem na globalną skalę. Substancje te często są łatwo rozpuszczalne w wodzie, a co za tym idzie, są stosunkowo szybko rozprzestrzeniane i wchłaniane przez żywe osobniki [1]. Obecność jonów metali ciężkich, takich jak miedź, w ściekach lub odpadach przemysłowych jest zagrożeniem zarówno dla fauny jak i flory. Dostarczenie do organizmu miedzi w dużych dawkach skutkuje nieprawidłową pracą układu pokarmowego. Może doprowadzić do nudności, bólu brzucha, wymiotów czy biegunki, a nawet niewydolności nerek.

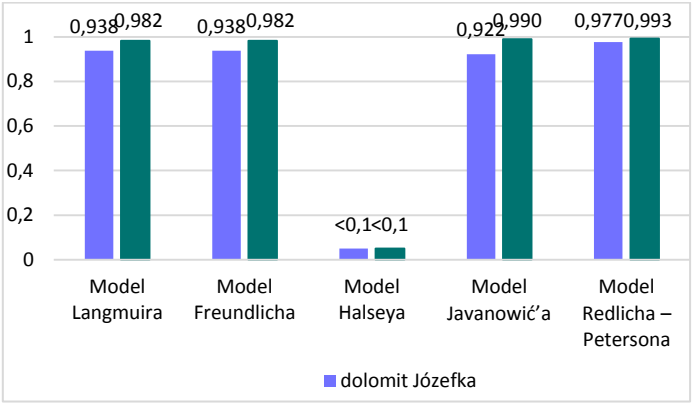
w związku z tym, ważne jest efektywne usuwanie metali ciężkich z odpadów przemysłowych [1]. Najczęstszymi metodami separacyjnymi, stosowanymi do oczyszczania ścieków to: strącanie chemiczne, wymiana jonowa, koagulacja, filtracja membranowa czy odwrócona osmoza. Jednak najkorzystniejszym ekonomicznie procesem jest adsorpcja. Jej dodatkową zaletą jest możliwość stosowania w szerokim zakresie stężeń jonów metali ciężkich, również przy niewielkiej ich zawartości. Wykorzystywane sorbenty to przede wszystkim naturalne surowce mineralne, zeolity, ale także materiały drzewne, a nawet produkty uboczne pochodzące z przemysłu bądź rolnictwa. Ogromnym atutem stosowania adsorpcji w procesie oczyszczania odpadów płynnych jest możliwość regeneracji sorbentu, co zmniejsza nie tylko koszty takiego procesu, ale także ogranicza tworzenie kolejnych odpadów [1].
Głównym celem tej pracy było zbadanie wydajności procesu adsorpcji jonów miedzi(II) na naturalnym sorbencie jakim jest dolomit, wydobyty w kopalni Józefka oraz Piskrzyn. Ocena tego procesu polegała na wyznaczeniu i analizie izoterm adsorpcji, które sporządzono w oparciu o najpowszechniejsze równania izoterm. Dodatkowo przeprowadzono analizę struktury i składu dolomitów po przeprowadzonym procesie za pomocą analizy SEM – BSE. Przeprowadzone badania pozwoliły na potwierdzenie adekwatności zastosowania badanych sorbentów w celu eliminacji jonów miedzi(II) z roztworów wodnych.

Część eksperymentalna: Użyte do badań dolomity pochodził z firmy ZAKŁADY CHEMICZNE „Siarkopol" TARNOBRZEG Sp. z o.o., wydobyte z kopalni Józefka oraz Piskrzyn. Do 6 kolbek stożkowych odważono na wadze technicznej po 0,5 g rozdrobnionego dolomitu Józefka lub Piskrzyn. Następnie do każdej z kolbek z odważonym dolomitem odpipetowano po 50 cm^3 roztworu jonów Cu^{2+} o stężeniach od 50 ppm do 3000 ppm. Następnie ustalono pH równe 7. Później kolbki umieszczono na laboratoryjnej wytrząsarce ELPIN PLUS. Ustawiono częstotliwość równą 180 wstrząsów na minutę i adsorpcję przeprowadzano w czasie 2 godzin. Proces prowadzono w temperaturze równej 20°C. Stężenie jonów Cu(II) po procesie sorpcji oznaczono odpowiednio przy użyciu płomieniowego absorpcyjnego spektrometru atomowego (FAAS) Perkin-Elmer model 3100. w celu przeprowadzenia pomiarów wykorzystano lampę z katodą wnękową dla miedzi, która pracuje przy natężeniu równym 10 mA. w celu przejścia z roztworu do gazu atomowego, w atomizerze zastosowano mieszankę powietrzno–acetylenową. Analizę ilościową badanych roztworów jonów miedzi(II) wykonano przy grubości szczeliny 0,7 nm i długości fali analitycznej równej 324,8 nm. Ponadto przy pomocy roztworów wzorcowych o stężeniach 1, 2, 3, 5 ppm wykonano krzywą kalibracyjną.

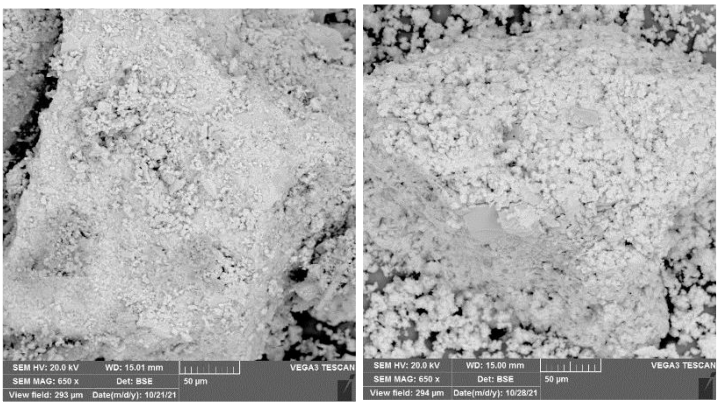
Wyniki: Po wykreśleniu izoterm: Langmuira, Freundlicha, Halseya, Jovanović'a oraz Redlicha – Petersona dla procesu adsorpcji jonów Cu^{2+} na sorbencie, jakim jest dolomit Piskrzyn, można stwierdzić, że najlepsze dopasowanie modelu do danych doświadczalnych uzyskano, podobnie jak dla dolomitu Józefka, w przypadku izotermy Redlicha – Petersona. Wartość współczynnika determinacji R^2 wynosi 0,993. Wartość błędu jest równa 5,1 i jest najmniejsza ze wszystkich izoterm. Niewiele gorsze dopasowanie uzyskano dla modelu Javanović'a, w którym uzyskana wartość błędu wyniosła $\chi 2/DoF=5,7$, a współczynnik R^2 był równy 0,990 (Tabela 1).

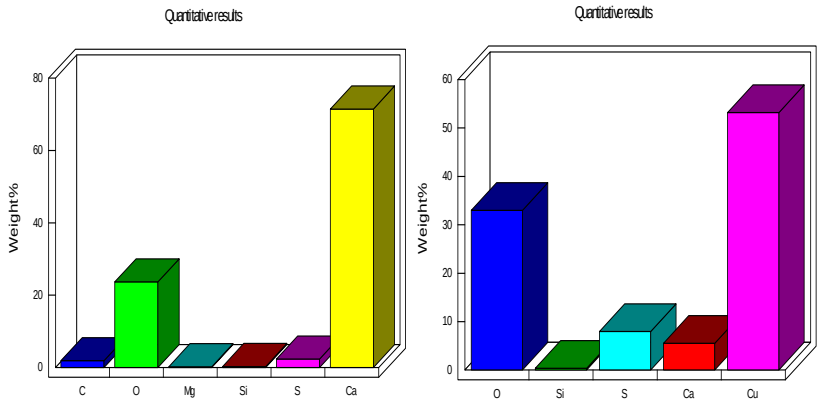
Tabela 1. Zestawienie wyników obrazujących dopasowanie modeli izoterm do wyników doświadczalnych dla adsorpcji na dolomicie Piskrzyn.

Dolomit Piskrzyn				
Model Langmuira	R^2=0,982	$q_{max} = 98{,}25\,\frac{mg}{g}$	$\frac{\chi^2}{DoF} = 10{,}3$	$K_L = 0{,}59\,\frac{dm^3}{mg}$
Model Freundlicha	R^2=0,982	$n = 0{,}59$	$\frac{\chi^2}{DoF} = 10{,}1$	$K_F = 89{,}1\,\frac{\frac{mg}{g}}{\left(\frac{mg}{dm^3}\right)^{n-1}}$
Model Halseya	R^2 <0,1	$n = 3{,}3 \cdot 10^{-4}$	$\frac{\chi^2}{DoF} = 2{,}5 \cdot 10^3$	$K_H = 1{,}9 \cdot 10^{-3}\,\frac{mg^{n+1}}{g^n dm^3}$
Model Javanović'a	R^2=0,990	$q_{max} = 65{,}1\,\frac{mg}{g}$	$\frac{\chi^2}{DoF} = 5{,}7$	$K_J = 0{,}72\,\frac{dm^3}{mg}$
Model Redlicha – Petersona	R^2=0,993	$a_{RP} = 0{,}185\left(\frac{dm^3}{mg}\right)^B$ B = 0,92	$\frac{\chi^2}{DoF} = 5{,}1$	$K_{RP} = 39{,}4\,\frac{dm^3}{g}$



Rys.1. Porównanie współczynnika R^2 opisującego dopasowanie modeli izoterm adsorpcji do uzyskanych wyników doświadczalnych w przypadku dolomitu Józefka i Piskrzyn.





Rys.2. Analiza SEM-BSE oraz wykres kolumnowy przedstawiający skład procentowy dolomitu Piskrzyn przed i po procesie adsorpcji.

Procentowe składy dolomitu Piskrzyn przed i po procesie adsorpcji przedstawione są na wykresach kolumnowych (rys.2). Podczas ich analizy wyraźnie widać, że w wyjściowym sorbencie znajduje się najwięcej wapnia (około 70%), następnie w kolejności klasuje się tlen (około 22%). Dodatkowo oznaczono niewielkie ilości siarki i węgla (po około 1%) oraz śladowe ilości magnezu i krzemu. Zbadany sorbent po adsorpcji w największej ilości zawiera miedź (około 55%). Wysoka zawartość miedzi oznaczona w dolomicie Piskrzyn potwierdza, że zaszedł proces adsorpcji jonów Cu^{2+}.

Wnioski: Przeprowadzono eksperymenty, które pozwoliły na zbadanie i modelowanie procesu adsorpcji jonów miedzi(II) za pomocą dolomitu Józefka oraz dolomitu Piskrzyn, a następnie procesu desorpcji badanych jonów z powierzchni dolomitów. Równowagę przeprowadzonych procesów zbadano poprzez analizę izoterm adsorpcji i desorpcji, w tym izoterm: BET, Freundlicha, Halseya, Jovanović'a, Langmuira oraz Redlicha-Petersona. Na podstawie przeprowadzonych badań nad procesem adsorpcji jonów Cu^{2+}, w temperaturze wynoszącej 20°C, za pomocą dolomitu Józefka i Piskrzyn jako sorbentów uzyskano zróżnicowane wartości procentu adsorpcji w zależności od wyjściowych stężeń roztworów. Po dopasowaniu popularnych modeli izoterm adsorpcji do uzyskanych wyników eksperymentalnych i po wyznaczeniu współczynnika determinacji (R^2) oraz zredukowanego testu chi-kwadrat ($\chi 2$/DoF) stwierdzono, że najlepszym modelem opisującym równowagę adsorpcji na dolomicie Józefka oraz Piskrzyn, jest równanie Redlicha – Petersona. Fakt, że model Redlicha – Petersona najlepiej opisuje adsorpcję zachodzącą na dolomicie Józefka oraz Piskrzyn, daje podstawy by wnioskować, że proces adsorpcji jest zbliżony do idealnego. Przy niewielkich stężeniach adsorptywu w roztworze, fazę ciekłą można uznać za idealną, jednak powierzchnia tych sorbentów jest heterogeniczna. Ponadto zbadano strukturę oraz skład dolomitów przed i po adsorpcji za pomocą analizy SEM-BSE.

Literatura:

[1] R. Neya (red.), Surowce mineralne Polski. Surowce skalne. Surowce węglanowe, Wydawnictwo Instytutu GSMiE PAN, Kraków 2000.

SORPCJA WANADANÓW(V) NA BIOWĘGLU MODYFIKOWANYM HYDROKSYAPATYTEM

J. BĄK, D. KOŁODYŃSKA, P. KOZAK, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Nieorganicznej, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Wykonano analizę składu fazowego biowęgla modyfikowanego hydroksyapatytem metodą XRD. Badano sorpcję wanadanów(V) z wodnych roztworów w zależności od pH roztworu, czasu kontaktu faz i stężenia początkowego roztworu w temperaturze 295 K. Maksymalne usuwanie jonów wanadanów(V) zachodziło przy pH 2 i 240 min. czasu kontaktu faz i wynosiło 27,45 mg/g dla stężenia początkowego 100 mg/dm^3.

Wprowadzenie: Wanad jest pierwiastkiem piątej grupy, który występuje na stopniach utlenienia +3, +4 i +5 w roztworze wodnym, a stopień utlenienia +5 jest najbardziej stabilny. Wanad został uznany za potencjalnie niebezpieczne zanieczyszczenie w tej samej klasie co ołów, rtęć i arsen. Maksymalne stężenia tego pierwiastka w wodzie pitnej muszą mieścić się w zakresie od około 0,2 do 100 μg/dm^3, przy typowych wartościach od 1 do 6 μg/dm^3.
Ze względu na łatwość rozpuszczania wanadu w wysokich temperaturach, metal ten jest dodawany do stali w celu poprawy odporności na pękanie i ścieranie. Ponadto wanad jest powszechnie stosowany w wielu innych gałęziach przemysłu, w tym w górnictwie, rafinacji ropy naftowej, przemyśle pigmentowym i samochodowym. Szerokie zastosowanie związków wanadu może powodować powstawanie ogromnych ilości odpadów, które są odprowadzane do wód środowiskowych. Szczególnie toksyczny dla zdrowia człowieka jest wanad na stopniu utlenienia +5, który może powodować uszkodzenia układu oddechowego, pokarmowego i ośrodkowego układu nerwowego, a także zwiększać ryzyko raka płuc. Dlatego też usuwanie wanadanów(V) z odpadów przemysłowych ma duże znaczenie dla ochrony środowiska. Ze względu na niski koszt, wysoką chłonność związków wanadu(V) oraz szybszy i łatwiejszy odzysk, adsorpcja stała się zadowalającą metodą, a poszukiwanie nowych sorbentów ma duże znaczenie ekonomiczne [1-3].
Syntetyczny hydroksyapatyt (HAp) o wzorze $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ze stosunkiem Ca/P 1,67 jest uważany za naturalny, nietoksyczny, przyjazny środowisku materiał oraz główny nieorganiczny składnik kości i zębów. HAp odgrywa wyjątkową rolę w regeneracji uszkodzonej kości ze względu na swoją bioaktywność, co sprawia, że jest stosowany jako implant ortopedyczny i dentystyczny. HAp jest szeroko przebadany pod kątem zastosowań biomedycznych w postaci proszków, kompozytów a nawet powłok. Ponadto zbadano go również pod kątem innych zastosowań niemedycznych; np. jako medium wypełniające do chromatografii kolumnowej, czujniki gazu i katalizatory [4,5]. Dobrze zdefiniowana struktura krystaliczna HAp nadająca mu zdolność wymiany jonowej, niska rozpuszczalność w wodzie, stabilność termiczna, porowatość i wysokie powinowactwo adsorpcyjne do wielu zanieczyszczeń sprawiają, że stał się on jednym z najskuteczniejszych materiałów do usuwania zanieczyszczeń kationowych i anionowych z zanieczysz-

czonej wody [6,7]. Ponadto wielu autorów koncentruje swoje badania na modyfikacji sorbentów z udziałem hydroksyapatytu. w pracy zbadano skuteczność usuwania wanadanów(V) z zastosowaniem biowęgla pochodzącego z firmy Earthcare modyfikowanego hydroksyapatytem.

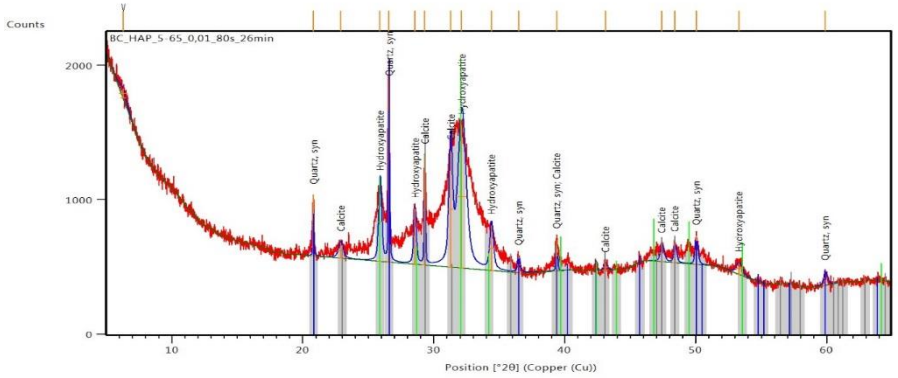
Część eksperymentalna: Hydroksyapatyt do modyfikacji otrzymano z wysuszonych skorupek jaj, które następnie poddano procesowi mielenia i kalcynacji. Następnie powstały tlenek wapnia dodano do kwasu azotowego(V) i otrzymano azotan(V) wapnia. Do syntezy hydroksyapatytu użyto wodorofosforanu(V) amonu. Otrzymane roztwory dodano do biowęgla i poddano procesowi starzenia, następnie zawiesinę przefiltrowano i zmielono.
W celu przygotowania roztworu wanadanów(V) $NaVO_3$ rozpuszczono w wodzie destylowanej i otrzymano roztwór podstawowy o stężeniu 1000 mg/dm^3. Badania skuteczności sorpcji jonów wanadanów(V) z roztworów wodnych przeprowadzono metodą statyczną w kolbach stożkowych o pojemności 100 cm^3 poprzez dodanie 0,1 g sorbentu i wytrząsanie z 50 cm^3 roztworu przy 180 rpm i temperaturze 295 K. Pierwszym krokiem określenia warunków procesu było zbadanie wpływu pH w zakresie od 2 do 6. w kolejnym kroku określono zależność czasu kontaktu faz od 1 do 240 min. oraz stężenia początkowego roztworu od 10 do 100 mg/dm^3. Stężenie jonów w roztworze po procesie sorpcji oznaczano posługując się spektrometrem optycznym ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej ICP-OES (typ 720, Varian). Ilość jonów zaadsorbowanych (q_t) obliczono ze wzoru:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}$$

gdzie: C_0 - początkowe stężenie roztworu (mg/dm^3), C_t - stężenie roztworu po czasie t (mg/dm^3), V - objętość roztworu (dm^3), m - masa sorbentu (g).

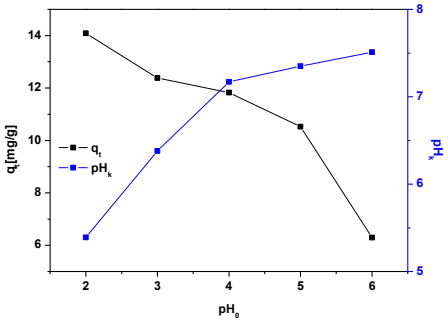
Dane kinetyczne procesu sorpcji zostały wyliczone z zastosowaniem nieliniowych modeli kinetycznych: pseudo pierwszego rzędu (PFO) i pseudo drugiego rzędu (PSO).

Wyniki: w celu zidentyfikowania faz krystalicznych biowęgla modyfikowanego hydroksyapatytem wykonano analizę dyfrakcji rentgenowskiej XRD (rys.1.)



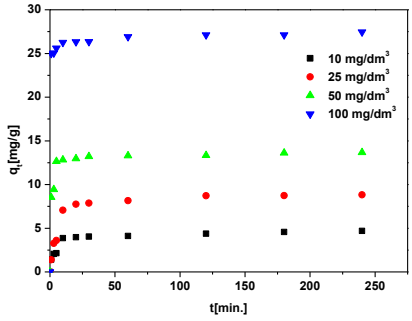
Rys.1. Widma dyfrakcji rentgenowskiej.

Przedstawione widma XRD wskazują na obecność faz krystalicznych tj. krzemionki i węglanu wapnia, a także hydroksyapatytu w próbkach biowęgla.
Badania wpływu pH roztworu na proces sorpcji wanadanów(V) przedstawiono na rys.2.



Rys.2. Zależność pojemności równowagowej od pH początkowego dla sorpcji jonów wanadanów(V) na biowęglu modyfikowanym hydroksyapatytem (t 240 min., C_0 50 mg/dm^3, 180 rpm, 295 K).

Wartość pH roztworu jest istotnym parametrem, ponieważ określa zdolność adsorpcji i ma wpływ na właściwości powierzchniowe sorbentu. Badania przeprowadzono w zakresie pH 2-6. Najwyższą ilość zaadsorbowanych jonów otrzymano przy pH 2 wynoszącą 14,08 mg/g. Wraz ze wzrostem pH następował spadek wartości q_t. w oparciu o wykresy specjacyjne można stwierdzić, że wanadany(V) istnieją w formie kationowej w roztworach przy pH poniżej 3 jako VO_2^+, natomiast w formie anionowej dominują w zakresie pH 4-11 jako: $VO_2(OH)^{2-}$, $VO_3(OH)^{2-}$, VO_4^{3-} i $V_2O_6(OH)^{3-}$, $V_2O_7^{4-}$, $V_3O_9^{3-}$, $V_4O_{12}^{4-}$ oraz $V_{10}O_{26}(OH)_2^{4-}$, $V_{10}O_{27}(OH)^{-5}$, $V_{10}O_{28}^{-6}$ [8]. Wartość pH 2 została wybrana do dalszych badań kinetyki procesu sorpcji.
Wyniki badań w zależności od czasu kontaktu faz i stężenia początkowego roztworu przedstawiono na rys.3.



Rys.3. Wpływ czasu kontaktu faz na pojemność sorpcyjną jonów wanadanów(V) (C_0 10-100 mg/dm^3, pH 2, szybkość wytrząsania 180 rpm, temperatura 295 K).

Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano, że ilość zaadsorbowana rośnie ze wzrostem czasu kontaktu faz i stężenia początkowego roztworu aż do osiągnięcia plateau. w przypadku niższych stężeń do ustalenia równowagi dochodzi szybciej. Po czasie

240 min. ilość zaadsorbowanych jonów wynosi: 4,69; 8,82; 13,68 oraz 27,45 mg/g dla stężeń 10, 25, 50 i 100 mg/dm^3.

Tabela 1. Parametry kinetyczne procesu sorpcji jonów V(V) na biowęglu modyfikowanym hydroksyapatytem obliczone na podstawie nieliniowych modeli pseudo pierwszego rzędu (PFO) i pseudo drugiego rzędu (PSO).

C_0	q_{exp}	PFO				PSO			
		q_1	k_1	R^2	X^2	q_2	k_2	R^2	X^2
10	4,69	4,32	0,190	0,948	0,125	4,59	0,061	0,964	0,087
25	8,82	8,48	0,143	0,982	0,191	9,13	0,021	0,976	0,249
50	13,68	13,08	0,765	0,943	0,962	13,53	0,105	0,977	0,381
100	27,45	26,46	2,884	0,992	0,291	26,72	0,409	0,995	0,539

W oparciu o obliczone parametry kinetyczne można stwierdzić, że zarówno model pseudo pierwszego rzędu jak i pseudo drugiego rzędu mogą być stosowane do opisu procesu sorpcji wanadanów(V) na biowęglu modyfikowanym hydroksyapatytem ze względu na wysokie wartości otrzymanych współczynników determinacji (R^2>0,94). Ponadto zbliżone wartości wyliczonych danych eksperymentalnych w porównaniu do danych teoretycznych oraz niskie wartości błędów X^2 świadczą o tym, że oba modele skutecznie opisują proces. Jednak nieznacznie wyższe wartości R^2 w modelu PSO mogą sugerować, że model ten wykazuje wyższe dopasowanie.

Wnioski: Otrzymane zadowalające ilości zaadsorbowanych jonów wanadanów(V) na biowęglu modyfikowanym hydroksyapatytem potwierdzają, że sorbent ten może być stosowany do oczyszczania wód i ścieków.

Literatura:

1. X.Liu, L. Zhang, International Journal of Biological Macromolecules, 79 (2015) 110.
2. H.I. Gomes, A. Jones, M. Rogerson, G.M. Greenway, D.F. Lisbona, I.T. Burke, W.M. Mayes, Journal of Environmental Management, 187 (2017) 384.
3. P.T.M. Ghazvini, S.G. Mashkani, Bioresource Technology 100 (2009) 2361.
4. A.A. Oun, K.H. Kamal, K. Farroh, E.F. Ali, M.A. Hassan, Arabian Journal of Chemistry, 14 (2021) 103281.
5. M. Kaviya, P. Ramakrishnan, S.B. Mohamed, R. Ramakrishnan, J. Gimbun, K.M. Veerabadran, M.R. Kuppusamy, K. Kaviyarasu, T.M. Sridhar, Materials Today: Proceedings, 36 (2021) 204.
6. A.N. Amenaghawon, C.L. Anyalewechi, H. Darmokoesoemo, H.S. Kusuma, Journal of Environmental Management, 302 (2022) 11398.
7. D. Ghahremani, I. Mobasherpour, E. Salahi, M. Ebrahimi, S. Manafi, L. Keramatpour, Arabian Journal of Chemistry, 10 (2013) S461.
8. A. Naeem, P. Westerhoff, S. Mustafa, Water Research, 41 (2007) 1596.

Badania zostały sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki zgodnie z decyzją nr 2018/29/B/ST8/01122.

BADANIE WŁAŚCIWOŚCI STRUKTURALNYCH, POWIERZCHNIOWYCH i ADSORPCYJNYCH WĘGLI AKTYWNYCH o ZASTOSOWANIU FARMACEUTYCZNYM

M. WASILEWSKA, **A. DERYŁO-MARCZEWSKA**, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Fizycznej, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Celem niniejszej pracy było zbadanie właściwości strukturalnych, powierzchniowych i adsorpcyjnych węgli aktywnych o zastosowaniu farmaceutycznym. Do wyznaczenia parametrów struktury wybranych do badań materiałów węglowych wykorzystano pomiary izoterm niskotemperaturowej adsorpcji i desorpcji azotu. w celu określenia topografii powierzchni badanych próbek zastosowano skaningową mikroskopię elektronową (SEM). Właściwości powierzchniowe oszacowano w oparciu o analizę termiczną w atmosferze azotu oraz za pomocą danych uzyskanych z pomiarów techniką rentgenowskiej spektrometrii fotoelektronów (XPS). Celem określenia zdolności sorpcyjnej badanych węgli aktywnych wykonano pomiary równowagi adsorpcji z wykorzystaniem spektrofotometrii UV-Vis.

Wprowadzenie: Węgle aktywne to jedne z najczęściej stosowanych porowatych materiałów węglowych. Technologia ich wytwarzania jest nieskomplikowanym i tanim procesem. Ponadto, materiały te mogą być pozyskiwane z surowców odpadowych, co jest zgodne z zasadami zrównoważonego rozwoju [1-2]. Węgle aktywne charakteryzują się wysoką odpornością mechaniczną, termiczną i chemiczną, nietoksycznością, a także silnie rozwiniętą strukturą [3-4]. Biorąc pod uwagę powyższe, materiały te najczęściej znajdują zastosowanie jako adsorbenty w medycynie, przemyśle chemicznym, kosmetycznym, elektronice i ochronie środowiska [1-4]. Warto zaznaczyć, że lecznicze właściwości węgla aktywnego wykorzystywano już w starożytności. Wówczas Hipokrates i jego uczniowie zalecali aplikację sproszkowanego węgla drzewnego na rany, celem szybszego ich gojenia [5]. Współcześnie, dostępne w aptekach, lecznicze węgle aktywne występują w formie przeciwbakteryjnych opatrunków lub w postaci preparatów stosowanych w kuracji przeciwbiegunkowej. Materiały węglowe stosowane w medycynie charakteryzują się bardzo małymi rozmiarami ziaren (pylistość) oraz wykazują bardzo dużą powierzchnię właściwą, która umożliwia adsorpcję cząstek materii, gazów i szkodliwych substancji chemicznych. Celem przedstawionej pracy jest zbadanie właściwości strukturalnych i powierzchniowych oraz zdolności adsorpcyjnych wybranych do badań węgli aktywnych o zastosowaniu farmaceutycznym.

Część eksperymentalna: Zbadano właściwości strukturalne, powierzchniowe i adsorpcyjne węgli aktywnych o zastosowaniu farmaceutycznym. w badaniach scharakteryzowano trzy serie węgla aktywnego Norit B Supra EUR (Norit, Holandia), który jest wykorzystywany w produkcji pastylek w leczeniu biegunek.
Celem określenia właściwości strukturalnych badanych materiałów węglowych, wykonano niskotemperaturowe pomiary izoterm adsorpcji/desorpcji azotu z wykorzystaniem analizatora powierzchni i porowatości ASAP 2020 (Micromeritics, USA). Izotermy

adsorpcji zostały wyznaczone w temperaturze -196°C w szerokim przedziale ciśnień względnych (ok. 10^{-3} – ok. 0,99). Przed przystąpieniem do analizy próbki dwukrotnie odgazowano: początkowo przez 24 godziny w temperaturze 100°C w zewnętrznej stacji odgazowania, a następnie przez 12 godzin w aparaturze pomiarowej.
Do określenia topografii powierzchni badanych węgli aktywnych wykorzystano skaningową mikroskopię elektronową. Mikrofotografie SEM wykonano za pomocą wysokorozdzielczego skaningowego mikroskopu elektronowo –jonowego Quanta 3D FEG (FEI, USA).
Zbadano również właściwości powierzchniowe badanych próbek poprzez określenie tlenowych grup funkcyjnych. w tym celu wykonano pomiary metodą analizy termicznej z wykorzystaniem spektrometru QMS 403D Aelos wyposażonego w spektrometr masowy STA449F1 Jupiter (Netzsch) i TGA-IR Tensor 27 (Bruker). Próbki ogrzewano z prędkością 10 K min^{-1} w zakresie temperatur 303-1223 K, w atmosferze azotu.
W ramach uzyskania dodatkowych informacji odnoszących się do powierzchniowych grup funkcyjnych wybranych węgli aktywnych, wykonano pomiary techniką rentgenowskiej spektrometrii fotoelektronów (XPS, *X-ray photoelectron spectroscopy*). Badania te przebiegały według następującej procedury. Próbkę umieszczono na nośniku molibdenowym i wprowadzono do śluzy załadowczej systemu bardzo wysokiej poróżni (UHV, ang. *Ultra-High Vacuum*; Prevac), kolejno odgazowano w temperaturze pokojowej do uzyskania stabilnej próżni rzędu $7{,}5 \cdot 10^{-8}$ mbar. Następnie próbkę transferowano do komory analitycznej XPS. Pomiary wykonano w warunkach próżni rzędu $7{,}5 \cdot 10^{-9}$ mbar. Celem wzbudzenia próbek wykorzystano lampę rentgenowską VG Scienta SAX 100 wyposażoną w anodę glinową emitującą promieniowanie o linii charakterystycznej Kα-Al 1486,6 eV. Szerokość pasma promieniowania rzędu 0,2 eV zapewniał monochromator VG Scienta XM 780.
W celu określenia zdolności adsorpcyjnych badanych węgli aktywnych, przeprowadzono pomiary równowagi adsorpcji. Jako adsorbaty wybrano substancje z grupy aromatycznych związków organicznych: błękit metylenowy (MB; Sigma-Aldrich, Niemcy), 4-nitrofenol (4-NF; Fluka, Japonia) oraz kwas 4-nitrobenzoesowy (4-NBA; Merck, Niemcy). Przygotowano 9 serii odważek (po 10 porcji) badanych materiałów węglowych, osad przeniesiono do kolby Erlenmeyera i kontaktowano z roztworami adsorbatów. Tak przygotowane układy wytrząsano przez 7 dni w wytrząsarce inkubowanej (New Brunswick Scientific, USA) w temperaturze 25°C z szybkością 110 obr/min. Po tym czasie, roztwory zdekantowano, odwirowano, a następnie wykonano pomiary absorpcji przy użyciu spektrofotometru UV-Vis Cary 4000 (Varian Inc., Australia) z rejestracją całych widm w zakresie 200-800 nm używając wody redestylowanej jako odnośnika. Maksimum absorpcji obserwowano przy długości fali równej 664, 317 i 265 nm odpowiednio dla MB, 4-NF i 4-NBA. Wielkość adsorpcji względnej (przeliczonej na masę adsorbentu) wyliczono na podstawie bilansu materiałowego jako: $a = \frac{(c_0 - c_{eq}) \cdot V}{m}$, gdzie: a – adsorpcja względna, c_0 – stężenia początkowe, c_{eq} – stężenie równowagowe, V - objętość adsorbatu, m – masa adsorbentu [6].

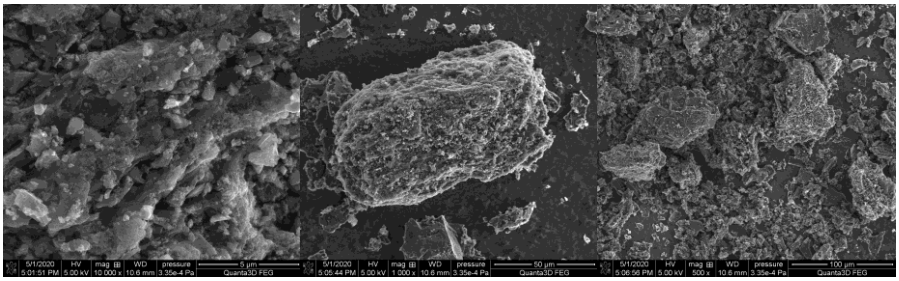
Wyniki: Na podstawie danych uzyskanych z pomiarów izoterm adsorpcji/desorpcji azotu określono podstawowe parametry strukturalne badanych adsorbentów: powierzchnię właściwą, S_{BET}, z równania BET, powierzchnię zewnętrzną, S_{ext}, całkowitą objętość porów, V_t, z wielkości adsorpcji przy ciśnieniu względnym p/p_o~0,98, objętość mikropo-

rów, V_{mic}, metodą t-plot, oraz średni hydrauliczny rozmiar porów z zależności $d_h=4V/S$ [7-12]. Wielkości obliczonych parametrów zestawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Właściwości strukturalne badanych węgli aktywnych określone na podstawie niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu.

adsorbent	S_{BET} [m^2/g]	S_{ext} [m^2/g]	V_t [cm^3/g]	V_{mic} [cm^3/g]	d_h [nm]
Norit B Supra EUR 1	1555	695	0,92	0,35	2,37
Norit B Supra EUR 2	1313	641	0,88	0,29	2,59
Norit B Supra EUR 3	1359	452	0,72	0,34	2,19

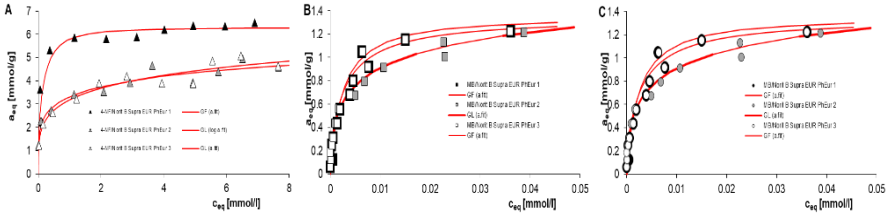
Zaobserwowano, że wszystkie serie węgla aktywnego Norit B Supra EUR charakteryzowały się silnie rozwiniętą strukturą porowatą, co można skorelować z dużymi powierzchniami właściwymi oraz objętościami porów z znacznym udziałem mikroporów. Jednocześnie, najwyższe wartości powyższych parametrów odnotowano dla próbki Norit B Supra EUR 1, a najniższe dla Norit B Supra EUR 2.



Rys.1. Mikrografie SEM węgla aktywnego Norit B Supra EUR 1.

Topografię powierzchni używanych materiałów węglowych określono za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej. Uzyskane dane, zamieszczone na rysunku 1, ujawniają nieregularny kształt stosunkowo niewielkich rozmiarów ziaren badanego węgla aktywnego Norit B Supra EUR 1. Ponadto, w oparciu o analizę mikrografii SEM można stwierdzić, że materiał ten cechuje silnie rozwinięta struktura porowata. Analogiczne obserwacje odnotowano dla pozostałych próbek.

W celu określenia właściwości powierzchniowych badanych węgli aktywnych wykonano pomiary z wykorzystaniem, technik analizy termicznej i rentgenowskiej spektrometrii fotoelektronów. Na podstawie analizy danych uzyskanych z tej części badań wyznaczono grupy funkcyjne wybranych materiałów węglowych. Wykazano obecność głównie tlenowych grup powierzchniowych, takich jak hydroksylowe, karboksylowe, eterowe, estrowe, laktonowe.



Rys.2. Porównanie izoterm adsorpcji 4-NF (A), MB (B) i 4-NBA (C) na węglach aktywnych Norit B Supra EUR 1, 2 i 3.

Na rys.2 porównano izotermy adsorpcji 4-nitrofenolu (A), błękitu metylenowego (B) i kwasu 4-nitrobenzoesowego (C) na badanych węglach aktywnych. Na podstawie analizy zamieszczonych tu danych największą zdolność adsorpcyjną w rozważanych układach eksperymentalnych zaobserwowano dla próbki Norit B Supra EUR 1, a najmniejszą dla Norit B Supra EUR 2. Efekt ten można skorelować z różnicami we właściwościach struktury porowatej tych materiałów (różne wartości powierzchni właściwej). Zależności te są najbardziej widoczne dla adsorpcji 4-nitrofenolu. Cząsteczki tego związku, w porównaniu do badanych adsorbatów, mają najmniejszy przekrój czynny, co znacząco ułatwia im dostęp do mikroporowatych przestrzeni adsorbentów. Dane równowagowe analizowano za pomocą uogólnionej izotermy Langmuira (GL; *General Langmuir*), z jej szczególnymi przypadkami, która odpowiada adsorpcji na energetycznie niejednorodnych ciałach stałych [13-15].

Wnioski: Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano, że badane węgle aktywne o zastosowaniu farmaceutycznym charakteryzują się silnie rozwiniętą strukturą. Dodatkowo, ze względu na dużą powierzchnię właściwą i objętość porów, wykazano wysoką zdolność adsorpcyjną tych materiałów w stosunku do wybranych aromatycznych związków organicznych.

Literatura:

1. A. Dąbrowski, P. Podkościelny, M. Barczak, E. Robens, Wiadomości Chemiczne, 59 (2005) 639.
2. J. Choma, M. Kloske, Ochrona Środowiska, 73 (1999) 3.
3. J. Choma, M. Jaroniec, A. Zawiślak, Wiadomości Chemiczne, 62 (2008) 373.
4. M. Ludwik-Pardała, Prace Naukowe GIG, Górnictwo i Środowisko, 4 (2011).
5. W. D. Smith: Hippocrates w: Encyclopedia Britannica, https://www.britannica.com/biography/Hippocrates.
6. A. Deryło-Marczewska, K. Mirosław, A.W. Marczewski, D. Sternik, Adsorption, 16 (2010) 359.
7. J. Ościk, Adsorpcja, PWN, Warszawa 1983
8. M.L. Paderewski, Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej, WNT, Warszawa 1999.
9. M. Kruk, M. Jaroniec, K.P. Gadkaree, Journal of Colloid and Interface Science, 192 (1997) 250.
10. J. Choma, M. Jaroniec, J. Górka, K. Jedynak, Biuletyn WAT, 60 (2011) 265.
11. S.J. Gregg, K.S.W. Sing: Adsorption, Surface Area and Porosity, Second Edition. Academic Press, Nowy Jork 1982.
12. M. Jaroniec, K. Kaneko, Langmuir, 13 (1997) 6589.
13. A.W. Marczewski, M. Jaroniec, Chemical Monthly, 114 (1983) 711.
14. M. Jaroniec, A.W. Marczewski, Chemical Monthly, 115 (1984) 997.
15. M. Jaroniec, A.W. Marczewski, Chemical Monthly, 115 (1984) 1013.

BADANIE WPŁYWU SZYBKOŚCI MIESZANIA NA ADSORPCJĘ ZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH NA WĘGLU AKTYWNYM

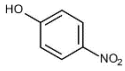
M. WASILEWSKA, **A. DERYŁO-MARCZEWSKA**, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Fizycznej, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu szybkości mieszania na adsorpcję wybranych zanieczyszczeń organicznych na węglu aktywnym. Do pomiarów równowagi adsorpcji wykorzystano spektrofotometrię UV-Vis. Otrzymane dane doświadczalne analizowano za pomocą równania uogólnionej izotermy Langmuira (GL).

Wprowadzenie: Współcześnie, do substancji o szerokim spektrum zastosowań w wielu gałęziach przemysłu, a jednocześnie uciążliwych dla środowiska, niewątpliwie należy zaliczyć aromatyczne związki organiczne. Są to przede wszystkim fenole i ich pochodne, liczne farmaceutyki, barwniki, surfaktanty, konserwanty żywności, pestycydy oraz inne. Związki te na ogół dobrze rozpuszczają się w wodzie, w konsekwencji czego szeroko rozprzestrzeniają się w środowisku. w ostatnich latach obserwuje się intensywny rozwój przemysłu oraz nieustannie postępującą urbanizację, co z kolei spowodowało znaczny wzrost stężenia substancji szkodliwych. Biorąc to pod uwagę, aktualnie, jednym z wiodących kierunków badań naukowców na całym świecie jest opracowanie skutecznej technologii oczyszczania wód i ścieków z tego typu związków. Obecnie w procesach minimalizacji zawartości lub całkowitego usuwania zanieczyszczeń organicznych powszechnie wykorzystywana jest adsorpcja z zastosowaniem węgla aktywnego jako sorbentu. Stosowane materiały węglowe są przyjazne dla środowiska, mają silnie rozwiniętą strukturę porowatą, a ich wytwarzanie wymaga niskiego nakładu finansowego. Ponadto, mogą być otrzymywane z różnego rodzaju surowców odpadowych, co jest kompatybilne z zasadami zrównoważonego rozwoju uwzględniającymi ochronę środowiska naturalnego człowieka. Przebieg procesu adsorpcji jest uzależniony od wielu czynników odnoszących się do właściwości adsorbatu i adsorbentu oraz warunków prowadzenia procesu: temperatury, pH roztworu, obecności substancji towarzyszących oraz szybkości mieszania. [1-2] Dlatego też bardzo istotna jest optymalizacja parametrów prowadzenia adsorpcji celem zwiększenia efektywności tego procesu. w nurcie powyższych zagadnień pozostaje niniejsza praca, której celem jest badanie wpływu szybkości mieszania na adsorpcję zanieczyszczeń organicznych na węglu aktywnym.

Część eksperymentalna: Zbadano wpływ szybkości mieszania na równowagę adsorpcji wybranych zanieczyszczeń organicznych na węglu aktywnym. Jako adsorbaty do badań wykorzystano pochodne fenolu: 2-nitrofenol (2-NF; Aldrich, Francja), 3-nitrofenol (3-NF; Sigma-Aldrich, Chiny) i 4-nitrofenol (4-NF; Fluka, Japonia). Substancje te głównie są wykorzystywane jako wskaźniki pH oraz do syntezy innych związków, na przykład barwników, leków, materiałów wybuchowych, herbicydów i innych. Podstawowe informacje odnoszące się do wybranych właściwości fizykochemicznych badanych nitrofenoli przedstawiono w Tabeli 1.

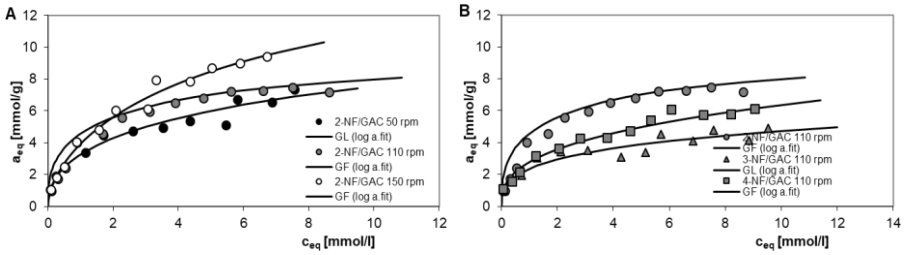
Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne adsorbatów [3-6].

Związek chemiczny	2-nitrofenol	3-nitrofenol	4-nitrofenol
Wzór sumaryczny	$C_6H_5NO_3$		
Wzór strukturalny			
Masa molowa [g/mol]	139,11		
Rozpuszczalność [g/l]	2	13,5	11,3-16,4
pKa	7,17	8,28	7,15

Jako adsorbent do eksperymentu wybrano komercyjnie dostępny węgiel aktywny GAC 1240W (GAC; Norit, Holandia), który jest stosowany w stacjach uzdatniania wód. Właściwości strukturalne wybranego sorbentu określono poprzez pomiary izoterm niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu. Na podstawie tych badań oszacowano podstawowe parametry struktury – powierzchnię właściwą S_{BET}=900 m^2g^{-1}, z równania BET, powierzchnię zewnętrzną S_{EXT}=523 m^2g^{-1}, całkowitą objętość porów V_t=0,52 cm^3g^{-1} w tym objętość mikroporów V_{mic}=0,20 cm^3g^{-1} metodą t-plot oraz średni hydrauliczny rozmiar porów D_h=2,31 nm z zależności $d_h=4V/S$. Właściwości kwasowo-zasadowe badanego węgla aktywnego określono poprzez pomiary metodą miareczkowania potencjometrycznego. w oparciu o uzyskane wyniki badań określono punkt ładunku zerowego pH_{PZC}, który wynosił 10,8 [1].

Przeprowadzono pomiary równowagi adsorpcji 2-, 3- i 4-nitrofenolu według następującej procedury. Początkowo, celem usunięcia fizycznie zaadsorbowanej wody, węgiel aktywny suszono w suszarce w temperaturze 110°C przez 16 h. Następnie porcje adsorbentu kontaktowano z niewielką ilością rozpuszczalnika i odgazowano pod próżnią w kolbie Erlenmayera przez 15 min. Kolejno, do układów wprowadzono roztwory adsorbatów i wytrząsano przez 7 dni w wytrząsarce inkubowanej firmy New Brunswick Scientific, USA. Kolby z układami eksperymentalnymi wytrząsano z szybkością 50, 110 i 150 obr/min (rpm). Następnie roztwory zdekantowano i mierzono absorbancję za pomocą spektrofotomeru UV-Vis Cary 4000 firmy Varian, Australia w zakresie 200-800 nm używając wody redestylowanej jako odnośnika. Maksimum absorpcji obserwowano przy długości fali 278, 273 i 317 nm odpowiednio dla 2-NF, 3-NF i 4-NF. Wielkość adsorpcji względnej (przeliczonej na masę adsorbentu) wyliczono na podstawie bilansu materiałowego jako: $a = \frac{(c_0 - c_{eq}) \cdot V}{m}$, gdzie: a – adsorpcja względna, c_0 – stężenia początkowe, c_{eq} – stężenie równowagowe, V - objętość adsorbatu, m – masa adsorbentu [1, 7-8]. Na podstawie uzyskanych danych doświadczalnych wykreślono izotermy adsorpcji badanych nitrofenoli.

Wyniki: Na rys.1A porównano izotermy adsorpcji 2-nitrofenolu na węglu aktywnym GAC przy szybkości mieszania równej 50, 110 i 150 obr/min.



Rys.1. Porównanie izoterm adsorpcji 2-nitrofenolu na węglu aktywnym GAC przy szybkości mieszania 50, 110 i 150 rpm (A); porównanie izoterm adsorpcji 2-, 3- i 4-nitrofenolu na węglu aktywnym GAC przy szybkości mieszania 110 rpm (B).

W oparciu o analizę otrzymanych danych, w zadanych warunkach eksperymentalnych, zaobserwowano wyraźny wpływ szybkości wytrząsania na wielkość adsorpcji tego związku. Wykazano, że szybsze mieszanie sprzyja sorpcji 2-nitrofenolu na węglu aktywnym GAC. Efekt ten można wytłumaczyć w oparciu o zmniejszenie grubości ciekłej warstwy otaczającej ziarno badanego adsorbentu na skutek wzmożonych turbulencji. To z kolei sprzyja szybszej dyfuzji cząsteczek 2-nitrofenolu z głębi roztworu do tej warstwy [9-11]. Analogiczne zależności zaobserwowano dla układów eksperymentalnych z 3- i 4-nitrofenolem.

Dodatkowo, na rys.1B porównano izotermy adsorpcji 2, 3- i 4-nitrofenolu na węglu aktywnym GAC przy szybkości mieszania równej 110 obr./min. Na podstawie analizy izoterm można stwierdzić, że największą wielkość adsorpcji zaobserwowano dla 2-NF, a najmniejszą dla 3-NF. Efekt ten można wytłumaczyć w oparciu o różnice w rozpuszczalności tych związków w wodzie. Generalnie, substancje słabiej rozpuszczalne w wodzie są bardziej hydrofobowe, a więc charakteryzują się większym powinowactwem do hydrofobowej powierzchni węgla aktywnego [1, 8]. Pozostałe badane nitrofenole cechuje zbliżony stopień hydrofobowości (podobna rozpuszczalność w wodzie). Jednocześnie, izomery o strukturze para, w których ułożenie podstawników występuje w pozycji 1 i 4, tak jak w przypadku cząsteczki 4-nitrofenolu , posiadają najmniejszy przekrój czynny. To z kolei znacznie ułatwia dostęp do mikroporowatych struktur węgla aktywnego. Dlatego też, w odniesieniu do 3-NF, większą wielkość adsorpcji odnotowano dla 4-NF. Analogiczne zależności wykazano dla układów eksperymentalnych przy szybkości mieszania 50 i 150 obr/min.

Otrzymane dane równowagowe analizowano za pomocą uogólnionej izotermy Langmuira (GL; ang. *Generalized Langmuir isotherm*), której parametry zestawiono w tabeli 1. Równanie to może opisywać adsorpcję z roztworów na energetycznie heterogenicznych ciałach stałych i ma następującą postać: $\Theta = \left[\frac{(\overline{K \cdot c})^n}{1+(\overline{K \cdot c})^n}\right]^{\frac{m}{n}}$, gdzie: Θ – adsorpcja względna (pokrycie powierzchni), $\Theta = a/a_m$, m, n - parametry heterogeniczności ($0 < m, n \leq 1$), K – stała równowagi adsorpcji związana z energią charakterystyczną funkcji rozkładu energii. w szczególnych przypadkach, zależność ta może przyjmować formę uogólnionej izotermy Freundlicha (GF; ang. *Generalized Freundlich isotherm*; n=1), Langmuira – Freundlicha (LF; m=n), Tótha (T; m=1) i Langmuira (L; m=n=1) [12-16]. w przypadku analizowanych układów eksperymentalnych proces adsorpcji można opisać za pomocą uogólnionej izotermy Langmuira. Jednocześnie, dla części układów parametr niejednorodności n jest równy 1, co powoduje, że równanie izotermy GL redukuje się do

GF. Dopasowane wartości wielkości adsorpcji są kompatybilne z wartościami eksperymentalnymi. Jakość dopasowania jest bardzo dobra, co poświadczają współczynniki determinacji (0,884 - 0,993) i odchylenia standardowe (0,009 - 0,147).

Tabela 1. Parametry równania izotermy GL charakteryzującej adsorpcję 2-NF, 3-NF i 4-NF na węglu aktywnym GAC przy szybkości mieszania 50, 110 i 150 obr/min.

Adsorbat	ω [obr/min]	Typ izotermy	a_m	m	n	log$K$	R^2	$SD(a)$
2-NF	50	GL	7,75	0,44	0,63	-1,61	0,983	0,015
	110	GF	8,78	0,35	1	-0,90	0,884	0,147
	150	GF	10,20	0,57	1	-1,09	0,993	0,009
3-NF	50	GL	4,18	0,30	0,61	-3,31	0,980	0,010
	110	GL	4,74	0,41	0,38	-1,72	0,942	0,038
	150	GF	5,79	0,47	1	-1,60	0,968	0,042
4-NF	50	GF	5,78	0,34	1	-2,67	0,926	0,060
	110	GF	6,38	0,37	1	-2,34	0,975	0,021
	150	GL	8,84	0,57	0,44	-1,06	0,956	0,046

Wnioski: Na podstawie przeprowadzonych badań zaobserwowano, że w zadanych warunkach eksperymentalnych wielkość adsorpcji 2-, 3- i 4-nitrofenolu rośnie wraz ze wzrostem szybkości mieszania. Ponadto, wykazano najlepszą jakość dopasowania za pomocą równań izoterm GL i GF.

Literatura:

1. M. Wasilewska, A.W. Marczewski, A. Deryło-Marczewska, D. Sternik, Journal of Environmental Chemical Engineering, 9 (2021) 105459.
2. A.W. Marczewski, M. Sęczkowska, A. Deryło-Marczewska, M. Błachnio, Adsorption, 22 (2016) 777.
3. Karta charakterystyki substancji 4-nitrofenolu opracowana przez POCH Gliwice.
4. https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/r?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+1157
5. Karta charakterystyki substancji 3-nitrofenolu opracowana przez POCH Gliwice
6. Karta charakterystyki substancji 3-nitrofenolu opracowana przez Merck Niemcy
7. A.W. Marczewski, A. Derylo-Marczewska, A. Slota, Adsorption, 19 (2013) 391.
8. A. Deryło-Marczewska, K. Mirosław, A.W. Marczewski, D. Sternik, Adsorption, 16 (2010) 359.
9. K. Kuśmierek, A. Świątkowski, Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 116 (2015) 261.
10. Ch.Y. Shiau, Ch.Ch. Pan, Separation Science and Technology, 39 (2004) 1733.
11. M. Zahoor, Journal of The Chemical Society of Pakistan, 33 (2011) 305.
12. A.W. Marczewski, M. Jaroniec, Chemical Monthly, 114 (1983) 711.
13. M. Jaroniec, A.W. Marczewski, Chemical Monthly, 115 (1984) 997.
14. M. Jaroniec, A.W. Marczewski, Chemical Monthly, 115 (1984) 1013.
15. M. Jaroniec, A.W. Marczewski, Chemical Monthly, 115 (1984) 541.
16. M. Jaroniec, A.W. Marczewski, Journal of Colloid and Interface Science, 101 (1984) 280.

BADANIE MOŻLIWOŚCI USUWANIA POLIMERÓW O RÓŻNYM CHARAKTERZE JONOWYM PRZY UŻYCIU BIOWĘGLI i WĘGLI AKTYWNYCH POCHODZENIA ROŚLINNEGO

M. GĘCA[1], M. WIŚNIEWSKA[1], P. NOWICKI[2], [1]Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Radiochemii i Chemii Środowiskowej, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin, [2]Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Chemii Stosowanej, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań.

Abstrakt: w pracy przedstawiono wyniki badań dotyczących otrzymywania biowęgli i węgli aktywnych z biomasy roślinnej, tj. ziela pokrzywy, melisy, mięty pieprzowej oraz szałwii. Zbadano wpływ rodzaju prekursora i wariantu obróbki termochemicznej na parametry teksturalne oraz właściwości kwasowo-zasadowe wytworzonych materiałów węglowych. Węgle aktywne otrzymane z ziela pokrzywy oraz szałwii zbadano również pod kątem zastosowania do adsorpcyjnego usuwania poli(kwasu akrylowego) oraz polietylenoiminy z roztworów wodnych w zależności od pH roztworu.

Wprowadzenie: Węgle aktywne to ciała stałe o silnie rozwiniętej powierzchni właściwej w przeliczeniu na jednostkę masy. Dlatego też bardzo często znajdują zastosowanie jako adsorbenty. Zróżnicowane sposoby aktywacji oraz łatwość modyfikacji powierzchni powoduje, że mogą one być stosowane w adsorpcji związków chemicznych o różnorodnych właściwościach. Głównymi surowcami wykorzystywanymi do produkcji węgli aktywnych są drewno, węgiel kamienny i brunatny, a także torf [1]. w związku z wyczerpywaniem się surowców oraz ciągle rosnącym zanieczyszczeniem środowiska, bardzo istotne jest poszukiwanie odnawialnych prekursorów do produkcji tych adsorbentów, które nie będą miały negatywnego wpływu na środowisko naturalne. Jednym z takich surowców są pędy roślin, które po zebraniu ponownie odrastają, dzięki czemu ich wykorzystanie nie zaburza równowagi ekosystemu. Ponadto, ze względu na naturalny charakter tego typu prekursorów, otrzymane z nich węgle aktywne nie stanowią problemu podczas utylizacji i ograniczają w znacznym stopniu produkcję odpadów.
Węgle aktywne są szeroko wykorzystywane jako adsorbenty jonów metali ciężkich oraz barwników organicznych [2,3]. Możliwość ich zastosowania do usuwania polimerów z roztworów wodnych jest w literaturze praktycznie nieopisywana. Polimery, jako związki pochodzenia syntetycznego, mają negatywny wpływ na środowisko naturalne i nie powinny się do niego przedostawać [4]. Dlatego bardzo istotne jest opracowywanie nowych metod ograniczających zanieczyszczanie środowiska związkami polimerowymi. w związku z powyższym, w przeprowadzonych badaniach jako adsorbaty zastosowano dwa polielektrolity – anionowy poli(kwas akrylowy) (PAA) i kationową polietylenoiminę (PEI). Obydwa te polimery są wykorzystywane powszechnie w przemyśle. PAA jest stosowany głównie jako stabilizator w lekach oraz kosmetykach, a także jako nośnik substancji o opóźnionym działaniu. z kolei PEI wykorzystywana jest w celu zwiększenia wytrzymałości mokrego papieru oraz przy hodowlach linii komórkowych. Tak szerokie

spektrum zastosowań praktycznych sprawia, że oba te związki występują powszechnie w ściekach przemysłowych i konieczne jest ich efektywne usunięcie z fazy wodnej.

Część eksperymentalna: Łodygi pokrzywy, melisy, mięty oraz szałwii wykorzystane jako prekursory do otrzymania biowęgli oraz węgli aktywnych pocięto na kawałki o długości 1,5-2,0 cm i wysuszono w temperaturze 110 °C do stałej masy. Następnie około 15 g każdego z prekursorów umieszczono w niklowej łódeczce i poddano dwuetapowemu wygrzewaniu w konwencjonalnym piecu oporowym (model jednostrefowy PRW75/LM, firmy Czylok), wyposażonym w kwarcowy reaktor rurowy. Proces pirolizy przebiegał w atmosferze gazu obojętnego (azot techniczny N 4,0 Linde Gaz Polska), którego przepływ wynosił 170 cm^3/min. w pierwszym etapie obróbki termochemicznej próbki ogrzewano z szybkością 5 °C/min, aż do osiągnięcia temperatury 400 °C. Drugi etap pirolizy obejmował wygrzewanie prekursorów w stałej temperaturze przez okres 60 minut. Po tym czasie następowało chłodzenie produktów pirolizy do temperatury pokojowej przy zachowaniu przepływu gazu obojętnego. Otrzymane w ten sposób biowęgle oznaczono symbolami: MT_B (w przypadku mięty), ML_B (w przypadku melisy), PO_B (w przypadku pokrzywy) oraz SZ_B (w przypadku szałwii). Każdy z prekursorów poddano także procesowi aktywacji chemicznej z wykorzystaniem kwasu ortofosforowego(V) jako aktywatora. w tym celu odpowiednią ilość H_3PO_4 o stężeniu 85% (STANLAB) rozcieńczano 200 cm^3 wody destylowanej i tak przygotowanym roztworem zalewano materiał roślinny, zachowując stosunek wagowy reagentów równy 2:1. Tak przygotowane próbki pozostawiono w temperaturze pokojowej na okres 24 godzin w celu dokładnej impregnacji. Po tym czasie materiał suszono w temperaturze 110 °C, w celu odparowania wody. Następnie próbki umieszczono w niklowych łódeczkach i poddawano obróbce termicznej. w pierwszym etapie zaimpregnowany materiał roślinny ogrzewano do temperatury 200 °C z szybkością wynoszącą 5 °C/min. Następnie materiał był wygrzewany w tej temperaturze przez okres 30 minut. Kolejnym etapem było ogrzewanie próbek do temperatury 500 °C, z szybkością 5 °C/min. Po osiągnięciu końcowej temperatury aktywacji próbki termostatowano przez okres 30 minut, a następnie chłodzono w przepływie gazu obojętnego. Cały proces odbywał się w atmosferze azotu (N 4,0 Linde Gaz Polska), którego prędkość przepływu wynosiła 200 cm^3/min. Produkty aktywacji przemyto 10 dm^3 wrzącej wody destylowanej w celu usunięcia nadmiaru czynnika aktywującego oraz produktów ubocznych, a następnie wysuszono w temperaturze 110 °C. Otrzymane węgle aktywne oznaczono symbolami: MT_H_3PO_4, ML_H_3PO_4, PO_H_3PO_4 oraz SZ_H_3PO_4.

Charakterystykę struktury porowatej dla otrzymanych biowęgli i węgli aktywnych przeprowadzono metodą adsorpcji/desorpcji azotu w temperaturze -196 °C, wykorzystując aparat ASAP 2420, firmy Micromeritics. Zawartość tlenowych grup funkcyjnych występujących na powierzchni badanych materiałów węglowych wyznaczono metodą alkacymetryczną wg Boehma [5]. Węgle aktywne otrzymane z pokrzywy i szałwii poddano także testom adsorpcyjnym wobec zanieczyszczeń polimerowych, tj. poli(kwasu akrylowego) (Fluka) oraz polietylenoiminy (Sigma Aldrich) o masie cząsteczkowej równej 2000 Da). Do pomiarów adsorpcyjnych zastosowano naważki węgli o masie 0,01 g i uziarnieniu poniżej 0,1 mm. Adsorpcję prowadzono z roztworów o objętości 10 cm^3, przy stężeniu początkowym polimerów wynoszącym 150 ppm. Jako elektrolit podstawowy zastosowano roztwór chlorku sodu (Sigma Aldrich) o stężeniu 0,001 mol/dm^3. Adsorpcję prowadzono przy trzech różnych wartościach pH 3, 6, 9, w temperaturze 25 °C przez 24 godziny. Po

zakończeniu procesu adsorpcji roztwór oddzielono od materiału węglowego poprzez wirowanie. Ilość zaadsorbowanych substancji wyznaczono na podstawie różnicy stężeń w roztworach przed i po adsorpcji. Stężenie obu polimerów w roztworach wyznaczono przy użyciu spektrofotometru UV-VIS Carry 1000 firmy Varian. z uwagi na fakt, że poli(kwas akrylowy) nie absorbuje światła, do jego oznaczenia konieczne było zastosowanie reakcji kompleksowania z hyaminą. Absorbancję biało zabarwionych roztworów o różnej intensywności mierzono po upływie 15 minut od momentu dodania odczynnika kompleksotwórczego, przy długości fali 500 nm [6]. z kolei stężenie polietylenoiminy określono z wykorzystaniem reakcji z chlorkiem miedzi(II), prowadzącej do wystąpienia niebieskiego zabarwienia roztworu. Próbki pozostawiono na 10 minut, a następnie mierzono ich absorbancję przy fali długości 286 nm [7].

Wyniki: Z danych zestawionych w Tabeli 1 wynika, iż węgle aktywne otrzymane na drodze aktywacji chemicznej biomasy charakteryzują się silnie rozwiniętą powierzchnią właściwą i dobrze wykształconą strukturą porowatą. Najkorzystniejsze parametry teksturalne wykazuje węgiel MT_H_3PO_4 uzyskany z ziela mięty, w przypadku którego powierzchnia całkowita wynosi 1145 m^2/g, a objętość porów 1,465 cm^3/g. z analizy uzyskanych danych wynika również, iż niezależnie od rodzaju użytego prekursora, udział mikroporów w strukturze porowatej badanych materiałów węglowych jest niewielki, co może pozytywnie wpływać na zdolność do adsorpcji wielkocząsteczkowych związków polimerowych. Zdecydowanie mniej korzystnie pod względem teksturalnym prezentują się biowęgle uzyskane na drodze pirolizy (Tabela 2). Ich powierzchnie właściwe mieszczą się bowiem w przedziale od 2,182 m^2/g do 3,100 m^2/g, co na obecnym etapie dyskwalifikuje je jako potencjalne adsorbenty zanieczyszczeń wielkocząsteczkowych.

Tabela 1. Parametry struktury porowatej węgli aktywnych.

Adsorbent	Powierzchnia [m^2/g]		Objętość porów [cm^3/g]		Średni rozmiar porów [nm]	Udział mikroporów
	całkowita	mikropory	całkowita	mikropory		
ML_H_3PO_4	950	149	1,100	0,069	4,630	0,063
MT_ H_3PO_4	1145	184	1,465	0,073	5,115	0,050
PO_ H_3PO_4	801	157	0,847	0,074	4,231	0,087
SZ_ H_3PO_4	842	155	0,826	0,074	3,926	0,090

Tabela 2. Parametry struktury porowatej biowęgli.

Adsorbent	Powierzchnia całkowita [m^2/g]	Objętość całkowita porów [cm^3/g]	Średni rozmiar porów [nm]
ML_B	2,224	0,005	9,397
MT_B	3,100	0,006	8,403
PO_B	2,527	0,006	9,594
SZ_B	2,182	0,006	10,555

Z danych zestawionych w Tabeli 3 wynika, iż otrzymane węgle aktywne charakteryzują się dość zróżnicowaną zawartością grup funkcyjnych o charakterze kwasowym i zasadowym, przy czym na powierzchni każdego z produktów aktywacji dominują wyraźnie ugrupowania kwasowe. Jest to najsilniej zaznaczone w przypadku próbki PO_H_3PO_4 otrzymanej w wyniku aktywacji ziela pokrzywy, która zawiera ponad 3-krotnie więcej grup o charakterze kwasowym niż ugrupowań zasadowych

i jednocześnie charakteryzuje się wyraźnie wyższą sumaryczną zawartością powierzchniowych grup funkcyjnych niż pozostałe węgle aktywne.

Tabela 3. Właściwości kwasowo-zasadowe otrzymanych węgli aktywnych.

Próbka	Zawartość grup kwasowych [mmol/g]	Zawartość grup zasadowych [mmol/g]	Sumaryczna zawartość grup [mmol/g]
ML_H_3PO_4	0,682	0,305	0,987
MT_H_3PO_4	0,494	0,300	0,764
PO_H_3PO_4	0,858	0,272	1,130
SZ_H_3PO_4	0,436	0,215	0,651

Wyniki testów adsorpcyjnych przedstawione w Tabeli 4 wskazują, że węgle aktywne pozyskane z ziela pokrzywy i szałwii wykazują dość zróżnicowaną efektywność sorpcji zanieczyszczeń polimerowych. Parametrem determinującym w znacznym stopniu pojemność sorpcyjną badanych materiałów węglowych wobec PAA i PEI jest pH roztworu. Świadczy o tym fakt, iż adsorpcja obydwu polimerów zachodzi najefektywniej przy pH równym 3, podczas gdy dla wyższych wartość pH obserwuje się drastyczny spadek pojemności sorpcyjnej, zwłaszcza podczas usuwania PAA z fazy wodnej. Tak wysokie pojemności sorpcyjne węgli aktywnych wobec PAA obserwowane przy pH równym 3 wynikają najprawdopodobniej z najbardziej skłębionej konformacji jego makrocząsteczki w tych warunkach, co jest następstwem minimalnej dysocjacji grup karboksylowych obecnych w strukturze polimeru. Umożliwia to efektywne wnikanie cząsteczek PAA do porów adsorbentów węglowych o średnicy wynoszącej ok. 4 nm.

Tabela 4. Wielkość adsorpcji polimerów na wybranych ciałach stałych w zależności od pH.

pH	Adsorpcja PAA [mg/g]		Adsorpcja PEI [mg/g]	
	PO_H_3PO_4	SZ_H_3PO_4	PO_H_3PO_4	SZ_H_3PO_4
3	139	112	36	35
6	21	78	21	15
9	21	24	33	20

Wnioski: Wykorzystany w trakcie badań materiał rośliny może być z powodzeniem zastosowany jako prekursor do otrzymania biowęgli i węgli aktywnych. Uzyskane węgle aktywne wykazują mezoporowaty charakter struktury oraz charakteryzują się silnie rozwiniętą powierzchnią właściwą, przez co mogą być skutecznie wykorzystywane jako adsorbenty polimerów jonowych z roztworów wodnych. Najbardziej korzystną konformacją usuwanych makrocząsteczek jest struktura typu kłębka, która umożliwia ich gromadzenie się w mezoporach materiałów węglowych.

Literatura:

1. A. Kobyłka, Technical Issues, 4 (2016) 27.
2. L. Beesley, E. Moreno-Jimenez, J.L. Gomez-Eyles, Environmental Pollutions, 158 (2010) 2282.
3. Y. Al-Degs, M.A.M. Khraisheh, S.J. Allen, M.N. Ahmad, G.M. Walker, Chemical Engineering Journal, 128 (2007) 163.
4. T. Haider, C. Völker, J. Kramm, K. Landfester, F.R. Wurm, Angewandte Chemie International Ed., (2018).
5. H.P. Boehm, E. Dielh, W. Heck, R. Sappok, Angewandte Chemie, 3 (1964) 669.
6. W.B. Crummett, R.A. Hummel, Journal of American Water Works Association, 68 (1994) 1871.
7. J. Patkowski, D. Myśliwiec, S. Chibowski, International Journal of Polymer Analysis and Characterization, 21 (2016) 486.

ADSORBENTY WĘGLOWE OTRZYMANE z ŁUPIN ORZECHÓW PISTACJOWYCH JAKO POTENCJALNE SKŁADNIKI FILTRÓW DO WODY PITNEJ

A. WAWRZYNIAK[1], P. NOWICKI[1], M. WIŚNIEWSKA[2], [1]Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Chemii Stosowanej, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, [2]Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Radiochemii i Chemii Środowiskowej, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin.

Abstrakt: W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań nad otrzymywaniem mikro/mezoporowatych adsorbentów węglowych z biomasy odpadowej oraz ich potencjalnym wykorzystaniem w procesie usuwania zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych z fazy ciekłej. Zbadano wpływ procedury aktywacji na skład elementarny, parametry teksturalne oraz właściwości kwasowo-zasadowe powierzchni wytworzonych adsorbentów. Otrzymane węgle aktywne poddano również ocenie przydatności pod kątem usuwania z roztworów wodnych zanieczyszczeń o rozmiarach zbliżonych do cząsteczki jodu oraz błękitu metylenowego.

Wprowadzenie: Badania naukowe nad wytwarzaniem, modyfikacją właściwości fizykochemicznych oraz nowymi kierunkami wykorzystania praktycznego adsorbentów węglowych są prowadzone nieustannie od kilkudziesięciu lat. Mimo to przemysłowa produkcja tego typu materiałów wciąż bazuje na wykorzystaniu drewna, torfu oraz węgli brunatnych lub kamiennych jako prekursorów. Istotną zaletą adsorbentów węglowych jest jednak to, że do ich produkcji można wykorzystać praktycznie każdy materiał zawierający w swej strukturze znaczne ilości węgla pierwiastkowego w połączeniach organicznych.

Obserwowane w ostatnim czasie dążenia do opracowywania rozwiązań przyjaznych dla środowiska naturalnego sprawiają, że coraz większego znaczenia pod tym względem nabiera wykorzystanie przy produkcji adsorbentów węglowych materiałów odpadowych pochodzenia rolniczego. Szczególnie dużym zainteresowaniem cieszą się takie odpady jak pestki owoców czy łupiny orzechów, które pozwalają w stosunkowo łatwy sposób uzyskać adsorbenty o parametrach fizykochemicznych zbliżonych do materiałów węglowych wytwarzanych z konwencjonalnych prekursorów. Materiały takie obok silnie rozwiniętej powierzchni właściwej, wysokiej aktywności powierzchniowej i znakomitych zdolności sorpcyjnych wobec różnego typu zanieczyszczeń, charakteryzują się także znaczną wytrzymałością mechaniczną, co umożliwia ich wykorzystanie praktyczne przy budowie filtrów węglowych.

Mając powyższe na uwadze, zasadniczym celem prezentowanych badań była weryfikacja przydatności węgli aktywnych otrzymanych z biomasy w procesie usuwania zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych z roztworów wodnych, na przykładzie zanieczyszczeń modelowych - jodu i błękitu metylenowego. Testy sorpcyjne przeprowadzono na węglach aktywnych uzyskanych w wyniku aktywacji fizycznej i chemicznej łupin orzecha pistacjowego. Jako materiał porównawczy wykorzystano komercyjny pylisty

węgiel aktywny Norit® SX2, dedykowany do usuwania zanieczyszczeń organicznych z fazy ciekłej.

Część eksperymentalna: Jako materiał wyjściowy do badań wykorzystano łupiny pistacji (P) rozdrobnione do uziarnienia 2-4 mm. Prekursor poddano dwóm wariantom obróbki termochemicznej, tj. bezpośredniej (jednoetapowej) aktywacji fizycznej za pomocą CO_2 oraz aktywacji chemicznej za pomocą H_3PO_4. Proces aktywacji fizycznej (F) prowadzono w temperaturze 800 ºC, przez okres 30 minut. Jako czynnik aktywujący wykorzystano tlenek węgla(IV), którego przepływ wynosił 250 ml/min. w przypadku aktywacji chemicznej (C) zastosowano dwuetapową procedurę ogrzewania: w pierwszym etapie prekursor zaimpregnowany 50% roztworem H_3PO_4 (przy stosunku wagowym prekursor – czynnik aktywujący 1:2) ogrzewano z szybkością wynoszącą 5 ºC /min od temperatury pokojowej do 200 ºC, a następnie termostatowano przez okres 30 minut. Drugi z etapów polegał na ogrzaniu próbki do 500 ºC, przy zachowaniu takiego samego tempa wzrostu temperatury jak poprzednio, wygrzewaniu w końcowej temperaturze aktywacji przez okres 30 minut, a następnie schłodzeniu do temperatury pokojowej. Każdy z produktów aktywacji przemyto wrzącą wodą destylowaną w celu usunięcia nadmiaru czynnika aktywującego i/lub ubocznych produktów aktywacji niezwiązanych w sposób trwały ze strukturą węglową.
Dla uzyskanych materiałów węglowych, wyznaczono skład elementarny i podstawowe parametry teksturalne (wielkość powierzchni właściwej, całkowitą objętość porów, średni rozmiar porów oraz udział mikroporów w strukturze), a także oznaczono zawartość powierzchniowych grup funkcyjnych o charakterze zasadowym i kwasowym oraz pH wyciągów wodnych. Zbadano także zdolności sorpcyjne otrzymanych węgli aktywnych wobec zanieczyszczeń modelowych, jakimi były wodne roztwory jodu i błękitu metylenowego. Testy sorpcyjne prowadzono na materiałach rozdrobnionych do uziarnienia ≤0,073 mm. Oznaczenia liczby jodowej wykonano zgodnie z normą ASTM D4607-14, natomiast pomiary zdolności sorpcyjnej wobec błękitu metylenowego wykonano stosując następującą procedurę: serię naważek węgla aktywnego o masie 0,025 g umieszczano w kolbach płaskodennych ze szlifem i zalewano 50 ml roztworu barwnika o określonym stężeniu z zakresu 5 – 110 mg/l. Tak przygotowane próbki wytrząsano przez 12 godzin w temperaturze 25±1 ºC. Po tym czasie zawiesinę odwirowano i wyznaczano stężenie roztworu barwnika po adsorpcji za pomocą dwuwiązkowego spektrofotometru UV-Vis CaryBio100, mierząc absorbancję przy długości fali λ = 664 nm, korzystając z uprzednio przygotowanych krzywych kalibracyjnych. Pojemność sorpcyjną węgli aktywnych (q_e) wyznaczono na podstawie wzoru:

$$q_e = \frac{C_p - C_k}{m} \cdot V$$

gdzie: q_e – ilość zaadsorbowanego błękitu metylenowego [mg/g], C_p i C_k – odpowiednio początkowe i końcowe stężenie barwnika [mg/l], m – naważka węgla aktywnego [g], V – objętość roztworu [l].

Wyniki: Z danych przedstawionych w Tabeli 1 wynika, że użyty do badań prekursor zawiera w swej strukturze niewielką ilość substancji mineralnej, co jest bardzo korzystne z adsorpcyjnego punktu widzenia. Substancja mineralna występująca w materiale wyjściowym nie ulega bowiem rozkładowi podczas procesu aktywacji, przez co stanowi zbędny balast mineralny w strukturze produktów aktywacji. Materiał wyjściowy charakteryzuje się ponadto dość niskim udziałem węgla pierwiastkowego (poniżej 45 % wag.)

oraz wysoką zawartością heteroatomów, zwłaszcza tlenu. Zarówno aktywacja fizyczna, jak i chemiczna prowadzi do istotnych zmian w strukturze łupin pistacji, przy czym intensywność tych zmian jest uwarukowana rodzajem użytego czynnika aktywującego. Każdy z otrzymanych węgli aktywnych charakteryzuje się przede wszystkim znacznie większym udziałem węgla pierwiastkowego i jednocześnie wyraźnie niższą zawartością wodoru oraz tlenu niż użyty do badań prekursor, jednak znacznie większe różnice pod tym względem zaobserwowano dla próbki PAC, aktywowanej za pomocą H_3PO_4. Na skutek obróbki termochemicznej wzrósł także udział substancji mineralnej w strukturze węglowej, szczególnie w przypadku próbki poddanej aktywacji chemicznej (zawartość popiołu na poziomie 3,5% wag.).

Tabela 1. Skład elementarny prekursora i otrzymanych węgli aktywnych [% wag.].

Próbka	Popiół	C^{daf}	H^{daf}	N^{daf}	S^{daf}	O^{diff}
P	0,2	44,6	7,0	0,3	0,2	47,9
PAF	1,7	92,1	0,1	0,6	0,5	6,7
PAC	3,5	88,6	0,3	0,4	0,4	10,3

^{daf} – w przeliczeniu na substancję suchą i bezpopiołową, ^{diff} – obliczone z różnicy.

Węgle aktywne otrzymane na drodze aktywacji fizycznej i chemicznej łupin pistacji wykazują także ogromne zróżnicowanie pod względem rodzaju wytworzonej struktury porowatej. z danych zestawionych w Tabeli 2 wynika jednoznacznie, iż kwas ortofosforowy(V) okazał się zdecydowanie bardziej efektywnym czynnikiem aktywującym niż tlenek węgla(IV), o czym świadczy fakt, że powierzchnia próbki PAC jest ponad 40-krotnie silniej rozwinięta niż dla węgla PAF. Mniej efektywne rozwinięcie struktury porowatej w przypadku materiału aktywowanego za pomocą CO_2 może być spowodowane zbyt dużym rozmiarem uziarnienia prekursora oraz krótkim czasem kontaktu z czynnikiem aktywującym, przez co częściowemu zgazowaniu (stanowiącemu podstawę mechanizmu procesu aktywacji fizycznej) mogła ulec jedynie powierzchnia ziaren.

Tabela 2. Parametry teksturalne otrzymanych węgli aktywnych.

Próbka	Powierzchnia [m^2/g]	Objętość [cm^3/g]	Udział mikroporów	Średni rozmiar porów [nm]
PAF	30,84	0,06	-	7,25
PAC	1263,57	1,38	0,29	4,37

Z uzyskanych danych wynika również, że obydwa węgle aktywne różnią się pod kątem rodzaju wytworzonej struktury porowatej. Produkt aktywacji fizycznej zawiera bowiem w swej strukturze jedynie mezopory (głównie te o rozmiarze mieszczącym się w przedziale 5-20 nm), podczas gdy w przypadku próbki aktywowanej metodą chemiczną, prawie 30% całkowitej objętości porów stanowią mikropory, czyli pory o szerokości poniżej 2 nm.

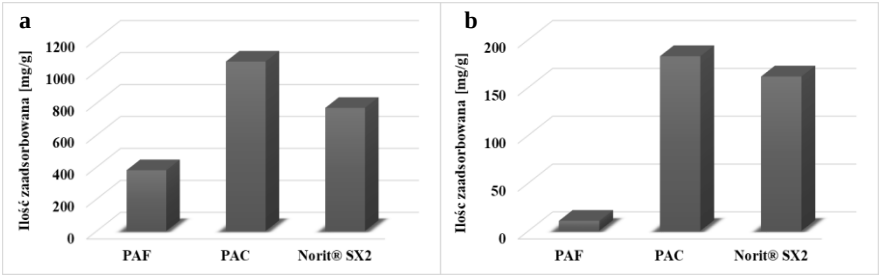
Dane zestawione w Tabeli 3 wskazują, że charakter kwasowo-zasadowy powierzchni otrzymanych materiałów węglowych jest także w znacznym stopniu uwarunkowany procedurą ich wytwarzania. Na powierzchni każdego z otrzymanych materiałów węglowych występują zarówno kwasowe, jak i zasadowe grupy funkcyjne, przy czym ilość oraz wzajemny stosunek poszczególnych typów ugrupowań jest bardzo zróżnicowany. Węgiel aktywowany fizycznie charakteryzuje się wyraźną przewagą ugrupowań po-

wierzchniowych o charakterze zasadowym, a wartość pH jego wyciągu wodnego przekracza nieznacznie 9. z kolei próbka aktywowana chemicznie posiada na swej powierzchni niemal wyłącznie ugrupowania kwasowe, a pH jej wyciągu wodnego wynosi zaledwie 3,14.

Tabela 3. Właściwości kwasowo-zasadowe otrzymanych węgli aktywnych.

Próbka	pH	Grupy kwasowe [mmol/g]	Grupy zasadowe [mmol/g]	Zawartość całkowita [mmol/g]
PAF	9,11	0,15	0,60	0,75
PAC	3,14	0,95	0,05	1,00

Wyniki testów adsorpcyjnych przedstawione na rys.1 wskazują jednoznacznie, że istotne różnice w parametrach fizykochemicznych badanych węgli aktywnych mają bezpośrednie przełożenie na ich zdolności sorpcyjne. Znacznie wyższe pojemności sorpcyjne wobec obydwu zanieczyszczeń modelowych, tj. jodu i błękitu metylenowego, zanotowano w przypadku węgla uzyskanego na drodze aktywacji chemicznej za pomocą H_3PO_4, co jest przede wszystkim konsekwencją jego silnie rozwiniętej powierzchni właściwej i struktury porowatej. Należy także podkreślić, iż wyniki uzyskane dla węgla PAC znacznie przewyższają pojemności sorpcyjne komercyjnego węgla aktywnego Norit® SX2 (otrzymywanego z torfu), dedykowanego do dekoloryzacji roztworów wodnych.



Rys.1. Pojemność sorpcyjna węgli aktywnych wobec jodu (a) i błękitu metylenowego (b).

Wnioski: Przeprowadzone badania wykazały, że wytwarzanie węgli aktywnych z łupin orzechów pistacjowych może stanowić doskonały wariant utylizacji tego typu biomasy. Na drodze aktywacji chemicznej tego rodzaju prekursorów można bowiem otrzymać szeroką gamę materiałów węglowych o ciekawych parametrach fizykochemicznych, wykazujących wysoką skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych, dzięki czemu mogą one znaleźć w niedalekiej przyszłości zastosowanie przy produkcji filtrów węglowych do uzdatniania wody pitnej lub też zmiękczania wody wodociągowej. Procedura wytwarzania tego typu adsorbentów wymaga jednak dalszej optymalizacji, w szczególności w przypadku materiałów wytwarzanych na drodze aktywacji fizycznej.

WPŁYW JONÓW KADMU(II) NA ADSORPCJĘ CZĄSTECZEK TETRACYKLINY NA POWIERZCHNI KAOLINITU i JEGO KOMPOZYTU z BIOWĘGLEM

K. SZEWCZUK-KARPISZ[1], A. TOMCZYK[1], K. SKIC[1], B. KONDRACKI[2],
[1]Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego Polskiej Akademii Nauk, ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin, [2]Uniwersytet Medyczny, Katedra i Klinika Kardiologii, ul. Jaczewskiego 8 (SPSK Nr 4), 20-090 Lublin.

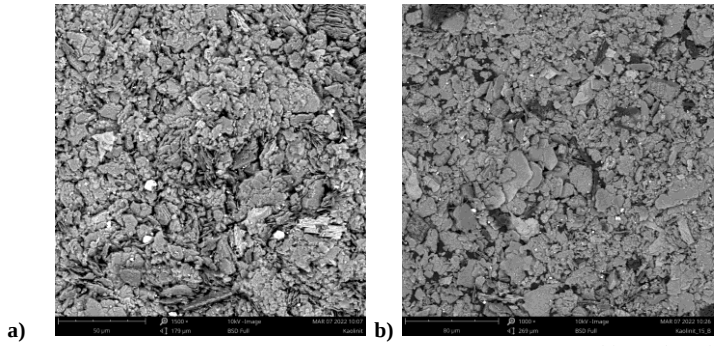
Abstrakt: Głównym celem przeprowadzonych prac doświadczalnych było porównanie zdolności adsorpcyjnych kaolinitu oraz jego kompozytu z biowęglem wobec cząsteczek tetracykliny, bez i w obecności jonów kadmu(II). Wybrane do doświadczeń ciała stałe stanowią potencjalne dodatki do gleb, których aplikacja może ograniczyć mobilność szkodliwych substancji, w tym antybiotyków i metali ciężkich, w środowisku wodno-gruntowym. Przeprowadzone prace doświadczalne wykazały, że sporządzony kompozyt kaolinitu z biowęglem posiada większą pojemność sorpcyjną niż kaolinit. a zatem, ma on zdolność do akumulacji większej ilości tetracykliny na swojej powierzchni. Jony kadmu(II), dodane do układu, przyczyniły się do wzrostu stopnia adsorpcji antybiotyku na obu badanych adsorbentach.

Wprowadzenie: Tetracyklina (TC) jest tanim, powszechnie stosowanym antybiotykiem o szerokim spektrum działania i długo utrzymującej się toksyczności [1]. Jej cząsteczki zawierają wiele grup funkcyjnych (np. $-N(CH_3)_2$, $-CONH_2$) ulegających jonizacji w różnych warunkach pH, dzięki czemu tetracyklina może występować w trzech formach: kationowej, zwitterionowej i anionowej (pK_a = 3.2, 7.6, 9.6, 12) [2]. Ze względu na to, że tetracyklina nie może być całkowicie metabolizowana w organizmach ludzi i zwierząt, nawet 75% tego leku trafia do różnych ekosystemów wraz z odchodami [1]. w rezultacie, antybiotyk ten jest często wykrywany w wodach powierzchniowych i glebach. Niekorzystny wpływ tetracykliny na organizmy związany jest nie tylko z nabywaniem odporności przez drobnoustroje środowiskowe na środki farmaceutyczne. Długotrwałe uwalnianie tego leku może również hamować produkcję roślin uprawnych [3].
W środowisku wodno-gruntowym tetracyklina może być zaadsorbowana na powierzchni różnych ciał stałych (w tym minerałów ilastych) w oparciu o mechanizmy kompleksowania lub wymianę jonową, co ogranicza biodostępność i mobilność jej cząsteczek. Obecność jonów metali w środowisku może wzmacniać lub ograniczać to zjawisko [4]. z tego względu przeprowadzono szereg badań mających na celu określenie wpływu jonów kadmu(II) na adsorpcję tetracykliny na powierzchni kaolinitu. Badania obejmowały również kompozyt kaolinitu z biowęglem. Materiały tego typu są często stosowane w zabiegach remediacyjnych jako modyfikatory fazy stałej gleby [5].

Część eksperymentalna: w pracach doświadczalnych jako adsorbenty wykorzystano kaolinit i jego kompozyt z biowęglem. Kaolinit został dostarczony przez firmę Sigma-Aldrich (CAS 1318-74-7), natomiast biowęgiel został sporządzony z łusek słonecznika w procesie pirolizy (650°C) przez firmę New Technology Trade. Kompozyt uzyskany z powyższych materiałów zawierał 85% kaolinitu i 15% biowęgla. Parametry teksturalne

adsorbentów zostały określone metodą adsorpcji/desorpcji azotu (ASAP 2420, Micromeritics Inc.). Powierzchnia właściwa kaolinitu wynosiła 8 m^2/g, natomiast kompozytu – 12 m^2/g. Punkt ładunku zerowego (pH_{pzc}), wyznaczony metodą miareczkowania potencjometrycznego, wynosił ok 3,5 dla kaolinitu oraz ok. 4 dla jego kompozytu z biowęglem. Obrazy SEM adsorbentów wykonano z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (Phenom ProX, Pik Instruments).
Tetracyklina (CAS 60-54-8) została użyta w doświadczeniach jako adsorbat, natomiast azotan kadmu (CAS 10022-68-1) wykorzystano jako źródło jonów kadmu. Obie te substancje zostały dostarczone przez firmę Sigma Aldrich.
Adsorpcję tetracykliny prowadzono przez 24 godziny, w warunkach ciągłego wytrząsania, w pH 5 lub 8. Izotermy uzyskano dla jej stężeń z zakresu 10-50 mg/L, natomiast w układach mieszanych (tj. zawierających jednocześnie jony metalu i antybiotyk) stężenia adsorbatów wynosiły 50 mg/L. Do adsorpcji wykorzystano naważki ciał stałych równe 0,05 g. Stężenie jonów kadmu w roztworze oznaczano z wykorzystaniem jonoselektywnych elektrod o czułości 10^{-7} – 0.1 M (Detektor s.c.), natomiast stężenie tetracykliny – metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej (Ultimate 3000, Dionex). Uzyskane izotermy adsorpcji zostały dopasowane do kilku modeli, tj. Langmuira-Freundlicha, Redlicha-Petersona i Sipsa [6].

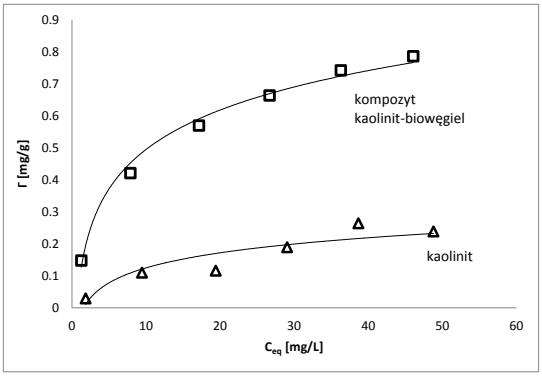
Wyniki: Na rys.1 przedstawiono obrazy SEM dla kaolinitu i jego kompozytu z biowęglem.



a) **b)**

Rys.1. Obrazy SEM kaolinitu (a) i jego kompozytu z biowęglem (b).

Z kolei rys.2 przedstawia uzyskane izotermy adsorpcji tetracykliny na powierzchni kaolinitu i kompozytu kaolinit-biowęgiel.



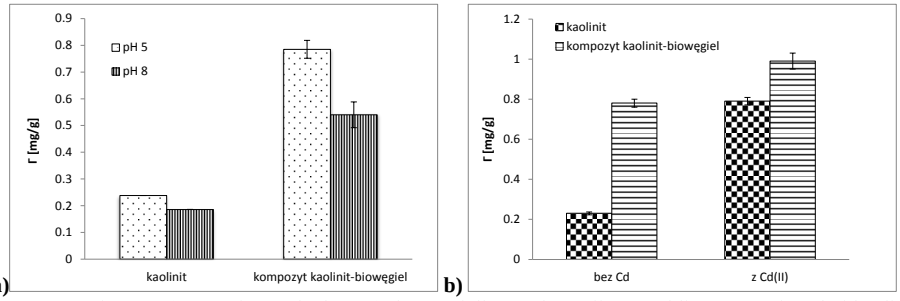
Rys.2. Izotermy adsorpcji tetracykliny na powierzchni kaolinitu i jego kompozytu z biowęglem w pH 5.

Na podstawie otrzymanych izoterm stwierdzono, że wielkość adsorpcji tetracykliny na wybranych ciałach stałych była stosunkowo niewielka i wynosiła maksymalnie: 0,24 mg/g dla kaolinitu i 0,78 mg/g dla kompozytu kaolinitu z biowęglem. Adsorpcja tetracykliny na powierzchni kaolinitu była znacznie mniejsza niż na powierzchni kompozytu, co było podyktowane mniej rozwiniętą powierzchnią właściwą minerału ilastego. Dodatkowo, wzbogacenie kaolinitu biowęglem było jednoznaczne z wprowadzeniem dodatkowych grup funkcyjnych. Modelowanie danych adsorpcyjnych wykazało, że izotermy eksperymentalne były najlepiej opisane przez model Langmuira-Freundlicha (Tabela 1).

Tabela 1. Parametry izotermy Langmuira Freundlicha uzyskane dla adsorpcji tetracykliny na kaolinicie i jego kompozycie z biowęglem w pH 5 (K_{LF} – stała Langmuira-Freundlicha, A_m – liczba dostępnych miejsc adsorpcyjnych, m – parametr określający heterogeniczność adsorbentu).

	Izoterma Langmuira-Freundlicha	
	Kaolinit	Kompozyt kaolinit-biowęgiel
K_{LF} [L/mg]	0,01±0,002	0,51±0,01
A_m [mg/g]	2,26±0,45	6,61±0,29
m	0,66±0,15	0,47±0,07
R^2	0,98	0,99

W tym modelu parametr K_{LF} wskazuje na powinowactwo adsorbatu do powierzchni adsorbentu. Wartość ta była zdecydowanie wyższa dla kompozytu kaolinitu z biowęglem niż dla kaolinitu. Parametr m opisuje heterogeniczność adsorbentu – im wyższa jego wartość, tym mniej heterogeniczne ciało stałe. Adsorpcja tetracykliny na powierzchni kaolinitu zachodzi w oparciu o wymianę jonową, kompleksowanie oraz oddziaływanie antybiotyku z ugrupowaniami Al-OH obecnymi w minerale. Podczas adsorpcji tetracykliny na biowęglu możliwe jest również tworzenie wiązań wodorowych między składnikami układu, a także ich wzajemne oddziaływania typu π-π [7].
Na rys.3 przedstawiono zależność wielkości adsorpcji tetracykliny na kaolinicie i jego kompozycie z biowęglem od pH roztworu i obecności jonów kadmu(II).



Rys.3. Wpływ pH (a) oraz jonów kadmu(II) (b) na wielkość adsorpcji tetracykliny na powierzchni kaolinitu i jego kompozytu z biowęglem.

Zaobserwowano, że w przypadku obu badanych adsorbentów, więcej cząsteczek tetracykliny zaadsorbowało się w pH 5 niż w pH 8. Jest to podyktowane charakterem oddziaływań elektrostatycznych. w pH 8 cząsteczki TC są naładowane ujemnie, co sprawia, że są one odpychane elektrostatycznie od ujemnej powierzchni ciał stałych. w pH 5 cząsteczki tetracykliny mają formę zwitterjonową, więc mogą przyjąć taką orientację w stosunku do ciała stałego, która minimalizuje siły odpychające oddziaływania elektrostatyczne. Dodatek jonów kadmu(II) do badanych układów przyczynił się do znaczącego wzrostu wielkości adsorpcji zarówno dla kaolinitu, jak i jego kompozytu z biowęglem. Jony kadmu(II) pełnią funkcję tzw. „mostków" pomiędzy cząsteczkami tetracykliny i ujemnie naładowaną powierzchnią ciał stałych [8], dzięki czemu dodatkowe cząsteczki antybiotyku są wiązane z powierzchnią adsorbentów.

Wnioski: Ze względu na to, że kompozyt kaolinitu z biowęglem wykazuje wyższe zdolności sorpcyjne względem cząsteczek tetracykliny niż kaolinit, jego synteza jest uzasadniona. Materiał ten zachowuje swoje właściwości również w obecności jonów kadmu(II).

Literatura:

1. I. Chopra, M. Roberts, Microbiology and Molecular Biology Reviews, 65 (2001) 232.
2. L. Jin, X. Amaya-Mazo, M.E. Apel, S.S. Sankisa, E. Johnson, M.A. Zbyszyńska, A. Han, Biophysical Chemistry, 128 (2007) 185.
3. X. Xie, Q Zhou, Q Bao, Z. He, Y. Bao, Environmental Toxycology, 26 (2011) 417.
4. Y. Wan, Y. Bao, Q. Zhou, Chemosphere, 80 (2010) 807.
5. Y. Yao, B. Gao, J. Frang, M. Zhang, H. Chen, A.E. Creamer, Y. Sun, L. Yang, Chemical Engineering Journal, 242 (2014) 136.
6. N. Ayawei, A.N. Ebelegi, D. Wankasi, Hindawi Journal of Chemistry, 2017 (2017) 3039817.
7. M. Stylianou, A. Chirstou, C. Michael, A. Agapiou, P. Papanastatiou, D. Fatta-Kassinos, Journal of Environmental Chemistry and Engineering, 9 (2021) 105868.
8. Y. Zhao, J. Geng, X. Wang, X. Gu, S. Gao, Ecotoxicology 20 (2011) 1141.

BIOWĘGIEL z ŁĘTÓW ZIEMNIAKA JAKO WYSOCE EFEKTYWNY ADSORBENT TETRACYKLINY I KARBOKSYNY w ICH MIESZANYM UKŁADZIE

A. TOMCZYK[1], K. SZEWCZUK-KARPISZ[1], A. KUBACZYŃSKI[1], B. KONDRACKI[2], [1]Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego Polskiej Akademii Nauk, ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin, [2]Uniwersytet Medyczny, Katedra i Klinika Kardiologii, ul. Jaczewskiego 8 (SPSK Nr 4), 20-090 Lublin.

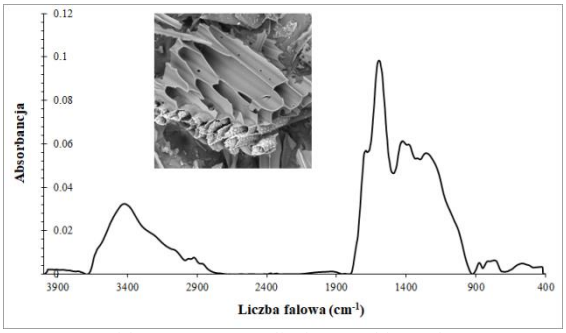
Abstrakt: Antybiotyki i pestycydy wywierają toksyczny wpływ na wszystkie ekosystemy. Dlatego ogromne znaczenie ma to, aby znaleźć skuteczne rozwiązanie w usuwaniu tego typu związków ze środowisk wodnych. w niniejszej pracy określono charakterystykę powierzchniową biowęgla oraz jego pojemność adsorpcyjną w pojedynczym oraz mieszanym układzie adsorbatów – tetracykliny i karboksyny. Biowęgiel został wyprodukowany z łętów ziemniaka w temperaturze 600^{o}C. Przeprowadzone badania wykazały, że materiał ten posiada strukturę mezoporowatą oraz jest wysoce efektywnym adsorbentem względem antybiotyków i pestycydów w środowiskach wodnych.

Wprowadzenie: Substancje organiczne takie jak antybiotyki, czy pestycydy mogą być uwalniane do środowisk. Związki te kumulują się i stanowią zagrożenie dla wszystkich ekosystemów [1]. Antybiotyki (np. tetracyklina) są wykorzystywane w rolnictwie jako składniki pasz, leków weterynaryjnych, w uprawach owoców i warzyw. Niestety nie są metabolizowane przez organizmy w 100%. Przykładowo tetracyklina jest metabolizowana tylko w 10-20%. z uwagi na fakt, że nawet 70-90% tetracykliny podawanej zwierzętom wydalane jest z moczem lub kałem w postaci aktywnej przeciwdrobnoustrojowo, substancja ta została uznana za stwarzającą poważne zagrożenie dla środowiska. Karboksyna to fungicyd stosowany w rolnictwie, który ulega fotodegradacji. Utworzony metabolit (sulfotlenek karboksyny) wykazuje toksyczne działanie w stosunku do organizmów wodnych [2]. w związku z realnym zagrożeniem wynikającym z obecności antybiotyków i pestycydów w ekosytemie opracowano wiele metod oraz technologii usuwania tego typu związków ze środowiska, ale są one często nieekonomiczne i mało efektywne. Najtańsze, ekologiczne i wysoce skuteczne w dekontaminacji różnych środowisk okazały się adsorbenty pochodzenia węglowego (np. biowęgiel) [3], które posiadają porowatą strukturę i dużą powierzchnię właściwą. Substancje te mogą wpływać na przebieg różnych procesów w ekosystemach, w tym na retencję zanieczyszczeń w środowiskach wodnych. Biowęgiel jest otrzymywany w procesie pirolizy w temperaturze od 100 do 900^{o}C z różnego rodzaju biomasy m.in. obornika bydlęcego, odpadów leśnych, biomasy rolniczej [3].

Część eksperymentalna: Celem przeprowadzonego doświadczenia było zbadanie zdolności adsorpcyjnej biowęgla wyprodukowanego z łętów ziemniaka w pojedynczych oraz mieszanych roztworach adsorbatów – tetracykliny i karboksyny. Cel ten zrealizowano poprzez analizę właściwości powierzchniowych biowęgla oraz pomiary adsorpcyjne w wyżej wymienionych układach. Wszystkie pomiary przeprowadzono w trzech powtórzeniach, a wyniki końcowe uzyskano z uśrednienia danych.

Biowęgiel wytworzono z łętów ziemniaka metodą pirolizy prowadzonej przez 30 minut w temperaturze 600°C w atmosferze N_2 w piecu elektrycznym (LAC L15/12 z regulatorem Ht40 AL). Charakterystyka powierzchniowa obejmowała m.in. wyznaczenie wielkości powierzchni właściwej, całkowitej objętości porów, średniej wielkości porów oraz średniej energii adsorpcji metodą adsorpcji/desorpcji pary wodnej. Widma FTIR biowęgla zostały określone za pomocą spektrometru w podczerwieni z transformacją Fouriera (Tensor 27). Stosunki H/C, O/C oraz (O+N)/C analizowano za pomocą analizatora elementarnego (CHNS/O Analyzer Series II). Do zbadania morfologii powierzchni biowęgla zastosowano skaningową mikroskopię elektronową (Phenom ProX, Thermo Fisher Instruments).
Adsorpcję tetracykliny oraz karboksyny w układzie pojedynczym przeprowadzono w temperaturze pokojowej (20°C ± 2°C). Biowęgiel (50 mg) dodano do 9 mL roztworu adsorbatu (5-40 mg/L) i 1 mL 0,01 M roztworu $CaCl_2$. Suspensje wytrząsano za pomocą rotatora laboratoryjnego przez 24 h. Po wytrząsaniu, mieszaniny przefiltrowano przez sączki papierowe. Stężenia niezaadsorbowanego adsorbatu analizowano za pomocą chromatografii cieczowej HPLC (UltiMate 3000, Dionex). Adsorpcję w układach mieszanych (zawierających dwa adsorbaty jednocześnie) przeprowadzono w taki sam sposób jak w układzie pojedynczym. Stężenia tetracykliny i karboksyny wynosiły 10 mg/L.

Wyniki: Analizy adsorpcji/desorpcji pary wodnej wykazały, że badany biowęgiel posiada stosunkowo dużą powierzchnię właściwą (122,44 m^2/g), a całkowita objętość jego porów wynosi 58,16 cm^3/g. Średnia wielkość jego porów wynosi 10,2 nm, co oznacza, że ma on strukturę mezoporowatą. Wartość średniej energii adsorpcji dla tego biowęgla jest ujemna (-2,72), a zatem materiał ten jest heterogeniczny, ponieważ im bardziej ujemna średnia energia adsorpcji, tym powierzchnia adsorbentu jest bardziej heterogeniczna. Dla adsorbentu wykonano również analizy CHNS/O. Stosunek O/C wskazuje na obecność grup funkcyjnych zawierających tlen, stosunek H/C określa stopień aromatyczności biowęgla, a stosunek (N+O)/C – hydrofilowość. Niskie wartości tych stosunków (H/C – 0,40; O/C – 0,23; (O+N)/C – 0,25) wskazują na to, że biowęgiel zawiera niewiele tlenowych grup powierzchniowych, ale posiada wysoką aromatyczność i jednocześnie słabą hydrofilowość. Na rys.1 zaprezentowano widmo FTIR oraz zdjęcie SEM biowęgla.

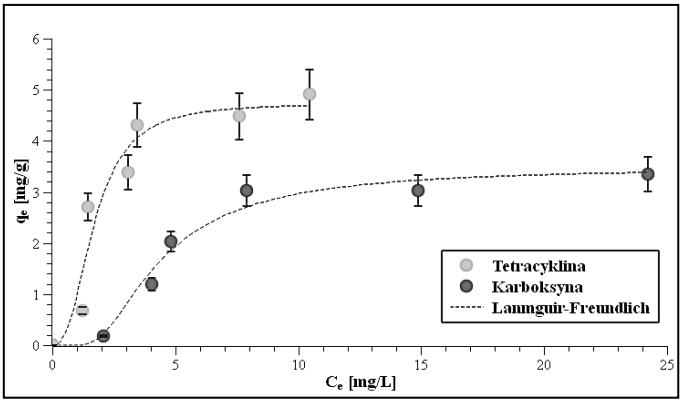


Rys.1. Widmo FTIR oraz zdjęcie SEM biowęgla.

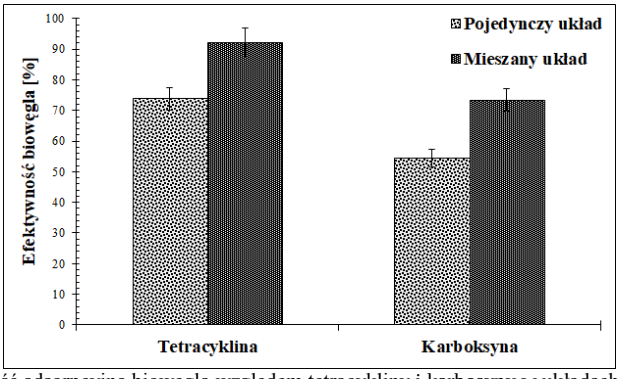
Pasmo występujące przy ~3400 cm^{-1} pochodzi od drgań grup hydroksylowych –OH. Niewielkie pasmo przy ~2900 cm^{-1} jest reprezentatywne dla rozciągających drgań grup

metylowej i metylenowej. z kolei pasmo ~1700 cm^{-1} pochodzi o rozciągania drgań grupy karboksylowej, a pasmo ~1600 cm^{-1} od drgań wiązań aromatycznych C=C i C=O. Pasmo ~1400 cm^{-1} przypisano drganiom N-O w związkach pirydynowych, pasmo ~1240 cm^{-1} drganiom COC w eterach arylowych i związkach fenolowych, a pasmo ~1100 cm^{-1} rozciągającym drganiom wiązań N i C=C występującym w drugorzędowych aminach i strukturach aromatycznych. Uzyskane zdjęcia SEM wykazały, że biowęgiel był wysoce niejednorodny.

Rysunek 2 przedstawia eksperymentalne krzywe adsorpcji tetracykliny i karboksyny wraz z ich dopasowaniem do izotermy Langmuira-Freundlicha, nastomiast rys.3 efektywność biowęgla względem usuwania tetracykliny i karboksyny w układach pojedynczych i mieszanych.



Rys.2. Eksperymentalne krzywe adsorpcji tetracykliny i karboksyny (q_e – wielkość adsorpcji; C_e-stężenie równowagowe) wraz z dopasowaniem do izotermy Langmuira-Freundlicha.



Rys.3. Zdolność adsorpcyjna biowęgla względem tetracykliny i karbosyny w układach pojedynczych i mieszanych.

W Tabeli 2 zestawiono parametry dopasowania danych eksperymentalnych do modelowej izotermy adsorpcji Langmuira-Freundlicha.

Tabela 2. Parametry izoterm adsorpcji tetracykliny i karboksyny na biowęglu (K – stała; A_m – pojemność monowarstwy; m – parametr niejednorodności).

Adsorbat	Izoterma Langmuira – Freundlicha			
	K [L/mg]	A_m [mg/g]	m	R^2
Tetracyklina	0,43±0.12	4,96±0.57	0,26±0,06	0,99
Karboksyna	0,25±0,002	3,19±0,09	0,51±0,11	0,99

Oddziaływania elektrostatyczne, wiązania wodorowe i oddziaływania π–π między adsorbentem i adsorbatem stanowiły ważną rolę w mechanizmie adsorpcji tetracykliny i karboksyny na biowęglu [4]. Grupy zawierające azot w strukturze adsorbatów tworzyły wiązania wodorowe i asocjowały z grupami funkcyjnymi (grupami hydroksylowymi i aminowymi) obecnymi na powierzchni biowęgla. Oddziaływania π–π powstawały między strukturami aromatycznymi tetracykliny i karboksyny (π-akceptor elektronów) oraz aromatycznym węglem obecnym w strukturze biowęgla (π-donor elektronów). Analiza otrzymanych parametrów izoterm oraz współczynnika korelacji wykazuje, że izoterma Langmuira-Freundlicha dobrze opisuje adsorpcję tetracykliny i karboksyny na biowęglu z łętów ziemniaka. Wartości parametru *m* są poniżej 1, co świadczy o niejednorodności powierzchni badanego adsorbentu.
Uzyskane wyniki wykazały również, że karboksyna i tetracyklina są lepiej adsorbowane w układzie mieszanym niż w układzie pojedynczym. Wzrost efektywności w przypadku tetracykliny wyniósł 18,36%, a w przypadku karboksyny – 19,02%. Obserwowane zjawisko było podyktowane oddziaływaniami π–π między cząsteczkami antybiotyku i pestycydu.

Wnioski: Stosunkowo wysoka powierzchnia właściwa oraz struktura mezoporowata przyczyniła się do wysokich pojemności adsorpcyjnych biowęgla względem tetracykliny oraz karboksyny. Eksperymentalne dane adsorpcyjne są najlepiej opisywane przez izotermę Langmuira-Freundlicha. Badany biowęgiel ma znacznie większe zdolności adsorpcyjne w roztworach zawierających dwa adsorbaty jednocześnie. a zatem, prezentowany materiał wykazuje potencjał do usprawnienia procesu usuwania zanieczyszczeń organicznych ze środowisk wodnych.

Literatura:

1. B.S. Rathi, P.S. Kumar, D.V.N. Vo, Science of Total Envrionment, 797 (2021) 149134.
2. K. Szewczuk-Karpisz, A. Tomczyk, M. Celińska, Z. Sokołowska, M. Kuśmierz, Materials, 14 (2021) 2584.
3. A. Tomczyk, Z. Sokołowska, P. Boguta, Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 19 (2020) 191.
4. A.A. Mohammed, S.L. Kareem, Alexandria Engineering Journal, 58 (2019) 917.

USUWANIE RODAMINY B NA ADSORBENTACH OTRZYMANYCH z POZOSTAŁOŚCI PO EKSTRAKCJI NADKRYTYCZNEJ GLONÓW SŁODKOWODNYCH

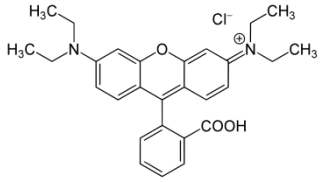
P. SZCZOTKA[1], R. WOLSKI[1], A. BAZAN-WOŹNIAK[1], B. ŁĘSKA[2], A. WOŹNIAK-BRASZAK[3], R. PIETRZAK[1], [1]Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Chemii Stosowanej, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, [2]Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Fizykochemii Środowiska, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, [3]Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Fizyki, Zakład Fizyki Materiałów Funkcjonalnych, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 2, 61-614 Poznań.

Abstrakt: Niniejsza praca przedstawia badania adsorpcji rodaminy B z roztworów wodnych na adsorbentach biowęglowych otrzymanych z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej glonów *Cladophora glomerata*. Biowęgle otrzymano na drodze aktywacji fizycznej i bezpośredniej prekursora. Dla otrzymanych biowęgli przeprowadzono pomiar parametrów teksturalnych, a także określono charakter kwasowo/zasadowy otrzymanych biomateriałów.

Wprowadzenie: Przemysł farmaceutyczny, kosmetyczny, tekstylny czy też papierniczy generują duże ilości różnego rodzaju związków organicznych zanieczyszczających wody powierzchniowe. Niestety większość z nich nie ulega biodegradacji [1]. Dlatego też związki te powinny być starannie neutralizowane. Jedną z metod umożliwiających rozwiązanie tego problemu jest zastosowanie sorbentów węglowych zdolnych do efektywnego adsorbowania cząsteczek z fazy ciekłej [2]. Szeroką grupę prekursorów wykorzystywanych do produkcji biowęgli stanowią surowce odpadowe. Godnym uwagi prekursorem może okazać się między innymi odpad po ekstrakcji nadkrytycznej glonów. Glony z rodzaju *Cladophora* są bardzo rozpowszechnionymi organizmami wodnymi. Występują w wodach słodkich i słonych w strefach o klimacie ciepłym i umiarkowanym. Glony z rodzaju *Cladophora* są znanym i cenionym surowcem zawierającym m.in. karotenoidy, kwasy tłuszczowe i polisacharydy. Efektywną i jednocześnie selektywną metodą umożliwiającą pozyskiwanie różnego rodzaju związków aktywnych z glonów jest ekstrakcja płynem w stanie nadkrytycznym [3]. z kolei odpad po ekstrakcji nadkrytycznej glonów może być wykorzystywany do produkcji adsorbentów biowęglowych. Pozwoli to, nie tylko na zagospodarowanie tego typu odpadów, ale może przyczynić się również do znacznej redukcji kosztów wytwarzania sorbentów węglowych.
W związku z powyższym celem pracy było otrzymanie serii adsorbentów biowęglowych z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej glonów z rodzaju *Cladophora glomerata*, a także ocena ich zdolności sorpcyjnych wobec roztworów wodnych rodaminy B.

Część eksperymentalna: Prekursorem adsorbentów biowęglowych były pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej glonów słodkowodnych z gromady zielenic, *Cladophora glomerata (nazwa polska* gałęzatek). Materiał wyjściowy poddano procesowi karbonizacji w dwóch temperaturach tj. 300 (GK3) i 400°C (GK4). Proces prowadzono w reaktorze rurowym, w atmosferze azotu, którego przepływ wynosił 170 ml/min. Prekursor ogrze-

wano od temperatury pokojowej do końcowej temperatury procesu karbonizacji z szybkością 10°C/min. Po osiągnięciu temperatury końcowej próbki termostatowano przez 60 minut, a następnie chłodzono w przepływie azotu. Otrzymane karbonizaty poddano następnie aktywacji fizycznej za pomocą tlenku węgla(IV). Temperatura aktywacji wynosiła 700°C (AF), przepływ CO_2 250 ml/min, a czas termostatowania próbek 45 minut. Drugim sposobem otrzymywania biowęgli była aktywacja bezpośrednia materiału wyjściowego. Proces prowadzono w tym samym reaktorze rurowym, co w przypadku aktywacji fizycznej. Temperatura aktywacji wynosiła 600 (GAB6) i 650°C (GAB65), przepływ CO_2 250 ml/min, a czas termostatowania próbek 45 minut.
Dla wszystkich biowęgli oznaczono pH ich wyciągów wodnych, zawartość powierzchniowych grup tlenowych o charakterze kwasowym i zasadowym oraz wyznaczono powierzchnię właściwą metodą BET. Dokonano również oceny zdolności sorpcyjnych otrzymanych adsorbentów wobec roztworów wodnych rodaminy B (rys.1). Pomiary spektrofotometryczne prowadzono za pomocą dwuwiązkowego spektrofotometru UV-Vis (Cary Bio 100, Varian), przy długości fali 553 nm.



Rys.1. Wzór strukturalny rodaminy B.

Wyniki: Jak wskazują wyniki badań teksturalnych (Tabela 1) aktywacja fizyczna i bezpośrednia pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej glonów *Cladophora glomerata* nie pozwala na efektywne rozwinięcie ich powierzchni właściwej. Świadczy o tym fakt, iż powierzchnia uzyskanych w ten sposób próbek waha się w przedziale od 32 do 55 m^2/g. Wpływ na parametry teksturalne otrzymanych biowęgli ma temperatura karbonizacji oraz sposób aktywacji prekursora. Podwyższenie temperatury karbonizacji z 300 do 400°C, przyczynia się do poprawy parametrów teksturalnych otrzymywanych adsorbentów.
Z kolei biorąc pod uwagę wpływ metody otrzymywania adsorbentów biowęglowych można stwierdzić, że aktywacja fizyczna pozwala na nieco lepsze rozwinięcie powierzchni właściwej otrzymanych próbek w porównaniu z jednoetapową aktywacją bezpośrednią prekursora. z dalszej analizy danych zestawionych w Tabeli 1 wynika, że struktura porowata otrzymanych biowęgli, składa się w przeważającej części z mezoporów, na co wskazuje wysoka wartość średniej średnicy porów mieszcząca się w przedziale od 5,74 do 6,96 nm.

Tabela 1. Parametry teksturalne biowęgli.

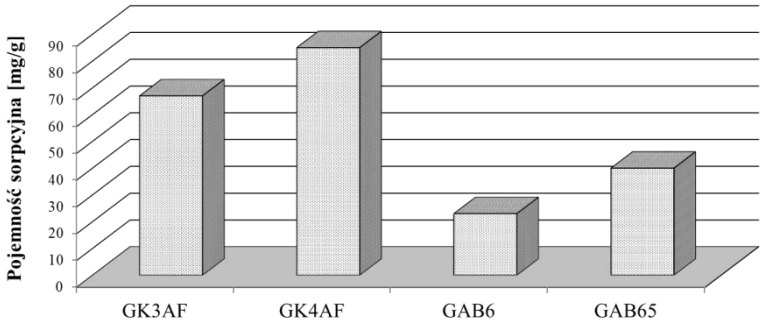
Próbka	Powierzchnia BET [m^2/g]	Objętość porów [cm^3/g]	Średnia średnica porów [nm]
GK3AF	44	0,070	6,96
GK4AF	55	0,077	5,74
GAB6	32	0,093	6,23
GAB65	41	0,079	6,03

Analiza danych przedstawionych w Tabeli 2 pozwala stwierdzić, że powierzchnia właściwa otrzymanych próbek wykazuje wyraźnie zasadowy charakter. Bowiem na powierzchni wszystkich adsorbentów biowęglowych występują wyłącznie ugrupowania zasadowe. Najwięcej zasadowych grup funkcyjnych zawiera w swojej strukturze biowęgiel otrzymany w wyniku karbonizacji prekursora w 400°C, a następnie aktywacji tlenkiem węgla(IV) w 700°C (8,94 mmol/g). Dalsza analiza danych przedstawionych w Tabeli 2 pozwala stwierdzić, że na skutek karbonizacji udział grup zasadowych nieznacznie wzrasta. Natomiast biorąc pod uwagę wpływ metody aktywacji prekursora na właściwości kwasowo-zasadowe biowęgli można stwierdzić, że aktywacja bezpośrednia pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej glonów pozwala na otrzymanie adsorbentów o zdecydowanie mniej zasadowym charakterze powierzchni w porównaniu z dwuetapową aktywacją fizyczną. Wyniki te potwierdzają wartości pH wyciągów wodnych otrzymanych próbek.

Tabela 2. Właściwości kwasowo-zasadowe biowęgli.

Próbka	pH	Grupy kwasowe [mmol/g]	Grupy zasadowe [mmol/g]
GK3AF	11,0	0,00	8,72
GK4AF	11,3	0,00	8,94
GAB6	10,5	0,00	3,84
GAB65	10,8	0,00	3,95

Wyniki testów adsorpcyjnych (rys.2) pozwalają stwierdzić, że otrzymane biowęgle wykazują zróżnicowane właściwości sorpcyjne wobec stosowanego barwnika. Najmniej efektywnym adsorbentem okazał się węgiel GAB6, którego pojemność sorpcyjna wynosiła zaledwie 23 mg/g. Tak niskie pojemności sorpcyjne są zapewne konsekwencją słabo rozwiniętej struktury porowatej. Największą efektywność usuwania rodaminy B z roztworów wodnych posiadała próbka GK4AF, w przypadku, której pojemność sorpcyjna wobec stosowanego barwnika wynosiła 85 mg/g. Zgodnie z danymi zebranymi na rys.2 efektywność usuwania rodaminy B z roztworów wodnych przez otrzymane biowęgle rośnie wraz ze wzrostem temperatury karbonizacji. z kolei biorąc pod uwagę metodę otrzymywania próbek można stwierdzić, że aktywacja fizyczna pozwala na otrzymanie biowęgli charakteryzujących się wyższą pojemnością sorpcyjną wobec stosowanego barwnika w porównaniu z aktywacja bezpośrednią prekursora.



Rysunek 2. Zdolności sorpcyjne otrzymanych biowęgli wobec rodaminy B.

Wnioski: Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że pozostałość po ekstrakcji nadkrytycznej glonów może stanowić tani i łatwo dostępny prekursor do pozyskiwania biowęgli. Wykazano, iż aktywacja fizyczna i bezpośrednia prekursora pozwala na otrzymanie biowęgli o słabo rozwiniętej powierzchni właściwej oraz zasadowym charakterze powierzchni. Otrzymane wyniki wskazują, iż niezbędna jest optymalizacja procesu wytwarzania adsorbentów biowęglowych, obejmująca dobór odpowiednich parametrów karbonizacji i aktywacji, a także samej metody aktywacji w celu uzyskiwania biowęgli o bardziej korzystnych parametrach teksturalnych i adsorpcyjnych.

Literatura:

1. S. Jones, N. Richardson, M. Bennett, S.R. Hoon, Science of the Total Environment, 502 (2015) 385.
2. A. Bazan-Wozniak, P. Nowicki, R. Wolski, R. Pietrzak, Materials, 14 (2021) 3192.
3. J. Fabrowska, A. Kapuścińska, B. Łęska, K. Feliksik-Skrobich, I. Nowak, Acta Polniae Pharmaceutica, 74 (2017) 633.

USUWANIE SZKODLIWYCH DLA ŚRODOWISKA ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH z UKŁADÓW WODNYCH PRZY WYKORZYSTANIU BIOWĘGLI

D. PALUCH, A. BAZAN-WOŹNIAK, R. WOLSKI, R. PIETRZAK, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Chemii Stosowanej, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań.

Abstrakt: Zanieczyszczenia wód powierzchniowych i gruntowych stanowią istotny problem dla współczesnego świata. Dużą rolę odgrywają tutaj syntetyczne barwniki stosowane w wielu gałęziach przemysłu. Dlatego też w pracy przedstawiono wyniki pomiarów kinetyki adsorpcji błękitu metylenowego na biowęglach otrzymanych z owoców kminku zwyczajnego i kopru włoskiego. Do określenia pojemności sorpcyjnych wykorzystano badania spektrofotometryczne w zakresie UV-Vis.

Wprowadzenie: Ustawa PRAWO WODNE z dnia 20 lipca 2017 definiuje ścieki przemysłowe, jako ścieki odprowadzane z terenów, na których prowadzi się działalność handlową lub przemysłową albo składową, niebędące ściekami bytowymi lub wodami opadowymi [1]. Najprostszym sposobem usuwania ścieków jest odprowadzanie ich do naturalnych zbiorników wód powierzchniowych tj. wód płynących, stojących lub wprost do gleby, co wiąże się z zanieczyszczeniem środowiska. Jednak zgodnie z obowiązującym w naszym kraju Prawem Wodnym [1] nie można ścieków nieoczyszczonych odprowadzać do odbiorników. Muszą one być poddawane procesom oczyszczania.

Głównymi zanieczyszczeniami spotykanymi w ściekach są rozproszone w postaci zawiesin i rozpuszczone związki organiczne i mineralne. w procesach oczyszczania ścieków najczęściej stosuje się procesy filtracji, koagulacji, utleniania, a przede wszystkim adsorpcji. w procesach adsorpcyjnych wykorzystuje się porowate materiały węglowe takie jak węgiel aktywny. Na powierzchni węgli aktywnych są ugrupowania tlenowe, które mogą mieć charakter kwasowy jak i zasadowy. Dzięki temu węgle mogą przejawiać selektywne właściwości wobec kationowych i anionowych związków organicznych, które są obecne w ściekach przemysłowych. Procesy adsorpcyjne pozwalają na usunięcie ze ścieków związków niebezpiecznych dla zdrowia ludzi i zwierząt oraz środowiska naturalnego [2].

W związku z powyższym celem pracy było otrzymanie serii adsorbentów biowęglowych z owoców kminku zwyczajnego i kopru włoskiego oraz określenie przydatności uzyskanych sorbentów pod kątem usuwania ciekłych zanieczyszczeń organicznych reprezentowanych przez kationowy barwnik – błękit metylenowy.

Część eksperymentalna: Prekursorami biowięgli były owoce kminku zwyczajnego (KZ) i kopru włoskiego (KW) o wielkości uziarnienia od 0,1 mm do 0,9 mm. Zawartość wilgoci w stanie powietrzno-suchym wynosiła: dla kminku zwyczajnego 5,6 %, a dla kopru włoskiego 5,3 %. Materiały wyjściowe poddano aktywacji bezpośredniej (A) w dwóch wariantach temperaturowych 750ºC (A75) i 800ºC (A8) przez czas 60 minut.

Proces prowadzono w atmosferze tlenku węgla(IV), którego przepływ wynosił 250 ml/min.
Zdolności sorpcyjne biowęgli względem błękitu metylenowego zbadano przy wykorzystaniu spektrofotometru UV-Vis Cary 100, firmy Varian. Pomiary spektrofotometryczne dla błękitu metylenowego mierzono przy długości fali 665 nm.
Do analizy uzyskanych danych zastosowano dwa modele, mianowicie równanie Langmuira i Freundlicha [3].
Równanie Langmuira ma postać:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \times q_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}}$$

gdzie: C_e - stężenie barwnika w roztworze po adsorpcji [mg/l], q_e - ilość zaadsorbowanego barwnika [mg/g], K_L - stała Langmuira [l/mg], q_{max} - pojemność adsorpcyjna monowarstwy [mg/g].

Równanie izotermy Freundlicha stosowane jest do opisu układów heterogenicznych. Logarytmiczną postać równania Freundlicha można przedstawić za pomocą następującej zależności:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \cdot \log C_e$$

gdzie: q_e - ilość zaadsorbowanego barwnika [mg/g], K_F - stała Freundlicha [l/g], 1/n - stała związana z powinowactwem adsorbatu do adsorbentu, C_e - stężenie barwnika w roztworze po adsorpcji [mg/l].

Kinetykę adsorpcji błękitu metylenowego zbadano w oparciu o dwa modele: pierwszego i drugiego rzędu [4].
Pierwsze z nich wykorzystuje założenie, że szybkość danej reakcji jest wprost proporcjonalna do różnicy stężenia równowagowego adsorbatu w fazie stałej adsorbentu i stężenia chwilowego substancji zaadsorbowanej w fazie stałej. Równanie kinetyki pierwszego rzędu można przedstawić w następujący sposób:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$$

gdzie: q_e - ilość barwnika zaadsorbowanego w stanie równowagi [mg/g], q_t - ilość adsorbatu zaadsorbowanego w danym czasie [mg/g], t - czas [min], k_t - stała adsorpcji pierwszego rzędu [min^{-1}].

Model kinetyczny drugiego rzędu można przedstawić za pomocą następującego równania:

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

k_2 - stała szybkości reakcji drugiego rzędu [g/mg·min].

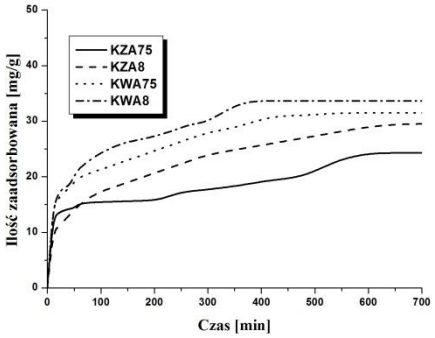
Wyniki: Analizując uzyskane pojemności sorpcyjne (q_e) przedstawione w Tabeli 1 można stwierdzić, iż wpływ na sorpcję błękitu metylenowego ma rodzaj prekursora oraz temperatura aktywacji. Najskuteczniejszym adsorbentem okazał się biowęgiel KWA8, który jest wstanie zaadsorbować 77 mg barwnika. z kolei najmniej efektywnym adsor-

bentem okazała się próbka KZA75. Sorbenty biowęglowe pozyskane na drodze aktywacji bezpośredniej owoców kminku zwyczajnego charakteryzowały się około 30 mg niższą pojemnością sorpcyjną w porównaniu z próbkami otrzymanymi z owoców kopru włoskiego. Ponadto niezależnie od rodzaju użytego do badań prekursora, pojemność sorpcyjna wzrasta wraz ze wzrostem temperatury aktywacji. Dalsza analiza danych zestawionych w Tabeli 1 pozwala również stwierdzić, iż wyznaczona doświadczalnie pojemność adsorpcyjna (q_e) dla wszystkich biowęgli była zbliżona do teoretycznie wyznaczonej wartości q_{max}. Ponadto wartości współczynnika korelacji R^2 potwierdzają lepsze dopasowanie izotermy Langmuira do danych eksperymentalnych. Dane te pozwalają przypuszczać, iż w przypadku badanych biomateriałów mamy do czynienia z tworzeniem się monowarstwy adsorpcyjnej na powierzchni adsorbentu.

Tabela 1. Wartości stałych wyznaczone z izoterm Langmuira i Freundlicha dla błękitu metylenowego.

Próbka	q_e [mg/g]	Langmuir			Freundlich		
		q_{max} [mg/g]	R^2	K_L [l/mg]	R^2	K_F [mg/g(l/mg)$^{1/n}$]	1/n
KZA75	43	44	0,949	0,034	0,961	20,09	0,034
KZA75	49	50	0,990	0,088	0,949	30,97	0,207
KWA75	71	73	0,954	0,014	0,940	27,16	0,433
KWA8	77	78	0,975	0,020	0,813	44,01	0,314

Celem prezentowanych badań było również zbadanie wpływu czasu kontaktu adsorbentu z roztworem barwnika na uzyskiwane pojemności sorpcyjne. Wyniki pomiarów przedstawiono na rys.1. Analizując przebieg izoterm można stwierdzić, że zdolność sorpcyjna wobec błękitu metylenowego wzrasta wraz z wydłużeniem czasu kontaktu, aż do osiągnięcia stanu równowagi. Na podstawie przebiegu izoterm można stwierdzić, że w pierwszym etapie procesu gwałtownie wzrasta adsorpcja badanego barwnika. Uzyskane rezultaty wskazują, że w przypadku błękitu metylenowego potrzebny jest czas od 360 do 570 minut, aby osiągnąć stan równowagi adsorpcyjnej. Wraz z upływem procesu, cząsteczki barwnika organicznego przenikają w głębsze pory adsorbenta, powodując tym samym zwolnienie procesu sorpcji, aż do zapełnienia wszystkich miejsc aktywnych [4].



Rys.1. Wpływ czasu kontaktu na ilość zaadsorbowanego błękitu metylenowego na otrzymanych biowęglach.

Kinetykę adsorpcji błękitu metylenowego na otrzymanych adsorbentach bioweglowych scharakteryzowano przy pomocy dwóch modeli: pierwszego i drugiego rzędu. Wyniki

zestawiono w Tabeli 2. Zebrane dane wskazują, że kinetyka adsorpcji błękitu metylenowego na badanych materiałach przebiegała zgodnie z modelem drugiego rzędu. Dla tego modelu odnotowano wyższe wartości współczynnika korelacji R^2.

Tabela 2. Wartości stałych wyznaczone dla modeli kinetycznych pierwszego i drugiego rzędu.

Próbka	q_e [mg/g]	Kinetyka pierwszego rzędu			Kinetyka drugiego rzędu		
		k_1 [1/min]	R^2	$q_{e,cal}$ [mg/g]	R^2	k_2 [g/mg×min]	$q_{e,cal}$ [mg/g]
KZA75	24	$2{,}30\times10^{-3}$	0,963	11	0,964	$6{,}21\times10^{-4}$	25
KZA75	30	$2{,}31\times10^{-3}$	0,928	16	0,961	$4{,}96\times10^{-4}$	31
KWA75	31	$3{,}46\times10^{-3}$	0,918	26	0,934	$1{,}60\times10^{-4}$	38
KWA8	34	$5{,}30\times10^{-3}$	0,980	18	0,992	$5{,}96\times10^{-4}$	36

Wnioski: Biowęgle otrzymane z owoców kminu zwyczajnego i kopru włoskiego zostały zastosowane w procesie adsorpcji błękitu metylenowego z jego roztworów wodnych. Najskuteczniejszym adsorbentem okazał się biowęgiel pozyskany na drodze aktywacji bezpośredniej owoców kopru włoskiego w temperaturze 800ºC. Wykazano, że w przypadku adsorpcji barwnika dla wszystkich otrzymanych materiałów biowęglowych mamy do czynienia z tworzeniem się monowarstwy adsorpcyjnej. Ponadto testy adsorpcyjne wykazały, że kinetyka adsorpcji błękitu metylenowego na otrzymanych adsorbentach biowęglowych zachodzi zgodnie z modelem drugiego rzędu.

Literatura:

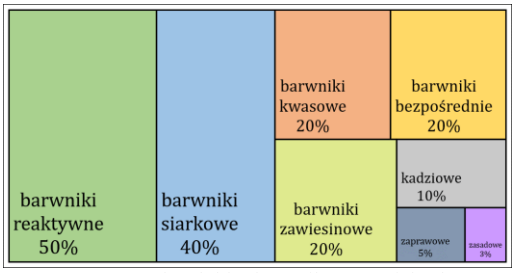
1. Ustawa Prawo wodne z dnia 20 lipca 2017 r. Dz.U. 2017, poz. 1566
2. J. Pena, A. Villot, C. Gerente, Biomass and Bioenergy, 132 (2020) 105435.
3. A. Bazan-Wozniak, P. Nowicki, R. Pietrzak, Journal of Cleaner Production, 152 (2017) 222.
4. A. Bazan-Woźniak, R. Pietrzak, Chemical Engineering Journal, 393 (2020) 124785.

USUWANIE BARWNIKÓW BEZPOŚREDNICH Z ROZTWORÓW WODNYCH NA ANIONICIE POLISTYRENOWYM - BADANIA RÓWNOWAGOWE

Z. HUBICKI, **M. WAWRZKIEWICZ**, **A. DĘBEK, A. KUCHARCZYK**, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Nieorganicznej, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Przeprowadzono badania sorpcji trzech barwników bezpośrednich (czerwień bezpośrednia 23, oranż bezpośredni 26 oraz czerń bezpośrednia 22) na słabo zasadowym anionicie polistyrenowym o strukturze makroporowatej Amberlyst A21. Wyznaczono parametry równowagowe sorpcji oraz podjęto próbę regeneracji anionitu.

Wprowadzenie: Dynamiczny rozwój przemysłu włókienniczego, celulozowo-papierniczego, chemicznego, garbarskiego i kosmetycznego, przyczynia się bezpośrednio do zanieczyszczenia wód powierzchniowych barwnikami. Oszacowano, że rocznie wytwarza się $7 \cdot 10^5$ ton różnych substancji barwiących, z czego około $2 \cdot 10^5$ ton trafia bezpośrednio do ścieków wskutek niewłaściwego procesu barwienia [1-4]. Na rys.1 przedstawiono maksymalne zawartości barwników z poszczególnych klas, których zrzut do ścieków odnotowano w krajach europejskich [5].

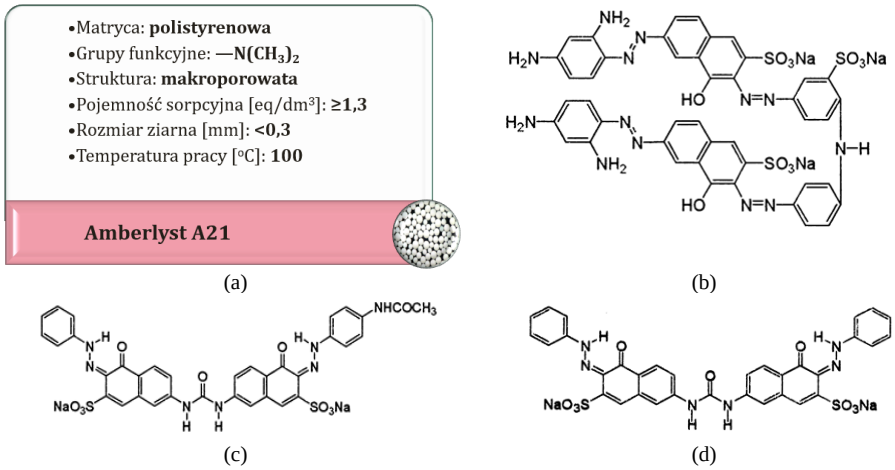


Rys.1. Maksymalna zawartość poszczególnych klas barwników w ściekach przemysłu włókienniczego na terenie Europy [5].

Ścieki zawierające barwnik stanowią zagrożenie dla fauny, flory i ludzi. Negatywnie wpływają na przenikanie światła do wody, hamują reakcje fotosyntezy oraz produkcję tlenu w wodzie przez rośliny podwodne. Dodatkowo niektóre barwniki są rakotwórcze i wykazują charakter mutagenny. Czerwień dyspersyjna 1 wykorzystywana w przemyśle włókienniczym wykazuje aktywność mutagenną na poziomie chromosomów [6]. Podobnie zachowuje się oranż dyspersyjny 1, który indukuje uszkodzenia DNA, a ponadto ma działanie cytotoksyczne [6]. Czerwień zasadowa 9 stosowana w przemyśle tekstylnym, skórzanym, papierniczym i reprograficznym jest rakotwórcza oraz wykazuje wysoką toksyczność względem organizmów żywych środowiska wodnego [7]. w warunkach beztlenowych rozkłada się do rakotwórczych amin aromatycznych, a ich usuwanie ze zbiorników wodnych może powodować alergiczne zapalenie skóry, mutacje i nowotwory [8].

Konieczne jest nie tylko kompleksowe oczyszczanie wód zawierających ww. substancje, ale także ograniczenie wycieków zawierających kwasy organiczne i nieorganiczne, elektrolity, jony metali ciężkich oraz środki powierzchniowo czynne stanowiące substancje pomocnicze w procesie barwienia. Uzyskanie takich efektów umożliwiają procesy adsorpcji, które pozwalają między innymi na koncentrację dużych ilości zanieczyszczeń oraz oddzielenie substancji rozpuszczonych zgodnie z selektywnym oddziaływaniem. Proces adsorpcji jest najbardziej popularną metodą usuwania zanieczyszczeń nieorganicznych oraz organicznych różnego typu. Wyróżnia się wysoką skutecznością, prostotą i niskimi kosztami eksploatacji. Istotą tego procesu jest konieczność doboru odpowiedniego adsorbentu o wysokim powinowactwie do barwników.
Celem pracy była ocena efektywności usuwania czerwieni bezpośredniej 23 (C.I. Direct Red 23, DR23), oranżu bezpośredniego 26 (C.I. Direct Orange 26, DO26) oraz czerni bezpośredniej 22 (C.I. Direct Black 22, DB22) z roztworów wodnych za pomocą dostępnego w handlu anionitu polistyrenowego Amberlyst A21 (A21) o trzeciorzędowych grupach aminowych. Zdolności sorpcyjne wymieniacza anionowego względem ww. barwników określono w oparciu o izotermy adsorpcji Freundlicha, Langmuira i Temkina. Dokonano regeneracji anionitu.

Część eksperymentalna: Charakterystykę adsorbentu oraz wzory sumaryczne barwników przedstawiono na rys.2. w celu przygotowana roztworu podstawowego odważono odpowiednią ilość barwnika i rozpuszczono w wodzie destylowanej.



Rys.2. Właściwości fizykochemiczne anionitu (a) oraz wzory strukturalne barwników: DB22 (b), DR23 oraz DO26 (c).

Roztwory robocze o pożądanych stężenia otrzymano przez kolejne rozcieńczenia. Stężenie barwników mierzono spektrofotometrycznie przy maksymalnej długości fali.
Eksperymenty przeprowadzono metodą statyczną w układzie 0,5 g adsorbentu/0,05 L roztworu barwnika. Kolby z zawartością umieszczono w termostatowanej wytrząsarce mechanicznej i mieszano ze stałą prędkością 180 1/min w temp. 25 ^{o}C w ustalonym

czasie (24h). Ilość barwnika zaadsorbowanego w stanie równowagi, q_e [mg/g] obliczono z równania:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{W} V$$

gdzie: C_0, C_e - stężenia barwnika w roztworze odpowiednio na początku sorpcji i w stanie równowagi [mg/L], V - objętość roztworu [L], w - masa suchego anionitu [g].

Po procesie sorpcji została podjęta próba regeneracji anionitu, poprzez zastosowanie następujących warunków eksperymentalnych : 0,5 g anionitu z zaadsorbowanym barwnikiem (3,3 mg/g DR23; 4,3 mg/g DO26; 3,1 mg/g DB22) umieszczono w kolbie stożkowej i wytrząsano z 50 mL wcześniej sporządzonych roztworów wybranych eluentów. Regeneracji anionitu dokonano stosując następujące roztwory: 1 M NaOH, 1 M HCl, 1 M NaCl, oraz roztwory 1M NaOH, 1 M HCl i 1 M NaCl w metanolu (50 % v/v). Obliczono stopień desorpcji barwnika z anionitu (% D) na podstawie następującego wzoru:

$$\% D = m_{des}/m_{ads}100\%$$

gdzie: m_{des} - masa zdesorbowanego barwnika [mg], m_{ads} - masa zaadsorbowanego barwnika [mg].

Wyniki: Parametry uzyskane z różnych modeli izoterm dostarczają ważnych informacji na temat mechanizmu sorpcji i właściwości powierzchni adsorbentu, jak również powinowactwa adsorbatu do adsorbentu. w celu opisu ww. zależności w układzie barwniki-Amberlyst A21 zastosowano trzy najbardziej popularne modele izoterm, a mianowicie Langmuira, Freudlicha i Temkina opisane poniższymi równaniami:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0}$$

$$log\, q_e = log\, k_F + \frac{1}{n} log\, C_e$$

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_T}\right) ln\, A + \left(\frac{RT}{b_T}\right) ln C_e$$

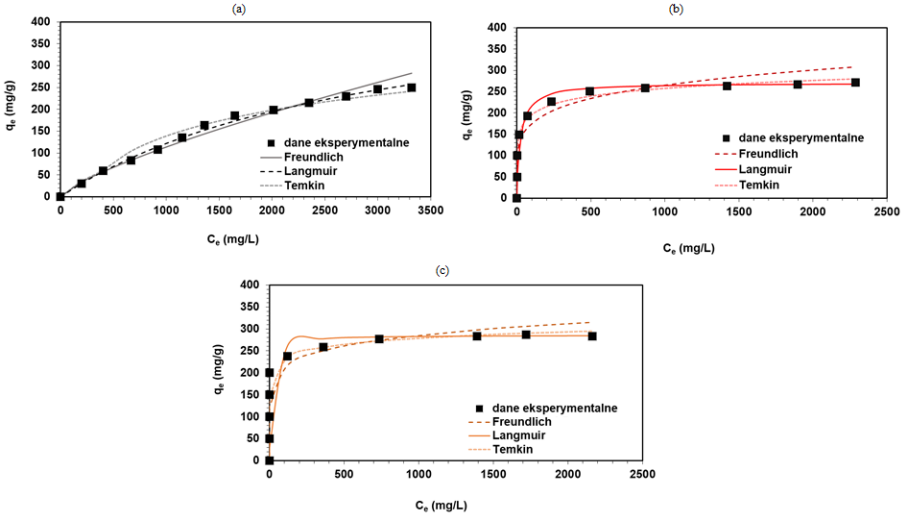
gdzie: C_e – stężenie barwnika w stanie równowagi [mg/L], q_e – ilość barwnika zaadsorbowanego przez jednostkę masy adsorbentu w stanie równowagi [mg/g], Q_0 [mg/L] i b [L/mg] – stałe Langmuira dotyczące pojemności adsorpcyjnej i szybkości absorpcji, k_F [mg/L] i n - stałe Freundlicha, b_T - stała Temkina związana z ciepłem sorpcji [J/mol], a - stała izotermy Temkina [L/g], R - stała gazowa (8,31 J/mol K), T – temperatura [K].

W Tabeli 1 zestawiono parametry ww. izoterm wyznaczone podczas sorpcji DB22, DR23 oraz DO26 z roztworów wodnych na anionicie A21. Analizując uzyskane wyniki można stwierdzić, że adsorpcję barwników DR23 i DO26 na słabo zasadowym anionicie Amberlyst A21 najdokładniej odzwierciedla model adsorpcji Langmuira, co potwierdza wartość współczynnika determinacji R^2 na poziomie 0,999. w układzie DB22-A21, R^2 modelu adsorpcji Freundlicha wykazywał najwyższą wartość i wynosił 0,985. Pojemność monowarstwy Langmuira była największa w przypadku DB22 (491,5 mg/g),

a najmniejsza w stosunku do DR23 (271,1 mg/g). z uwagi na mniejsze wartości współczynników determinacji oraz kształt izoterm (rys.3) modele Freundlicha i Temkina okazały się nieodpowiednie do opisu procesu adsorpcji w badanym układzie adsorbent – adsorbat.

Tabela 1. Wartości parametrów izoterm wyznaczone w układzie barwniki - Amberlyst A21.

Parametry izoterm	Barwniki		
	DB22	DR23	DO26
Langmuir			
Q_0 [mg/g]	491,5	271,1	285,6
b [L/mg]	0,0003	0,0405	0,0915
R^2	0,970	0,999	0,999
Freudlich			
k_F [$(mg^{1-1/n}L^{1/n}/g)$]	0,609	76,2	117,1
n	0,757	0,181	0,129
R^2	0,985	0,900	0,729
Temkin			
A [L/g]	5,1	16,5	632
b_T [J/mol]	29,3	93,2	118,5
R^2	0,962	0,984	0,886



Rys.3. Izotermy adsorpcji DB22 (a), DR23 (b), DO26 (c) na anionicie Amberlyst A21.

Możliwość regeneracji sorbentu jest niezwykle istotna z punktu widzenia jego powtórnego użycia. Efektywność desorpcji może wnosić informację o możliwym mechanizmie sorpcji. z tego względu podjęto próbę regeneracji anionitu wykorzystując różne eluenty. Uwzględniając, że mechanizm sorpcji barwnika na anionicie ma charakter mieszany z równoczesnym udziałem kilku rodzajów oddziaływań (wymiana jonowa oraz odziaływania typu π-π między pierścieniami aromatycznym barwnika, a pierścieniami aromatycznymi obecnymi w szkielecie anionitu) jako roztwory regenerujące zastosowano 1 M NaOH, 1 M HCl, 1 M NaCl, oraz roztwory 1M NaOH, 1 M HCl i 1 M NaCl w metanolu

(50 % v/v). Uzyskane wyniki nie były zadowalające, a największą wartość %D odnotowano stosując jako eluent 1 M NaOH - 50% v/v CH_3OH (Tabela 2).

Tabela 2. Desorpcja barwników bezpośrednich z anionitu.

%D			
	DO26	DR23	DB22
1 M HCl	1,5	2,7	2,1
1 M NaOH	3,3	2,9	3,1
1 M NaCl	2,1	1,9	1,4
50% v/v CH_3OH	1,2	1,7	1,9
1 M HCl - 50% v/v CH_3OH	4,3	3,3	3,1
1 M NaOH - 50% v/v CH_3OH	6,3	5,8	4,2
1 M NaCl - 50% v/v CH_3OH	1,7	2,2	1,9

Wnioski: Podjęto próbę adsorpcyjnego usuwania trzech barwników bezpośrednich C.I. Direct Black 22, C.I. Direct Red 23 i C.I. Direct Orange 26 z roztworów wodnych na słabo zasadowym anionicie polistyrenowym o nazwie Amberlyst A21. w opisie pojemności sorpcyjnej anionitu w stanie równowagi najlepszy okazał się model izotermy adsorpcji Langmuira. Anionit wykazywał największą pojemność sorpcyjną względem barwnika C.I. Direct Black 22. Desorpcja barwników z fazy anionitu nie była zadowalająca z uwagi na mieszany mechanizm retencji z równoczesnym udziałem kilku rodzajów oddziaływań.

Uzyskane wyniki mają znaczenie w technologii oczyszczania wód i ścieków zawierających ww. barwniki azowe. Zastosowany anionit o szkielecie polistyrenowym można wykorzystać w przemyśle włókienniczym, ale wymaga to dodatkowych badań w układzie kolumnowym (metoda dynamiczna).

Literatura:

1. A. Afkhami, M. Saber-Tehrani, H. Bagheri, Journal of Hazardous Materials, 181 (2010) 836.
2. G. Crini, Bioresource Technology, 97 (2016) 1061.
3. J. Kyzioł-Komosińska, C. Rosik-Dulewska, A. Dzieniszewska, M. Pająk, Archives of Environmental Protection, 36 (2010) 3.
4. K. Majewska-Nowak, Ochrona Środowiska, 30 (1986) 17.
5. C. Hessel, C. Allegre, M. Maisseu, F. Charbit, P. Moulin, Journal of Environmental Management, 83 (2007) 171.
6. F.M.D. Chequer, J.P.F. Angeli, E.R.A. Ferraz, M.S. Tsuboy, J.C. Marcarini, M.S. Mantovani, Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis, 676 (2007) 83.
7. O. Duman, S. Tunc, T.G. Polat, Microporous and Mesoporous Materials, 210 (2015) 176.

WPŁYW PROCESÓW ŚRODOWISKOWYCH NA WŁAŚCIWOŚCI BIOWĘGLI

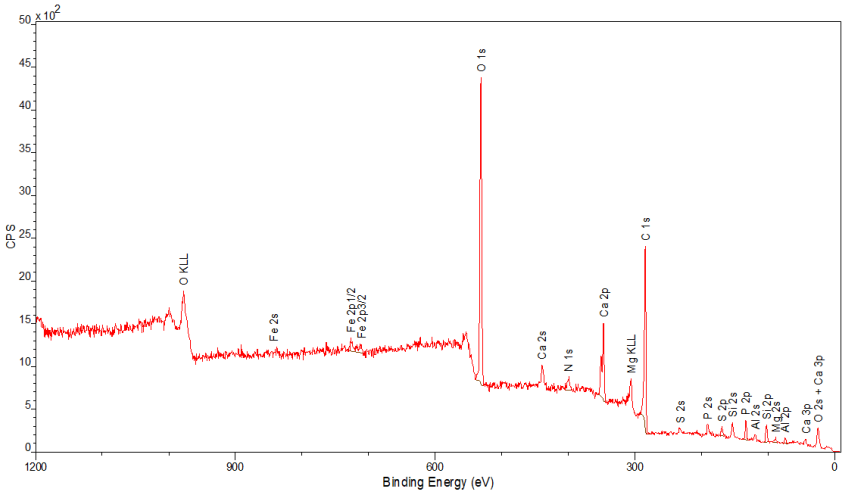
B. CZECH, **A. KRZYSZCZAK**, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Katedra Radiochemii i Chemii Środowiskowej, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin.

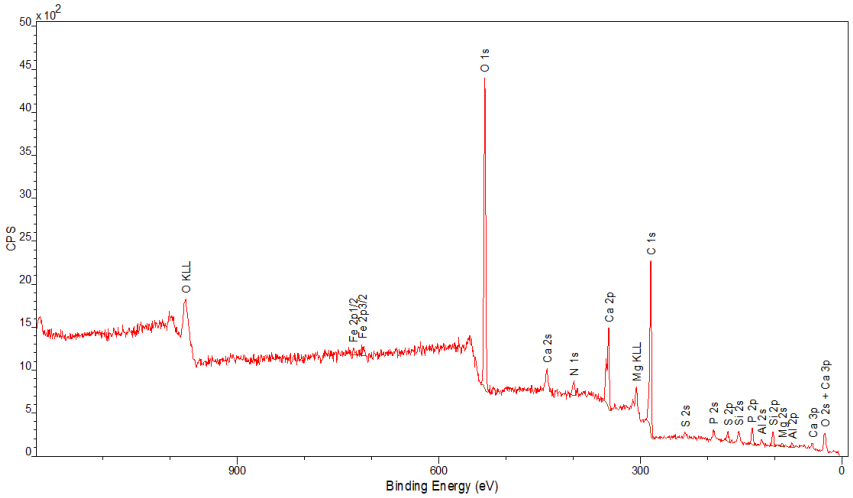
Abstrakt: W ostatnich latach rośnie zainteresowanie zastosowaniem biowęgli w rolnictwie. Spowodowane to jest niekwestionowanymi zaletami tych materiałów, które polepszają żyzność gleb, czy nawet plonowanie. Dodatek biowęgli do gleb jest jednak limitowany, gdyż zawierać mogą one wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), wykazujące działanie toksyczne i kancerogenne. Jednakże pochodne WWA, które zawierają N i o lub S, które charakteryzują się znacznie większą toksycznością. Przyjmuje się jednak, że WWA zawarte w biowęglu nie stwarzają zagrożenia ze względu na ich silne związanie z biowęglem a tym samym mają niską biodostępność. Pod wpływem czynników środowiskowych zmieniają się jednak właściwości biowęgli, w tym także zawartość i biodostępność WWA. Nieliczne badania nad wpływem procesów środowiskowych na zawartość i biodostępność WWA i ich pochodnych zawartych w biowęglach wskazują, że starzenie chemiczne biowęgli prowadzi do znaczących zmian w ich składzie chemicznym. Zmiany te wpływają na biodostępność toksycznych związków.

Wprowadzenie: W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie zastosowaniem biowęgli w rolnictwie czy w remediacji gleb [1]. Biowęgiel to porowaty materiał otrzymywany w wyniku termicznego rozkładu biomasy w atmosferze o ograniczonej zawartości tlenu [2]. Stosowanie biowęgli do gleb skutkuje poprawą ich właściwości teksturalnych i zwiększeniem puli dostępnych nutrientów [3], co przekłada się na lepsze plonowanie i lepsza jakość upraw [4-5]. Niemniej, biowęgle, tak jak inne materiały węglowe, mogą być źródłem wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) [6] oraz ich pochodnych zawierających azot, tlen lub siarkę (N-WWA, O-WWA, S-WWA) [7-8]. Ze względu na potwierdzoną toksyczność amerykańska Agencja Ochrony Środowiska (US EPA) i Unia Europejska [9] uznały te związki za zanieczyszczenia, których stężenia należy monitorować. WWA mogą pochodzić z niecałkowitego spalania substancji organicznych w przemyśle, pod czas spalania paliw [10-11] oraz geochemicznego formowania paliw kopalnych [12]. Gleby wykazują tendencję do akumulacji WWA [13].
W glebie biowęgle poddawane są presji czynników środowiskowych takich jak różnice temperatur, aktywność drobnoustrojów, zmiany wilgotności i opady deszczu i śniegu, co zdecydowanie wpływa na zmiany ich właściwości fizykochemicznych, ale też powinno wpływać na zawartość w nich WWA i ich pochodnych [14]. Wszystkie te zmiany można przyspieszyć doświadczalnie przez cykle mokre-suche, cykle zamrażania-rozmrażania, utlenianie chemiczne, inokulację mikrobiologiczną i napromieniowanie UV, a zatem przeprowadzając procesy starzenia fizycznego, chemicznego, biologicznego czy enzymatycznego [14]. Celem badań było określenie zmian właściwości fizykochemicznych biowęgla otrzymanego z osadów ściekowych od wpływem przedłużonego, 6 miesięcznego działania wysokich temperatur, 60°C i 90°C .

Część eksperymentalna: Procesy starzenia chemicznego biowęgli otrzymanych podczas pirolizy (600°C) osadu ściekowego z oczyszczalni ścieków w Zamościu (Polska) przeprowadzono przez wystawienie biowęgla na działanie 60 °C i 90 °C w hermetycznych pojemnikach ze stali nierdzewnej podczas procesu chemicznego starzenia (6 miesięcy). Podczas wszystkich eksperymentów starzenia utrzymywano 40% pojemności wodnej. Do badań zastosowano starzenie prowadzone przez 6 miesięcy, gdyż jest to czas, który zgodnie z wcześniejszymi badaniami [15] przejawia się największymi zmianami właściwości materiałów węglowych. Starzone materiały poddano podstawowym analizom fizykochemicznym to jest określeniu składu powierzchni metodą XPS, składu uwzględniającego zawartość azotu, węgla i wodoru (analiza CHN) a także metodą niskotemperaturowej adsorpcji azotu w celu określenia podstawowych parametrów porowatości. w biowęglach określono również zawartość całkowitych i biodostępnych WWA i ich pochodnych zawierających N lub O.

Wyniki: Powierzchnia biowęgli charakteryzowała się obecnością wielu grup funkcyjnych i pierwiastków takich jak: C, O, N, Ca, Si, P, Al, S and Fe. Przed starzeniem na powierzchni biowęgla występowały głównie następujące formy węgla: C-C, C-H, C-OH, C-O-C, C=O, O=-C=O. Starzenie znacząco wpłynęło na zwiększenie heterogeniczności powierzchni, gdyż zaobserwowano w widmie XPS także obecność innych grup funkcyjnych np. O=C-OH (rys.1).





Rys.1. Widma XPS badanych materiałów: a) biowęgiel starzony w 60°C, b) biowęgiel starzony w 90°C.

Zawartość C% na powierzchni uległa zwiększeniu z 37,76% do 46,8% po starzeniu, niezależnie od zastosowanej temperatury starzenia. Podobnie, udział masowy powierzchniowego O% na powierzchni biowęgla starzonego uległ zwiększeniu z 27% do 29%; zmalała natomiast zawartość azotu z 2,3% do 0,71% (60°C) i 0,61% (90°C). Starzenie biowęgli, szczególnie w zakresie wysokich temperatur, spowodowało natomiast znaczny ubytek zawartości węgla w objętości, wzrosła zaś ilość N% (Tabela 1). Starzenie zatem wpływa na skład i funkcjonalność powierzchni.

Tabela 1. Analiza elementarna CHN badanych biowęgli.

Skład	niestarzony	60°C	90°C
N%	2,243	2,221±0,079	2,32±0,014
C%	24,446	24,0575±0,6655	21,7665±0,2215
H%	0,861	0,9215±0,0595	0,6745±0,0455

Starzenie wpłynęło również na zawartość całkowitej frakcji WWA i ich pochodnych w biowęglach (Tabela 2). Przede wszystkim zwiększeniu uległa zawartość całkowitej frakcji oznaczanych WWA i ich pochodnych w starzonych biowęglach (Tabela 2). Wartym podkreślenia jest fakt, że pomimo znacznego zwiększenia ilości oznaczanych WWA i ich pochodnych, biodostępność tych związków znacząco zmalała.

Tabela 2. Zawartość WWA i ich pochodnych w badanych biowęglach.

Materiał	WWAcałk.± SD [ng g^{-1}]	O+,N+WWAcałk. ± SD [ng L^{-1}]	WWAbiod.± SD [ng L^{-1}]	O+,N+WWAbiod. ± SD [ng L^{-1}]
Biowęgiel wyjściowy	125,83 ± 5,76	5,30 ± 0,25	39,98 ± 1,46	1,90 ± 0,07
60°C	174,25 ± 7,58	5,47 ± 0,24	9,17 ± 0,42	0,16 ± 0,01
90°C	198,13 ± 8,62	5,85 ± 0,25	9,66 ± 0,50	0,52 ± 0,03

Wnioski: Starzenie chemiczne biowęgli prowadzi do znaczących zmian w ich składzie chemicznym, w ich składzie powierzchniowym a także w zawartości oznaczanych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i ich pochodnych. Zmiany te skutkują obniżeniem biodostępności toksycznych związków.

Literatura:

1. A. Krzyszczak, B. Czech, Science of the Total Environment, 788 (2021) 147738.
2. J. Lehmann, S. Joseph, Biochar for environmental management: An introduction. Biochar for environmental management. Science and technology, Earthscan Publ. Ltd., 2009.
3. J. Tang, W. Zhu, R. Kookana, A. Katayama, Journal of Bioscience and Bioenginering, 116 (2013) 653.
4. X. Yang, S. Zhang, M. Ju, L. Liu, Applied Science, 9 (2019) 1365.
5. J. Lehmann, J. Gaunt, M. Rondon, Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change, 11 (2006) 403.
6. P. Oleszczuk, M. Kuśmierz, P. Godlewska, P. Kraska, E. Pałys, Environmental Pollution, 214 (2016) 748.
7. M. Nowakowski, I. Rykowska, R. Wolski, P. Andrzejewski, Environmental Processes, 9 (2022) 2.
8. C.A. Alves, A.M.P. Vicente, J. Gomes, T. Nunes, M. Duarte, B.A.M. Bandowe, Atmospheric Research, 180 (2016) 128.
9. B.A.M. Bandowe, M.A. Nkansah, Science of the Total Environment, 553 (2016) 439.
10. M.B. Yunker, R.W. Macdonald, R. Vingarzan, R.H. Mitchell, D. Goyette, S. Sylvestre, Organic Geochemistry, 33 (2002) 489.
11. M. Gope, R.E. Masto, J. George, S. Balachandran, Sustainable Cities Society, 38 (2018) 616.
12. A.O. Abbas, W. Brack, International Journal of Environmental Science and Technology, 2 (2006) 343.
13. S. Sushkova, T. Minkina, I. Deryabkina, V. Rajput, E. Antonenko, O. Nazarenko, B.K. Yadav, E. Hakki, D. Mohan, Science of the Total Environment, 655 (2019) 232.
14. L. Wang, D. O'Connor, J. Rinklebe, Y.S. Ok, D.C.W. Tsang, Z. Shen, D. Hou, Environmental Science and Technology, 54 (2020) 14797.
15. A. Siatecka, K. Różyło, Y.S. Ok, P. Oleszczuk, Science of The Total Environment, 789 (2021) 147458.

Praca powstała dzięki wsparciu Narodowego Centrum Nauki, Polska w ramach projektu 2018/31/B/NZ9/00317.

WPŁYW PH NA KINETYKĘ i RÓWNOWAGĘ PROCESU ADSORPCJI HERBICYDÓW NA WĘGLU AKTYWNYM

M. BŁACHNIO, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Fizycznej, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin.

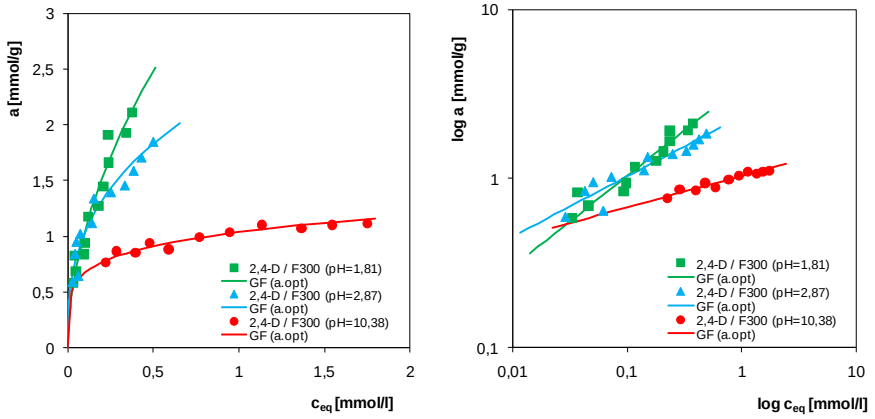
Abstrakt: W niniejszej pracy przedstawiono wpływ zmian warunków pH na kinetykę i wielkość procesu adsorpcji związków organicznych o właściwościach herbicydowych na węglu aktywnym F300. Otrzymane równowagowe dane doświadczalne przeanalizowano za pomocą uogólnionego równania Langmuira zaś dane kinetyczne za pomocą empirycznego równania m-eksponencjalnego.

Wprowadzenie: Jednym z ważniejszych czynników wpływającym na efektywność procesów adsorpcyjnych jest odczyn roztworu gdyż wpływa on na oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy adsorbatem i adsorbentem. Wielkość pH roztworu określa ładunek powierzchniowy węgla oraz stopień dysocjacji adsorbatu [1]. w warunkach pH niższych od pH_{PZC} ładunek powierzchniowy adsorbentu jest dodatni, natomiast przy wyższych wartościach pH ujemny. Wartość pH roztworu kontroluje dysocjację/jonizację adsorbatu o charakterze słabego elektrolitu poprzez jego pK_a. Przykładowo związki o charakterze kwasowym będą niezdysocjowane w warunkach $pH < pK_a$; w układach z węglem aktywnym jako adsorbentem dominować będą oddziaływania dyspersyjne pomiędzy cząsteczkami adsorbatu i adsorbentem. Jako rezultat tych oddziaływań zaobserwujemy maksymalną adsorpcję. Natomiast związki te będą zdysocjowane przy $pH > pK_a$, co powoduje elektrostatyczne odpychanie anionów adsorbatu od ujemnie naładowanej powierzchni ciała stałego, a tym samym znacząco obniża adsorpcję.

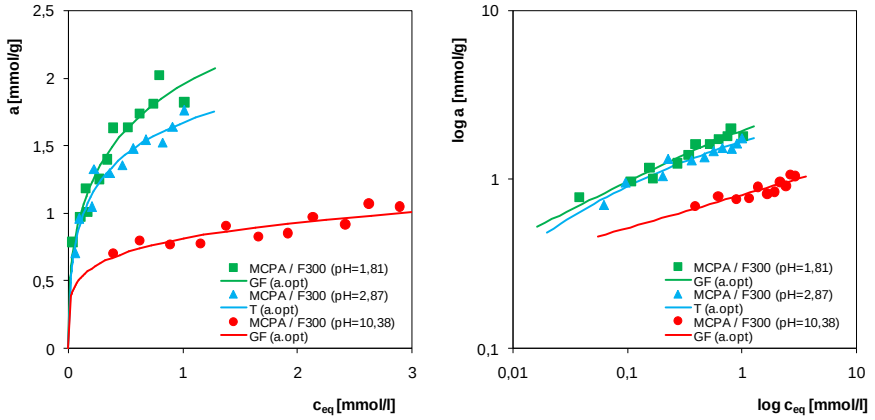
Część eksperymentalna: Badania wpływu zmian warunków pH na proces adsorpcji herbicydów chlorowcopochodnych kwasów fenoksykarboksylowych prowadzono na przykładzie 2,4-D, MCPA i 4-CPA oraz z wykorzystaniem węgla aktywnego F300 jako sorbentu. Wartości stałych jonizacji pK_a wymienionych związków to odpowiednio: 2,81; 3,36 i 3,14, toteż do sporządzania roztworów doświadczalnych użyto buforów o pH 1,81; 2,87; 3,29 i 10,38. w ten sposób uzyskano roztwory związków w 90-97% niezdysocjowanych, w blisko połowie niezdysocjowanych i całkowicie zdysocjowanych. Pomiary adsorpcji z roztworów buforowych na węglu aktywnym przeprowadzono za pomocą metody statycznej w temperaturze 25^{o}C. Przeprowadzono również badania kinetyki adsorpcji 2,4-D z roztworu o pH=2 i z wody (pH~5,5).

Wyniki: Uzyskane izotermy adsorpcji równowagowej 2,4-D, MCPA i 4-CPA w warunkach różnego pH przedstawiono na Rys. 1-3. w warunkach niskiego pH=1,81 ($pH < pK_a$), gdzie przeważają molekularne formy wymienionych zanieczyszczeń (słabe kwasy) uzyskano najwyższe wielkości adsorpcji. w tych warunkach, powierzchnia adsorbentu ma ładunek dodatni. Głównym mechanizmem odpowiedzialnym za proces adsorpcji są dyspersyjne oddziaływania pomiędzy elektronami π pierścienia aromatycznego adsorbatu i elektronami π grafenowej struktury węgla. w roztworach o wyższym

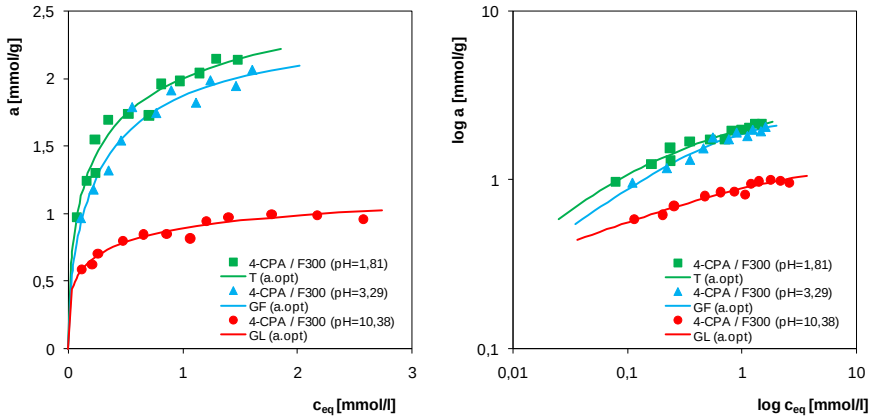
pH=2,87 lub 3,29 (pH ~ pK_a), zwiększa się stopniowo ilość adsorbatu w formie jonowej pojawiają się elektrostatyczne oddziaływania przyciągające lub odpychające, a oddziaływania dyspersyjne ulegają osłabieniu. Powoduje to osłabienie adsorpcji. Gdy proces adsorpcji przebiega z roztworu zasadowego (pH~10,38) związki kwasowe są całkowicie zjonizowane, a powierzchnia węgla silnie ujemnie naładowana. Aniony adsorbatu ulegają elektrostatycznemu odpychaniu od ujemnie naładowanej powierzchni węgla aktywnego, co utrudnia im dostęp do wewnętrznych przestrzeni adsorbentu. Na wykresach porównawczych obserwujemy silny spadek adsorpcji badanych substancji w warunkach zasadowego pH.



Rys.1.(A). Porównanie izoterm adsorpcji pestycydu 2,4-D na węglu aktywnym w warunkach różnego pH we współrzędnych adsorpcja vs. stężenie oraz (B) we współrzędnych logarytmicznych.



Rys.2.(A). Porównanie izoterm adsorpcji pestycydu MCPA na węglu aktywnym w warunkach różnego pH we współrzędnych adsorpcja vs. stężenie oraz (B) we współrzędnych logarytmicznych.



Rys.3.(A). Porównanie izoterm adsorpcji pestycydu 4-CPA na węglu aktywnym w warunkach różnego pH we współrzędnych adsorpcja vs. stężenie oraz (B) we współrzędnych logarytmicznych.

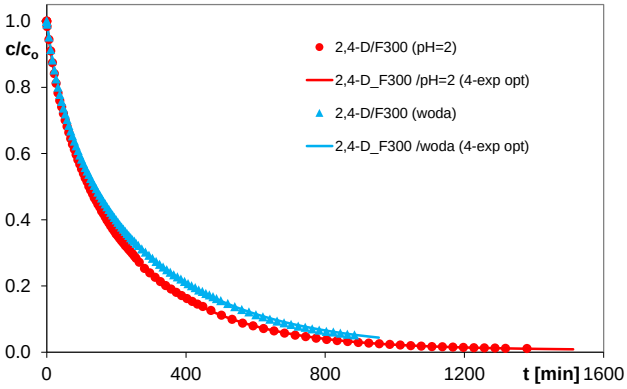
Dane doświadczalne wskazują, że w przypadku substancji organicznych o charakterze kwasowym zjonizowana forma adsorbatu ulega adsorpcji znacznie słabiej od formy obojętnej. Ponieważ większość oczyszczanych ścieków charakteryzuje się bardzo złożonym składem, z reguły istnieje pewna optymalna wartość pH, przy której pojemność adsorpcyjna węgla wykorzystywana jest w najwyższym stopniu. w przypadku oczyszczania metodą adsorpcyjną ścieków zawierających kwasowe pestycydy organiczne wskazana jest taka zmiana pH, aby w roztworze występowała tylko obojętna forma zanieczyszczenia. Metodą optymalizacji określono wartości parametrów uogólnionego równania Langmuira charakteryzujące badane układy doświadczalne. Otrzymane wielkości zestawiono w Tabeli 1. w przypadku badanych układów uzyskano dobre dopasowania za pomocą równań Tótha i GF oraz ogólnej postaci izotermy GL; układy te wykazują wysoką niejednorodność energetyczną.

Tabela 1. Wartości parametrów uogólnionego równania izotermy adsorpcji Langmuira charakteryzujące badane układy doświadczalne: węgiel aktywny F300 – rozcieńczone roztwory wodne wybranych herbicydów przy różnych wartościach pH.

Układ, pH (izoterma)	a_m	m	n	log K	R^2	SD(a)
2,4-D/F-300, pH 1,81 (GF)	20	0,544	1	-1,35	0,949	0,142
2,4-D/F-300, pH 2,87 (GF)	20	0,36	1	-2,60	0,934	0,127
2,4-D/F-300, pH 10,38 (GF)	20	0,19	1	-6,85	0,925	0,042
MCPA/F-300, pH 1,81 (GF)	3,09	0,34	1	-0,45	0,937	0,110
MCPA/F-300, pH 3,87 (T)	3,68	1	0,29	2,05	0,941	0,086
MCPA/F-300, pH 10,38 (GF)	20	0,20	1	-7,04	0,766	0,064
4-CPA/F300, pH 1,81 (T)	3,34	1	0,40	1,59	0,957	0,087
4-CPA/F300, pH 3,29 (GF)	2,42	0,49	1	0,17	0,954	0,087
4-CPA/F300, pH 10,38 (GL)	1,25	0,25	0,78	-0,35	0,940	0,043

Analizując wielkości parametrów heterogeniczności charakteryzujących badane układy doświadczalne możemy stwierdzić, że w większości przypadków osiągają one wartości znacznie niższe od jedności, co świadczy o znaczącym wpływie niejednorodności ener-

getycznej. Należy zwrócić uwagę na wysokie wartości pojemności adsorpcyjnej dla kilku układów doświadczalnych. Użyta w obliczeniach metoda optymalizacji adsorpcji przy zastosowaniu ograniczenia pojemności adsorpcyjnej (20 mmol/g – osiągnięcie tej wartości, lub nawet wartości niższej, rzędu 10 mmol/l, świadczy o tym, że wyznaczona pojemność jest nierealistyczna – w konsekwencji również wartość stałej K nie będzie wiarygodna) w przypadku izoterm doświadczalnych o wąskim przedziale zmienności adsorpcji względnej, θ, prowadzi do znalezienia minimum SD dla wysokich wartości parametru a_m niezależnie od dopasowywanego równania izotermy.
Zróżnicowanie właściwości układów adsorpcyjnych spowodowane zmianami pH roztworu wpływa nie tylko na wielkość ale również na szybkość procesów adsorpcyjnych. Wpływ tych zmian przeanalizowano na przykładzie kinetyki adsorpcji 2,4-D z roztworu o pH=2 i z wody (pH~5,5). Ze względu na niewielkie różnice w pH roztworów badanych układów przebieg szybkości adsorpcji jest zbliżony niemiej jednak w przypadku procesu prowadzonego z roztworu o pH=2 obserwuje się większe tempo adsorpcji.



Rys.4. Porównanie kinetyki adsorpcji 2,4-D na węglu F300 w układzie współrzędnych: względne stężenie ~ czas. Linie ciągłe obliczono według równania multi-eksponencjalnego.

Wnioski: Niniejsza praca prezentuje wyniki badań wpływu zmian warunków pH na proces adsorpcji w układzie herbicyd/węgiel aktywny. Najwyższe wielkości adsorpcji uzyskano dla układów o pH=1,81; gdzie proces opierał się na mechanizmie dyspersyjnych oddziaływań adsorbat - adsorbent. Najniższe wielkości adsorpcji uzyskano dla układów o pH=10,38; gdzie przeważały siły elektrostatycznego odpychania. Zaobserwowano jedynie niewielkie różnice w przebiegu kinetyki adsorpcji wybranego herbicydu na węglu aktywnych z roztworów o pH=2 i pH~5,5.

Literatura:

1. C. Moreno-Castilla, J. Rivero-Utrilla, M.V. López-Ramón, F. Carrasco-Marin, Carbon, 33 (1995) 845.

SYNTEZA WĘGLI AKTYWNYCH z ODPADÓW ROŚLINNYCH

M. BŁACHNIO[1], A. DERYŁO-MARCZEWSKA[1], B. CHARMAS[2], A. WĘGLICKA[1], [1]Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Fizycznej, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin, [2]Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Katedra Chromatografii, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Celem niniejszej pracy była synteza węgli aktywnych na bazie surowców roślinnych oraz porównanie właściwości strukturalnych oraz fizykochemicznych otrzymanych materiałów.

Wprowadzenie: Węgle aktywne dzięki silnie rozbudowanej strukturze mikroporowatej, dużej wartości powierzchni właściwej oraz wysokiej reaktywności chemicznej pełnią funkcje dobrych oraz uniwersalnych sorbentów w wielu gałęziach przemysłu. Największe zastosowanie znajdują w przemyśle spożywczym, chemicznym, farmaceutycznym, wydobywczym, petrochemii, ochronie środowiska i medycynie. Przy doborze odpowiedniego prekursora węglowego należy wziąć pod uwagę koszt, dostępność, stopień uziarnienia, a także ilość zawartych substancji mineralnych. Typ użytego surowca determinuje stopień rozwinięcia struktury porowatej produktu końcowego oraz jego potencjalne zastosowanie.

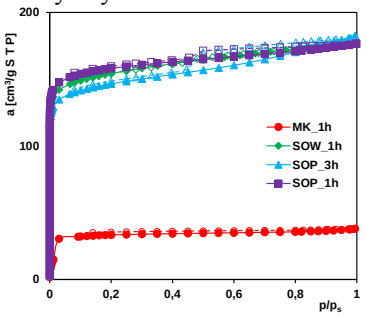
Część eksperymentalna: Surowcami, stanowiącymi źródło węgla aktywnego były: makuchy ziaren konopi siewnych, skorupki orzechów włoskich oraz orzechów pistacjowych. Wybrane materiały węglowe zapewniają wysoki udział węgla pierwiastkowego, dzięki wysokiej zawartości polisacharydów takich jak: lignina i celuloza. Podczas optymalizacji procesu syntezy zostały wzięte pod uwagę parametry takie jak: czas aktywacji, temperatura, rodzaj użytego gazu (atmosfera). Proces pirolizy prowadzono w reaktorze kwarcowym w temperaturze 400 °C w atmosferze dwutlenku węgla. Materiały węglowe oznaczone MK_1h , SOW_1h, SOP_1h zostały poddane aktywacji fizycznej przez 1 godzinę, w obecności dwutlenku węgla, w temperaturze 800 ºC. Taka sama procedura dotyczyła próbki SOP_3h, przy czym czas procesu aktywacji wynosił 3 godziny. w celu oceny właściwości strukturalnych oraz fizykochemicznych otrzymanych sorbentów zastosowano następujące metody badawcze: pomiar adsorpcji/desorpcji azotu, miareczkowanie potencjometryczne, skaningowa mikroskopia elektronowa.

Wyniki: Dla każdego z otrzymanych węgli aktywnych wyznaczono izotermy adsorpcji/desorpcji azotu i na ich podstawie scharakteryzowano porowatość materiałów wyznaczając odpowiednie parametry (Tabela 1). Poniżej przedstawiono oznaczenia poszczególnych węgli aktywnych wraz z rodzajem użytego surowca oraz czasem prowadzonej aktywacji: MK_1h – węgiel aktywny otrzymany z makuch ziaren konopi siewnych, aktywowany przez 1godzinę, SOW_1h – węgiel aktywny otrzymany ze skorupek orzechów włoskich, aktywowany przez 1 godzinę, SOP_1h – węgiel aktywny otrzymany ze skorupek orzechów pistacjowych, aktywowany przez 1 godzinę, SOP_3h – węgiel aktywny otrzymany ze skorupek orzechów pistacjowych, aktywowany przez 3 godziny.

Tabela 1. Wartości parametrów charakteryzujących strukturę porowatą węgli aktywnych.

Węgiel aktywny	S_{BET} [m^2/g]	S_{ext} [m^2/g]	S_{mic} [m^2/g]	V_t [cm^3/g]	V_{mic} (t-plot) [cm^3/g]	D_h (BET) [nm]	D_{mo} (H-K) [nm]
MK_1h	118	48	70	0,10	0,06	1,71	0,75
SOW_1h	592	135	457	0,27	0,18	1,85	0,50
SOP_1h	599	114	486	0,27	0,20	1,82	0,50
SOP_3h	556	116	440	0,28	0,18	2,03	0,55

Na podstawie izoterm niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu dla otrzymanych węgli aktywnych stwierdzono, iż najmniej rozwinięta powierzchnia właściwa (118 m^2/g), jak również najmniejsza całkowita objętość porów i mikroporów (odpowiednio 0,10 i 0,06 cm^3/g) charakteryzuje węgiel aktywny MK_1h, otrzymany z makuch ziaren konopi siewnych. Przypuszcza się, że skład biochemiczny prekursora adsorbentu (stosunkowo wysoki udział związków mineralnych) wpłynął na znaczną ilość popiołu w produkcie końcowym ograniczając rozwinięcie struktury porowatej. Węgle aktywne uzyskane ze skorupek orzechów włoskich i pistacjowych jako prekursorów charakteryzują się dobrze rozwiniętą strukturą porowatą ze zróżnicowanym udziałem mikro- i mezoporów. Próbka SOP_1h wykazuje największy udział mikroporów w całkowitej objętości porów (74%) w porównaniu z próbkami SOP_3h i SOW_1h dla których parametr ten wynosi odpowiednio 64 i 66%, dodatkowo powierzchnie właściwe omawianych trzech próbek są zbliżone (556-599 m^2/g). w przypadku węgla aktywnego otrzymanego ze skorupek orzechów pistacjowych z wydłużonym etapem aktywacji do 3 godzin obserwuje się wzrost powierzchni zewnętrznej S_{ext} i całkowitej objętości porów V_t przy równoczesnym spadku powierzchni właściwej S_{BET} i objętości mikroporów V_{mic}. Następujące zmiany w charakterystyce strukturalnej adsorbentu są spowodowane poszerzaniem istniejących już mikroporów do zakresu większych mikro- i małych mezoporów. Potwierdzenie stanowi wzrost średniego hydraulicznego rozmiaru porów wyznaczonego z metody BET oraz średniej wielkości mikroporów D_{mo} obliczonej metodą Horvatha-Kawazoe. Na rys.1 przedstawiono izotermy niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu dla otrzymanych węgli aktywnych.



Rys.1. Porównanie izoterm niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu dla otrzymanych węgli aktywnych.

Według klasyfikacji IUPAC izotermy dla węgli MK_1h i SOW_1h są typu i charakterystyczne dla adsorpcji gazów na materiałach mikroporowatych (w zakresie niskich ciśnień względnych p/p_s <0,05 widoczny ostry wzrost adsorpcji). w przypadku

izoterm dla węgli SOP_1h i SOP_3h wykresy stanowią połączenie izotermy typu i i IV (w zakresie niskich ciśnień względnych ostry wzrost adsorpcji zaś w zakresie umiarkowanych i wysokich ciśnień uformowanie pętli histerezy). Obserwowane pętle histerezy związane są z obecnością mezoporów w strukturze adsorbentów (pętla histerezy bardziej wyraźna dla węgla SOP_3h niż SOP_1h co dobrze koreluje ze zmianami obliczonych parametrów strukturalnych). Dla węgla MK_1h krzywa desorpcji nie łączy się z krzywą adsorpcji na skutek nieodwracalnej adsorpcji gazu w najmniejszych rozmiarem porach lub obecności porów których kształt utrudnia przebieg procesu desorpcji. Analiza rozkładów objętości porów w funkcji ich wielkości wyliczonych z krzywych adsorpcyjnych i desorpcyjnych izoterm azotu w oparciu o metodę BJH, rozkładów wielkości mikroporów zarówno na podstawie teorii NLDFT jak i w oparciu o model Horvatha – Kawazoe pozwala stwierdzić różnicowanie zmian strukturalnych w zależności od zastosowanego materiału roślinnego jako prekursora oraz warunków prowadzenia syntezy. Największy udział mezoporów występuje w próbce SOP_3h przy syntezie której zastosowano najdłuższy czas aktywacji. Sugeruje to, że proces tworzenia porów z zakresu mezoporów odbywa się na bazie większych mikroporów i małych mezoporów, utworzonych we wcześniejszym etapie aktywacji. w oparciu o analizę przebiegu rozkładu BJH można stwierdzić, że obecność supermikroporów, odpowiadających wielkości porów z zakresu 1 – 2 nm w największym stopniu uwidacznia się w próbce SOW_1. Udział submikroporów, porów o wielkości poniżej 0,8 nm w otrzymanych próbkach węgli przestawia się następująco począwszy od największego: SOP_1>SOW_1>SOP_3>MK_1. Spostrzeżenia odnoszące się do udziału submikroporów w próbkach są zgodne gdy analizujemy zarówno rozkłady wielkości porów wyznaczone na podstawie teorii NLDFT jak i w oparciu o model Horvatha – Kawazoe.

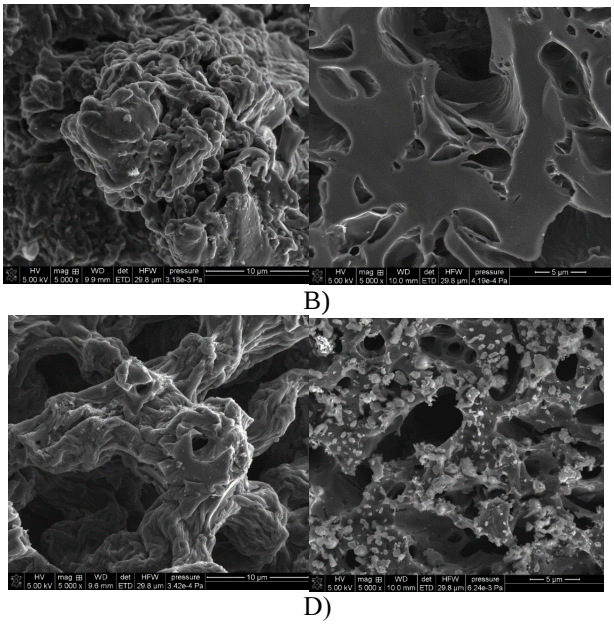
Właściwości kwasowo – zasadowe otrzymanych węgli aktywnych określono na podstawie danych uzyskanych metodą miareczkowania potencjometrycznego. Wyznaczone wartości punktów ładunku zerowego, pH_{pzc}, dla sorbentów są zbliżone 10,2-11,3 i świadczą że węgle mają charakter zasadowy (Tabela 2). Warunki syntezy w atmosferze dwutlenku węgla uniemożliwiającego dostęp tlenu do układu oraz stosunkowo wysoka temperatura aktywacji karbonizatu - 800ºC powodują utworzenie przeważającej ilości centrów aktywnych o charakterze zasadowym.

Należy podkreślić, że otrzymane adsorbenty nie były odpopielane, ponieważ warunki w których się ten proces przeprowadza jest wysoce szkodliwy dla otoczenia - stężony kwas fluorowodorowy, dlatego też wyniki miareczkowania potencjometrycznego są obarczone pewnym błędem i należy traktować je półilościowo. Wartości pH_{pzc} w rzeczywistości mają mniejszą wartość od wyznaczonej eksperymentalnie, ponieważ popiół jako stała pozostałość po spaleniu substancji organicznej ma charakter zasadowy. Błąd może być duży w przypadku węgla otrzymanego z makuch ziaren konopi siewnych, z uwagi na sporą zawartość związków mineralnych w surowcowym materiale, natomiast dla pozostałych węgli nie powinien być znaczący, ponieważ okrywy nasienne orzechów zawierają relatywnie niewielki udział związków mineralnych względem węgla organicznego.

Tabela 2. Wielkości pH_{pzc} dla węgli aktywnych wyznaczone na podstawie miareczkowania potencjometrycznego.

Węgiel aktywny	MK_1h	SOW_1h	SOP_1h	SOP_3h
pH_{pzc}	11,3	10,2	10,3	11

Na rys.2(A-D) umieszczono mikrofotografie SEM w przybliżeniu 5000 - krotnym dla próbek węgli aktywnych. Obrazy wskazują na szorstkość i nieregularność morfologii powierzchni. Najmniej heterogeniczna morfologia powierzchni wydaje się występować dla węgla aktywnego SOW_1h.



Rys.2. Mikrofotografie SEM w przybliżeniu 5000-nym dla próbek węgli aktywnych: (A) MK_1h, (B) SOW_1h, (C) SOP_1h, (D) SOP_3h.

Wnioski: Analiza otrzymanych węgli aktywnych pozwoliła na stwierdzenie, iż węgiel z makuch ziaren konopi siewnych charakteryzował się najmniej rozwiniętą powierzchnią właściwa oraz najmniejszą całkowitą objętością porów. Próbka SOP_1h wykazuje największy udział mikroporów w całkowitej objętości porów. z analizy rozkładów objętości porów w funkcji ich wielkości można wnioskować, że warunki prowadzenia syntezy, a także rodzaj użytego surowca wpływa na zmiany strukturalne otrzymanego produktu. z wyników uzyskanych metodą miareczkowania potencjometrycznego, stwierdzono, że otrzymane sorbenty mają charakter zasadowy.

Literatura:

1. A. Węglicka, Synteza węgli aktywnych z biomasy konopi siewnych (Cannabis sativa L), Praca magisterska, UMCS, Lublin 2019.

ADSORPCJA KOMPLEKSÓW LANTANU(III) z KWASEM IMINODIBURSZTYNOWYM METODĄ KOLUMNOWĄ

K. BURDZY, D. OGÓREK, D. KOŁODYŃSKA, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Nieorganicznej, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 20-031 Lublin.

Abstrakt: w niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań nad procesem adsorpcji La(III) w obecności IDHA (kwas iminodibursztynowy) jako czynnika kompleksującego w układzie dynamicznym (kolumnowym). w badaniach wykorzystano wymieniacze jonowe Purolite S950, Amberjet 4400, Amberlite IRA 957 i Amberlite IRA 67. Do opisu danych eksperymentalnych zastosowano modele Thomasa, Adamsa-Boharta, Yoona-Nelsona oraz Wolborskiej.

Wprowadzenie: Pierwiastki ziem rzadkich (REE) to grupa 17 pierwiastków, w skład której wchodzą lantanowce (La-Lu), Sc i Y. Metale te są kluczowymi składnikami nowoczesnych technologii i odgrywają ważną rolę w różnych procesach chemicznych i przemysłowych [1]. Stale rosnące zapotrzebowanie na REE oraz chęć ograniczenia zależności od dostaw zewnętrznych zachęciły wiele krajów do poszukiwania własnych zasobów REE. Głównymi źródłami REE w przyrodzie są złoża bastnezytu, monacytu, ksenotymu, a także loparytu i apatytu. Jednak pierwiastki te można również znaleźć w źródłach wtórnych, jak np. zużyty sprzęt elektroniczny czy elektryczny [2]. Rozważając zarówno koszty środowiskowe jak i finansowe związane ze składowaniem odpadów, doskonałym rozwiązaniem jest otrzymywanie tych cennych metali ze źródeł wtórnych. Pozwala to uzyskać wartościowy produkt bez ponoszenia kosztów wydobycia i przetwarzania pierwotnego surowca, co bywa niezwykle trudne. Dlatego też w ostatnich latach prowadzonych było wiele badań nad procesami odzysku REE [3]. Jedną z najbardziej obiecujących metod jest proces adsorpcji. w przedstawionej pracy zbadano proces adsorpcji jonów La(III) w obecności biodegradowalnego czynnika kompleksującego IDHA na różnego typu wymieniaczach jonowych z zastosowaniem metody kolumnowej.

Część eksperymentalna: Badania procesu adsorpcji kompleksów La(III) z IDHA przeprowadzono metodą kolumnową (dynamiczną) stosując w tym celu kolumny szklane o średnicy 1,5 cm i wysokości 25 cm wypełnione 10 mL odpowiedniego, spęczniałego wymieniacza jonowego (Purolite S950, Amberjet 4400, Amberlite IRA 957, Amberlite IRA 67). Roztwory jonów La(III) sporządzono z tlenku lantanu(III) La_2O_3. Jako czynnik kompleksujący zastosowano IDHA (sól tetrasodowa kwasu iminodibursztynowego). Proces prowadzono w następujących warunkach: stężenie początkowe jonów La(III) $1{,}0\times10^{-3}$ M, stosunek molowy metal:ligand 1:1 dla Purolite S950 oraz 1:2 dla pozostałych jonitów, pH 8 dla Purolite S950, pH 10 dla Amberjet 4400 i Amberlite IRA 957 oraz pH 4 dla Amberlite IRA 67, temperatura 293 K. Prędkość przepływu roztworu przez złoże wynosiła 0,6 mL/min. Wyciek zbierano frakcjami, a stężenie La(III) analizowano metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES 720-ES, Varian, USA). Badania prowadzono do momentu, gdy stężenie jo-

nów La(III) w wycieku osiągnęło wartość stężenia początkowego. Uzyskane wyniki pozwoliły na wykreślenie krzywych przebicia (C/C_0 vs. V), na podstawie których obliczono podstawowe parametry dynamiczne takie jak pojemność adsorpcyjna q_e [mg/g], robocza zdolność wymienna C_w [mg/mL], całkowita zdolność wymienna C_t [mg/mL], a także masowy współczynnik podziału D_g i objętościowy współczynnik podziału D_v:

$$q_e = \frac{\int_0^{V_k}(C_0 - C)\,dV}{m}$$

$$C_w = \frac{U \times C_0}{V_j}$$

$$C_t = \frac{U_{0,5} \times C_0}{V_j}$$

$$D_g = \frac{U_{0,5} - U_0 - v}{m}$$

$$D_v = \frac{U_{0,5} - U_0 - v}{V_j}$$

gdzie: C_0 to stężenie początkowe jonów La(III) [mg/L], C to stężenie jonów La(III) w wycieku [mg/L], V to objętość roztworu [mL], m to masa suchego wymieniacza jonowego [g], U to objętość wycieku do punktu przebicia [mL], $U_{0,5}$ to objętość wycieku do C/C_0 = 0,5 [mL], V_j to objętość złoża [mL], U_0 to objętość martwa w kolumnie [mL], a v to objętość pustej przestrzeni między kulkami żywicy równa 0,4 mL. Do opisu badanych procesów (oceny wydajności, wyznaczenia parametrów kinetycznych kolumn) zastosowano następujące modele matematyczne:

a) model Thomasa

$$ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{k_{Th} q_0 m}{Q} - \frac{k_{Th} C_0}{Q} V$$

b) model Adamsa-Boharta

$$ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k_{AB} C_0 t - k_{AB} q \frac{H}{v}$$

c) model Yoona-Nelsona

$$ln\left(\frac{C}{C_0 - C}\right) = k_{YN} t - k_{YN} \tau$$

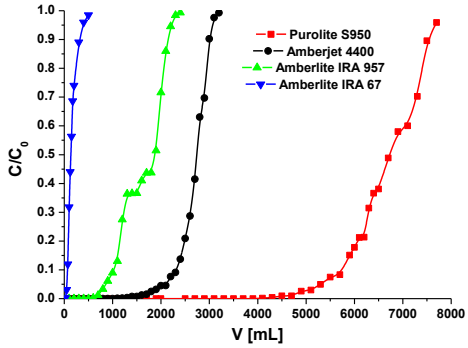
d) model Wolborskiej

$$ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = \frac{\beta_a C_0 t}{q} - \frac{\beta_a H}{v}$$

gdzie: C i C_0 definiowane jak poprzednio, k_{Th} to stała szybkości Thomasa [mL/mg min], q_0 to pojemność adsorpcyjna [mg/g], m to masa adsorbentu w kolumnie [g], Q to prędkość przepływu [mL/min], V to objętość wycieku [L], k_{AB} to stała szybkości Adamsa-Boharta [L/mg min], t to czas [min], q to pojemność adsorpcyjna [mg/L], H to wysokość złoża [cm], v to liniowa prędkość przepływu wyrażone jako iloraz prędkości przepływu przez pole przekroju kolumny [cm/min], k_{YN} to stała szybkości Yoon-Nelsona [1/min], τ to czas wymagany do osiągnięcia 50% przełomu na krzywej przebicia [min], β_a to współczynnik kinetyczny zewnętrznego transferu masy [1/min].

Wyniki: Na rys.1 przedstawiono krzywe przebicia uzyskane dla procesu adsorpcji jonów La(III) w obecności IDHA na badanych jonitach. Otrzymane krzywe charakteryzują

się typowym kształtem litery „S". Jedynie w przypadku jonitu Amberlite IRA 957 można zaobserwować niewielkie odchylenie od typowego przebiegu.



Rys.1. Krzywe przebicia uzyskane w procesie adsorpcji kompleksów La(III)-IDHA na jonitach Purolite S950, Amberjet 4400, Amberlite IRA 957 i Amberlite IRA 67.

W tabeli 1 zestawiono wyznaczone parametry dynamiczne procesu. Uzyskane wyniki pozwoliły na wyznaczenie szeregu powinowactwa jonitów wobec kompleksów La(III)-IDHA, który przedstawiał się następująco: Purolite S950 > Amberjet 4400 > Amberlite IRA 957 > Amberlite IRA 67. Najwyższą zdolność sorpcyjną otrzymano dla jonitu Purolite S950, która wynosiła 228,11 mg/g. Wymieniaczem jonowym o najsłabszym powinowactwie do kompleksów La(III)-IDHA okazał się jonit Amberlite IRA 67, dla którego uzyskano pojemność sorpcyjną równą 5,70 mg/g.

Tabela 1. Parametry dynamiczne procesu adsorpcji kompleksów La(III) z IDHA na jonitach Purolite S950, Amberjet 4400, Amberlite IRA 957 i Amberlite IRA 67.

Adsorbent	q_e [mg/g]	U [mL]	$U_{0,5}$ [mL]	C_w [mg/mL]	C_t [mg/mL]	D_g	D_v
S950	228,11	3900	6500	52,27	87,12	1718,41	649,56
4400	94,23	1100	2750	15,58	38,95	692,04	274,56
IRA 958	69,94	600	1900	8,50	26,91	584,88	189,56
IRA 67	5,70	25	138	0,36	2,01	36,29	13,36

Dane eksperymentalne analizowano z zastosowaniem modeli Thomasa, Adamsa-Boharta, Yoona-Nelsona oraz Wolborskiej. Model Thomasa to jeden z najbardziej ogólnych i szeroko stosowanych modeli w teorii metody dynamicznej adsorpcji. Oparty jest na założeniu, że proces przebiega zgodnie z modelem izotermy Langmuira. Ponadto zakłada stały współczynnik separacji, oraz że siła napędowa prędkości jest zgodna z odwracalną kinetyką reakcji drugiego rzędu. Model ten pomija wpływ wewnętrznych i zewnętrznych oporów wymiany masy oraz dyspersji osiowej. Model Adamsa-Boharta jest stosowany do opisu początkowej części krzywej przebicia. Został ustalony na podstawie teorii reakcji powierzchniowej i przyjmuje, że równowaga nie jest osiągana natychmiastowo, dlatego szybkość adsorpcji jest proporcjonalna zarówno do pojemności resztkowej adsorbentu (pojemności, która pozostaje niewykorzystana w danym momencie procesu), jak i stężenia adsorbatu. Model Yoona-Nelsona zakłada, że szybkość spad-

ku prawdopodobieństwa adsorpcji dla każdej cząsteczki adsorbatu jest proporcjonalna do prawdopodobieństwa adsorpcji adsorbatu i prawdopodobieństwa przebicia adsorbatu na adsorbencie. Ostatni zastosowany model, model Wolborskiej, oparty jest na ogólnym równaniu transferu masy dla mechanizmu dyfuzyjnego i opisuje zjawisko adsorpcji, gdy początkowy odcinek krzywej przebicia jest kontrolowany przez dyfuzję filmu o stałym współczynniku kinetycznym. Wyznaczone parametry opisanych modeli matematycznych procesu adsorpcji przedstawiono w tabeli 2. Na podstawie analizy wartości współczynników korelacji R^2 można stwierdzić, że uzyskane dane eksperymentalne są dobrze opisywane przez modele Adamsa-Boharta i Wolborskiej w przypadku procesu z zastosowaniem jonitów Purolite S950, Amberjet 4400 i Amberlite IRA 67, podczas gdy dla jonitu Amberlite IRA 957 lepsze dopasowanie uzyskano dla modeli Thomasa i Yoona-Nelsona.

Tabela 2. Parametry modeli Thomasa, Adamsa-Boharta, Yoona-Nelsona i Wolborskiej dla procesu adsorpcji kompleksów La(III) z IDHA na jonitach Purolite S950, Amberjet 4400, Amberlite IRA 957 i Amberlite IRA 67.

Adsorbent	Model Thomasa			Model Adamsa-Boharta		
	$k_{Th} \times 10^3$ [mL/mg min]	q_0 [mg/g]	R^2	$k_{AB} \times 10^6$ [L/mg min]	Q [mg/L]	R^2
S950	10,95	227,83	0,958	9,03	73195,88	0,969
4400	19,82	93,18	0,938	14,55	33758,96	0,986
IRA 958	19,74	70,23	0,913	14,54	21134,93	0,788
IRA 67	72,19	7,74	0,808	209,04	1512,80	0,907
	Model Yoona-Nelsona			Model Wolborskiej		
	k_{YN} [1/min]	τ [min]	R^2	β_a [1/min]	Q [mg/L]	R^2
S950	0,0015	10708,42	0,958	0,661	73195,88	0,969
4400	0,0028	4349,60	0,938	0,491	33758,96	0,986
IRA 958	0,0028	2677,92	0,913	0,307	21134,93	0,788
IRA 67	0,0105	326,02	0,808	0,316	1512,80	0,907

Wnioski: Niniejsze badania, przeprowadzone metodą kolumnową, pozwoliły na wyselekcjonowanie wymieniacza jonowego charakteryzującego się wysokim powinowactwem do kompleksów La(III) z IDHA (Purolite S950). Dla jonitów Amberjet 4400 i Amberlite IRA 957 również uzyskano zadowalające wyniki, jednak pojemności sorpcyjne były znacznie niższe w porównaniu z Purolite S950. Badania wykazały również, że jonit Amberlite IRA 67 nie jest odpowiednim adsorbentem dla badanego procesu. Modelami najlepiej opisującymi dane eksperymentalne były modele Adamsa-Boharta i Wolborskiej (dla Purolite S950, Amberjet 4400, Amberlite IRA 67) oraz Thomasa i Yoona-Nelsona (dla Amberlite IRA 957).

Literatura:

1. V. Balaram, Geoscience Frontiers, 10 (2019) 1285.
2. T. Dutta, K.H. Kim, M. Uchimiya, E.E. Kwon, B.H. Jeon, A. Deep, S.T. Yun, Environmental Research, 150 (2016) 182.
3. K. Binnemans, P.T. Jones, B. Blanpain, T.V. Gerven, Y. Yang, A. Walton, M. Buchert, Journal of Cleaner Production, 51 (2013) 1.

Badania zostały sfinansowane ze środków NCBiR zgodnie z decyzją nr POIR.04.01.01-00-0040/17-00.

SYNTEZA i WŁAŚCIWOŚCI MEZOKOMÓRKOWYCH PIANEK KRZEMIONKOWYCH

A. CHRZANOWSKA[1], A. WIEJAK[1], A. DERYŁO-MARCZEWSKA[1], A. BOSACKA[1], Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Fizycznej, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 20-031 Lublin.

Abstrakt: W pracy przedstawiono syntezę materiałów krzemionkowych o piankowej strukturze komórkowej (MCF) różniące się porowatością i topografią powierzchni. Materiały MCF o zróżnicowanych parametrach teksturalnych (powierzchnia właściwa, objętość i średnica porów) otrzymano na bazie kopolimerów trójblokowych typu Pluronic, jako matryc porotwórczych. Charakterystykę tekstualną i geometryczną rozważanych materiałów przeprowadzono w oparciu o niskotemperaturowe izotermy adsorpcji/desorpcji azotu. Analizę jakości powierzchni (nanostruktura, topografia) badanego nośnika stałego wykonano za pomocą skaningowego i transmisyjnego mikroskopu elektronowego (SEM, TEM). w celu dostosowania porowatości i struktury nośnika krzemionkowego do potencjalnych zastosowań w adsorpcji i katalizie określono wpływ stosunku wagowego TEOS/P123 oraz TMB/P123 na właściwości strukturalne otrzymanych materiałów.

Wprowadzenie: Zastosowanie mezoporowatych nośników krzemionkowych zależy nie tylko od właściwości fizykochemicznych i morfologicznych powierzchni, ale również od struktury porowatej materiału (rodzaju i rozmiaru porów). Obecnie nowoczesne mezoporowate krzemionki o dużej powierzchni właściwej, objętości i średnicy porów znajdują zastosowanie jako nośniki katalizatorów w technologiach fizyczno-chemicznych [1], a także w medycynie i farmakologii jako biosensory, biochipy, nośniki leków, mikronanourządzenia terapeutyczne [2]. Materiały typu mezokomórkowa pianka krzemionkowa (MCF) dzięki dobrze uporządkowanej strukturze wewnętrznej z wąskim rozkładem średnicy mezoporów posiadają właściwości sitowo-molekularne dzięki czemu mają zastosowanie w separacji różnych mieszanin substancji organicznych i nieorganicznych, adsorpcji związków toksycznych (węglowodory ropopochodne, fenole oraz metale ciężkie, pestycydy, herbicydy) oraz cząsteczek aktywnych biologicznie (białka, enzymy, sterole, fosfolipidy, chitozan). Synteza materiałów MCF jest szybka i prosta. Dodatkowo, modyfikacja właściwości strukturalnych na etapie wytwarzania jest niemal nieograniczona, co sprawia, że w łatwy sposób można zaprojektować materiał o zadanej porowatości i topografii powierzchni aby uzyskać nośnik do potencjalnych zastosowań wielu dziedzinach nauki i techniki.

Część eksperymentalna: Syntezy porowatych materiałów krzemionkowych typu MCF przeprowadzono na drodze reakcji opartej na mechanizmie hydrolizy i kondensacji nieorganicznego prekursora krzemionkowego tetraetyloortokrzemianu (TEOS). w syntezie użyto kopolimer P123 (4,8-6,2 g), który rozpuszczono w roztworze kwasu HCl (1,6 mol/dm^3) w łaźni ultradźwiękowej (T=25 °C). Po rozpuszczeniu kopolimeru roztwór przeniesiono do łaźni wodnej (T=35 °C), dodano TMB (4,5-18 g) i mieszano za pomocą mieszadła mechanicznego (t=2 h). Następnie do roztworu reakcyjnego dodano

prekursor krzemionky (10,5-18 g) i mieszano przez 20 godziny w T=35 °C. w kolejnym etapie syntezy, roztwór przeniesiono do autoklawu gdzie przez 24 godziny (T=100°C) zachodził proces starzenia osadu. Otrzymany osad odsączono, przemyto wodą destylowaną (4-5 L), wysuszono i poddano kalcynacji przez 6 godzin w T=550 °C. Charakterystykę oraz wizualizację struktury i ukształtowania powierzchni syntezowanych materiałów MCF przeprowadzono za pomocą niskotemperaturowej sorpcji azotu (*ang*. Accelerated Surface Area and Porosimetry) **i** technik mikroskopowych SEM i TEM (*ang*. Scanning Electron Microscopy, *ang*. Transmission Electron Microscopy).

Wyniki: W celu analizy geometrycznej otrzymanych materiałów krzemionkowych MCF zmierzono izotermy sorpcji azotu w temperaturze -196 °C (rys.1), wyznaczono parametry teksturalne charakteryzujące porowatość materiałów (Tabela 1) oraz wyznaczono funkcje rozkładu objętości porów (Rys.2). Kształt izoterm (typ IV według klasyfikacji IUPAC) wszystkich otrzymanych materiałów MCF jest charakterystyczny dla mezoporowatych struktur z widoczną pętlą histerezy (typu H1) co potwierdza uporządkowaną strukturę mezoporów w kształcie „kałamarza" [3,4]. Ponadto rozkład wielkości porów względem objętości zaadsorbowanego gazu wskazuje na jednorodną dystrybucję porów w badanych materiałach. w nośnikach MCF przeważają pory o średnicy od ~60 Å do ~300 Å. Największą powierzchnię właściwą 761 m^2/g oraz 791 m^2/g otrzymano odpowiednio dla materiału MCF-18 oraz MCF-19. Natomiast mniejszą S_{BET} charakteryzuje się nośnik MCF-10. Najbardziej uniwersalnym materiałem, który może być wykorzystany jako nośnik katalizatorów metalicznych i adsorbentów z grupami organicznymi lub cząsteczkami dużych biomolekuł wydaje się być materiał MCF-4, który posiada relatywnie duże rozmiary porów (~11 nm) i dobrze rozbudowaną powierzchnię S_{BET} (632 m^2/g) porównywalną z pozostałymi adsorbentami (MCF-19, MCF-18). **A**nalizując krzywe funkcji rozkładu porów (PSD) dla badanych sorbentów można stwierdzić, że materiał MCF-10 charakteryzuje się największym stopniem niejednorodności strukturalnej o potwierdza pojawienie się szerokiego piku na krzywych PDS z maksimum odpowiadającym średnicy porów ~40 nm (BJH gałąź adsorpcji) i ~21 nm (BJH gałąź desorpcji) (rys.2). w przypadku materiału MCF-18 oraz MCF-19 odnotowano nieco węższe piki na krzywych PSD uzyskane z desorpcyjnej gałęzi zarejestrowanych izoterm, których maksima występują w zakresie średnic zbliżonym do zakresu odpowiadającego maksimom pików uzyskanych z gałęzi adsorpcyjnej izotermy.

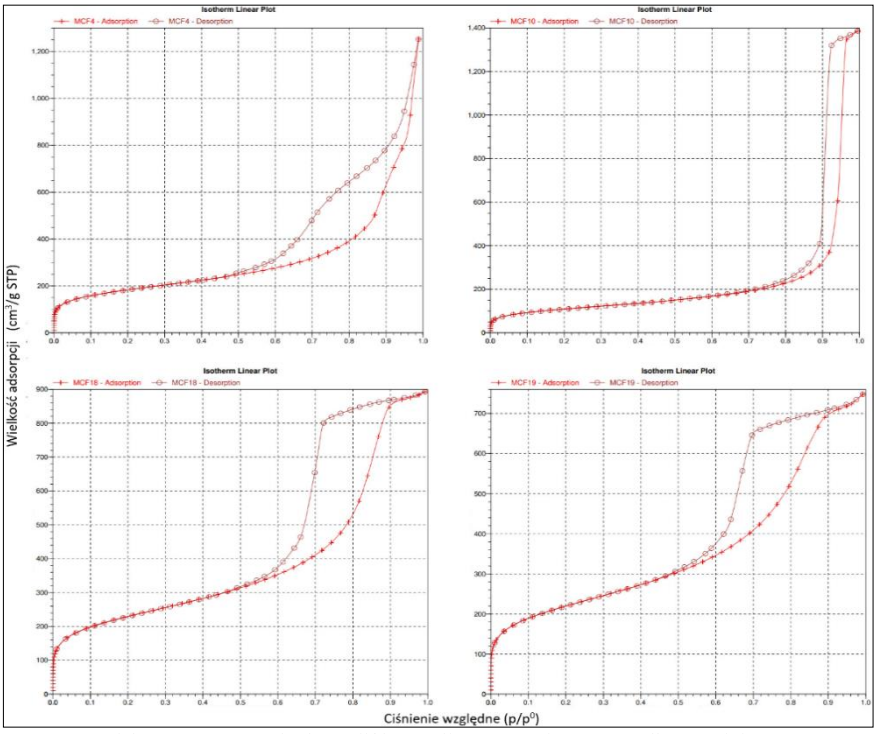
Tabela 1. Parametry porowatości otrzymanych materiałów MCF obliczone z izotermy adsorpcji azotu.

Materiał	TEOS/ P123	TMB/ P123	TEOS/ TMB	S_{BET}	S_{mic}	V_t	V_{mic}	BJH $D_{av(ads)}$	BJH $D_{av(des)}$
	[g/g]	[g/g]	[g/g]	[m^2/g]	[m^2/g]	[cm^3/g]	[cm^3/g]	[Å]	[Å]
MCF-4	2,18	1,00	2,18	632	97	1,94	0,049	164	113
MCF-10	3,00	3,00	1,00	382	35	2,14	0,017	280	208
MCF-18	2,16	0,83	2,60	791	120	1,38	0,061	86	68
MCF-19	2,09	0,72	2,88	761	99	1,16	0,050	72	61

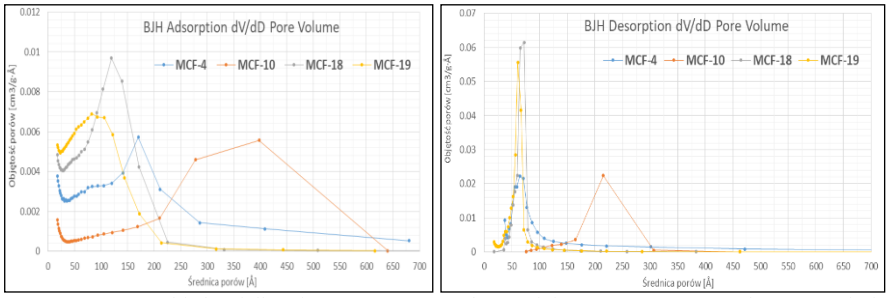
S_{BET} – powierzchnia właściwa (z równania BET); S_{mic} – powierzchnia mikroporów; V_t – całkowita objętość porów (przy ciśnieniu względnym p/p_o~0,98); V_{mic} – objętość mikroporów (metoda t-plot); $D_{av(ads,des)}$ średni wymiar porów obliczony z gałęzi adsorpcyjnej i desorpcyjnej izoterm.

Należy zauważyć, że wyniki analizy mikroporowatości otrzymanych materiałów sugerują spadek udziału mikroporów w całkowitej objętości porów wraz ze wzrostem stosunku TMB/P123. Natomiast przy możliwie wysokim stosunku TEOS/TMB i małym dodatku

TMB można otrzymać materiał o maksymalnie rozwiniętej powierzchni BET. Natomiast istotnym parametrem wpływającym na zachowanie struktury mezokomórkowej pianki krzemionkowej jest stosunek TMB/P123 wynoszący minimum 0,3.



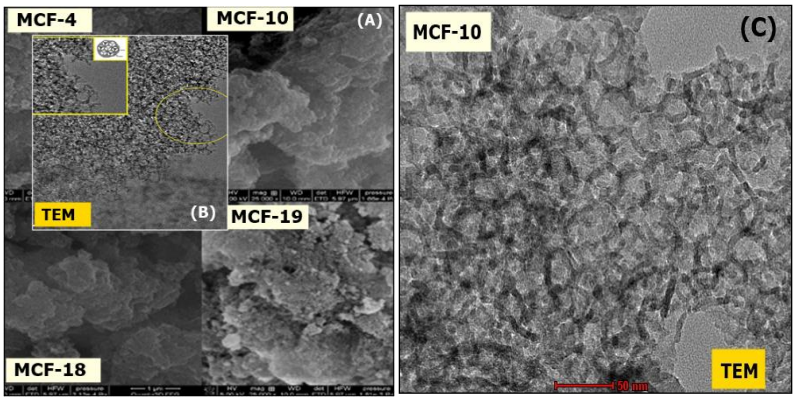
Rys.1. Izotermy niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu zarejestrowane dla materiału MCF-4, MCF-10, MCF-18, MCF-19.



Rys.2. Krzywe rozkładu wielkości porów otrzymanych materiałów wyznaczone metodą BJH z gałęzi adsorpcyjnej i desorpcyjnej izoterm.

Analiza mikroskopowa SEM i TEM pozwoliła dokładnie potwierdzić i zobrazować strukturę otrzymanych nośników oraz topografię powierzchni MCF. w przypadku materiałów MCF potwierdzona została porowata struktura nośnika z dobrze rozbudowaną i uporządkowaną siecią mezoporów o średnicy ~15 nm dla MCF-4 MCF-4, ~21 nm dla

MCF-10, ~6,2 nm dla MCF-18 i ~7,8 nm dla MCF-18. Przeprowadzona analiza SEM również potwierdziła porowatą strukturę badanych nośników oraz niejednorodną topografię powierzchni.



Rys.3. Mikrografie SEM **(A)** obrazujące topografie powierzchni materiału MCF-4, MCF-10, MCF-19, MCF-18 oraz mikrografie TEM materiałów MCF-19 **(B)** i MCF-10 **(C)** obrazujące strukturę materiału.

Wnioski:. Otrzymano serie uporządkowanych materiałów krzemionkowych typu MCF. Syntezowane materiały różniły się porowatością i morfologią powierzchni. Największą porowatością odznaczał się materiał MCF-10 o rozmiarze porów ~28 nm z najmniejszą powierzchnią BET (~382 m^2/g) natomiast materiał MCF-19 charakteryzuje się najmniejszą średnicą porów 7,2 nm i relatywnie największą powierzchnią właściwą (~760 m^2/g). z kolei materiał MCF-18 posiada największą powierzchnię właściwą (~791 m^2/g) oraz wąski rozkład wielkości porów. Jednoznacznie zaobserwowano, że zwiększanie ilości ekspandera powoduje wzrost średnic porów pośrednio przyczyniając się do zmniejszania powierzchni właściwej oraz jednorodności porów, obniżając jednocześnie udział mikroporów w strukturze porowatej materiału. Tak więc w przypadku, gdy najistotniejszym parametrem jest maksymalnie rozwinięta powierzchnia właściwa, a rozmiary porów nie są czynnikiem ograniczającym zasadnym jest prowadzenie syntezy materiału porowatego przy możliwie wysokim stosunku TEOS/TMB a więc możliwie małym dodatku TMB. Należy mieć na uwadze, że aby materiał zachował strukturę mezokomórkowej pianki wymagany jest stosunek TMB/P123 > 0,3.

Literatura:

1. J.J. Kirkland, F.A.Truskowski, R.D. Ricker, Journal of Chromatography A, 965 (2002) 25.
2. K. Tanabe, W.F. Hölderich, Applied Catalysis, 181 (1999) 399.
3. P. Schmidt-Winkel, Jr.W.W. Lukens, G.D. Stucky, Chemistry of Materials, 122 (2000) 686.
4. A. Chrzanowska, A. Derylo-Marczewska, M. Wasilewska, International Journal of Molecular Science, 5479 (2020) 21.

WYKORZYSTANIE SPEKTROFOTOMETRU DO BADANIA PROCESU BIOSORPCJI BŁĘKITU METYLENOWEGO NA GRANULKACH ALGINIANOWYCH

S. KWIATKOWSKA-MARKS, **E. RADZYMIŃSKA-LENARCIK**, Politechnika Bydgoska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz.

Abstrakt: W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczących procesu biosorpcji błękitu metylenowego (BM) granulkach z alginianu wapnia. Sorbent ten jest sorbentem pochodzenia naturalnego. w produkcji granulek alginianu wykorzystano zdolność żelowania w obecności jonów metali dwuwartościowych. Metodą spektrofotometryczną oznaczono stężenie BM w roztworach wodnych przed i po procesie sorpcji. Proces sorpcji prowadzono w temp. 25^{o}C, przy pH =7,2 i oceniano poprzez wielkość maksymalnej pojemności sorpcyjnej granulek alginianowych oraz powinowactwo granulek do barwnika. Otrzymane wyniki porównano z danymi literaturowymi.

Wprowadzenie: Błękit metylenowy (BM) jest barwnikiem tiazynowym, o głębokiej niebieskiej barwie, dobrze rozpuszczalnym w wodzie. Barwnik ten wykorzystywany jest w medycynie jako środek diagnostyczny, przeciwbakteryjny oraz jako doskonały antyseptyk do użytku zewnętrznego (używany jeszcze przed pojawieniem się penicyliny i sulfonamidów) [1]. w farbiarstwie stosowany jest do produkcji farb i lakierów, a w chemii jako wskaźnik pH roztworów.

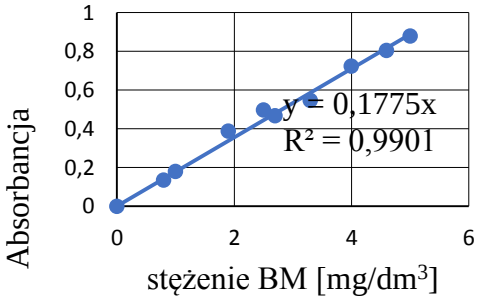
Usuwanie barwników ze ścieków to jeden z głównych problemów, z którymi próbuje uporać się przemysł, gdyż związki te są odporne na światło i temperaturę. Ponadto większość z nich jest biologicznie niedegradowalna [2]. Jedną z bezpiecznych i tanich metod stosowanych do usuwania barwników ze ścieków jest proces biosorpcji, w którym następuje szybkie wiązanie tego typu związków przez biomasę. Dodatkową zaletą tego procesu jest jego odwracalność.

Najbardziej obiecującymi biosorbentami ze względów ekonomicznych i praktycznych są alginiany, ponieważ charakteryzują je wysokie pojemności sorpcyjne i niska cena [3]. Alginiany występują w ścianach komórkowych alg morskich. Są to polisacharydy, o dużej masie cząsteczkowej, w skład których, wchodzi kwas alginowy, który jest liniowym kopolimerem dwóch kwasów uronowych: D-mannuronowego i L-guluronowego. w zależności od pochodzenia różne alginiany wykazują odrębne właściwości fizyczne i chemiczne [4]. Najważniejszą ich właściwością jest zdolność tworzenia elastycznych żeli [5] w wyniku sieciującego wiązania wielowartościowymi jonami metali. Za pomocą prostych technologii możliwe jest uzyskanie żelowych granulek alginianowych, które łatwo jest oddzielić od roztworu, a po regeneracji – ponownie użyć w kolejnym cyklu sorpcyjnym [6].

Celem pracy było zbadanie skuteczności wytworzonych granulek alginianowych w usuwaniu BM z modelowych roztworów wodnych.

Część eksperymentalna: Przedmiotem badań był BM zakupiony w firmie Avantor™ Performance Materials Poland S.A. Granulki wyprodukowano z alginianu sodu DMF firmy KELCO. Proces prowadzono przy pH=7,2 w temperaturze 25±0,5°C.
Badania przebiegały w kilku etapach. Najpierw z alginianu sodu wytworzono granulki alginianu wapnia. Otrzymano je poprzez mechaniczne wytłaczanie za pomocą pompy infuzyjnej zawiesiny 2,2g alginianu sodu rozpuszczonego w buforze fosforanowym, do roztworu sieciującego zawierającego jony wapnia (2% $CaCl_2$). Alginian żelował w postaci kulistych granulek. Podczas wkraplania zawiesiny roztwór $CaCl_2$ mieszano, aby zapobiec sklejaniu się powstających granulek. Granulki jeszcze trzykrotnie wrzucano do nowej porcji roztworu sieciującego i w każdej z nich mieszano je przez 0,5 godziny w celu ich utwardzenia. Otrzymano granulki o średnicy 2,9 mm, które przechowywano w lodówce w mieszaninie $CaCl_2$ i KCl, a przed użyciem – przemywano wodą destylowaną i osuszano na bibule.
Następnie przygotowywano krzywą wzorcową obrazującą zależność absorbancji roztworu od stężenia BM w roztworze. w tym celu sporządzono 10 roztworów wzorcowych o stężeniu barwnika w zakresie od 0,5 do 5 mg/dm^3. Dla każdego roztworu zmierzono absorbancję za pomocą spektrofotometru dwuwiązkowego UV-VIS JASCO model V-530, przy długości fali 670 nm.
W kolejnym etapie badano biosorpcję BM na wytworzonych granulkach alginianowych. 50 cm^3 roztworu BM, o znanym stężeniu początkowym, wlewano do kolby stożkowej o pojemności 100 cm^3, zawierającej odpowiednią ilość granulek biosorbentu alginianowego. Kolbę umieszczano w termostatowanej wytrząsarce i wytrząsano przez 24 godziny w temp. 25±0,5°C. Po tym czasie spektrofotometrycznie oznaczano stężenie pozostałego w roztworze barwnika, korzystając z uprzednio sporządzonej krzywej wzorcowej.

Wyniki: Na rys.1 przedstawiono uzyskaną krzywą wzorcową. w zakresie stężeń BM od 0 do 5 mg/dm^3 jest to linia prosta o współczynniku kierunkowym 0,1775. Charakteryzuje ją wysoki współczynnik korelacji (ponad 99%).



Rys.1. Krzywa wzorcowa dla błękitu metylenowego.

Równowagową pojemność sorpcyjną granulek (q_e, mg/g) obliczono z równania:

$$q_e = \frac{V_L \cdot (C_0 - C_e)}{m_s}$$

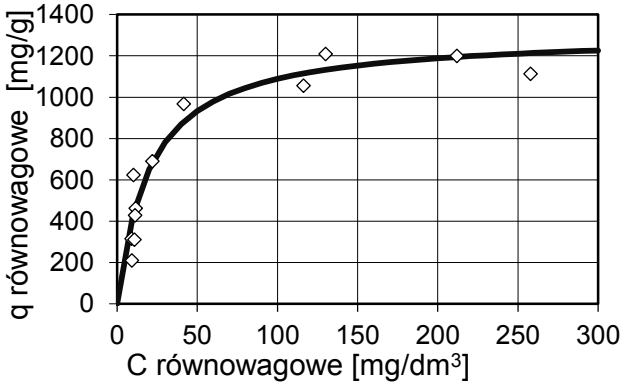
gdzie V_L oznacza objętość próbki, dm^3, C_0 - stężenie początkowe barwnika, mg/dm^3, m_s - ilość biosorbentu w przeliczeniu na suchą masę, g.

Dane eksperymentalne modelowano według powszechnie stosowanego równania izotermy Langmuira [3, 6-8,10-13]:

$$q_e = q_{max} \frac{b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$$

gdzie: q_{max} - maksymalna pojemność sorpcyjna dla danych warunków, mg/g, b - współczynnik opisujący powinowactwo granulek alginianowych do BM, dm^3/mg, C_e - stężenie równowagowe barwnika (po sorpcji), mg/dm^3.

Rysunek 2 przedstawia izotermę Langmuira dla biosorpcji BM na granulkach alginianowych.



Rys.2. Izoterma Langmuira dla sorpcji BM na granulkach alginianowych w temp. 25°C i pH=7,2 .

Obliczona na podstawie izotermy Langmuira oraz powyższych równań maksymalna pojemność sorpcyjna granulek alginianowych w temp. 25°C wynosi 1308,36 mg BM/g alginianu. Natomiast powinowactwo biosorbentu alginianowego do BM wynosi 0,049 dm^3/mg. w Tabeli 1 zestawiono znalezione w literaturze wartości parametrów izotermy Langmuira dla sorpcji MB na alginianie wapnia.

Tabela 1. Parametry izotermy Langmuira dla sorpcji BM na alginianie wapnia

q_{max} [mg/g]	b [dm^3/mg]	Warunki	Literatura
1,83	0,006	22°C	[7]
81,9	0,041	25°C, pH=7	[11]
94,3	0,054	pH=5,5	[12]
483,6	-	25°C, pH=6,6	[9]
961,5	0,006	25,15°C	[10]
1308,36	0,049	25°C, pH=7,2	niniejsza praca
3107,5	0,007	25°C	[13]

W literaturze wielkość maksymalnej pojemności sorpcyjnej granulek alginianowych dla sorpcji BM waha się w szerokim zakresie. Jabli i Hassine [7] przedstawiają wartość q_{max} na poziomie kilku mg/g (1,83 mg/g). Kilkadziesiąt razy większe q_{max}, w podobnych warunkach środowiskowych, uzyskali Isik i Ugraskan [11] oraz Godiya i inni [12] (odpowiednio 81,9 i 94,3 mg/g). Djebri i inni [9] określili q_{max} jako kilkaset razy większe: 483,6 mg/g. Natomiast Liu, Hu i inni [10] uzyskali q_{max}=961,5 mg/g, czyli najbardziej zbliżone do wyznaczonych przez nas wartości. Li i inni [13] oszacowali q_{max} na poziomie kilku tysięcy mg/g (3107,5 mg/g).
Literaturowa wielkość powinowactwa biosorbentu alginianowego do BM mieści się w zakresie od 0,006 do 0,054 dm^3/mg. Im większa wartość współczynnika *b* – tym gorsze powinowactwo. Jabli i Hassine [7] uzyskali najlepsze powinowactwo: *b*=0,006. Co ciekawe Liu, Hu i inni [10] wykazali podobną wartość *b*, przy kilkaset razy większym q_{max}. Najgorsze powinowactwo alginianu do MB przedstawili Godiva i inni [12] (0,054 dm^3/mg).
Rozbieżności notowanych w literaturze wartości mogą wynikać zarówno z warunków środowiskowych (nie w każdej pozycji literaturowej zostały one jasno określone), różnych metod produkcji biosorbentu alginianowego oraz z faktu, iż alginian pozyskiwany z różnego rodzaju alg może znacznie różnić się właściwościami.
W porównaniu do danych literaturowych w naszych badaniach uzyskałyśmy wysoką pojemność sorpcyjną biosorbentu, przy stosunkowo dobrym powinowactwie. Otrzymane przez nas granulki alginianu wapnia w temperaturze 25^{o}C przy pH=7,2 są dobrym biosorbentem błękitu metylenowego.

Wnioski: Granulki alginianowe mogą być stosowane jako tani i przyjazny dla środowiska biosorbent do usuwania nawet niewielkich ilości błękitu metylenowego z roztworów wodnych.

Literatura:

1. P. Piszcz, P. Jagiełło, B.K. Głód, Camera Separatoria, 10 (2018) 17.
2. A. Witek-Krowiak, Przemysł Chemiczny, 91 (2012) 613.
3. X. Liu, B. Cui, S. Liu, Q. Ma, Fibers and Polymers, 20 (2019) 1666.
4. D. Chen, Z. Lewandowski, F. Roe, P. Surapaneni, Biotechnology and Bioengineering, 41 (1993) 755.
5. Z. Sikorski (red.), Chemia żywności, WNT, Warszawa, 2002.
6. A. Salisu, M.M. Sanagi, A.A. Naim, K.J. Karim, Der Pharma Chemica, 7 (2015) 237.
7. M. Jabli, B.B. Hassine, International Journal of Biological Macromolecules, 117 (2018) 247.
8. E. Klimiuk, M. Łebkowska, Biotechnologia w ochronie środowiska, PWN, Warszawa 2003.
9. N. Djebri, M. Boutahala, N. Chelali, N. Boukhalf, L. Zeroual, International Journal of Biological Macromolecules, 92 (2016) 1277.
10. G. Liu, Z. Hu, R. Guan, Y. Zhao, H. Zhang, B. Zhang, Korean Journal of Chemical Engineering, 33 (2016) 3141.
11. B. Isik, V. Ugraskan, International Journal of Biological Macromolecules, 15 (2021) 1156.
12. C.B. Godiya, Y. Xia, X. Lu, International Journal of Biological Macromolecules, 144 (2020) 671.
13. Q. Li, Y. Li, X. Ma, Q. Du, K. Sui, D. Wang, C. Wang, H. Li, Y. Xia, Chemical Engineering Journal, 316 (2017) 623.

WŁAŚCIWOŚCI STRUKTURY NANOWYMIAROWEJ WYBRANYCH UKŁADÓW KOMPOZYTOWYCH

M. ZIENKIEWICZ-STRZAŁKA, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Fizycznej, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Celem badań było zbadanie właściwości strukturalnych i międzyfazowych wybranych typów nanokompozytów. Zaprezentowano możliwości techniki rozpraszania promieniowania rentgenowskiego pod małymi kątami (SAXS) w dziedzinie materiałów nanostrukturalnych i funkcjonalnych. Za pomocą techniki SAXS analizowano mikrostrukturę materiałów funkcjonalnych pod względem ich wielkości, kształtu i właściwości międzyfazowych. Informacje takie służyć mogą do oceny zmian strukturalnych nanokompozytów po osadzeniu nanocząstek metali szlachetnych w układach porowatych i nieporowatych. w pracy zbadano materiały nanokompozytowe zawierające nanocząstki metali szlachetnych (nanocząstki srebra) zlokalizowane na niskoporowatych, mezoporowatych i uporządkowanych fazach krzemionkowych, materiale węglowym i biopolimerowym (chitozan). Wszystkie te cechy stają się podstawowym zainteresowaniem w zrozumieniu właściwości materii niejednorodnej.

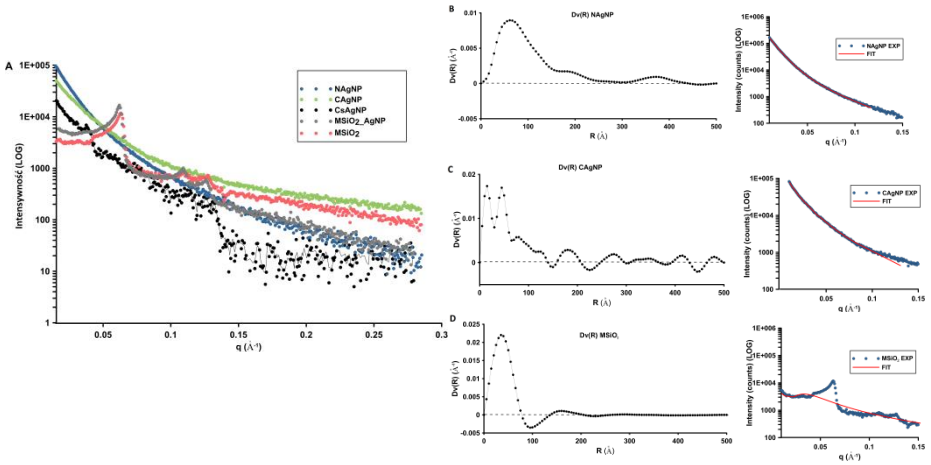
Wprowadzenie: Cechą charakterystyczną materiałów nanokompozytowych jest ich niejednorodność w nanoskali [1,2]. Niejednorodność związana jest z różnicami gęstości elektronowych faz tworzących materiał, a kontrast taki determinuje zdolności rozpraszające promienie rentgenowskie podczas badań strukturalnych, w których czynniki takie odgrywają znaczącą rolę. Rozpraszanie promieni rentgenowskich pod małymi kątami (Small-angle X-ray scattering – SAXS) stosuje się do badania układów krystalicznych, amorficznych i mieszanych, a obserwowany efekt SAXS jest proporcjonalny do kwadratu różnicy gęstości elektronowej pomiędzy obiektami a tłem. w szczególności oznacza to, że efekt SAXS może wystąpić, gdy gęstość systemów rozpraszania jest niższa lub wyższa niż gęstość elektronów fazy tła. Ze względu na specyfikę technik rentgenowskich, a także wysoką czułość pomiarów rozpraszania na uwagę zasługuje uniwersalność metody SAXS w badaniach mikrostrukturalnych wielu typów materiałów [3-5]. Krzywa rozpraszania promieniowania rentgenowskiego rejestrowana pod małymi kątami zawiera bezpośrednie informacje o strukturze materiałów niejednorodnych w skali nanometrycznej, które wykorzystać można do badania struktur w mikro- lub nanoskali poprzez określenie średnich rozmiarów cząstek, ich kształtu i funkcji rozkładu wielkości oraz ich właściwości objętościowych. Niezależnie od formy próbki, informacje mikrostrukturalne można uzyskać dzięki dokładnej, nieniszczącej oraz oszczędzającej czas i ilości próbki analizie. Badane materiały układów stałych, ciekłych i dwufazowych mogą zawierać obiekty stałe, płynne lub gazowe w dowolnej kombinacji. Co więcej, uśrednione informacje o strukturze materiałów ze stosunkowo dużej objętości można wygenerować w bezpośredniej analizie bez stosowania procedur niszczących strukturę materiału.
Prezentowane badania zawierają charakterystykę nanostrukturalną wybranej grupy materiałów z grupy nanokompozytowych ciał stałych, nisko i wysokoporowatych faz nieorganicznych, mikroporowatych materiałów węglowych oraz biopolimerów. Prezentowane

są sposoby analizy materiałów o różnych właściwościach strukturalnych z wykorzystaniem techniki małokątowego rozpraszania rentgenowskiego. Możliwości te dotyczą w szczególności określenia kształtu, wielkości i orientacji obiektów rozpraszających oraz obszaru międzyfazowego pomiędzy obiektami o różnych gęstościach elektronowych w tym grubości tej warstwy oraz jej powierzchni.

Część eksperymentalna: Materiały badawcze obejmowały miedzy innymi: hydrofilową krzemionkę koloidalną (krzemionkę pirogeniczną) w postaci proszku o średniej wielkości cząstek 0,2 μm-0,4 μm i strukturze amorficznej (Sigma Aldrich), zmodyfikowaną powierzchniowo osadzonymi nanocząstkami srebra (AgNP) (NAgNP), wysokoporowaty węgiel aktywny oznaczony, jako RIAA (Norit n.v., Amersfoort, Holandia) i zastosowany, jako materiał nośnika węgla dla nanokompozytu węgiel/srebro (CAgNP), nośnik chitozanowy w postaci cienkiej folii kompozytowej chitozan/krzemionka otrzymany metodą zol-żel poprzez hydrolizę TEOS w roztworze chitozanu (CsAgNP) oraz mezoporowate uporządkowane rusztowanie krzemionkowe, które wytworzono stosując typową procedurę rozpuszczania matrycy organicznej w roztworze kwasowym i kondensację tetraetoksysilanu ($MSiO_2$_AgNP). Powierzchnia właściwa nośników została określona za pomocą obliczeń specyficznych (BET) przy użyciu niskotemperaturowej analizy adsorpcji/desorpcji azotu i wynosiła dla badanych układów S_{BET}~200 m^2/g (NAgNP), SBET~1400 m^2/g (CAgNP), S_{BET}~20 m^2/g (CsAgNP) oraz S_{BET}~600 m^2/g ($MSiO_2$_AgNP). Synteza kompozytów zawierających nanowymiarową fazę srebrową polegała na osadzeniu AgNP na powierzchni nośników. W szczególności 1g materiału nośnika zanurzono w 50 ml roztworu zawierającego prekursor srebra (roztwór stabilizatora PVP, wody oraz $Ag[(NH_3)_2]^+$). Układy mieszano przez 4 godziny a następnie jony srebrowe zredukowano za pomocą $NaBH_4$. Po 2 godzinach nanokompozyty przemyto wodą destylowaną w celu usunięcia pozostałości, a następnie suszono przez 24 h w temperaturze 40°C.

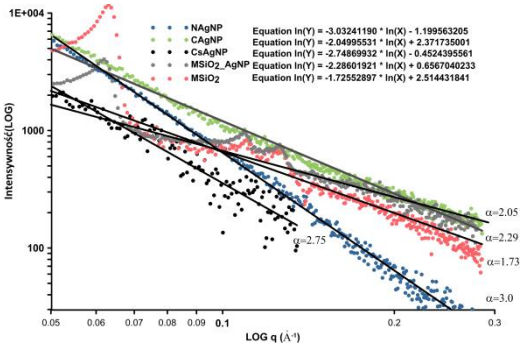
Wyniki: Zmiany w ogólnym przebiegu krzywych rozpraszania są bezpośrednim wynikiem zmian w mikrostrukturze i morfologii obiektów rozpraszających. Jedną z najważniejszych cech struktury nanowymiarowej jest funkcja rozkładu wielkości cząstek ($D_v(R)$) proporcjonalna do objętości cząstek o określonym zakresie rozmiarów i o określonym kształcie [3,4]. w najprostszym przypadku rozpraszające cząstki mogą zostać przybliżone kształtem kulistym. Na rys.1A przedstawiono eksperymentalne krzywe SAXS dla materiałów o różnej strukturze nanowymiarowej. Rysunek 1B-D przedstawia obliczone funkcje $D_v(R)$ dla zespołu sferycznych obiektów rozpraszających o jednorodnym wewnętrznym rozkładzie gęstości elektronowej oraz dopasowanie tak wybranego modelu do danych eksperymentalnych. w tym przypadku nie uwzględnia się efektów interakcji międzycząsteczkowych. We wszystkich przypadkach funkcje $D_v(R)$ nie wykazują silnych wartości ujemnych, a przy wysokich wartościach R krzywe poprawnie dążą do wartości zerowych. Ponadto krzywe rozkładu wskazują, że wielkość cząstek jest mniejsza niż granica rozdzielczości eksperymentu (powyżej 50 nm). Funkcja $D_v(R)$ nieporowatej próbki krzemionki zmodyfikowanej przez AgNP (NAgNP) sugeruje, że najczęstszy promień cząstek wynosi 61 Å, średni promień 113 Å, a mediana promienia cząstki wynosi 86 Å. Taki opis fazy metalicznej na tym etapie analizy wskazuje na jej polidyspersyjność. Dla kompozytu węglowego (CAgNP) funkcja $D_v(R)$ wskazuje na największy udział cząstek o wymiarach 15 Å i 46 Å. Bimodalny przebieg funkcji $D_v(R)$

może być związany zarówno z mikroporami macierzy węglowej (15 Å), jak i nanocząstkami AgNP (46 Å). Mezoporowate uporządkowane materiały krzemionkowe ($MSiO_2$_AgNP) funkcja Dv(R) charakteryzuje, jako układy zawierające cząstki rozpraszające o wymiarach ~50 Å (pory związane z uporządkowanym systemem mezoporowatym ułożonym w heksagonalną, dwuwymiarową, heksagonalną symetrię (*p6mm*) oraz większe sfery ~150 Å (AgNP).



Rys.1. A) Eksperymentalne krzywe małokątowego rozpraszania promieni rentgenowskich dla materiałów nanostrukturalnych: NAgNP, CAgNP, CsAgNP, $MSiO_2$ and $MSiO_2$_AgNP, B) rozkład wielkości cząstek, Założona funkcja rozkładu D_V (R): R_M = 500Å.

Jedną z podstawowych teorii w SAXS przedstawił Porod [5,6]. Prawo Poroda opisuje asymptotyczne zachowanie natężenia w funkcji wektora rozpraszania I^3q vs. q pod większymi kątami. Zgodnie z prawem Poroda krzywe rozpraszania powierzchni gładkich (z ostrą granicą faz są proporcjonalne do q^3 w zakresie dużych wartości q). Dla badanych próbek nanokompozytowych prawo potęgowe jest spełnione w szerokim zakresie wektora rozpraszania zgodnie z liniowym zakresem Poroda (q<0,3). Na rys.2 przedstawiono wartości wykładnika, α jako 1,73, 2,05, 2,29, 2,75 i 3,0 odpowiednio dla $MSiO_2$, CAgNP, $MSiO_2$_AgNP, CsAgNP, NAgNP. Współczynnik potęgowy α został wyznaczony z nachylenia części liniowej funkcji log(q) i jest najwyższy (α=3) dla kompozytu na bazie niskoporowatej krzemionki NAgNP. Otrzymana dla tej próbki wartość α odpowiada wykładnikowi funkcji Poroda ($I(q)q^3$) wskazuje na gładką powierzchnię i brak istotnych niejednorodności w układzie. Niższa wartość α dla innych układów kompozytowych sugeruje tworzenie struktur fraktalnych z obecnością rozproszonych niejednorodności międzyfazowych.



Rys.2. Krzywe SAXS w skali log-log, obrazujące zakres prawa potęgowego dla badanych nanokompozytów.

Wnioski: Rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego pod małymi kątami (SAXS) to skuteczna metoda badania właściwości strukturalnych materiałów w nanoskali. Zrozumienie struktury układów nanokompozytowych i faz nanostrukturalnych na poziomie molekularnym jest kluczowym krokiem w projektowaniu materiałów funkcjonalnych i kontrolowaniu ich modyfikacji. Nanocząstki srebra na różnych powierzchniach stałych wykazują różne właściwości morfologiczne. Właściwości nanoobiektów znajdują odzwierciedlenie w danych rozpraszania promieni rentgenowskich, a nawet subtelne różnice w ich strukturze mogą zostać uwidocznione z zastosowaniem takich technik. Zastosowanie specyficznego kompleksu srebra w postaci $[Ag(NH_3)_2]^+$ (kompleks diaminosrebra(I)) jako źródła nanocząstek srebra pozwala na tworzenie na powierzchniach stałych jakościowych nanostruktur o różnych właściwościach. Kształt badanych nanocząstek zbliżony był do kulistego, a wielkość oszacowana na poziomie kilku nanometrów. Wyniki pokazują, że właściwości fizykochemiczne powierzchni mogą mieć kluczowe znaczenie podczas przygotowania i stabilizacji nanowymiarowej fazy metalicznej.

Literatura:

1. P.M. Ajayan, L.S. Schadler, P.V. Braun, Nanocomposite Science and Technology, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2003.
2. E.T. Thostenson, C. Li, T.W. Chou, Composite Science and Technology, 65 (2005) 491.
3. W. Ruland, B. Smarsly, Journal of Applied Crystallography, 37 (2004) 575.
4. C. Becker, B. Kutsch, H. Krug, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 13 (1998) 499.
5. S. Zaioncz, K. Dahmouche, B.G. Soares, Macromolecular Materials and Engineering, 295 (2010) 243.
6. S. Sakurai SAXS, Evaluation of Size Distribution for Nanoparticles in X-ray Scattering, Alicia Ares (ed.), London 2017.
7. T. Li, A.J. Senesi, B. Lee, Chemical Reviews, 116 (2016) 11128.
8. G. Porod, Kolloid-Zeitschrift,124 (1951) 83.
9. J.T. Koberstein, B. Morra, R.S. Stein, Journal of Applied Crystallography, 13 (1980) 34.

WPŁYW ROZPUSZCZALNIKA NA POROWATOŚĆ i MORFOLOGIĘ TLENKU CERU WYTWORZONEGO z WYKORZYSTANIEM MATRYCY POLIMEROWEJ

J. LUPA, **A. KIERYS**, **A. SIENKIEWICZ**, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Fizycznej, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin.

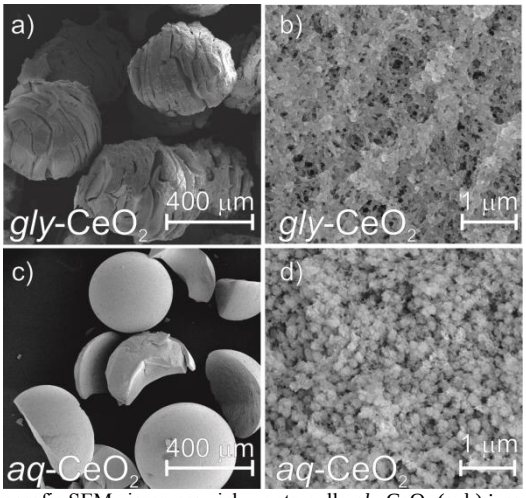
Abstrakt: Rozwój technologii służącej pozyskiwaniu energii ze źródeł odnawialnych sprzyja wzrostowi zainteresowania tlenkiem ceru oraz nowymi metodami jego wytwarzania pozwalającymi kontrolować jego właściwości fizykochemiczne oraz morfologię. w niniejszej pracy zbadano wpływ rodzaju rozpuszczalnika (wody i gliceryny) na tlenek ceru wytworzony z wykorzystaniem żywicy polimerowej typu Amberlite® XAD7HP jako porotwórczej matrycy. Uzyskane wyniki wskazują, że zarówno morfologia jak i porowatość tlenku ceru znacząco zależą od wyboru rozpuszczalnika.

Wprowadzenie: Zainteresowanie tlenkiem ceru od wielu lat rośnie gdyż, można go zastosować jako efektywny materiał polerski, element katalizatorów pojazdów silnikowych (tj. jako podłoże dla właściwej fazy aktywnej katalitycznie zbudowanej z metali szlachetnych), aseptyczny nieorganiczny antyoksydant, oraz jako nośnik fazy aktywnej w reformingu parowym etanolu [1-3]. Opracowano wiele metod wytwarzania tlenku ceru, z których najczęściej stosowane są metody strąceniowe ze względu na ich prostotę i niskie koszty [3,4]. Jednocześnie nie ustają prace nad nowymi metodami wytwarzania tego związku o ściśle określonych właściwościach fizykochemicznych, w tym charakteryzującego się wysokorozwiniętą powierzchnią właściwą, kluczową cechą CeO_x w katalizie heterogenicznej [5].
Celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu rodzaju rozpuszczalnika $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ na porowatość i morfologię tlenku ceru wytworzonego przy użyciu żywicy polimerowej typu Amberlite® XAD7HP w roli matrycy porotwórczej. Próbki tlenku ceru wytworzone przy użyciu wody i gliceryny jako rozpuszczalników przebadano za pomocą niskotemperaturowej adsorpcja/desorpcja azotu, skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz dyfrakcji rentgenowskiej (XRD).

Część eksperymentalna: Tlenek ceru wytworzono z wykorzystaniem żywicy polimerowej typu Amberlite® XAD7HP według metody opisanej w pracy [6]. Przy czym jako rozpuszczalnik prekursora $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ zastosowano zarówno wodę jaki i glicerynę. Tlenek ceru wytworzony przy użyciu gliceryny oznaczono symbolem *gly*-CeO_2, zaś ten wytworzony przy użyciu roztworu wodnego jako *aq*-CeO_2.
Parametry charakteryzujące porowatość badanych układów wyznaczono w oparciu o pomiar izoterm adsorpcji/desorpcji azotu w temperaturze -196 °C wykonany przy użyciu aparatu pomiarowego ASAP 2420 V2.09. Odgazowanie żywicy Amberlite® XAD7HP (XAD7) do poziomu próżni roboczej przeprowadzono w temperaturze 80 °C, zaś tlenku ceru w temperaturze 200 °C. Powierzchnię właściwą (S_{BET}) wyznaczono w oparciu o model BET [7], zaś rozkład objętości porów względem ich średnicy (krzywa PSD) metodą Barrett'a, Joyner'a i Halend'y (BJH) [8] z gałęzi desorpcyjnej.

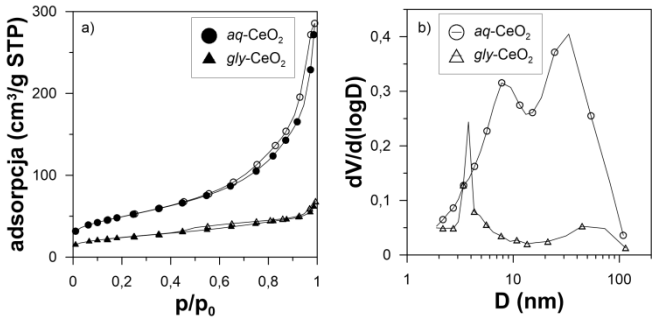
Pomiary XRD prowadzono na dyfraktometrze Empyrean firmy PANalytical (promieniowanie CuKα, λ=0,15406 nm). Wielkość krystalitów wyznaczono przy użyciu oprogramowania ReX [9], które opiera się na metodzie Rietvelda. Obrazowanie próbek wykonano za pomocą wysokorozdzielczego skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM, Quanta 3D FEG, FEI).

Wyniki: Żywica typu XAD7 jest umiarkowanie polarnym niejonowym polimerem alifatycznym. Suche sferyczne ziarna polimeru charakteryzują się powierzchnią właściwą przekraczającą 450 m^2/g i całkowitą objętością porów większą niż 0,5 cm^3/g. Ziarna te z łatwością pęcznieją w różnych cieczach [10,11]. Na skutek wprowadzenia roztworu $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ do wnętrza ziaren żywicy dochodzi do zwiększenia ich objętości oraz zmiany barwy. Wysokotemperaturowa obróbka termiczna takiego układu pozwala uzyskać tlenek ceru w postaci żółtych mikrosfer.



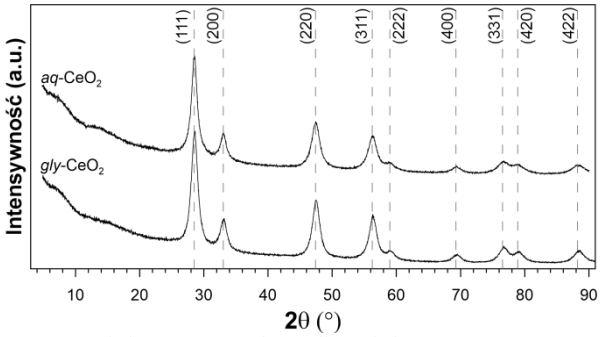
Rys.1. Mikrografie SEM ziaren oraz ich wnętrza dla *gly*-CeO_2 (a, b) i *aq*-CeO_2 (c, d).

Na podstawie reprezentatywnych mikrografii SEM można stwierdzić, że *gly*-CeO_2 występuje w postaci silnie i nieregularnie spękanych mikrosfer (rys.1a), zaś materiał *aq*-CeO_2 zachował sferyczny kształt ziaren matrycy (rys.1c), przy czym część z mikrosfer uległo rozpadowi na mniejsze fragmenty. Zastosowanie gliceryny, jako rozpuszczalnika prekursora tlenku ceru sprzyja wytworzeniu materiału, którego struktura wewnętrzna przypomina bardzo nieregularną sieć poprzetykaną licznymi wolnymi przestrzeniami. Zastosowanie wody do syntezy CeO_x sprzyja wytworzeniu wewnętrznej struktury fraktalnej. Ziarna *aq*-CeO_2 zbudowane są z mniejszych sferycznych cząstek, te zaś składają się z jeszcze mniejszych struktur (rys.1d).



Rys.2. Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu dla próbek *gly*-CeO_2 i *aq*-CeO_2 (a) wraz z odpowiadającymi im krzywymi PSD (b). Pełne punkty na rysunku (a) odpowiadają adsorpcji azotu, zaś puste jego desorpcji.

Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu dla wytworzonych tlenków są odwracalne w całym zakresie ciśnień względnych, a ich kształt można zakwalifikować do typu II (wg. IUPAC [12]). Oba materiały różnią się znacząco ilością maksymalnie zaadsorbowanego azotu (rys.2a). Na izotermie desorpcji dla *gly*-CeO_2 przy ciśnieniu p/p_0=0,45 widać wyraźnie skok, który na krzywej desorpcyjnej dla *aq*-CeO_2 jest bardzo słabo widoczny i przesunięty w kierunku wyższych ciśnień względnych (występuje przy p/p_0=0,65). w konsekwencji, przebieg krzywych PSD (rys.2b) dla *gly*-CeO_2 i *aq*-CeO_2 jest różny. Na krzywej PSD dla *aq*-CeO_2 można wyróżnić dwa maksima, co sugeruje obecność dwóch grup porów o średnicy około 8 nm oraz 33 nm. w przypadku *gly*-CeO_2 przebieg krzywej PSD wyraźnie wskazuje, że w materiale tym obecna jest duża grupa mezoporów o średnicy ok. 3,8 nm, którym towarzyszą wolne przestrzenie o znacznie większych rozmiarach (rys.2b). Materiał *aq*-CeO_2 w porównaniu do *gly*-CeO_2, charakteryzuje się dużo większą S_{BET} jak i całkowitą objętością porów, odpowiednio 175 m^2/g i 0,44 cm^3/g dla *aq*-CeO_2 oraz 85 m^2/g i 0,1 cm^3/g dla *gly*-CeO_2.



Rys.3. Dyfraktogramy proszkowe dla próbek *gly*-CeO_2 i *aq*-CeO_2.

Kształt, intensywność oraz położenie refleksów widocznych na dyfraktogramach (rys.3) wskazują, że oba wytworzone tlenki ceru mają strukturę typu fluorytu, zaś średnie rozmiary krystalitów są bardzo zbliżone tj. 76 Å dla *gly*-CeO_2 i 75 Å dla *aq*-CeO_2. z drugiej strony, wyraźne różnice pomiędzy strukturą wewnętrzną ziaren *gly*-CeO_2 i *aq*-CeO_2 widoczne na mikrografiach SEM oraz pomiędzy wartościami parametrów charakteryzu-

jącymi porowatość obu próbek sugerują istnienie znaczących różnic w wielkości krystalitów, z których zbudowane są badane ziarna.
Prawdopodobnie, różnice w morfologii badanych próbek mają związek z nieco innym przebiegiem procesu przekształcania prekursora w tlenek ceru w trakcie obróbki termicznej ziaren żywicy nasączonej roztworem. Gliceryna, w odróżnieniu od wody wrze dopiero w temperaturze 290 °C. XAD7 jest stabilny termicznie podczas ogrzewania w powietrzu do 259 °C i dopiero powyżej tej temperatury ulega degradacji [6]. Proces termicznego rozkładu $Ce(NO_3)_2$ zachodzi od ok. 200 °C do 300 °C [13]. Dla ziaren XAD7 nasączonych wodnym roztworem $Ce(NO_3)_2$ proces rozkładu prekursora rozpoczyna się już przy ok. 150 °C po odparowaniu wody [6]. w przypadku ogrzewania ziaren XAD7 nasączonych roztworem $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ w glicerynie najpewniej najpierw dochodzi do rozkładu prekursora i wytworzenia się krystalitów CeO_x, które pozostają rozproszone w organicznej matrycy składającej się z gliceryny i polimeru. Najprawdopodobniej zachowują one zdolność do przemieszczania się i mogą dyfundować na zewnątrz ziaren i tam się osadzać. Może na to wskazywać charakterystyczny wygląd ziaren *gly*-CeO_2. w przypadku gliceryny nie można również wykluczyć jednoczesnego rozkładu termicznego rozpuszczalnika i matrycy.

Wnioski: w oparciu o przedstawione wyniki badań, można stwierdzić, że zastosowanie żywicy typu Amberlite® XAD7HP pozwala wytworzyć tlenek ceru w postaci mikrosfer. Jednak rodzaj zastosowanego rozpuszczalnika ma ogromny wpływ na ich wygląd. Wykorzystanie wody, o temperaturze wrzenia znacznie niższej aniżeli temperatura termicznego rozkładu $Ce(NO_3)_2$ i matrycy polimerowej sprzyja powstawaniu tlenku ceru o bardzo rozwiniętej powierzchni właściwej.

Literatura:

1. J. Kašpar, P. Fornasiero, M.Graziani, Catalysis Today, 50 (1999) 285.
2. S.Rajeshkumar, P. Naik, Biotechnology Reports, 17 (2018) 1.
3. S. Scire, L. Palmisano, Cerium oxide: Synthesis, properties, applications, Elsevier, 2019.
4. M. Nyoka, Y.E. Choonara, P. Kumar, P.P.D. Kondiah, V. Pillay, Nanomaterials, 10 (2020) 242.
5. M. Ziółek, I. Nowak I., Kataliza heterogeniczna wybrane zagadnienia, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań, 1999.
6. A. Sienkiewicz, A. Kierys, Microporous and Mesoporous Materials, 318 (2021) 111032.
7. S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Journal of the American Chemical Society, 60 (1938) 309.
8. E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, Journal of the American Chemical Society, 73 (1951) 373.
9. M. Bortolotti, L. Lutterotti, I. Lonardelli, Journal of Applied Crystallography, 42 (2009) 538.
10. A. Sienkiewicz, P. Krasucka, B. Charmas, W. Stefaniak, J. Goworek, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 130 (2017) 85.
11. A. Kierys, A. Sienkiewicz, M. Grochowicz, R. Kasperek, Materials Science and Engineering: C, 85 (2018) 114.
12. M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J.W. Rouquerol, K.S Sing, IUPAC Technical Report, Pure and Applied Chemistry, 87 (2015) 1051.
13. F.Vratny, S.Kern, F.Gugliotta, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 17 (1961) 281.

MODYFIKACJA HYDROKSYAPATYTU ZA POMOCĄ SŁABO ZASADOWEGO ANIONITU DO USUWANIA JONÓW CHROMU(VI)

G. WÓJCIK, A. WAWSZCZAK, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Nieorganicznej, Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 2, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Stosowanie związków chromu(VI) w wielu gałęziach przemysłowych takich jak: produkcja różnych gatunków stali, materiałów ognioodpornych, pigmentów, galwanotechnika oraz garbarstwo, powoduje ich emisję do środowiska naturalnego. Jednym ze sposobów usuwania jonów chromu(VI) z roztworów jest stosowanie metod sorpcyjnych. w niniejszej pracy przedstawiono możliwość usuwania jonów chromu(VI) z roztworów wodnych za pomocą hydroksyapatytu zmodyfikowanego słabo zasadowym anionitem Purolit A830. Do syntezy hydroksyapatytu wykorzystano azotan(V) wapnia otrzymany ze skorupek jaj. Przeprowadzone badania wykazały znacząca poprawę pojemności sorpcyjnej hydroksyapatytu modyfikowanego za pomocą anionitu Purolit A830 w stosunku do jonów chromu(VI). Modyfikacja okazała się skuteczna, gdyż wzrost pojemności sorpcyjnej wyniósł 6,4 razy przy pH 2 w porównaniu do czystego hydroksyapatytu.

Wprowadzenie: W obliczu wzrostu populacji na całym świecie, rośnie również zapotrzebowanie na produkty, co wpływa na rozwój przemysłu. w konsekwencji, emisja generowanych odpadów stała się globalnym problemem. Przedostanie się do środowiska naturalnego metali ciężkich jak np. chrom może mieć kluczowy wpływ na florę i faunę. Według danych literaturowych chrom na VI stopniu utlenienia jest ok 500 razy bardziej toksyczny w porównaniu do chromu(III) [1]. w związku z tym projektowanie i opracowywanie metod w kierunku usuwania tego pierwiastka ma duże znaczenie.

Część eksperymentalna: Synteza zmodyfikowanego hydroksyapatytu, opierała się na prostej reakcji strąceniowej między czterowodnym azotanem(V) wapnia a wodorofosforanem(V) diamonu w środowisku alkalicznym, z dodatkiem jonitu Purolit A830. Azotan(V) wapnia został otrzymany z bioodpadu, jakim są skorupki kurzych jaj. Pierwszym etapem była obróbka wstępna skorupek, która zakończyła się przekształceniem ich w homogeniczny proszek. Głównym składnikiem skorupek jest węglan wapnia, którego zawartość szacuje się na poziomie 97% [2], dlatego też poddano go prażeniu w temperaturze 1273K. Otrzymany tlenek wapnia roztworzono w stechiometrycznej ilości kwasu azotowego(V) a następnie poddano krystalizacji.
Następnie przeprowadzono syntezę hydroksyapatytu, z odpowiednio przygotowanych roztworów tj. azotanu(V) wapnia o stężeniu 0,1 mol/dm^3 oraz wodorofosforanu(V) diamonu o stężeniu 0,06 mol/dm^3, doprowadzając ich pH do wartości równej 10. Syntezę prowadzono w różnych temperaturach tj. pokojowej, 343K i 423K oraz z różnymi ilościami jonitu. Modyfikacja hydroksyapatytu polegała na dodaniu zmielonego anionitu do przygotowanego roztworu wodorofosforanu(V) diamonu, a następnie roztworu azotanu(V) wapnia w trakcie mieszania, trwającego 3h. Po tym czasie próbki były poddawane starzeniu przez dobę a następnie suszone i mielone w moździerzu. Tak przygotowane

sorbenty badano pod kątem sorpcji jonów chromu(VI) z roztworów wodnych o stężeniach 50 mg/dm^3 i różnych wartościach pH w zakresie 2-12. Do przygotowania roztworu podstawowego zastosowano $K_2Cr_2O_7$ cz.d.a POCh Gliwice, pH ustalano za pomocą roztworów NaOH oraz H_2SO_4 o czystości cz.d.a. Do pomiaru pH zastosowano elektrodę zespoloną podłączoną do pehametru CP-401. Fazy kontaktowano za pomocą wytrząsarki Elpin+ typ 358.

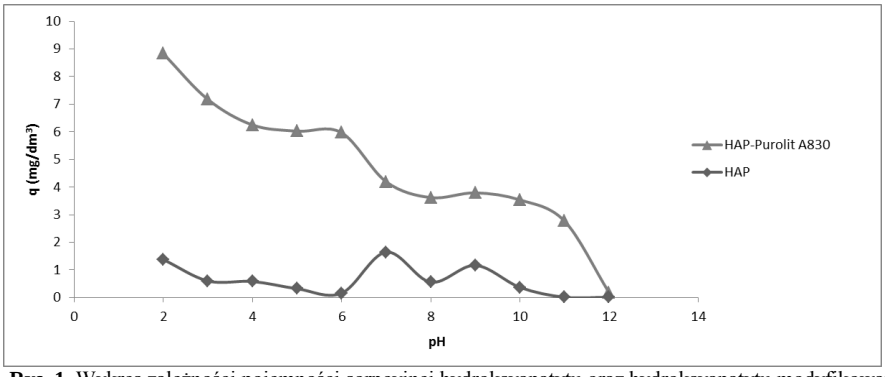
Warunki oznaczania stężenia jonów chromu(VI): Analizę stężenia jonów chromu(VI) wykonano metodą spektrofotometryczną za pomocą aparatu BIOBASE BK-UV1900PC. Zawartość jonów Cr(VI) kontrolowano stosując metodę polegającą na powstaniu barwnego kompleksu jonów chromu(VI) z difenylokarbazydem w środowisku kwasu siarkowego(VI) przy długości fali 543nm.

Wyniki: W celu oceny właściwości sorpcyjnych hydroksyapatytu (HAP) oraz hydroksyapatytu modyfikowanego anionitem Purolit A830 obliczono pojemność sorpcyjną z następującego wzoru:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V$$

gdzie: q_e – pojemność sorpcyjna jonów Cr(VI) w fazie sorbentu [mg/g], C_o – stężenie początkowe jonów chromu(VI) w roztworze [mg/dm^3], C_e – stężenie jonów chromu(VI) po sorpcji [mg/dm^3], V – objętość roztworu [dm^3], m – masa odważki sorbentu [g].

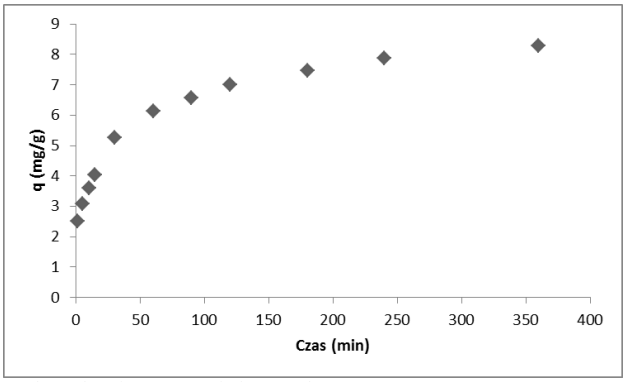
Zbadano również wpływ wartości pH na proces sorpcji jonów chromu(VI).



Rys. 1. Wykres zależności pojemności sorpcyjnej hydroksyapatytu oraz hydroksyapatytu modyfikowanego za pomocą anionitu Purolit A830 od wartości pH w zakresie 2-12.

Badania wpływu wartości pH w zakresie 2-12 na proces sorpcji jonów chromu(VI) dowiodły, że wartość pH silnie wpływa na pojemność sorpcyjną hydroksyapatytu oraz hydroksyapatytu modyfikowanego za pomocą anionitu Purolit A830. Na rysunku 1 przedstawiono zmiany pojemności sorpcyjnej q od wartości pH w zakresie 2-12 dla hydroksyapatytu i hydroksyapatytu modyfikowanego anionitem Purolit A830. Najwyższe wartości pojemności sorpcyjnej jonów chromu(VI) dla niemodyfikowanego hydroksyapatytu uzyskano przy pH 2,7 i 9. Patrząc na przebieg wpływu wartości pH na sorpcję jonów chromu(VI) dla hydroksyapatytu modyfikowanego anionitem Purolit A830, moż-

na zauważyć zmniejszanie pojemności sorpcyjnej ze wzrostem wartości pH. Modyfikacja hydroksyapatytu za pomocą anionitu Purolit A830 spowodowała znaczącą poprawę pojemności sorpcyjnej dla jonów chromu(VI). Wzrost pojemności sorpcyjnej w stosunku do niemodyfikowanego hydroksyapatytu jest widoczny w całym zbadanym zakresie wartości pH 2-12. Dla pH 2 pojemność sorpcyjna wyniosła 1,37 mg/g dla hydroksyapatytu oraz 8,83 mg/g w przypadku hydroksyapatytu modyfikowanego anionitem Purolit A830. Modyfikacja okazała się skuteczna, gdyż wzrost pojemności sorpcyjnej wyniósł 6,4 razy. w przypadku obu sorbentów hydroksyapatytu oraz hydroksyapatytu modyfikowanego za pomocą Purolitu A830 wykazano, że przy pH 12 pojemność sorpcyjna jest bardzo mała. Zmniejszanie pojemności sorpcyjnej hydroksyapatytu modyfikowanego anionitem Purolit A830 można tłumaczyć obecnością słabo zasadowych grup funkcyjnych. Trzeciorzędowe aminowe grupy funkcyjne w środowisku zasadowym nie posiadają dodatniego ładunku, co wpływa na zmniejszenie pojemności sorpcyjnej dla jonów chromu(VI). z kolei wysoka pojemność sorpcyjna w środowisku kwaśnym jest wynikiem protonowania atomu azotu i uzyskania dodatniego ładunku przez aminowe grupy funkcyjne, które przyciągają aniony chromu(VI).
Przeprowadzono również badania kinetyki sorpcji jonów chromu(VI) dla hydroksyapatytu modyfikowanego anionitem Purolit A830 w roztworze o pH 2.



Rys.2. Wpływu czasu kontaktu faz na sorpcję jonów chromu(VI) w pH 2 dla hydroksyapatytu modyfikowanego anionitem Purolit A830.

W celu określenia kinetyki sorpcji jonów chromu(VI) na hydroksyapatycie modyfikowanym anionitem Purolit A830 zastosowano dwa modele pseudo-pierwszego oraz pseudo-drugiego rzędu zgodnie z następującymi równaniami:

$$\frac{dq_t}{d_t} = k_1(q_1 - q_t)$$

gdzie: k_1 – stała szybkości pseudo-pierwszego rzędu [$l \cdot min^{-1}$], q_1 – ilość jonów Cr(VI) zasorbowanych w stanie równowagi [$mg \cdot g^{-1}$], q_t – ilość jonów Cr(VI) zasorbowanych [$mg \cdot g^{-1}$] po czasie t [min].

$$\frac{dq_t}{d_t} = k_2(q_2 - q_t)^2$$

gdzie: k_2 – stała szybkości pseudo-drugiego rzędu [$g \cdot (mg \cdot min)^{-1}$], q_2 – ilość jonów Cr(VI) zasorbowanych w stanie równowagi [$mg \cdot g^{-1}$], q_t – ilość jonów Cr(VI) zasorbowanych [$mg \cdot g^{-1}$] po czasie t [min].

Szybkość początkową sorpcji [$mg \cdot (g \cdot min)^{-1}$] wyznaczono z następującego równania:

$$h = k \cdot qe^2$$

Tabela 1. Parametry kinetyczne sorpcji jonów chromu(VI) dla hydroksyapatytu modyfikowanego anionitem Purolit A830 obliczone na podstawie modelu pseudo-pierwszego rzędu.

pH	k_1	q_1	R^2	SD
2	0,0068	6,49	0,9089	0,2633

Tabela 2. Parametry kinetyczne sorpcji jonów chromu(VI) dla hydroksyapatytu modyfikowanego anionitem Purolit A830 obliczone na podstawie modelu pseudo-drugiego rzędu.

pH	k_2	q_2	h	R^2	SD
2	0,00738	8,42	0,5239	0,9955	0,9764

Przeprowadzone badania kinetyki sorpcji jonów chromu(VI) na hydroksyapatycie modyfikowanym za pomocą anionitu Purolit A830 wykazały, że model pseudo-drugiego rzędu znacznie lepiej opisuje kinetykę sorpcji jonów chromu(VI) niż model pseudo-pierwszego rzędu. Wyznaczona wartość pojemności sorpcyjnej z modelu pseudo-drugiego rzędu wyniosła 8,42 mg/g i jest zbliżona do wartości wyznaczonej z wykresu, która wynosi 8,29 mg/g, co potwierdza dobre dopasowanie wyników do tego modelu.

Wnioski: Otrzymane wyniki pozwoliły osiągnąć zamierzony cel, jakim było poprawienie pojemności sorpcyjnej hydroksyapatytu w kierunku usuwania jonów chromu(VI). Maksymalną pojemność sorpcyjną sorbentu HAP-Purolit A830 dla jonów Cr(VI) otrzymano na poziomie 8,42 mg/g. Potwierdzono również, największą skuteczność sorpcji jonów chromu(VI) w roztworach o pH 2.

Literatura:

1. C. Zheng, H. Zheng, Y. Sun, B. Xu, Y. Wang, X. Zheng, Y. Wang, Bioresource Technology, 293 (2019) 122038.
2. P. Hunton, Journal of Brazilian Poultry Science, 7 (2005) 67.

SKUTECZNY ODZYSK PIERWIASTKÓW ZIEM RZADKICH w PROCESIE BIOSORPCJI z WYKORZYSTANIEM USIECIOWANYCH KULEK ALGINIANOWO-ZEOLITOWYCH

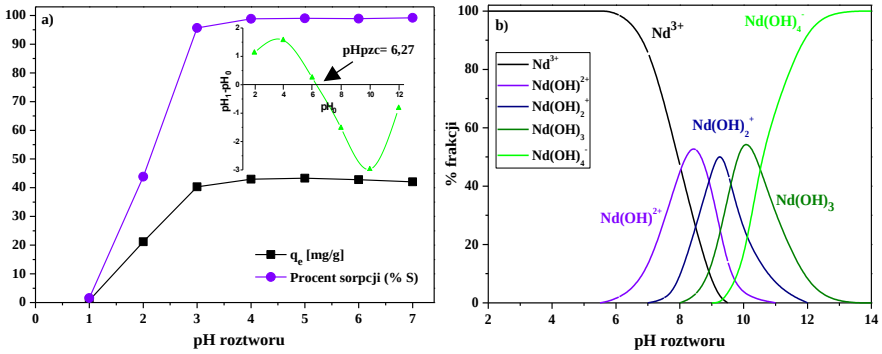
D. FILA, **Z. HUBICKI**, **D. KOŁODYŃSKA**, UMCS, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Nieorganicznej, Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 2, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Zbadano sorpcję jonów neodymu(III) z roztworów wodnych przy użyciu biosorbentu alginianowo-zeolitowego. Przygotowano kompozytowy biosorbent (ALG-CPL) poprzez enkapsulację zeolitu – klinoptylolitu (CPL) w alginianie (ALG) z zastosowaniem chlorku wapnia jako środka sieciującego. Otrzymany kompozyt poddano kompleksowym badaniom sorpcji w układzie okresowym (statycznym), w wyniku którego ustalono optymalne parametry procesu sorpcji (pH, czas kontaktu faz, masa kompozytu, temperatura), a następnie wyznaczono kinetyczne i równowagowe parametry procesu.

Wprowadzenie: W ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat wzrosło zapotrzebowanie na pierwiastki ziem rzadkich. Konieczność otrzymywania wysokiej czystości tych pierwiastków wymaga selektywnego rozdzielania lantanowców. Separacja lantanowców jest trudnym zadaniem ze względu na ich podobne właściwości chemiczne i fizyczne zarówno w grupie lantanowców lekkich, średnich i ciężkich. Do pierwszej z nich należy neodym. Zalicza się go do pierwszej triady szeregu lantanowców. Jest przedstawicielem wszystkich najcenniejszych pierwiastków ziem rzadkich (REE), które są stosowane w stopach, elementach elektroniki, szkłach artystycznych, filtrach optycznych, modyfikatorach stali oraz jako magazyny do przechowywania wodoru [1]. Ekstrakcja i prekoncentracja tych cennych jonów metali z odpadów jest niezwykle ważna nie tylko z punktu widzenia ograniczonej dostępności ich zasobów, ale także w celu zmniejszenia ich ilości w odpadach. Do tej pory zastosowano liczne procesy do skutecznej eliminacji jonów lantanowców z roztworów wodnych obejmujące wymianę jonową, ekstrakcję rozpuszczalnikową i adsorpcję [2,3]. Obiecująca w tym zakresie jest również synteza naturalnych biokompozytów. Materiały typu low-cost, takie jak gliny, zeolity, odpady rolnicze i przemysłowe są intensywnie badane jako adsorbenty do usuwania zanieczyszczeń, najczęściej metali ciężkich i barwników z roztworów wodnych. Interesującym przykładem zeolitów jest klinoptylolit (CPL), jeden z najbardziej rozpowszechnionych zeolitów naturalnych o mikroporowatej strukturze glinokrzemianowej, którego zastosowanie jako adsorbentu jest efektywne lecz często ograniczone ze względu na następujące wady. Klinoptylolit w kontakcie z wodą pęcznieje i tworzy stabilną zawiesinę koloidalną, co sprawia, że jego oddzielenie jest bardzo trudne. Dodatkowo zastosowanie sproszkowanego klinoptylolitu jako złoża w kolumnach jest ograniczone ze względu na niską przepuszczalność złoża CPL [4,5]. Aby rozwiązać powyższe ograniczenia klinoptylolitu podjęto próbę opracowania kompozytowego biosorbentu opartego na naturalnym polimerze alginianowym i włączeniu do jego struktury klinoptylolitu poprzez usieciowanie jonami wapnia.

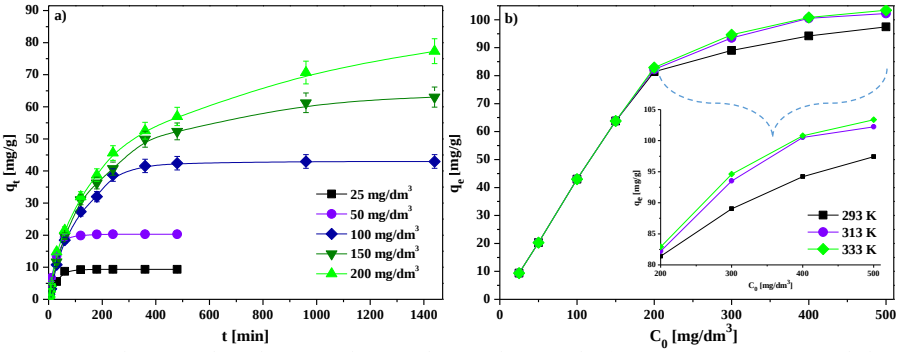
Część eksperymentalna: Zsyntetyzowano kompozyt alginian-klinoptylolit w stosunku ALG:CPL 5:1 (ALG_5CPL_1) w postaci kulek sieciując go za pomocą 1% roztworu $CaCl_2$. Tak otrzymany biosorbent poddano badaniom efektywności sorpcji jonów Nd(III) z roztworów wodnych metodą statyczną badając wpływ początkowego pH roztworu (1-7), masy biosorbentu (0,05-0,5 g), czasu kontaktu faz (1-1440 minut), stężenia początkowego (25-500 mg/dm^3) oraz temperatury (293-333 K). Dodatkowo wyznaczono parametry kinetyczne i równowagowe procesu sorpcji oraz przeprowadzono analizę błędów stosując nieliniowe postaci modeli kinetycznych pseudo-pierwszego i pseudo-drugiego rzędu oraz modeli izoterm Langmuira, Freundlicha, Temkina i Dubinina-Raduschkevicha. Analizę i obróbkę danych przeprowadzono w programie OriginPro 8.

Wyniki: W pierwszym etapie optymalizacji procesu sorpcji zbadano wpływ pH roztworu (pH: 1-7) oraz masy kompozytu (m: 0,05-0,5 g). Wyniki wpływu pH roztworu na proces sorpcji jonów Nd(III) przedstawiono na rys.1a. Stwierdzono, że kompozyt ALG_5CPL_1 charakteryzował się wysoką efektywnością sorpcji w szerokim zakresie pH od 4 do 7. Wartości q_e oraz %S w podanym zakresie pH były zbliżone i mieściły się w zakresie 42,07-43,33 mg/g oraz 98,80-99,20%.



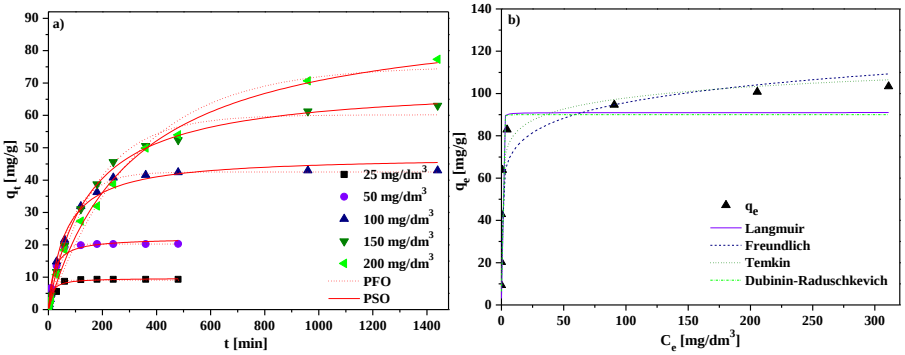
Rys.1. Wpływ pH roztworu na sorpcję jonów Nd(III) na kompozycie ALG_5CPL_1 (C_0=100 mg/dm^3, pH=1-7, m=0,05 g, V=20 cm^3, T=293 K).

Analizując formy specjacyjne neodymu w roztworach wodnych w zależności od pH stwierdzono, że neodym może występować jako: Nd^{3+}, $Nd(OH)^{2+}$, $Nd(OH)_2^+$, $Nd(OH)_3$ oraz $Nd(OH)_4^-$ (rys.1b). Wolne jony Nd(III) istnieją w pH od 0 do 6. Powyżej pH 6 jony Nd(III) zaczynają się wytrącać w postaci wodorotlenków. Biorąc pod uwagę powyższe wyniki oraz otrzymane zależności do dalszych badań sorpcyjnych jako optymalną wartość pH wybrano pH równe 5. Wyznaczono dodatkowo wartość punktu zerowego ładunku elektrycznego powierzchni (pH_{pzc}) kompozytu ALG_5CPL_1. Otrzymana wartość pH_{pzc} dla kompozytu wynosiła 6,27, co wskazuje na lekko kwasowy charakter chemiczny powierzchni. Równolegle przeprowadzone badania wpływu masy kompozytu na sorpcję jonów Nd(III) pozwoliły na wyselekcjonowanie najbardziej optymalnej masy równej 0,05 g, dla której wartości q_e i %S wynosiły odpowiednio 43,33 mg/g i 99,00%.



Rys.2. Wpływ czasu kontaktu, stężenia początkowego jonów Nd(III) oraz temperatury na sorpcję jonów Nd(III) na kompozycie ALG_5CPL_1 (pH=5, m=0,05 g, V=20 cm^3).

Badania kinetyczne sorpcji jonów Nd(III) na kompozycie alginian-klinoptylolit przeprowadzono w różnych odstępach czasu od 1 do 1440 minut. Wyniki przedstawione na rysunku 2a wykazały, że wraz ze wzrostem czasu kontaktu faz, jak i stężenia początkowego ilość zaadsorbowanych jonów Nd(III) wzrastała aż do ustalenia równowagi sorpcyjnej. w zależności od zastosowanego początkowego stężenia jonów Nd(III) czas osiągnięcia plateau był zróżnicowany. Dla stężenia 200 mg/dm^3 pojemność adsorpcyjna po 1440 minutach czasu kontaktu faz wynosiła 77,38 mg/g. Wpływ stężenia początkowego badano również w różnych temperaturach, tj. 293, 313 i 333 K, a uzyskane wyniki przedstawiono na rys.2b. Stwierdzono, że pojemność adsorpcyjna kompozytu ALG_5CPL_1 wzrastała ze wzrostem temperatury, co było dowodem na to, że adsorpcja jonów Nd(III) przez ALG_5CPL_1 była spontaniczną reakcją endotermiczną. Dopasowanie danych eksperymentalnych do modeli kinetycznych i równowagowych wyznaczono wykorzystując nieliniowe formy równań kinetycznych pseudo-pierwszego (PFO) i pseudo-drugiego rzędu (PSO) oraz modeli izoterm Langmuira, Freundlicha, Temkina i Dubinina-Raduschkevicha. w tym celu obliczono wartości współczynnika determinacji (R^2), chi-kwadrat (X^2) oraz resztowej sumy kwadratów (RSS). Nieliniowe dopasowanie danych do w/w modeli zaprezentowano na rys.3.



Rys.3. Nieliniowe dopasowanie danych eksperymentalnych sorpcji jonów Nd(III) na kompozycie ALG_5CPL_1 do a) modeli kinetycznych pseudo-pierwszego i pseudo-drugiego rzędu oraz b) modeli izoterm Langmuira, Freundlicha, Temkina i Dubinina-Raduschkevicha.

Gdy wartości parametru R^2 dążą do jedności zaś wartości parametrów X^2 i RSS są niskie to wówczas wskazują na ścisłe dopasowanie zastosowanego modelu do danych eksperymentalnych. Porównując wyniki otrzymane dla modelu pseudo-pierwszego i pseudo-drugiego rzędu (rys.3a) można stwierdzić, że model pseudo-drugiego rzędu dopasowuje się lepiej do danych eksperymentalnych. Dowodem na to są wyższe wartości współczynników determinacji R^2 w zakresie 0,963-0,999 (dla PFO 0,923-0,998), X^2 w zakresie 0,368-3,014 (dla PFO 0,626-8,071) oraz RSS w zakresie 3,686-36,169 (dla PFO 6,256-98,856). Analiza wartości parametrów R^2, X^2 oraz RSS uzyskanych dla modeli izoterm Langmuira, Freundlicha, Temkina i Dubinina-Raduschkevicha pozwoliła na stwierdzenie, że proces sorpcji jonów Nd(III) na kompozycie ALG_5CPL_1 przebiegał według założeń modelu Temkina. Świadczą o tym otrzymane wartości parametrów R^2, które wynosiły 0,984 dla Temkina, 0,901 dla Freundlicha, 0,899 dla Langmuira oraz 0,867 dla Dubinina-Raduschkevicha. Co więcej potwierdzają to najniższe dla tego modelu wartości X^2 oraz RSS równe odpowiednio 25,161 oraz 150,989. Na podstawie modelu Langmuira obliczono maksymalną pojemność monowarstwy kompozytu AG_5CPL_1 dla sorpcji jonów Nd(III) w temperaturze 333 K, która wynosiła 102,70 mg/g.

Wnioski: Badania wykazały, że zsyntetyzowany kompozyt alginianowo-zeolitowy ALG_5CPL_1 posiada wysoką zdolność adsorpcji jonów Nd(III). Na sorpcję jonów neodymu miała wpływ wartość pH roztworu, zgodnie z przewidywanym mechanizmem wymiany jonowej, w który zaangażowane są głównie grupy karboksylowe obecne w strukturze kompozytu alginianowego. Wyższe wartości pH roztworu powodowały większą ilość jonów metalu zaadsorbowanych na kompozycie. Sorpcja była najefektywniejsza dla pH równego 5, masy kompozytu równej 0,05 g oraz temperatury równej 333 K. Czas ustalenia równowagi sorpcyjnej był zróżnicowany i zależał od zastosowanego stężenia początkowego roztworu jonów Nd(III). Zgodnie z przeprowadzonymi badaniami kinetycznymi i równowagowymi proces sorpcji przebiegał zgodnie z modelem kinetycznym pseudo-drugiego rzędu oraz modelem izotermy Temkina. Jak sugerują wyniki badań, sorpcja na kompozycie alginianowo-zeolitowym okazała się skuteczną oraz przyszłościową metodą odzysku neodymu z roztworów wodnych.

Literatura:

1. M. C. Palmieri, O. Garcia, P. Melnikov, Process Biochemistry, 36 (2000) 441.
2. J. Guo, J. Cai, Q. Su, Journal of Rare Earths, 27 (2009) 22.
3. H.-J. Park, L. L. Tavlarides, Industrial & Engineering Chemistry Research, 49 (2010) 12567.
4. S. Wang, Z.H. Zhu, Journal of Hazardous Materials, 136 (2006) 946.
5. S. Wang, Y. Peng, Chemical Engineering Journal, 156 (2010) 11.

Badania zostały sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki zgodnie z decyzją nr 2019/35/N/ST8/01390.

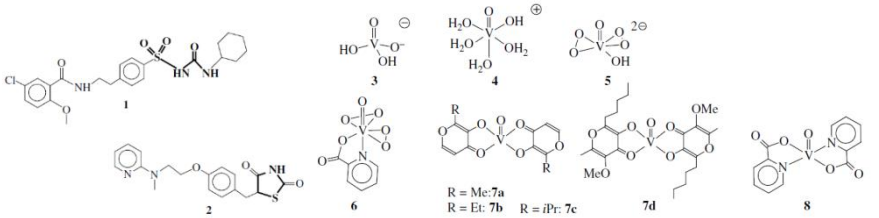
UWALNIANIE JONÓW WANADU POD KĄTEM ZASTOSOWAŃ BIOMEDYCZNYCH

A. WAWSZCZAK[1], U. KORZECKA-KOSIOR[2], D. KOŁODYŃSKA[1], [1]UMCS, Katedra Chemii Nieorganicznej, Instytut Nauk Chemicznych, Wydział Chemii, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 20-031 Lublin, Uniwersytet Przyrodnicz w Lublinie, Zakład Patofizjologii, Katedra Przedklinicznych Nauk Weterynaryjnych, Wydział Medycyny Weterynaryjnej, ul. Akademicka 12, 20-033 Lublin.

Abstrakt: Cukrzyca (diabetes mellitus) jest przewlekłą chorobą metaboliczną, której podstawowymi objawami są hiperglikemia w osoczu krwi, glikozuria, poliuria, polidypsja i polifagia. Głównym elementem patogenezy cukrzycy, w zależności od jej typu jest czynnościowy lub organiczny niedobór insuliny. Występowanie pożądanych i niepożądanych efektów leczenia cukrzycy związkami wanadu może iść w parze i być zależne od dawki i/lub stopnia wchłaniania, dystrybucji oraz ich toksyczności. z uwagi na ten fakt, w przedstawionej pracy podjęto badania nad uwalnianiem związków wanadu z otrzymanych w Katedrze Chemii Nieorganicznej kompleksów drug-resinate tzw. IER na bazie wymieniaczy jonowych różnego typu.

Wprowadzenie: Cukrzyca została uznana za jedną z chorób cywilizacyjnych o najwyższych współczynnikach zapadalności i zachorowalności w krajach rozwiniętych. Badania Międzynarodowej Federacji Diabetologicznej (IDF - International Diabetes Federation), wskazują, że na świecie na cukrzycę chorują aktualnie 384 miliony osób. Według danych epidemiologicznych Światowej Organizacji Zdrowia (WHO) liczba zdiagnozowanych przypadków cukrzycy do 2025 r. może wzrosnąć nawet o 120% (w krajach rozwiniętych o 170%). w zależności od etiopatogenezy i objawów klinicznych, cukrzyce dzieli się na pierwotne i wtórne, a wśród pierwotnych wyróżnia się cukrzycę insulinozależną (typu I), cukrzycę insulinoniezależną (typu II) i cukrzycę ciążową. Typ i cukrzycy insulinozależnej (IDDM – insulin dependent diabetes mellitus) związany jest głównie z autommunologicznym uszkodzeniem komórek β trzustki przez autoprzeciwciałą IgG lub IgM oraz/lub cytokiny produkowane przez limfocyty T CD4+ i T CD8+. Dotyczy on głównie ludzi młodych i dzieci, chociaż może pojawić się również u osób dorosłych i w starszym wieku. Terapia IDDM obligatoryjnie związana jest z podawaniem insuliny. Cukrzycę typu II (insulinioniezależną, NIDDM – non insulin dependent diabetes mellitus) diagnozuje się przede wszystkim u pacjentów po 30. roku życia. Podstawą patogenezy NIDDM jest oporność komórek docelowych na insulinę, najczęściej wynikająca z niskiego poziomu ekspresji błonowych receptorów insuliny. Jak wykazują badania ok. 43% przypadków NIDDM związana jest z uprzednim występowaniem otyłości. Leczenie cukrzycy typu II, poza obowiązkową dietą i dostosowanym do stanu pacjenta typem wysiłku fizycznego, związane jest z farmakoterapią, której rodzaj uzależniony jest m.in. od mechanizmu odpowiedzialnego za wystąpienie insulinooporności (oporność przedreceptorowa, receptorowa, zareceptorowa). Cukrzyca ciężarnych (gravidatis mellitus – GM) rozwija się w okresie ciąży pod wpływem wysokiego poziomu progesteronu i prolaktyny. w większości przypadków ustępuje po porodzie. Patomechanizm GM, podobnie, jak w przypadku NIDDM, związany jest z insulinoopor-

nością. Cukrzyce wtórne to powikłania innych chorób pierwotnych, których przyczyny są patofizjologicznie bardzo złożone [1-2]. Zainteresowanie rolą związków wanadu w leczeniu ludzi wynika z interesujących i obiecujących wyników badań dotyczących przede wszystkim ich właściwości insulino-naśladowczych. z właściwości biologicznych najważniejsza jest zdolność pochodnych wanadu do normalizacji szeregu parametrów zaburzonych w cukrzycy. Polega ona na minimalizowaniu podstawowych objawów chorobowych takich jak hiperglikemia, hiperlipidemia, czy zmniejszona wrażliwość tkanek na insulinę, całościowym regulowaniu metabolizmu cukrów i lipidów oraz znoszeniu wtórnych objawów choroby. Należy podkreślić, że ze względu na swoje właściwości chemiczne (stopień utlenienia od -1 do +5) wanad może tworzyć szereg związków, które miały i mają znaczenie w leczeniu cukrzycy. Przedstawiono je na rysunku 1.



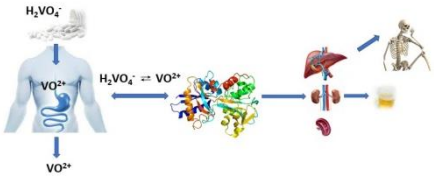
Rys.1. Nieorganiczne i organiczne związki stosowane w leczeniu cukrzycy: **1**- pochodna sulfonylomocznika (leki I generacji - Karbutamid, Tolbutamid, Chlorpropamid, Tolazamid, Acetoheksamid, leki II generacji – Gliklazyd, Glikwidon, Glipizyd, leki III generacji - Glimepiryd), **2**-tiazolidynodion (leki Troglitazon (hepatotoksyczny), Rozyglitazon – wycofany w Europie, Pioglikazon), **3**-wanadan sodu, **4**-siarczan wanadylu, **5**-peroksowanadan, **6**-kompleks perokso-pikolinatowy, **7**- bis(maltolato)oksowanadan BMOV, R=CH_3 **7a**; R=C_2H_5**7b**; R=iPr:**7c**; kompleks allixinato **7d, 8**-bis(pikolinato)oksowanadan.

Obecnie trwają prace nad zastosowaniem nowoczesnych związków metaloorganicznych w leczeniu cukrzycy. Ostatnie badania pokazały, że połączenia alliksyny z wanadem wpływają na obniżenie stężenia glukozy we krwi u myszy cierpiących zarówno na cukrzycę typu i oraz typu II. Za działanie preparatu odpowiedzialne są dwa osobne mechanizmy. Pierwszy z nich polega na uruchomieniu szlaków sygnalizacji, aktywowanych w warunkach prawidłowych przez cząsteczki insuliny i regulujących transport dokomórkowy oraz metabolizm glukozy. U pacjentów z NIDDM i GM obserwuje się zaburzenia lub inhibicję tych szlaków, często o charakterze polietiologicznym. Drugi typ mechanizmu związany jest z aktywacją enzymów ułatwiających wychwyt glukozy z przestrzeni pozakomórkowej [3]. Warto również zaznaczyć, że niedobory wanadu w diecie objawiają się ograniczeniem wzrostu, zaburzeniami rozrodu, a także dysregulacją metabolizmu lipidów i zahamowaniem aktywności ATPazy zależnej od Na^+/K^+. Dostępne dane wskazują również na przeciwnowotworowe działanie związków wanadu w zakresie hamowania wzrostu i proliferacji komórek czerniaka oraz neoplastycznych linii komórek prostaty i gruczołów sutkowych. w tym przypadku rola związków wanadu polega głównie na wzbudzaniu apoptozy oraz hamowaniu proliferacji i transformacji nowotworowej, aktywacji odpowiedzi immunologicznej, hamowaniu komórkowych fosfataz tyrozynowych i/lub aktywacji fosforylaz tyrozynowych, regulacji aktywacji białka cytozolowego kinazy tyrozynowej [4]. z drugiej strony, w grupie osób narażonych na wysokie dawki związków wanadu mogą wystąpić objawy związane z ich niepożądanymi działaniami hepatotoksycznymi, nefrotoksycznymi, kardiotoksycznymi, genotoksycznymi, neurotoksycznymi oraz potwierdzonymi zmianami zapalnymi i zwłóknieniowymi w płucach. Należy przypuszczać, że są one ściśle związane z charak-

terem utleniająco-redukującym wanadu i zdolnością do intensyfikacji peroksydacji lipidów. Jest to ważne nie tylko w aspekcie ekspozycji ludzi na wanad podczas wykonywania pracy, ale także w odniesieniu do rosnącego zanieczyszczenia środowiska. z uwagi na fakt, że w literaturze istnieje wiele doniesień dotyczących otrzymywania i wykorzystania leków związanych z żywicą jonowymienną zw. z ang. *ion exchanger resinate* (IER) lub *drug-resinate*, zwłaszcza pod kątem kontrolowanego uwalniania leku, w przedstawionej pracy zaprezentowano wstępne badania dot. otrzymania kompleksów lek-żywica jonowymienna w oparciu o wymieniacze mocno, średnio jak i słabo kwaśne i zasadowe (w zależności od formy leku) i związki wanadu mogące znaleźć zastosowanie w leczeniu cukrzycy typu II.

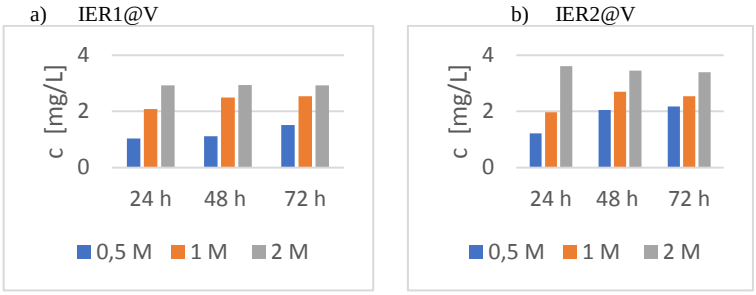
Metodyka: Przed przystąpieniem do badań wytypowane żywice zostały dokładnie oczyszczone poprzez przemycie metanolem i wodą. Następnie kilkukrotnie przeprowadzono je w forme końcową. Kolejnym etapem jest dokładne przemycie wodą demineralizowaną, suszenie, frakcjonowanie na porcje o określonej wielkości ziaren. Jako modelowy związek w leczeniu cukrzycy zastosowano wanadan sodu. Preparaty trzymano przez zatrzymanie na żywicy jonowymiennej oznaczonej IER1@V $_i$IER2@V związku o stężeniu1 mM wanadylu przez jego przepuszczenie przez złoże umieszczone w kolumnie (w procesie dynamicznym) lub wymieszanie z porcją jonitu (w procesie statycznym). Stosowano do tego celu kolumny szklane PVS0010 o średnicy 16 mm i długości 100 mm ze spiekiem szklanym G1 wyposażone gwint GL18. Roztwór przepuszczano ze stałą prędkością 0,5 mL/min przy wykorzystaniu pompy perystaltycznej LPeri250 (Kamush, Polska). w kolejnym kroku przeprowadzono proces otoczkowania ziaren jonitu. Proces uwalniania prowadzono w kolbach o objętości 100 mL i wytrząsarki mechanicznej wyposażonej w regulator temperatury typ 358A (Elpin+, Polska) w zakresie 308-310 K. Szybkość mieszania wynosiła 50, 100, 150, 200, 250 i 300 obr./min. Warunki syntetycznego soku żołądkowego zapewniał roztwór buforu fosforanowo-cytrynowego o pH 7,4 o sile jonowej 0,1; 0,5 i 1. Zawartość wilgoci w badanych jonitach oznaczono za pomocą urządzenia do automatycznego pomiaru i miareczkowania Karla Fischera firmy Metrohm (Szwajcaria), a wielkość ziaren żywicy określono przez przesiewanie za pomocą zestawu mikrosit (100-900 pm) firmy Fritsch (Merazet, Polska). Po procesie uwalniania stężenie jonów wanadu oznaczono metodą GF-AAS (Varian, Australia).

Wyniki: Siarczan wanadylu $VOSO_4 \cdot H_2O$ dobrze naśladuje działanie insuliny, ale wykorzystuje inny mechanizm obniżania poziomu glukozy we krwi. U osób z wysokim stężeniem insuliny w osoczu krwi zwykle stosowany jest w dawce trzy razy po 10 mg/dobę siarczanu wanadylu. Szlak metaboliczny wanadu (na przykładzie $H_2VO_4^-$) po przyjęciu doustnym zakłada częściową redukcję i wytrącenie jonu VO^{2+}, które są wydalane z kałem. Kolejna porcja jest wchłaniana i krąży we krwi, gdzie podlega specjacji i kompleksowaniu przez transferynę i albuminę (Rys.1).



Rys.1. Szlak metaboliczny wanadu.

Związki wanadu są ostatecznie włączane do komórek, głównie wątroby, śledziony i nerek. Wydalanie następuje z moczem. Część wanadu jest wchłaniana przez kości, gdzie średni czas retencji jest stosunkowo długi. Badania ilościowe procesu wymiany jonowej *in vitro* dotyczyły kinetyki tego procesu. Wykazano, że równowaga jest osiągana powoli i ważne są względy kinetyczne. Boyd i wsp. [5] wykazali, że etapem determinującym proces wymiany jest dyfuzja we wnętrzu lub w warstwie otaczającej ziarno jonitu. Proces uwalniania związków aktywnych w wyniku elucji roztworem symulowanym płynem żołądkowym lub jelitowym jest kontrolowany głównie przez dyfuzję cząstek. Jednym z charakterystycznych objawów towarzyszącym cukrzycy jest występowanie osteoporozy. Funkcja insuliny u zdrowego człowieka polega między innymi na oszczędzaniu magnezu w procesach biochemicznych. Dlatego też proces uwalniania jonów wanadu powinien być prowadzony w obecności jonów Ca(II) i Mg(II). Wyniki uwalniania jonów VO^{2+} w zależności od stężenia HCl przedstawiono na rys.2a i 2b.



Rys.2. Uwalnianie związków wanadu na a) IER1@V i b) IER2@V.

Wnioski: Ziarna jonitów w przypadku produktów handlowych mają z reguły charakter polidyspersyjny, toteż wielkość cząsteczek jest czynnikiem krytycznym warunkującym szybkość uwalniania jonów wanadu z IER1@V i IER2@V. Zaobserwowano niecałkowite uwalnianie substancji czynnej z roztworów o różnym stężeniu jonów Ca(II) i Mg(II). Uwalnianie utrzymywało się na poziomie ok. 60% po ok. 24 h.

Literatura:

1. A. Ścibior, Ł. Pietrzyka, Z. Plewa, A. Skiba, J. Trace Elem. Med. Biology, 61 (2020) 126508.
2. J. Drzeżdżon, J. Malinowski, D. Zych, D. Jacewicz, Wiad. Chem., 73 (2019) 753-775.
3. H. Sakurai, Chem. Rev., 2 (2002) 237-48.
4. A. M. Evangelou, Vanadium in cancer treatment. Critical Reviews in Oncology/Hematology, 42(3), (2002) 249-265
5. G.E. Boyd, A. W. Adamson, J.R. Myers, J. Am. Chem. Soc. 69 (1947) 2836-2848.

SYNTEZA i CHARAKTERYSTYKA POLIMERÓW z ODWZOROWANYMI WIELOMA JONAMI (MIIP) DO JEDNOCZESNEGO WYDZIELANIA Pd, Rh i Ru

E. ZAMBRZYCKA-SZELEWA, **M. ZABIELSKA**, **I. MICHAŁOWSKA, D. M. BOBROWSKA, B. GODLEWSKA-ŻYŁKIEWICZ**, Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Chemii, ul. Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok.

Abstrakt: W pracy zaprezentowano wyniki badań właściwości fizyko-chemicznych i właściwości sorpcyjnych nowych sorbentów - polimerów z odwzorowanymi wieloma jonami platynowców lekkich (Pd, Rh, Ru) przeznaczonych do jednoczesnego wydzielania metali z próbek przemysłowych.

Wprowadzenie: Polimery z odwzorowanymi jonami (ang. *Ion Imprinted Polymers* - IIP) od ponad 20 lat stosowane są jako sorbenty w technice ekstrakcji do fazy stałej do wydzielania jonów metali, w tym platynowców lekkich, z próbek biologicznych, środowiskowych oraz przemysłowych. Te nowoczesne sorbenty charakteryzują się wysoką selektywnością i bardzo dobrą trwałością wynikającą ze sposobu ich syntezy. Synteza IIP prowadzona jest w trzech etapach. w pierwszym etapie formowany jest kompleks odwzorowywanego jonu z wybranym ligandem i/lub monomerem funkcyjnym (etap I). Otrzymany kompleks jest wbudowywany w strukturę polimeru w reakcji polimeryzacji połączonej z sieciowaniem (etap II). Następnie odwzorowane jony ekstrahowane są z matrycy polimeru (etap III). Po tym etapie w strukturze polimeru IIP pozostają miejsca wiążące zdolne do ponownego selektywnego wiązania odwzorowanego jonu. Ostatnio w literaturze światowej pojawiły się doniesienia o polimerach MIIP (ang. *Multi-Ions Imprinted Polymers*), które są zdolne do jednoczesnego wydzielania kilku jonów. Ponieważ nazwa takich sorbentów nie ma jeszcze polskiego odpowiednika w niniejszej pracy zaproponowano nazwę *polimery z odwzorowanymi wieloma jonami*. Dotychczas polimery z jednocześnie odwzorowanymi jonami Hg(II), Cd(II), Ni(II) i Cu(II) [1], Sb(III), Te(IV), Pb(II) i Cd(II) [2] oraz Pb(II), Hg(II) i Zn(II) [3] zastosowano do wydzielania metali z próbek wód i ścieków. Możliwość jednoczesnej sorpcji kilku pierwiastków wydaje się być szczególnie atrakcyjna w odniesieniu do platynowców lekkich (Pd, Ru, Rh), które z uwagi na podobne właściwości fizyko-chemiczne, w tym katalityczne, występują razem w próbkach katalizatorów samochodowych i przemysłowych, ściekach przemysłowych oraz próbkach środowiskowych [4]. Synteza nowych polimerów MIIP przeznaczonych do wydzielania platynowców od strony technicznej wydaje się prostym procesem technologicznym, jednak otrzymanie sorbentów o pożądanych właściwościach analitycznych, ze względu na jednoczesny wpływ wielu czynników chemicznych i fizycznych jest bardzo trudne. Kluczem do otrzymania polimerów o dużej pojemności sorpcyjnej oraz wysokiej selektywności i trwałości jest staranny dobór reagentów oraz ich stosunków w mieszaninie reakcyjnej, takich jak: ligandy, monomery funkcyjne i sieciujące, rozpuszczalnik i inicjator [5-7]. Celem pracy było zaprojektowanie, synteza i charakterystyka nowych sorbentów MIIP zdolnych do jednoczesnego wydzielania jonów platynowców lekkich (Pd, Ru, Rh) przed ich oznaczaniem techniką wysokorozdzielczej atomowej spektrometrii absorpcyjnej z ciągłym źródłem promie-

niowania i atomizacją w piecu grafitowym (HR-CS GFAAS). Ponieważ realizacja postawionego celu zależy od wyboru odpowiednich reagentów procesu polimeryzacji zaplanowano badania materiałów różniących się rodzajem ligandu zastosowanego do kompleksowania wybranych jonów metali (1-winyloimidazol, tiosemikarbazyd, kwas 2-tiobarbiturowy) oraz rodzajem monomeru sieciującego.

Część eksperymentalna: Syntezę polimerów MIIP rozpoczęto od otrzymania prostych kompleksów jonów Pd(II), Rh(III) i Ru(III) z 1-winyloimidazolem (1-VIN, ligand dwufunkcyjny) oraz mieszanych kompleksów jonów platynowców z tiosemikarbazydem (TSd) lub kwasem 2-tiobarbiturowym (TBA) (ligandami jednofunkcyjnymi) oraz monomerem funkcyjnym (1-winyloimidazolem). Do sieciowania wszystkich otrzymanych kompleksów stosowano dimetakrylan glikolu etylenowego (EGDMA) lub diwinylobenzen (DVB). Syntezę polimerów MIIP prowadzono w obecności 2,2-azobisizobutyronitrylu (AIBN) jako inicjatora, stosując jako rozpuszczalnik (porogen) mieszaninę etanolu i toluenu (V_{etanol}:V_{toluen} = 1:1). Wykorzystując kombinację wymienionych reagentów otrzymano metodą polimeryzacji blokowej (temp. 65°C, czas polimeryzacji 24 godz.) 4 polimery MIIP (Tabela 1), które następnie rozdrobniono i przesiano przez sita. Frakcję o rozmiarach ziaren 150-100 μm poddano dalszym badaniom. w celu oceny efektywności odwzorowania jonów metali w MIIP przeprowadzono mineralizację polimerów stosując mieszaninę stężonych kwasów HNO_3 i HCl (1:3). Stężenie Pd, Ru i Rh w roztworzonych próbkach oznaczono techniką HR-CS GFAAS (ContrAA 700, Analityk Jena). Ekstrakcję jonów Pd(II), Rh(III) i Ru(III) odwzorowanych w sieci polimerów MIIP prowadzono na gorąco (temp. 60ºC, 1 godz.) roztworem 0,5 mol/L tiomocznika (TU) w 2 mol/L HCl. Analizę zawartości H, C i N (w %) przeprowadzono stosując analizator elementarny (Unicube, Elementar). Technikę skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) (Inspect S50, FEI) zastosowano do zbadania morfologii powierzchni polimerów. Rozmiary porów i powierzchnię właściwą wyznaczono metodą BET (Brunauera–Emmetta–Tellera) za pomocą techniki niskotemperaturowej adsorpcji i desorpcji azotu (ASAP 2020, Micrometrics Inc.). Badania właściwości sorpcyjnych polimerów MIIP w stosunku do jonów Pd(II), Rh(III) i Ru(III) o stężeniu 50 ng/mL prowadzono metodą ekstrakcji dynamicznej w kolumnach wypełnionych 50 mg sorbentu stosując jako technikę oznaczania HR-CS GFAAS.

Wyniki: Na podstawie zdjęć SEM polimerów MIIP stwierdzono, że wszystkie sorbenty występują w postaci cząstek o nieregularnym kształcie i niejednorodnej, chropowatej powierzchni. Największą powierzchnię właściwą (455 m^2/g) oraz najmniejsze rozmiary porów (5,3 nm) ma polimer MIIP-1. Pozostałe MIIP mają zbliżone do siebie wartości powyższych parametrów. Rozmiary porów obecnych w strukturze polimerów (Tabela 1) wskazują, że sorbenty te należą do materiałów mezoporowatych. Najwyższą efektywnością odwzorowania jonów Pd(II), Rh(III) i Ru(III) odznaczał się polimer MIIP-3, w którym rolę ligandu pełnił TSd, a monomeru sieciującego EGDMA (Tabela 1). Biorąc pod uwagę efektywność odwzorowania jonów Pd(II), Rh(III) i Ru(III) i efektywność ich ekstrakcji stwierdzono, że najwięcej miejsc wiążących powstało w matrycy polimeru MIIP-3, a najmniej w polimerze MIIP-2.
Analiza elementarna polimerów MIIP przed oraz po procesie ekstrakcji jonów nie wykazała różnic istotnych statystycznie w zawartości procentowej wodoru i węgla. Świadczy to o dobrej odporności tych materiałów na działanie środowiska kwasowego i podwyż-

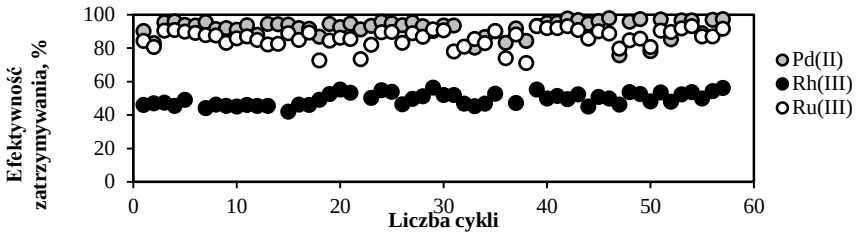
szonej temperatury. Porównanie % zawartości azotu oznaczonej w MIIP z wartościami teoretycznymi wskazuje na słabsze odwzorowanie kompleksów platynowców w polimerach MIIP-1 i MIIP-8. Polimery MIIP-3 i MIIP-4, w których jony Pd(II), Rh(III) i Ru(III) odwzorowano w postaci mieszanych kompleksów z ligandami jednofunkcyjnymi (TSd, TBA) i 1-VP, charakteryzują się wyższą zawartością tego pierwiastka (Tabela 1). Wysokie powinowactwo jonów platynowców do azotu może korzystnie wpływać na efektywność ich zatrzymywania na tych materiałach.

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne polimerów MIIP.

Oznaczenie polimeru	MIIP-1	MIIP-2	MIIP-3	MIIP-4
Ligand Monomer funkcyjny Monomer sieciujący	1-VIN - EGDMA	1-VIN - DVB	TSd 1-VIN EGDMA	TBA 1-VIN DVB
Efektywność odwzorowania Pd/Rh/Ru, %	50/57/66	57/33/56	80/92/99	42/54/58
Efektywność ekstrakcji Pd/Rh/Ru, %	99/39/87	58/14/7	99/79/89	99/68/61
Zawartość H, %	$6{,}9^a/7{,}0^b$	$8{,}0^a/8{,}3^b$	$6{,}5^a/6{,}6^b$	$8{,}0^a/7{,}7^b$
Zawartość C, %	$59^a/59^b$	$90^a/88^b$	$59^a/57^b$	$89^a/85^b$
Zawartość N, %	$0{,}5^a/0{,}4^b$	$0{,}5^a/0{,}7^b$	$3{,}0^a/3{,}1^b$	$1{,}5^a/1{,}9^b$
Powierzchnia właściwa BET, m^2/g	455	293	278	307
Średnica porów, nm	5,3	6,5	6,4	6,4

[a]- polimery po syntezie, [b] – polimery po ekstrakcji odwzorowanych jonów

Z uwagi na duży wpływ charakteru kwasowo-zasadowego roztworu próbki na efektywność wydzielania jonów platynowców, badania właściwości sorpcyjnych sorbentów rozpoczęto od ustalenia optymalnego pH roztworu próbki. w tym celu na kolumny nanoszono 1 mL próbki o pH w zakresie od 0 do 12. Najwyższą efektywność zatrzymywania jonów Pd(II), Rh(III) i Ru(III) na wszystkich polimerach MIIP uzyskano dla roztworów próbek o pH~1,8. Sprawdzono również wpływ sposobu kondycjonowania polimerów oraz prędkości przepływu próbki przez kolumnę na efektywność zatrzymywania platynowców ($m_{Pd,Rh,Ru}$ = 50 ng). Polimery MIIP kondycjonowane 0,015 mol/L HCl (2 mL) pozwoliły na efektywne wydzielanie jonów Pd(II), Rh(III) i Ru(III) z kwasowych roztworów próbek przepływających przez kolumny z prędkością 0,35-0,5 mL/min. w przypadku polimeru MIIP-4 prędkość przepływu próbki wynosiła 0,9 mL/min. Czas trwania jednego cyklu pomiarowego na tym polimerze jest najkrótszy i wynosi 22 minuty. Efektywność zatrzymywania jonów na wszystkich polimerach MIIP w optymalnych warunkach wynosiła 78-96% dla Pd(II), 32-48% dla Rh(III) oraz 66-88% dla Ru(III). Sorbenty MIIP-1 i MIIP-2, do syntezy których zastosowano ligand dwufunkcyjny (1-VIN), charakteryzowały się mniejszą trwałością (do 25 kolejnych cykli sorpcji i elucji) oraz niższą powtarzalnością procesu zatrzymywania platynowców (RSD: 3 i 20% Pd(II), 10 i 17% Rh(III), 18 i 23% Ru(III)). Lepsze właściwości sorpcyjne posiadały polimery MIIP-3 i MIIP-4, w których jony platynowców odwzorowano w postaci mieszanych kompleksów z ligandami jednofunkcyjnymi (TSd, TBA) i monomerem funkcyjnym (1-VIN). Polimery MIIP-3 i MIIP-4 zatrzymywały badane jony z wysoką powtarzalnością (RSD: 3 i 8% Pd(II), 8 i 10% Rh(III), 5 i 6% Ru(III)) przez około 60 cykli (rys.1). Średnia efektywność zatrzymywania jonów platynowców lekkich podczas 57 cykli pomiarowych na polimerze MIIP-3 wynosiła 83,5 ± 6,9% dla Pd(II), 47,5 ± 4,7% dla Rh(III), oraz 84,6 ± 3,7% dla Ru(III). Na polimerze MIIP-4 uzyskano podobne wartości (95,8 ± 4,2% dla Pd(II), 47,8 ± 4,1% dla Rh(III) i 87,6 ± 2,2% dla Ru(III)).



Rys.1. Powtarzalność procesu zatrzymywania jonów Pd(II), Ru(III) i Rh(III) na polimerze MIIP-4.

Wnioski: Nowe polimery MIIP scharakteryzowano pod względem właściwości fizykochemicznych i sorpcyjnych. Potwierdzono zależność pomiędzy ilością miejsc wiążących w materiałach a ich zdolnością do zatrzymywania jonów metali. Zoptymalizowano warunki jednoczesnego wydzielania jonów platynowców lekkich na MIIP. Wykazano, że na polimerach MIIP-3 i MIIP-4 możliwe jest efektywne i powtarzalne zatrzymywanie jonów Ru(III) i Pd(II) przez 57 kolejnych cykli. w tych warunkach efektywność zatrzymywania jonów Rh(III) nie przekraczała 50%, ale sorpcja była powtarzalna. Sorbenty te zostaną poddane dalszym badaniom mającym na celu opracowanie selektywnej metody analitycznej, która pozwali na oznaczanie platynowców w próbkach przemysłowych.

Literatura:

1. J. Fu, X. Wang, J. Li, Y. Ding, L. Chen, RSC Advances, 6 (2016) 44087.
2. S. Jakavula, N.R. Biata, K.M. Dimpe, V.E Pakade, P.N Nomngongo, Journal of Hazardous Materials, 416 (2021) 126175.
3. D. Xie, L. Yan, Y. Yin, Z. Zhang, J. Wang, Journal of Applied Chemistry, 34 (2017) 456.
4. B. Godlewska-Żyłkiewicz, K. Pyrzyńska (red.), Platynowce – zastosowanie i metody oznaczania, Wydawnictwo Malamut, Warszawa 2012.
5. L. Trzonkowska, B. Leśniewska, B. Godlewska-Żyłkiewicz, Reactive and Functional Polymers, 117 (2017) 131.
6. L. Chen, S. Xu, J. Li, Chemical Society Reviews, 40 (2011) 2922.
7. C. Branger, W. Meouche, A. Margaillan, Reactive and Functional Polymers,73 (2013) 859.

Badania zostały częściowo sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2017/01/X/ST4/01760.

BADANIE MIESZANYCH UKŁADÓW KATALITYCZNYCH (MnO_x-CeO_2) DLA PROCESU UTLENIANIA SADZY

K. KARPIŃSKA-WLIZŁO, **M. ROTKO**, **M. BARCZAK**, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin.

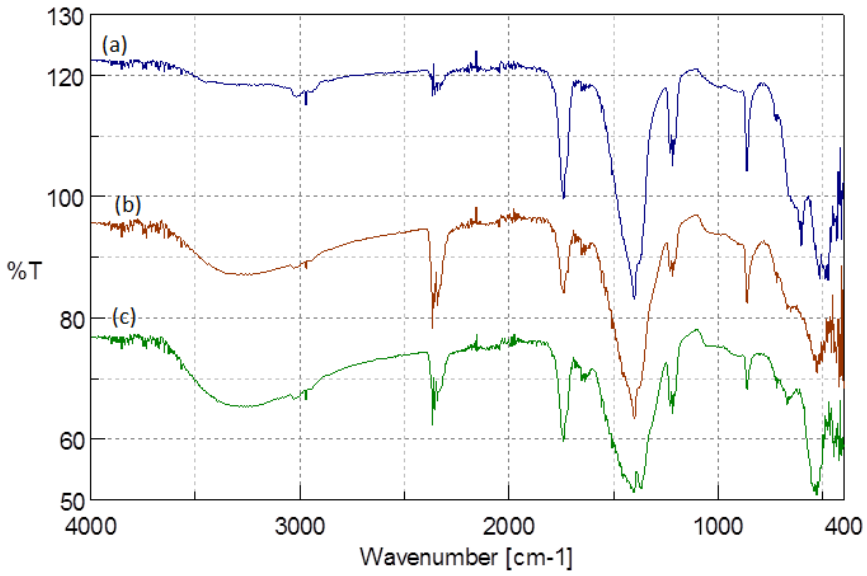
Abstrakt: Celem niniejszej pracy jest otrzymanie, scharakteryzowanie i przetestowanie modelowych układów katalitycznych dla procesu utleniania sadzy opartych na tlenkach manganu i ceru, w których tlenek ceru pełni jednocześnie rolę fazy katalitycznej i nośnika. Układy te zostały otrzymane, scharakteryzowane i wstępnie przetestowane w w/w zastosowaniu.

Wprowadzenie: W Europie, mimo rosnącego zainteresowania autami z napędem elektrycznym i hybrydowym (odpowiednio 6,8% i 9,4% całkowitej ilości samochodów) prawie 30 % aut to wciąż te z silnikiem o zapłonie samoczynnym (czyli Diesla) [1]. Silniki Diesla znajdują ponadto zastosowanie nie tylko w pojazdach cywilnych. Spalanie paliw w silnikach Diesla wiąże się z uwalnianiem do środowiska wielu szkodliwych bądź środowiskowo uciążliwych substancji, takich jak np. tlenki węgla, tlenki azotu, węglowodory oraz cząstki stałe (głównie sadza).
Sadza, z uwagi na swoje niewielkie rozmiary dochodzące nawet do kilkunastu nanometrów [2] oraz długi czas zawieszenia w powietrzu (do 10 dni) przyczynia się znacząco do zanieczyszczenia atmosfery oraz powoduje szereg chorób układu oddechowego, w tym nowotworów [3]. Nadal istnieje więc zapotrzebowanie na coraz lepsze układy katalityczne w silnikach Diesla, zdolne nie tylko do wychwytu i unieszkodliwiania wydobywających się gazów, ale przede wszystkim sadzy.
Dzisiejsza technologia produkcji reaktorów katalitycznych dla silników Diesla wykorzystuje metale szlachetne takie jak rod, pallad czy platyna jako substancje aktywne. Są to jedne z rzadziej występujących w przyrodzie pierwiastków, stąd ich wysoka cena. w przemyśle ważnym czynnikiem jest ekonomia, dlatego uzasadnione są badania nad nowymi układami katalitycznymi wykorzystującymi tlenki metali nieszlachetnych (takich jak np. tlenki manganu, niklu, ceru, kobaltu), ponieważ wykazują one równie wysoką aktywność i selektywność w procesie utleniania sadzy i są tańsze od obecnie stosowanych metali [4]. Celem niniejszej pracy jest otrzymanie, scharakteryzowanie i przetestowanie modelowych układów katalitycznych opartych na tlenkach manganu i ceru, w których tlenek ceru pełni jednocześnie rolę fazy katalitycznej i nośnika.

Część eksperymentalna: Układy katalityczne składające się z manganu i ceru o zmiennym stosunku molowym zsyntezowano metodą strąceniową, która polega na otrzymaniu osadu (zawierającego pożądany metal) w reaktorze sprzężonym z mieszadłem, termostatem, pH-metrem oraz pompą perystaltyczną dozującą wybrany odczynnik strącający. Następnie osad jest filtrowany, suszony i kalcynowany w odpowiedniej temperaturze, by z uzyskanych soli/wodorotlenków metali otrzymać ich tlenki. Reagenty użyte w syntezie to: octan manganu, octan ceru oraz odczynnik strącający: węglan amonu. Testy katalityczne wykonano za pomocą urządzenia Microactivity

Reference PID Eng&Tech. Złoże składające się z wymieszanych ze sobą 45 mg katalizatora oraz 5 mg sadzy umieszczano na wacie kwarcowej w kwarcowym reaktorze ogrzewanym od temperatury pokojowej do 700°C z szybkością 5°C/min. Przez złoże przepuszczana była mieszanina reakcyjna składająca się z: 10% O_2, 10% Ar oraz 80% He z natężeniem 100 cm^3/min. Dzięki sprzężonemu z powyższym układem kwadrupolowemu spektrometrowi mas (HPR 20 R&D, Hidden Analytical) dokonano analizy składu mieszaniny poreakcyjnej, co pozwoliło na wyciągnięcie wniosków w kwestii aktywności badanych układów katalitycznych. Otrzymane układy zostały również scharakteryzowane z wykorzystaniem technik FTIR-ATR, XRD, XRF oraz BET przy wykorzystaniu następującej aparatury: spektrometr 6200 (Jasco), dyfraktometr rentgenowski Empyrean (PANalytical), spektrometr AxiosmAX (PANalytical), porozymetr ASAP 2420 MP (Micromeritics).

Wyniki: Na rys.1 przedstawiono widma FTIR-ATR mieszanych katalizatorów o nominalnym stosunku molowym manganu do ceru: (a) 0,75:0,25, (b) 0,5:0,5 i (c) 0,25:0,75. Na widmach obecnych jest szereg sygnałów, a niektóre z nich potwierdzają obecność tlenków manganu i ceru w otrzymanych katalizatorach. Na przykład, intensywne pasmo przy ~520 cm^{-1} przypisuje się drganiom rozciągającym Ce–O [5,6]. Dwa pasma absorpcji obserwowane przy ~480 cm^{-1} i ~600 cm^{-1} odpowiadają drganiom rozciągającym Mn–O, co z kolei świadczy o obecność MnO_2/Mn_3O_4 w próbce. Ponadto sygnały w pobliżu ~1370 cm^{-1} i ~860 cm^{-1} wynikają prawdopodobnie z obecności grup hydroksylowych Mn–OH na powierzchni katalizatora [7,8].



Rys.1. Widma FTIR katalizatorów mieszanych: (a) 0,75Mn-0,25Ce (b) 0,5Mn-0,5Ce (c) 0,25Mn-0,75Ce.

W celu identyfikacji poszczególnych faz obecnych w otrzymanych katalizatorach dokonano również badań rentgenograficznych metodą proszkową, których wyniki zostały zebrane w Tabeli 1. Jak widać, mangan przyjmuje dwa różne stopnie utlenienia, cer

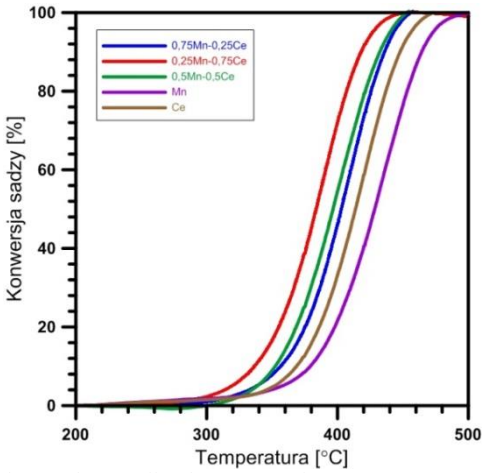
zaś pozostaje we wszystkich przypadkach na IV stopniu utlenienia. Uzupełnieniem badań XRD, była charakterystyka otrzymanych katalizatorów metodą XRF, która pozwoliła dodatkowo na ilościowe określenie zawartości poszczególnych metali, co również zebrano w Tabeli 1. Rzeczywisty skład molowy metali jest bardzo zbliżony do składu nominalnego: dla katalizatora (a) 0,75Mn-0,25Ce rzeczywisty stosunek molowy wynosi 0,76Mn-0,24Ce; dla katalizatora (b) 0,5Mn-0,5Ce rzeczywisty stosunek molowy wynosi 0,52Mn-0,48Ce oraz dla katalizatora (c) 0,25Mn-0,75Ce rzeczywisty stosunek molowy wynosi 0,26Mn-0,74Ce.

Tabela 1. Zestawienie wyników badań XRD, XRF oraz BET dla (a) 0,75Mn-0,25Ce (b) 0,5Mn-0,5Ce, (c) 0,25Mn-0,75Ce.

	Skład fazowy XRD [%]			Rozmiar krystalitów [Å]		Skład pierwiastkowy XRF [%]		Analiza porowatości		
	MnO_2	Mn_3O_4	CeO_2	Mn	Ce	Mn	Ce	S_{BET} [m^2/g]	V_p [cm^3/g]	d_{BJH} [nm]
(a)	---	34	66	298	178	40,2	31,7	76	0,14	7,0
(b)	7	---	93	179	70	22,6	53,1	100	0,12	5,1
(c)	---	2	97,5	72	133	9,6	70,6	102	0,09	5,6

W celu potwierdzenia potencjalnej przydatności otrzymanych materiałów jako skutecznych katalizatorów utleniania sadzy wykonano testy katalityczne pozwalające na wstępną ocenę aktywności, zdefiniowaną jako stopień konwersji sadzy do tlenków węgla (CO i CO_2). Na rys.2 ukazano zależność stopnia konwersji sadzy od temperatury procesu dla otrzymanych katalizatorów manganowo-cerowych (w celach porównawczych dodano także jednoskładnikowe katalizatory cerowe i manganowe). Jak można zauważyć, wszystkie układy katalityczne wykazują pewną aktywność w procesie spalania sadzy. Dla jednoskładnikowych katalizatorów proces utleniania sadzy rozpoczyna się w temperaturze około 345°C, jednakże katalizator cerowy osiąga dany stopień konwersji w temperaturze średnio niższej o ok. 25°C niż katalizator manganowy.

Krzywe konwersji dla katalizatorów o nominalnym stosunku molowym 0,5Mn-0,5Ce oraz 0,75Mn-0,25Ce są bardzo zbliżone w całym swoim zakresie; początek procesu utleniania sadzy jest zlokalizowany przy około 320°C. Najlepszą aktywnością charakteryzuje się katalizator o składzie 0,25Mn-0,75Ce: proces konwersji sadzy rozpoczyna się w jego przypadku w temperaturze około 300°C, zaś 50%-owa konwersja zostaje osiągnięta w temperaturze około 380°C, co jest temperaturą znacząco niższą niż dla wszystkich pozostałych badanych układów katalitycznych. Jego najlepsze właściwości katalityczne wynikają najprawdopodobniej z faktu iż: (i) malejąca ilość manganu w formulacji katalizatora pociąga za sobą zmniejszenie wielkości jego krystalitów (p. Tabela 1), (ii) niewielki rozmiar krystalitów Mn_3O_4 umożliwia formację większej ilości centrów aktywnych na powierzchni CeO_2, co zwiększa stopień konwersji w niższych temperaturach [9], (iii) zwiększony udział fazy CeO_2 umożliwia lepsze rozwinięcie struktury porowatej, z uwagi na fakt, iż faza „manganowa" jest praktycznie nieporowata, co dobitnie pokazują dane w Tabeli 1.



Rys.2. Zależność konwersji sadzy wyrażonej w procentach od temperatury

Wnioski: W niniejszej pracy przedstawiono wyniki wstępnych badań dotyczących otrzymania, scharakteryzowania i przetestowania modelowych cerowo-manganowych układów katalitycznych dla procesu utleniania sadzy, w których tlenek ceru pełni jednocześnie rolę fazy katalitycznej i nośnika. Otrzymane wyniki wskazują, że stosunek fazy MnO_2/Mn_2O_3 do fazy CeO_2 ma kluczowe znaczenie dla konwersji sadzy w określonej temperaturze.

Literatura:

1. https://www.acea.auto/fuel-pc/fuel-types-of-new-cars-petrol-52-3-diesel-29-9-electric-6-8-market-share-first-quarter-of-2020/.
2. U. Mathis, M. Mohr, R. Kaegi, A. Bertola, K. Boulouchos, Environmental Science and Technology, 39 (2005) 1887.
3. P. Chylek, S.G. Jennings, R. Pinnick, Aerosols Soot, Encyclopedia of Atmospheric Sciences, Wydanie drugie, Elsevier Ltd., Amsterdam 2015.
4. A.P.E. York, A. Tsolakis, Cleaner Vehicle Emissions, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Wydanie drugie, Elsevier Ltd., Amsterdam 2010.
5. M. Farahmandjou, M. Zarinkamar, T.P. Firoozabadi, Revista Mexicana de Física, 62 (2016) 496.
6. M.E. Culica, A.L. Chibac-Scutaru, V. Melinte, S. Coseri, Materials, 13 (2020) 2955.
7. D. Jaganyi, M. Altaf, I. Wekesa, Applied Nanoscience, 3 (2013) 329.
8. M. Mylarappa, V. Venkata Lakshmi, K.R. Vishnu Mahesh, H.P. Nagaswarupa, N. Raghavendra, IOP Conference Series Materials Science and Engineering, 149 (2016) 012178.
9. D. Jampaiah, V.K. Velisoju, D. Devaiah, M. Singh, E.L.H. Mayes, V.E. Coyle, B.M. Reddy, V. Bansal, S.K. Bhargava, Applied Surface Science, 473 (2019) 209.

WŁAŚCIWOŚCI SORPCYJNE BENTONITU-Fe w STOSUNKU DO JONÓW URANYLOWYCH

A. GŁADYSZ-PŁASKA, A. LIPKE, M. TURSKA, M. GRZELKA, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Katedra Chemii Nieorganicznej, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Skutecznym sposobem eliminacji zanieczyszczeń ze środowiska wodnego jest adsorpcja ze względu na niskie koszty i wygodę operacji. Otrzymywanie wydajnych i selektywnych sorbentów to wyzwanie, które jest osiągane poprzez modyfikację ich powierzchni. Odbywa się to poprzez obróbkę chemiczną, termiczną, obróbkę cieczami jonowymi czy mikroemulsjami, dzięki czemu osiąga się lepsze parametry i funkcjonalność tych materiałów. w grupie obecnie projektowanych materiałów o przeznaczeniu sorpcyjnym, nową gamę stanowią sorbenty magnetyczne. Ogromną ich zaletą jest fakt, że mogą być łatwo oddzielone od fazy wodnej z wykorzystaniem magnesów. Pozwala to na pominięcie dość kosztownego i czasochłonnego procesu sączenia bądź odwirowywania [30-33]. w pracy przedstawiono procedurę otrzymania bentonitu modyfikowanego jonami żelaza(II) i (III) oraz zbadano właściwości sorpcyjne bentonitu-Fe w odniesieniu do jonów uranylowych. Badania zostały przeprowadzone w temperaturze 293 K i 333 K.

Wprowadzenie: Bentonit jest powszechnie występującą ilastą skałą osadową, powstającą zazwyczaj w wyniku procesu wietrzenia popiołu wulkanicznego lub tufu w wodzie morskiej. Może przyjmować różne barwy od białej lub bladoniebieskiej po zieloną, kremową, żółtą, czerwoną czy nawet brązową, w zależności od zawartości żelaza [1-7]. Podstawowym składnikiem budulcowym bentonitu jest warstwowy glinokrzemian montmorylonit, składający się z podwójnej warstwy krzemo-tlenowej przedzielonej warstwą glinotlenową. Montmorylonit pomiędzy swoimi pakietami ma tzw. przestrzeń międzypakietową, w której lokują się kationy różnych pierwiastków: sodu, magnezu, wapnia, potasu. Ponad to w przestrzeniach międzypakietowych znajdują się monowarstwy wody, powiązanej wiązaniami wodorowymi. Bentonit ma zdolność do wchłaniania dużych ilości wody przez co może nawet piętnastokrotnie zwiększyć objętość względem suchej masy. Zdolność ta sprawia również, że bentonit jest doskonałym sorbentem [8-12]. Pochłaniana przez niego woda sprawia, że jest materiałem plastycznym, odpornym na pęknięcia i przełamania. Bentonit ma również małą wielkość ziaren i wysoce rozbudowaną powierzchnię właściwą co również ma wpływ na jego zdolności sorpcyjne. Doskonałe właściwości oraz niska cena spowodowana faktem, że jest on materiałem pochodzenia naturalnego przyczyniają się do szerokiego spektrum zastosowania bentonitu. Jest on wykorzystywany w rolnictwie, medycynie, przemyśle spożywczym a także z uwagi na właściwości sorpcyjne np. przy oczyszczaniu ścieków zanieczyszczonych substancjami organicznymi, tłuszczami, olejami, smarami czy metalami ciężkimi [13-29].

Część eksperymentalna: Wykorzystany w badaniach sorbent został otrzymany z bentonitu Volclay, który pod względem chemicznym jest mieszaniną tlenków: Al_2O_3 – 17,1%, SiO_2 – 61%, Fe_2O_3 – 2,8%, Na_2O – 1,7%, MgO – 1,2%K_2O – 0,81%, CaO – 0,53% i inne. w celu uzyskania sorbentu o właściwościach magnetycznych bentonit

został zmieszany w stosunku 1:3:2 z siarczanem(VI) żelaza(III) i siarczanem(VI) żelaza(II) z dodatkiem wody. Następnie po dokładnym wymieszaniu dodany został roztwór 0,5 M NaOH w celu uzyskania pH=10 otrzymanej zawiesiny. Po czasie 120 minut oddzielono powstały osad i przemyto do uzyskania obojętnego pH wycieku. Następnie wysuszono w suszarce w temperaturze 393 K a później ogrzewano sorbent w piecu w temp. 593 K przez kolejne 30 min.

Tak otrzymany sorbent został zbadany pod kątem właściwości sorpcyjnych. w tym celu wykreślone zostały izotermy adsorpcji jonów uranylowych, zbadano wpływ pH i czasu kontaktu faz. Stężenie jonów uranylowych w roztworach równowagowych oznaczono spektrofotometrycznie metodą Arsenazo III, przy długości fali 655 nm wobec ślepej próby jako odnośnika.

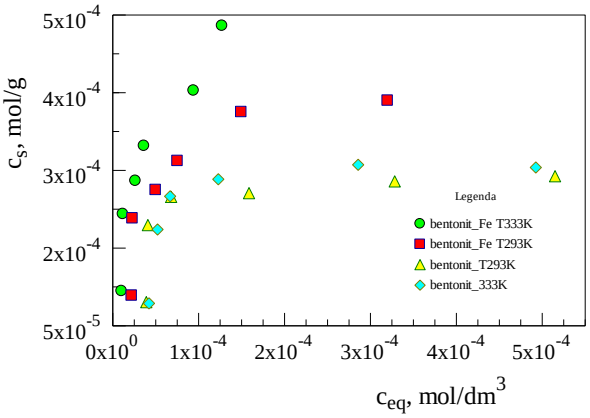
Stężenie jonów uranylowych w fazie stałej wyznaczono korzystając z wzoru:

$$c_s = (c_{in} - c_{eq}) \cdot \frac{V}{m} \qquad (1)$$

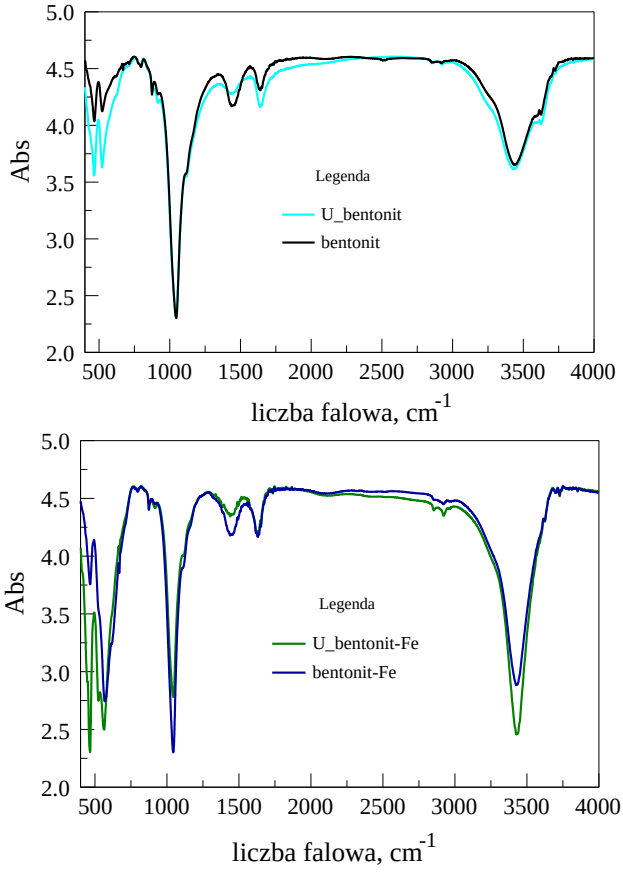
gdzie: c_s – stężenie równowagowe jonów w fazie stałej (mol/g), c_{in} – stężenie jonów w roztworze wyjściowym (mol/dm^3), c_{eq} - stężenie równowagowe jonów w fazie wodnej (mol/dm^3), $\frac{V}{m}$ – stosunek objętości roztworu do naważki adsorbentu.

Do pomiarów FTIR wykorzystano Spektrometr FTIR Nicolet 8700A sprzężony z modułem spektrometru FT Ramana Nicolet NXR, firmy Thermo Scientific. Próbki sorbentów nasyconych jonami uranu przygotowano poprzez odważenie 3 g sorbentu i kontaktowanie z 100 ml roztworu zawierającego jony uranu o stężeniu $5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm^3. Po upływie 2,5 h sorbenty zostały przesączone i pozostawione do wyschnięcia w temperaturze 393 K. Widma absorpcyjne UV-Vis zarejestrowano za pomocą spektrofotometru V 660 (JASCO), wyposażonego w przystawkę ze sferą całkującą do pomiaru reflektancji próbek stałych (model PIV-756, JASCO).

Wyniki: Otrzymano izotermy adsorpcji jonów uranylowych przy dwóch temperaturach 293 K i 333 K. Porównując uzyskane dane stwierdzono, że bentonit-Fe wykazuje lepszą efektywność w usuwaniu jonów uranylowych z roztworów wodnych, czego dowodem są otrzymane maksymalne wartości stężenia jonów uranylowych w fazie adsorbentu, które wynosiły odpowiednio 0,00044 mol/g (293 K) i 0,00054 mol/g (333 K). w przypadku naturalnego bentonitu wielkości te wynosiły: 0,0003 mol/g (293 K) i 0,00033 mol/g (333 K). Dodatkowo zauważono, że proces ma charakter endotermiczny, ponieważ był nieznaczny wzrost adsorpcji wraz z temperaturą. Najwyższy procent adsorpcji 97% stwierdzono dla formy bentonit-Fe dla masy sorbentu wynoszącej 0,6 g. Na widmach FTIR próbek bentonitu-Fe widoczne są intensywne pasma w obszarze odpowiadającym drganiom zginającym i rozciągającym grup Si-O, czyli 400-500 cm^{-1} oraz 900-1100 cm^{-1}, co sugeruje istnienie silnych oddziaływań w obrębie tych grup. Podobny przypadek obserwuje się w obszarze 3200-3600 cm^{-1} , związany z drganiami rozciągającym strukturalnych grup OH i zaadsorbowanej wody.



Rys.1. Izotermy adsorpcji jonów U(VI) na bentonicie-Fe oraz bentonicie, T=293 K i T=333 K.



Rys.2. Widma FTIR bentonitu i bentonitu-Fe z zaadsorbowanym uranem i bez uranu.

Wnioski: Otrzymano nowy sorbent na bazie naturalnego bentonitu Volclay, który poddany został modyfikacji za pomocą tlenków żelaza(II i III). Zbadano właściwości sorpcyjne bentonitu-Fe w stosunku do jonów uranylowych i porównano je z naturalnym niemodyfikowanym materiałem. Wykazano, że bentonit-Fe wykazuje dużo lepszą efektywność w usuwaniu jonów uranylowych z roztworów wodnych niż forma niemodyfikowana bentonitu.

Literatura:

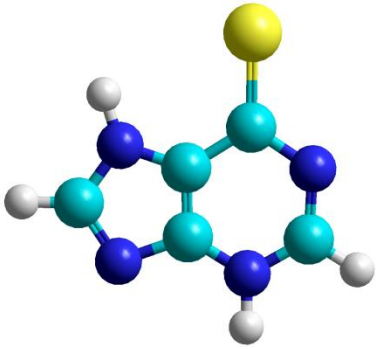
1. J.M. Durán-Blanco, B.E. López-Muñoz, M.T. Olguín, Separation Science of Technology, 48 (2013) 797.
2. J. Liu, Ch. Zhao, H. Tu, J. Yang, F. Li, D. Li, X. Liao, Y. Yang, J. Tang, N. Liu, Applied Clay Science 135 (2017) 64.
3. A. Gajowiak, A. Gładysz-Płaska, D. Sternik, S. Pikus, E. Sabah, M. Majdan, Chemical Engineering Journal, 219 (2013) 459.
4. M.-L. Feng, D. Sarma, X.-H. Qi, K.-Z. Du, X.-Y. Huang, M.G. Kanatzidis, Journal of American Chemical Society, 138 (2016) 12578.
5. R. Zhang, Ch. Chen, J. Li, X. Wang, Applied Surface Science, 349 (2015) 129.
6. D. Jiang, L. Liu, N. Pan, F. Yang, S. Li, R. Wang, I.W. Wyman, Y. Jin, C. Xia, Chemical Engineering Journal, 271 (2015) 147.
7. L. Dolatyari, M.R. Yaftian, S. Rostamnia, Journal of Environmental Management, 169 (2016) 8.
8. M.N. Maduabuchi, Journal of Waste Management & Xenobiotics, 1 (2018) 1.
9. S.M. Yakout, M.A. Rizk, Desalination and Water Treatment, 53 (2015) 1917.
10. R.V.P. Ferreira, E.A. Silva, R. Canevesi, E. Ferreira, M. Taddei, M. Palmieri, F.R.O. Silva, J. Marumo, International Journal of Environmental Science and Technology, 15 (2017) 1.
11. A.M. Morsy, H.M. Kamal, N.M. Walley, M.E. Rageh, M.M. Badewy, Journal of Earth Environmental Health Science, 2 (2016) 41.
12. K.Y. Lee, K.W. Kim, Y.J. Baek, D.Y. Chung, E.H. Lee, S.Y. Lee, J.K. Moon, Water Science and Technology, 70 (2014) 136.
13. X. Xu, S. He, Z. Wang, Y. Zhou, J. Lan, Advances in Environmental Research, 2 (2013) 245.
14. W. Cheng, C. Ding, Y. Sun, X. Wang, Chemical Engineering Journal, 269 (2015) 1.
15. J. Yu, J. Wang, Y. Jiang, Nuclear Engineering and Technology, 49 (2017) 534.
16. Z. Huang, Z. Li, L. Zheng, L. Zhou, Z. Chai, X. Wang, W. Shi, Chemical Engineering Journal, 328 (2017) 34.
17. A.R. Elsalamouny, O.A. Desouky, S.A. Mohamed, A.A. Galhoum, E. Guibal, International Journal of Biological Macromolecules, 104 (2017) 963.
18. A. Gładysz–Płaska, A. Lipke, B. Tarasiuk, M. Makarska-Białokoz, M. Majdan, *Adsorption Science and Technology*, 35 (2017) 464.
19. A. Belgacem, R. Rebiai, H. Hadoun, S. Khemaissia, M. Belmedani, Environmental Science of Pollution Research, 21 (2014) 684.
20. T.A. Saleh, S.O. Adio, M. Asif, H. Dafalla, Journal of Cleaner Production, 182 (2018) 960.
21. E.B. Şimsek, I. Novak, O. Sausa, D. Berek, Research on Chemical Intermediates, 43 (2017) 503.
22. M. Delkash, B.E. Bakhshayesh, H. Kazemian, Microporous Mesoporous Materials, 214 (2015) 224.
23. S. Zhuang, C. Rong, K. Mi, J. Wang, Journal of Cleaner Production, 188 (2018) 655.
24. W. Zhu, Y. Li, L. Dai, J. Li, X. Li, W. Li, T. Duan, J. Lei, T. Chen, Chemical Engineering Journal, 339 (2018) 214.
25. Z. Geng, Y. Lin, X. Yu, Q. Shen, L. Ma, Z. Li, N. Pan, X. Wang, Journal of Materials Chemistry, 22 (2012) 3527.
26. L. Gan, S. Shang, E. Hu, C.W.M. Yuen, S. Jiang, Applied Surface Science, 357 (2015) 866.
27. N.A. Fakhre, B.M. Ibrahim, Journal of Hazardous Materials, 343 (2017) 324.
28. P.H. Chen, C.F. Hsu, D.D. Tsai, Y.M. Lu, W.J. Huang, Environmental Technology, 35 (2014) 1935.
29. D. Shao, G. Hou, J. Li, W. Tao, X. Ren, X. Wang, Chemical Engineering Journal, 255 (2014) 604.
30. Y. Li, J. Miao, X. Sun, J. Xiao, Y. Li, H. Wang, Q. Xia, Z. Li, Chemical Engineering Journal, 298 (2016) 191.
31. Y. Cai, C. Wu, Z. Liu, L. Zhang, L. Chen, J.Q. Wang, X. Wang, S. Yang, S. Wang, Environmental Science Nano-Journal, 4 (2017) 130.
32. T.-J. Jiang, X.-W. Zhang, Ch. Xie, X.-Y. Wu, C.-W. Luo, M. Li, Y. Peng, Journal of Solid State Chemistry, 300 (2021) 122236.
33. M.A. Mahmoud, Journal of Saudi Chemical Society, 230 (2021) 101214.

FORMA CYNKOWA ZEOLITU X JAKO NOŚNIKI DO KONTROLOWANEGO UWALNIANIA 6-MERKAPTOPURYNY

M. JAKUBOWSKI, **M. SANDOMIERSKI**, **A. VOELKEL**, Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Chemii Organicznej, ul. Berdychowo 4, 60-695 Poznań.

Abstrakt: Celem tej pracy było poddanie procesowi wymiany jonowej z jonami cynku zeolitu X oraz zastosowanie go jako nośnika dla 6-merkaptopuryny (6MP). Materiał przed oraz po sorpcji leku został scharakteryzowany wieloma technikami badawczymi np. skaningową mikroskopią elektronową (SEM), spektroskopią z dyspersją energii (EDS) oraz spektroskopią w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR). w celu badania ilości leku zatrzymywanego na powierzchni oraz uwalnianego do symulowanego płynu ustrojowego wykorzystano spektroskopię UV-VIS. Przeprowadzone badania udowodniły efektywną wymianę jonową oraz zatrzymywanie leku na powierzchni jak również zdolność do jego uwalniania w kontrolowany sposób. Nośnik uwalniał duże ilości zatrzymanego leku co świadczy o jego możliwościach aplikacyjnych jako nośnik 6MP.

Wprowadzenie: 6-merkaptopuryna (rys.1) to lek, którego działanie zależy od podanej dawki tzn. w małych dawkach działa przeciwzapalnie, w średnich immunosupresyjnie, a w największych jego działanie jest cytotoksyczne [1,2]. Jest stosowany w leczeniu wielu niebezpiecznych chorób, jednak najważniejszą z nich jest ostra białaczka limfoblastyczna [3]. Podawanie tego leku wiąże się jednak z pewnymi problemami. Głównym z nich jest słaba biodostępność, która wynosi od 10% do 50% jednak średnia wartość wynosi 16%. Dzieje się tak ponieważ 6MP jest związkiem słabo rozpuszczalnym w wodzie (0,170 µg/ml). Dodatkowo czas półtrwania w organizmie dla tego leku wynosi od 1-3 godzin, jest to związane z szybkim usuwaniem tego związku przez układ moczowy [1,2,4-6].



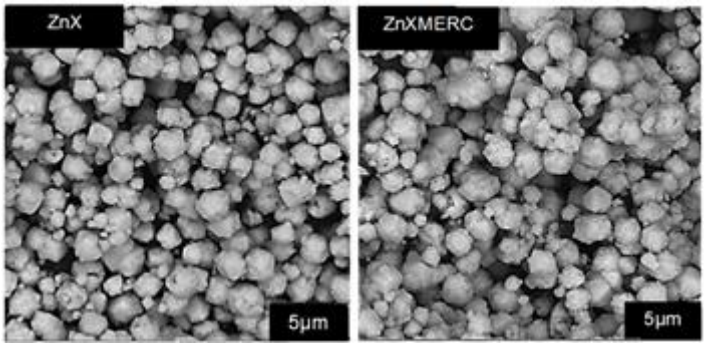
Rys.1. Struktura 6-merkaptopuryny.

Przedstawione problemy można by było zredukować z zastosowaniem systemu dostarczania leków o kontrolowanym uwalnianiu. Jednymi z materiałów wydającymi się idealnymi do zastosowania jako nośniki leków są zeolity. Zeolity są to materiały glinokrzemianowe o mikroporowatej strukturze. Dodatkowo posiadają one wiele zastosowań

biomedycznych np. są stosowane w separacji biocząsteczek, w konstrukcji biosensorów a także właśnie jako nośniki leków oraz genów. Posiadają one również zdolność do wymiany jonowej, która jest warunkowana obecnością atomów glinu w ich strukturze [7,8]. w tej pracy przygotowano zeolit typu X w formie cynkowej. w pracy sprawdzone zostały możliwości sorpcji oraz uwalniania 6 MP. Dokonano również szerokiej charakterystyki przygotowanych materiałów (SEM, EDS, FT-IR).

Część eksperymentalna: Wymiana jonowa została przeprowadzona zgodnie z procedurą przedstawioną w poprzednich pracach z wykorzystaniem azotanu cynku jako źródło jonów Zn^{2+}. Po tym etapie odpowiednia ilość zeolitu (20 mg) została umieszczana w 50 ml fiolce zawierającej 30 ml roztworu 6 MP o stężeniu 0,015 mg/ml. Efektywność wymiany jonowej oraz sorpcji leku na powierzchni przygotowanego zeolitu została potwierdzona z wykorzystaniem technik SEM, EDS, FT-IR. Uwalnianie leku przeprowadzane było w symulowanym płynie ustrojowym oraz badane co godzinę z wykorzystaniem spektroskopii UV-VIS.

Wyniki: Analizując zdjęcia wykonane za pomocą SEM (rys.2) możemy zauważyć, że po procesie sorpcji nie tworzą się żadne nowe formy krystaliczne, co sugeruje, że lek został zatrzymany na powierzchni przygotowanego zeolitu, a nie uległ strąceniu.



Rys.2. Fotografie SEM przedstawiające materiały przed oraz po sorpcji 6-merkaptopuryny.

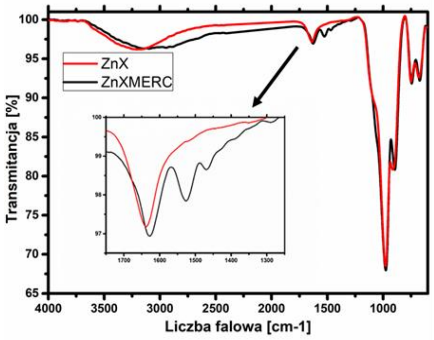
Analiza wyników otrzymanych z wykorzystaniem techniki EDS pokazuje, że wymiana jonowa zaszła efektywnie. Możemy dodatkowo zobaczyć, iż po etapie sorpcji leku na powierzchni materiału pojawiają się nowe pierwiastki, a mianowicie azot i siarka. Świadczy to o efektywnej retencji leku na powierzchni. Wyniki EDS zamieszczono w Tabeli. 1.

Tabela 1. Zawartość procentowa pierwiastków w badanych próbkach otrzymana za pomocą techniki EDS.

	Zn[%]	N[%]	S[%]
ZnX	11,41 ±2,2	0	0
ZnXMERC	9,65 ±1,47	1,93 ±0,62	0,19 ±0,19

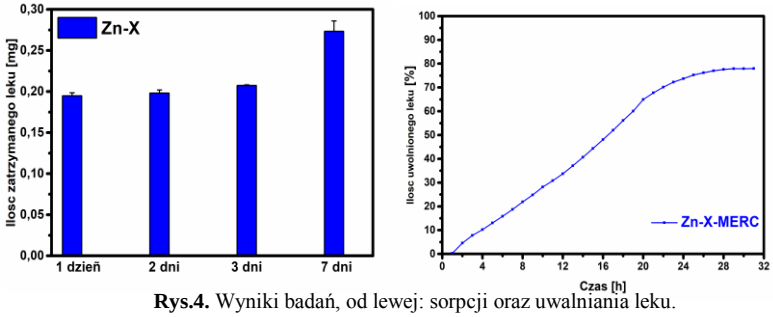
Dla badanych materiałów wykonano również widma FT-IR (rys.3), możemy zobaczyć, że po sorpcji leku oprócz charakterystycznych pasm dla zeolitów pojawiają się na nich również pasma pochodzące od cząsteczki 6MP. Są to np. pasma zginające wiązania N-H

przy liczbie falowej 1525 cm^{-1} oraz pasmo przy liczbie falowej 1470 cm^{-1}, które można przypisać wiązaniom rozciągającym wiązania N-H [9,10].



Rys.3. Widma FT-IR materiałów przed oraz po sorpcji leku.

Na rys.4 możemy zobaczyć wyniki badań sorpcji oraz desorpcji leku. Możemy zauważyć, że sorpcja leku była skuteczna i ilość zatrzymanego leku wzrosła w kolejnych dniach. Warty podkreślenia jest też fakt iż forma sodowa tego zeolitu nie zatrzymywała leku. Wyniki uwalniania substancji aktywnej z powierzchni materiału (rys.4) pokazują, iż uwalnianie jest mocno spowolnione. Jest to korzystne ponieważ, możliwe iż dzięki temu uda się zwiększyć biodostępność leku. Te wyniki wskazują również na to, iż lek został skompleksowany na powierzchni materiału ponieważ w innym przypadku moglibyśmy zaobserwować gwałtowne uwolnienie w pierwszych godzinach badania tego procesu. Nośnik uwolnił dużą ilość leków, a mianowicie 78% w czasie około 30 godzin.



Rys.4. Wyniki badań, od lewej: sorpcji oraz uwalniania leku.

Wnioski: Przeprowadzone badania pokazują możliwość zastosowanie formy cynkowej zeolitu X jako nośnika 6-merkaptopuryny. Materiał został szeroko scharakteryzowany przy użyciu metod spektroskopowych, które potwierdziły skuteczność zatrzymania leku w formie niezmienionej. Uwalnianie z materiału jest spowolnione, co prawdopodobnie zwiększy biodostępność tego leku. Nośnik uwalnia duże ilości zatrzymanego leku.

Literatura:

1. M. Zacchigna, F. Cateni, G. Di Luca, S. Drioli, Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 17 (2007) 6607.
2. J.E. Polifka, J.M. Friedman, Teratology, 65 (2002) 240.
3. J. P.M. Bökkerink, E.H. Stet, R.A. De Abreu, F.J.M. Damen, T.W. Hulscher, M.A.H. Bakker, J.A. Van Baal, Biochemical Pharmacology, 45 (1993) 1455.
4. J.-R. Wang, X. Yu, C. Zhou, Y. Lin, C. Chen, G.Pan, X. Mei, Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 25 (2015) 1036.
5. A.B. Talib, M.H. Mohammed, Materials Today: Proceedings, 2021.
6. P. Podsiadlo, V.A. Sinani, J.H. Bahng, N.W.S. Kam, J. Lee, N.A. Kotov, Langmuir 24 (2008) 568.
7. L. Bacakova, M. Vandrovcova, I. Kopova, I. Jirka, Biomaterials Science, 6 (2018) 974-989.
8. M. Sandomierski, M. Zielińska, A. Voelkel, International Journal of Pharmaceutics, 578 (2020) 119117.
9. M. D. Oleksiak, J.A. Soltis, M. T Conato, R. L. Penn, J. D. Rimer, Chemistry of Materials, 28(14) (2016) 4906.
10. G. P. Kumar, J. S. Sanganal, A.R. Phani, C. Manohara, et al., Pharmacological Research, 100 (2015) 47.

Praca była finansowana z grantu Narodowego Centrum Nauki nr 2020/39/B/ST5/00320.

NANOCZĄSTKI FITYNIANU WAPNIA JAKO NOŚNIK w KONTROLOWANYM UWALNIANIU LEKU NA OSTEOPOROZĘ

M. JAKUBOWSKI, **M. SANDOMIERSKI**, **A. VOELKEL**, Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Chemii Organicznej, ul. Berdychowo 4, 60-695 Poznań.

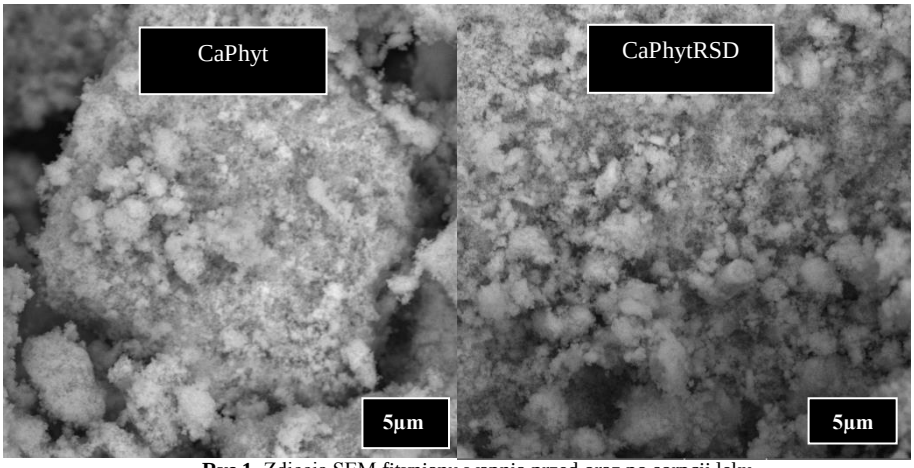
Abstrakt: Celem tej pracy była synteza nanocząstek fitynianiu wapnia oraz ich zastosowanie jako nośnika dla ryzedronianiu sodowego (RSD). Materiał został scharakteryzowany zarówno przed jak i po zatrzymaniu leku na swojej powierzchni. Do charakterystyki zostały wykorzystane takie techniki badawcze jak skaningowa mikroskopią elektronową (SEM), spektroskopią z dyspersją energii (EDS), spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR) oraz spektroskopia Ramana. Ilościowe badania zatrzymywania oraz uwalniania leku przeprowadzono z wykorzystaniem spektroskopii UV-VIS. Wykonane badania umożliwiły potwierdzenie efektywnej syntezy materiału oraz sorpcję leku na nośniku. Nośnik uwalniał duże ilości zatrzymanego leku, co świadczy o jego możliwościach aplikacyjnych jako nośnika RSD.

Wprowadzenie: Bisfosfoniany to leki stosowane w leczeniu chorób związanych z układem kostnym, głównie osteoporozy. Potrafią one efektywnie wiązać się z jonami Ca^{2+} w kościach dzięki czemu indukują apoptozę w komórkach kościogubnych – osteoklastach [1,2]. Niestety posiadają one słabą biodostępność, podczas podawania doustnego wynosi ona około 0,7%. Natomiast przy podawaniu dożylnym około połowa leku usuwana jest przez nerki. Dodatkowo leki te powodują wiele poważnych skutków ubocznych [3-5]. Rozwiązaniem tego problemu może być zastosowanie nośników leków. w tym celu, dokonano syntezy nośnika składającego się z naturalnego związku – kwasu fitowego oraz jonów Ca^{2+}. Kwas fitowy to naturalny związek występujący w roślinach gdzie pełni rolę magazynu fosforu. Posiada on również zdolność do chelatowania jonów dwu wartościowych [6,7]. w pracy dokonano syntezy fitynianiu wapnia oraz wykorzystano fakt, iż bisfosfoniany silnie oddziaływają właśnie z tymi jonami. Lek z przygotowanego materiału uwalniał się pod wpływem symulowanych płynów ustrojowych. Dokonano również szerokiej charakterystyki przygotowanego materiału (SEM, EDS, FT-IR, Raman).

Część eksperymentalna: W pierwszej kolejności przygotowano 20 ml roztworu $Ca(NO_3)_2$ o stężeniu 0,21 M oraz ustalono jego pH na 8. Następnie przygotowano taką samą objętość roztworu fitynianiu sodu o stężeniu 0,034 M, jego pH również zostało ustalone na 8. Roztwory połączono ze sobą i mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego przez godzinę. Następnie materiał odwirowano, przemyto kilka razy wodą destylowaną i wysuszono w 60°C. Sorpcja leku została przeprowadzona w następujący sposób. Odpowiednią ilość materiału (30 mg) umieszczono w 2 ml fiolce i zalano 1,5 ml roztworu leku o stężeniu 0,2 mg/ml. Uwalnianie leku zostało przeprowadzone z użyciem symulowanego płynu ustrojowego (SBF). Oba te procesy badano za pomocą spektro-

skopii UV-VIS. Materiał został scharakteryzowany za pomocą różnych technik (SEM, FT-IR, Raman).

Wyniki: Patrząc na mikrografie SEM fitynianu wapnia (rys.1), możemy stwierdzić, że otrzymane materiały posiadają bardzo małe rozmiary. Po sorpcji leku nie widać również nowych form krystalicznych, co sugeruje, że lek zatrzymał się na powierzchni materiału a nie uległ strąceniu. w badaniach wykorzystano również EDS (Tabela 1), użyto go do zbadania stosunku kationów Ca^{2+} do fosforu w przygotowanym materiale. Stosunek wynosił ten niemal 1:1 co jest zgodne z doniesieniami literaturowymi na ten temat [8].

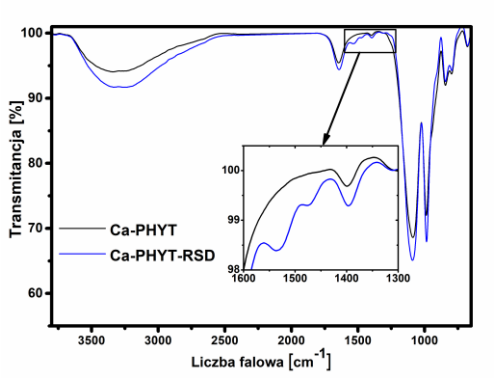


Rys.1. Zdjęcia SEM fitynianu wapnia przed oraz po sorpcji leku.

Tabela 1. Wyniki analizy EDS.

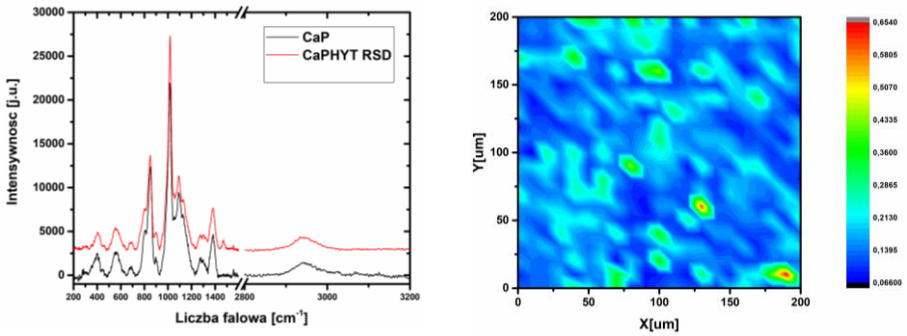
	Me^{2+} (%)	P (%)	Me^{2+}/P (molowo)
CaPhyt	32,57 +/- 7,59	35,13 +/- 13,98	1:1,08

Kolejnym wykonanym badaniem w celu charakterystyki materiałów oraz potwierdzenia zatrzymania leku na powierzchni jest analiza FT-IR (rys.2). Widać to między innymi po fakcie, iż po sorpcji leku pojawiają się dodatkowe pasma. w obu próbkach można zaobserwować szerokie pasmo pomiędzy liczbami falowymi 3630-2750 cm^{-1} oraz ostre pasmo przy liczbie falowej 1645 cm^{-1}. Te pasma są przypisane do drgań wiązania O-H oraz cząsteczek H_2O, które pozostały na materiale. Dodatkowo na widmie pojawiają się pasma drgań wibracyjnych wiązania C-O, znajdują się one przy liczbach falowych 793 cm^{-1}, 842 cm^{-1} oraz 1396 cm^{-1}. Drgania wibracyjne wiązania P-O również są widoczne, można je zobaczyć przy liczbach falowych 980 cm^{-1} oraz 1080 cm^{-1} [9,10]. Po sorpcji leku pojawiają się natomiast nowe pasma w zakresie 1600-1450 cm^{-1}. Można je przypisać do drgań rozciągających wiązań C=C oraz C=N występujących w cząsteczce leku [11]. Dla badanych materiałów wykonano również widma Ramana, które przedstawiono na rys.3. Jak widać zawierają one wiele pasm. Pasmo przy liczbie falowej 568 cm^{-1} może zostać przypisane drganiom wibracyjnym wiązania (C-O-P) lub drganiom w płaszczyźnie oraz poza płaszczyzną grupy PO_4.



Rys.2. Widma FT-IR fitynianu wapnia przed oraz po sorpcji leku.

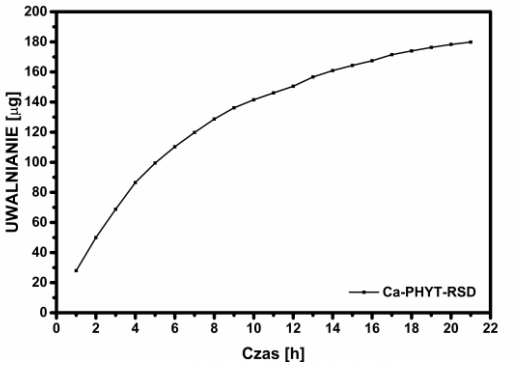
Pasma przy liczbach falowych 1015, 1096 oraz 1126 cm^{-1} również można przypisać drganiom grupy PO_4,a dokładniej np. wiązaniom P=O. Kolejne pasma widoczne na widmie w zakresie 1270-1300 cm^{-1} należą do drgań rozciągających wiązania P-O. Ostatnie pasmo pojawiające się przy liczbie falowej 1375cm^{-1} należy do drgań asymetrycznych wiązania (O-P-O) lub zginających wiązania C-H [12,13]. Warty podkreślenia jest fakt, iż po sorpcji leku na powierzchni wszystkie pasma ulegają lekkiemu przesunięciu, a także pojawia się dodatkowe pasmo pochodzące z cząsteczki leku. Jest to pasmo znajdujące się przy liczbie falowej 1470cm^{-1}, które można przypisać drganiom wiązań z pierścienia pirydyniowego [14]. Dla tego pasma wykonano również mapowanie powierzchni aby sprawdzić czy lek jest na niej równomiernie rozmieszczony (rys.3). Możemy dzięki temu zobaczyć, że lek rzeczywiście znajduje się na całej powierzchni materiału, i nie widać powstawania jego dużych skupisk. Dzięki temu zawsze z takiej samej ilości materiału będzie uwalniała się taka sama ilość substancji aktywnej.



Rys.3. Widmo Ramana oraz mapowanie materiału po sorpcji leku na powierzchni fitynianu wapnia.

Za pomocą spektroskopii UV-VIS określono, iż na powierzchni materiału zatrzymało się 0,216 mg leku, co oznacza że sorpcja była skuteczna. Na rys.4 przedstawiono wyniki badań desorpcji leku. Wyniki uwalniania ryzedronianu z powierzchni materiału pokazują, iż jest ono spowolnione. Umożliwi to najprawdopodobniej zwiększenie biodostępno-

ści leku. Warty podkreślenia jest również fakt iż duża ilość zatrzymanego leku ulega uwolnieniu.



Rys.4. Wyniki badań uwalniania leku.

Wnioski: Badania, które zostały przeprowadzone i opisane w tej pracy pokazują możliwość zastosowania fitynianu wapnia jako nośnika bisfosfonianów. Wyniki badań udowadniają zdolność materiału do zatrzymywania leku na swojej powierzchni, a także jego uwalniania. Materiał został szeroko scharakteryzowany za pomocą różnych technik spektroskopowych (EDS, FT-IR, Raman).

Literatura:

1. M.J. Rogers, J. Mönkkönen, M.A. Munoz, Bone, 139 (2020) 115493.
2. M.T. Drake, B.L. Clarke, S. Khosla, Mayo Clinic Proceedings, 83 (2008) 1032.
3. T. Tanvetyanon, P.J. Stiff, Annals of Oncology, 17 (2006) 897.
4. A.P. Soares, R.F. do Espírito Santo, S.R. Peres Line, Environmental Toxicology and Pharmacology, 42 (2016) 212.
5. S. Cremers, S. Papapoulos, Bone, 49 (2011) 42.
6. F. Barahuie, D. Dorniani, B. Saifullah, International Journal of Nanomedicine, 12 (2017) 2361.
7. Q. Wang, C. Ding, Y. Zhou, J. luo, J. Li, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 169 (2018) 478.
8. J. Torres, S. Domínguez, M. Fernanda Cerdá, G. Obal, A. Mederos, R. F. Irvine, A. Díaz, C. Kremer, Journal of Inorganic Biochemistry, 99 (2005) 828.
9. Z. Pechrova, V. Lobaz, M. Konefał, R. Konefał, M. Hruby, Colloid and Interface Science Communications, 42 (2021) 100427.
10. Z. He, C. Wayne Honeycutt, B. Tiequan, P.M. Bertsch, Journal of Environment Quality, 35 (2006) 1319.
11. D.K. Khajuria, R. Razdan, D.R. Mahapatra, European Journal of Pharmaceutical Sciences, 66 (2015) 173.
12. C. Li, X. Guo, S. Shen, P. Song, T. Xu, Y. Wen, H.-F. Yang, Corrosion Science, 83 (2014) 147.
13. F. Cao, J. Wei, J. Dong, W. Ke, Corrosion Science, 100 (2015) 365.
14. F. Errassifi, S. Sarda, A. Barroug, A. Legrouri, H. Sfihi, C. Rey, Journal of Colloid and Interface Science, 420 (2014) 101.

Praca była finansowana z grantu Narodowego Centrum Nauki nr 2020/39/B/ST5/00320.

SORBENTY WĘGLOWE w ADSORPCJI FENOLI z WÓD i ŚCIEKÓW

A. WOŁOWICZ, Z. HUBICKI, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej,Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Nieorganicznej, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Wysokie zagrożenie dla środowiska naturalnego i zdrowia ludzkiego spowodowane obecnością fenoli i jego pochodnych w ściekach przemysłowych i komunalnych oraz wodach podziemnych i pitnych, a także jego wysoka toksyczność sprawia, że monitoring poziomu tych zanieczyszczeń, jak również jego usuwanie jest niezwykle istotne. w pracy zbadano możliwość i efektywność usuwania fenolu z wykorzystaniem sorbentów węglowych Lewatit AF5 oraz SIHA Aktivkohlu Ge metodą statyczną oraz wyznaczono maksymalną pojemność sorpcyjną adsorbentów węglowych.

Wprowadzenie: Głównymi naturalnymi źródłami fenoli w środowisku wodnym są pożary lasów, rozkład materiału ligninocelulozowego czy związków humusowych. Fenole mogą być także wytwarzane przez organizmy żywe, głównie przez rośliny np. wydzieliny korzeniowe roślin czy składniki barwników owoców i kwiatów [1-2]. Fenole dostają się także do środowiska w wyniku działalności człowieka (źródła antropogeniczne), co związane jest z produkcją oraz degradacją pestycydów, a także z wytwarzaniem ścieków przemysłowych i komunalnych [3]. w ściekach miejskich stężenie fenoli jest niewielkie, natomiast znacznie większe jego ilości występują w ściekach pochodzących z koksowni, zakładów zgazowania paliw stałych, z fabryk produkujących barwniki, środki ochrony roślin czy farmaceutyki [4]. Szerokie zastosowanie fenolu, jego niekorzystny wpływ na organizm ludzki (rys.1) oraz ekosystem wodny zmusza do podejmowania działań mających na celu nie tylko ochronę zasobów wód naturalnych, ale także efektywną eliminację tego typu zanieczyszczeń z wód i ścieków.

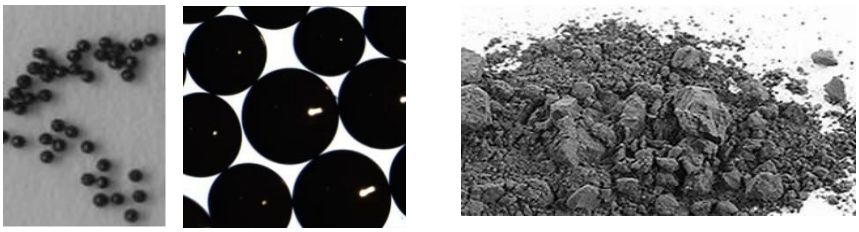


Rys.1. Dziedziny zastosowania fenolu oraz jego wpływ na organizm ludzki.

Jak wynika z danych literaturowych [5-10] usuwanie fenolu metodami adsorpcyjnymi z wykorzystaniem adsorbentów węglowych różnego typu może być efektywne. Usuwanie fenolu na proszkowym węglu aktywnym zapewnia szybką kinetykę procesu umożliwiając 80% usunięcie fenolu w ciągu 10 min [7], a proces adsorpcji można opisać za pomocą modelu kinetycznego adsorpcji pseudo-drugiego rzędu. Stwierdzono także, że fenol silnie adsorbuje się na powierzchni dwóch granulowanych, komercyjnie dostępnych węglach aktywnych Norit (NAC 1240 oraz NAC 010), ale w tym przypadku stan równowagi jest osiągany po znacznie dłuższym czasie kontaktu faz, który wynosi odpowiednio 3 oraz 24 h dla układów fenol-Norit 010 oraz fenol-Norit 1240, podczas gdy

procentowy stopień usunięcia fenolu wynosi 96% oraz 85% [9]. Badania adsorpcyjne dotyczące usuwania fenolu na adsorbentach węglowych wskazują, że usuwanie fenolu odbywa się z udziałem zarówno oddziaływań elektrostatycznych, jak i nieelektrostatycznych. Fizysorpcja fenoli zachodzi dzięki oddziaływaniom nieelektrostatycznym tj. oddziaływaniom typu π-π pomiędzy pierścieniem aromatycznym fenolu (adsorbatu), a warstwami grafenowymi. Obecność grup funkcyjnych na powierzchni adsorbentów węglowych wpływa na ich zdolność adsorpcyjną np. obecność tlenowych grup powierzchniowych (karboksylowych i hydroksylowych) zmniejsza adsorpcję fenoli i sprzyja adsorpcji cząsteczek wody z roztworów na skutek tworzenia się wiązań wodorowych, co może prowadzić do blokowania dostępu adsorbatu do mikroporów. Takie zachowanie można tłumaczyć obecnością głównie oddziaływań dyspersyjnych. Adsorpcja związków fenolu na węglach aktywnych może zachodzić także na skutek tworzenia się połączeń donorowo-akceptorowych pomiędzy pierścieniem aromatycznym fenoli działającym jako akceptor, a grupami funkcyjnymi powierzchni, takimi jak C=O i N-H_2 węgla aktywnego działającymi jako donor elektronów. Duży wpływ na adsorpcję fenolu ma nie tylko rodzaj i właściwości samego adsorbentu, ale także chemia roztworu np. pH, które wpływa zarówno na jonizację fenoli jak i ładunek powierzchni węgla aktywnego (dodatnio naładowana powierzchnia adsorbentu przy pH < pH_{PZC} i ujemnie przy pH > pH_{PZC}, gdzie pH_{PZC} to wartość pH punktu zerowego ładunku. Przy niskim pH adsorbaty są w niezdysocjowanej formie, a wyższa efektywność adsorpcji jest wynikiem oddziaływań dyspersyjnych, podczas gdy przy wysokim pH efektywność adsorpcji maleje jako skutek oddziaływań elektrostatycznych [10].
W pracy podjęto próbę określenia skuteczności usuwania fenolu z roztworów wodnych przy użyciu dwóch adsorbentów węglowych Lewatit AF5 oraz SIHA Aktivkohlu Ge.

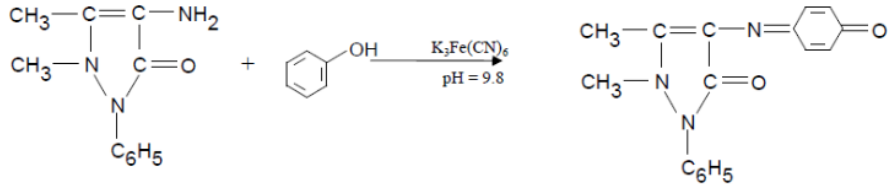
Część eksperymentalna: Usuwanie fenolu na adsorbentach węglowych prowadzono z wykorzystaniem metody statycznej. w badaniach zastosowano dwa adsorbenty węglowe, których postać fizyczną przedstawiono na rys.2.
Lewatit AF5 to mikroporowaty materiał w postaci czarnych, sferycznych kulek o matrycy węglowej, bez grup funkcyjnych na powierzchni. Lewatit AF5 wyróżnia się dobrze zdefiniowanym, równomiernym rozkładem porów, dużą powierzchnią właściwą oraz wysoką pojemnością adsorpcyjną (powierzchnia właściwa BET wynosi 1200 m^2/g, rozmiar ziarna 0,4 – 0,8 mm, objętość porów ok. 0,15 cm^3/g, średnica porów 8 nm). Adsorbent jest stabilny w zakresie temperatur -253-573 K. Regeneracja Lewatitu AF 5 jest prosta, ponieważ cząsteczki adsorbatu na powierzchni związane są z adsorbentem wiązaniem wodorowym o niskiej energii. SIHA Aktivkohlu Ge to adsorbent węglowy pochodzenia roślinnego aktywowany parą o gęstości objętościowej 250-750 g/dm^3. Zakres pracy pH tego adsorbentu wynosi 3-11, natomiast temp. zapłonu > 350°C. SIHA Aktivkohlu Ge znajduje zastosowanie jako środek klarujący i stosowany jest w przemyśle do produkcji napojów.



(a) (b)

Rys.2. Postać fizyczna adsorbentów węglowych (a) Lewatit AF5, (b) SIHA Aktivkohlu Ge stosowanych do usuwania fenolu.

Do kolb o pojemności 100 ml wprowadzano odważkę adsorbentu węglowego równą 0,5 g (±0,005) oraz 50 ml roztworu zawierającego fenol. Następnie kolby umieszczono w wytrząsarce mechanicznej Elpin+, typ 357 o amplitudzie drgań a = 8 i odpowiedniej prędkości wytrząsania wynoszącej 120-180 obrotów/min. Czas kontaktu faz wynosił od 1 do 240 min. Po zakończeniu wytrząsania adsorbent oddzielono od roztworu za pomocą sączenia. Stężenie fenolu w roztworze wodnym po procesie adsorpcji oznaczono spektrofotometrycznie za pomocą spektrofotometru UV-Vis Carry 60 metodą pośrednią przy długości fali 507 nm. Zasada pomiaru polegała na utworzeniu barwnego związku na skutek reakcji fenolu z 4-amino-antypiryną (1-fenylo-2,3-dimetylo-4-aminopirazolonem) w środowisku alkalicznym przy pH = 9,8 oraz w obecności heksacyjanożelazianu(III) potasu jako utleniacza:



4-amino-antypiryna fenol barwna pochodna fenolu

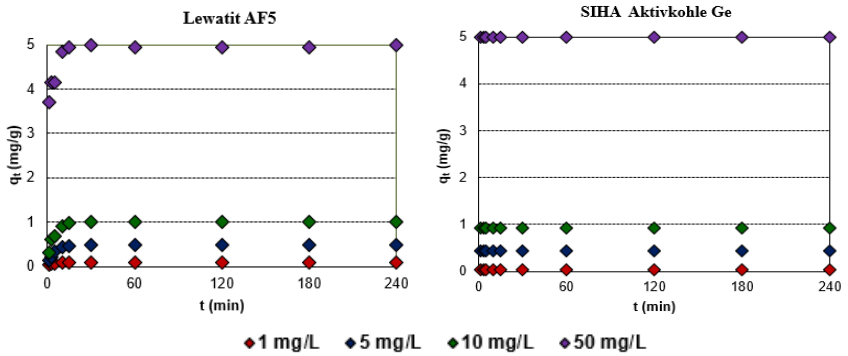
Efektywność usuwania fenolu określono poprzez wyznaczenie pojemności sorpcyjnej (q_e) (mg/g):

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{W}$$

gdzie: C_0, C_e – początkowe i równowagowe stężenie fenolu w fazie wodnej (mg/l), V – objętość roztworu – 50 ml, w – masa suchego adsorbentu – 0,5 g.

Wyniki: Zbadano wpływ czasu kontaktu faz oraz stężenia początkowego na adsorpcję fenolu na adsorbentach Lewatit AF5 oraz SIHA Aktivkohlu Ge (rys.3). Wraz ze wzrostem stężenia fenolu w roztworze wodnym wzrasta efektywność procesu adsorpcji fenolu na obu badanych adsorbentach. w przypadku adsorbentu Lewatit AF5w początkowym etapie trwania procesu obserwuje się gwałtowny wzrost ilości fenolu zaadsorbowanego w danym czasie kontaktu faz, co związane jest z dużą ilością wolnych centrów adsorpcyjnych dla cząsteczek fenolu. Wraz z postępującym czasem adsorpcji, ilość centrów adsorpcyjnych maleje, a co za tym idzie wzrost wartości q_t jest znacznie mniejszy, a układ osiąga stan równowagi po czasie 30 min dla roztworu o początkowym stężeniu

fenolu wynoszącym 1 mg/l i czas ten wzrasta wraz ze wzrostem stężenia fenolu w układzie. Kinetyka usuwania fenolu jest szybka, gdyż dla stężenia początkowego 50 mg/l już po pierwszej minucie trwania procesu procent usunięcia fenolu (*%R*) wynosił 74,2% a dla pozostałych stężeń ok. 30 %.



Rys.3. Wpływ czasu kontaktu faz oraz stężenia początkowego na adsorpcję fenolu na adsorbentach węglowych.

W przypadku adsorbentu SIHA Aktivkohle Ge stopień usunięcia fenolu dla stężenia początkowego 1 mg/l po pierwszej minucie procesu wynosił 27%, natomiast dla stężeń 5 i 10 mg/l 90%. w przypadku stężenia 50 mg/l fenol adsorbował się ilościowo, ponieważ już po pierwszej minucie %R wynosił około 100%. Równowaga adsorpcyjna w przypadku SIHA Aktivkohle Ge już po pierwszej minucie uzyskiwano stopień usunięcia taki jak przy czasie t=240 min. Badanie wpływu prędkości wytrząsania na adsorpcję fenolu wykazało, że najszybsze wysycenie adsorbentu następuje przy prędkości obrotowej 180 rpm. Położenie punktów eksperymentalnych na krzywych kinetycznych oraz analiza modeli kinetycznych wykazała, że sorpcja fenolu na Lewatit AF5 możne być opisać za pomocą modelu pseudo-drugiego rzędu (Tabela 1), natomiast w przypadku SIHA Aktivkohle Ge obliczenia kinetyczne nie były możliwe.

Tabela 1. Parametry kinetyczne uzyskane w układzie fenol-Lewatit AF5.

C_0	$q_{e,exp}$	Model pseudo-pierwszego rzędu, PFO			Model pseudo-drugiego rządu, PSO			
		q_e	k_1	R^2	q_e	k_2	h	R^2
1	0,10	0,02	0,02	0,643	0,10	7,67	0,07	1,000
5	0,50	0,12	0,04	0,854	0,50	0,92	0,23	1,000
10	1,00	0,06	0,03	0,276	1,00	0,78	0,78	1,000
50	4,99	0,20	0,01	0,203	4,99	0,42	10,44	1,000

gdzie: C_0 – początkowe stężenie fenolu w roztworze (mg/L), $q_{e,exp}$ – pojemność sorpcyjna eksperymentalna (mg/g), q_e – pojemność sorpcyjna obliczona na podstawie modelu kinetycznego (mg/g), k_1 – stała szybkości pseudo-pierwszego rzędu (1/min), k_2 – stała szybkości pseudo-drugiego rzędu (g/mg min), h – początkowa szybkość sorpcji (mg/g min).

W celu określenia maksymalnej pojemności sorpcyjnej badanych adsorbentów węglowych w stosunku do fenolu wyznaczono izotermy adsorpcji fenolu oraz zastosowano dwa najbardziej popularne modele izoterm tj. Langmuira i Freundlicha. Na

podstawie obliczonych parametrów izoterm oraz uzyskanych współczynników determinacji stwierdzono, iż proces adsorpcji fenolu można opisać z wykorzystaniem izotermy Freundlicha dla obu adsorbentów, co jest zgodne z danymi literaturowymi. Wartości stałych *1/n* (parametr charakteryzującym heterogeniczność energetyczną powierzchni adsorbentu określający powinowactwo adsorbatu do adsorbentu) i k_F (stała Freundlicha) potwierdziły, że adsorpcja fenolu na adsorbencie węglowym Lewatit AF 5 jest efektywniejsza i sorbent charakteryzuje się dużo większą pojemnością adsorpcyjną względem fenolu w porównaniu z sorbentem SIHA Aktivkohle Ge. w analizowanych adsorbentach stała *1/n* jest mniejsza dla Lewatitu AF 5, co oznacza, że posiada on większe powinowactwo do fenolu niż adsorbent SIHA Aktivkohle Ge.

Wnioski: Przeprowadzony proces adsorpcji fenolu na adsorbentach węglowych Lewatit AF5 oraz SIHA Aktivkohle Ge wykazały przydatność tych materiałów w procesie jego usuwania z roztworów wodnych (Lewatit AF5 > SIHA Aktivkohle Ge).

Literatura:

1. T. Al-Khalid, M.H. El-Naas, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 42 (2012) 1631.
2. J.R. Dojlido, Chemia wód powierzchniowych, Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok, 1995.
3. J. Michałowicz, W. Duda, Polish Journal of Environmental Studies, 16 (2007) 347.
4. A. Puszkarewicz, J. Kaleta, D. Papciak, Czasopismo inżynierii lądowej, środowiska i architektury, 62 (2015) 351.
5. S. Chakravorty, R. Chatterjee, Ch. Majumder, Journal of Indian Chemical Society, 97 (2020) 2820.
6. A. Abu-NadaAhmed, A.G. McKay, Journal of Environmental Chemical Engineering, 9 (2021) 105858.
7. Y. Ma , N. Gao, W. Chu , C. Li, Frontiers of Environmental Science and Engineering, 7 (2013) 158.
8. A. Dąbrowski, P. Podkościelny, Z. Hubicki, M. Barczak, M. Chemosphere, 58(2005) 1049.
9. H.I. Maarof, B.H. Hameed, American Journal of Chical Engineering, 4 (2004) 70.
10. A. Núñez-Delgado (Ed.), Sorbents Materials for Controlling Environmental Pollution, Current State and Trends, 2021, rozdział 14, str. 355.

BADANIA MECHANIZMU USUWANIA JONÓW FLUORKOWYCH z ROZTWORÓW SIARCZANU(VI) AMONU ZA POMOCĄ SORBENTÓW TYPU *LOW-COST*

A. ZDUNEK[1], D. KOŁODYŃSKA[2], K. BOROWIK[1], P. RUSEK[1], [1]Sieć Badawcza Łukasiewicz-Instytut Nowych Syntez Chemicznych, Grupa Badawcza Nawozy, Al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 13a, 24-110 Puławy, [2]Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Instytut Nauk Chemicznych, Wydział Chemii, Katedra Chemii Nieorganicznej, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 20-031 Lublin.

Abstrakt: W pracy przedstawiono wyniki badań nad zastosowaniem popiołu ze spalania osadów ściekowych jako sorbentu typu *low-cost*, do usuwania jonów fluorkowych, z roztworów siarczanu(VI) amonu. Dokonano analizy właściwości fizykochemicznych popiołu, przeprowadzono badania skuteczności usuwania jonów fluorkowych z roztworów NH_4F+H_2O i $NH_4F+(NH_4)_2SO_4$ za pomocą tego popiołu oraz przeprowadzono analizę pozostałości po kontakcie popiołu z tymi roztworami metodą XRD i FTIR. Wyniki przeprowadzonych analiz dowiodły różnic w mechanizmie wiązania jonów fluorkowych z roztworów wodnych oraz z roztworów siarczanu(VI) amonu.

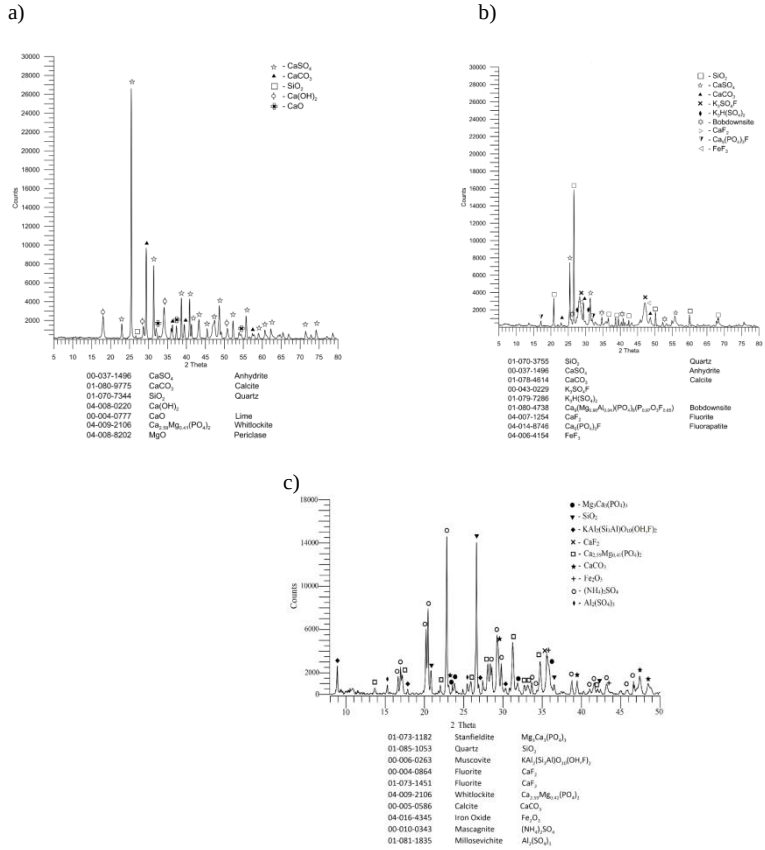
Wprowadzenie: Jedną z metod oczyszczania roztworów jest adsorpcja [1]. Zaletą tej metody jest szeroki wachlarz materiałów, które mogą być użyte jako materiały wiążące składniki roztworów. Materiały te, poza odmiennym powinowactwem do poszczególnych substancji, różną pojemnością sorpcyjną, podatnością na desorpcję, jak również wytrzymałością mechaniczną i odpornością chemiczną, wykazują również zróżnicowaną wielkość kosztów związanych z ich eksploatacją. Jako adsorbenty stosowane są zarówno materiały syntetyczne, naturalne, jak również substancje pochodzenia odpadowego [2]. Dwa ostatnie z wymienionych rodzajów adsorbentów zaliczane są do grupy sorbentów typu *low-cost*. Niepodważalną zaletą tego typu materiałów jest niski koszt związany z ich eksploatacją, brak konieczności poddawania ich desorpcji oraz duża różnorodność dostępnych materiałów. Do wad natomiast należy zazwyczaj znacznie niższa pojemność sorpcyjna tego typu adsorbentów oraz związana z tym konieczność stosowania w procesie adsorpcji większych dawek adsorbentów czy wydłużenie czasu ich kontaktu z oczyszczanym roztworem. Sorbenty typu *low-cost* znalazły między innymi zastosowanie do usuwania jonów fluorkowych z wód [3].
Jednym z rodzajów roztworów zawierających jony fluorkowe są roztwory poabsorpcyjne powstające w procesie odsiarczania spalin mokrą metodą amoniakalną [4]. Roztwory tego typu stanowią złożone układy. Usuwanie z nich wszelkiego rodzaju zanieczyszczeń jest więc zagadnieniem znacznie trudniejszym w porównaniu do oczyszczania wody, ze względu na różnorodność czynników wpływających na efektywność zastosowanej metody. Rozpatrując możliwość usuwania jonów fluorkowych z tych roztworów można powiedzieć o korelacji takich czynników wpływających na skuteczność zastosowanej metody jak: duża siła jonowa, pH w zakresie 4,0-5,0, temperatura 333-353 K, obecność jonów Cl^-, obecność zanieczyszczeń organicznych, specjacja związków fluoru.

Część eksperymentalna: Przeprowadzono badania nad wpływem obecności siarczanu(VI) amonu na mechanizm wiązania jonów fluorkowych przez popiół powstały ze spalania osadów ściekowych pochodzących z krajowej stacji termicznej utylizacji osadów ściekowych powstałych w procesie oczyszczania ścieków komunalnych. Popiół poddano analizie składu chemicznego metodą fluorescencji rentgenowskiej (XRF), składu fazowego metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) oraz analizie metodą spektroskopii w podczerwieni (FTIR). Określono również wielkość jego powierzchni właściwej metodą Brunauera-Emmeta-Tellera (BET) oraz scharakteryzowano jego porowatość metodą Barreta, Joynera, Halendy (BJH). Przeprowadzono serię badań nad zdolnością do wiązania przez ten popiół jonów fluorkowych zarówno z roztworów o składzie NH_4F+H_2O jak i $NH_4F+(NH_4)_2SO_4$. Dla określenia tendencji zmian zachodzących w obecności siarczanu(VI) amonu, badania te przeprowadzono dla roztworów o różnej zawartości $(NH_4)_2SO_4$, 10%, 20%, 30% i 40% mas. Skuteczność wiązania jonów fluorkowych określono na podstawie różnicy stężenia tych jonów w badanych roztworach przed- i po kontakcie z popiołem. Zawartość jonów F^- w roztworach określono metodą potencjometryczną. w celu określenia wpływu siarczanu(VI) amonu na mechanizm wiązania jonów fluorkowych przez użyty sorbent typu *low-cost* przeprowadzono także analizę XRD i FTIR pozostałości uzyskanych po jego kontakcie zarówno z roztworem NH_4F+H_2O, jak i $NH_4F+(NH_4)_2SO_4$ zawierającym 40% mas. siarczanu(VI) amonu.

Wyniki: Analiza XRF wykazała, że popiół ten zawiera 38,29% mas. wapnia w przeliczeniu na CaO, 21,10 % mas. siarki w przeliczeniu na SO_3 oraz 19,10% mas. krzemu w przeliczeniu na SiO_2. Poza tymi głównymi składnikami, popiół zawiera również 7,51% mas. fosforu w przeliczeniu na P_2O_5, 2,31% mas. glinu w przeliczeniu na Al_2O_3, 2,36% mas. magnezu w przeliczeniu na MgO i 1,68% mas. żelaza w przeliczeniu na Fe_2O_3. Użyty w badaniach popiół stanowi więc źródło kilku składników, które mogą pełnić rolę czynnika wiążącego jony fluorkowe, takich jak wapń, fosfor, glin czy żelazo. Użyty popiół jest materiałem o bardzo małej powierzchni BET wynoszącej zaledwie 1,8 m^2/g, jak również niskiej, całkowitej objętości porów wynoszącej 0,012 cm^3/g. w Tabeli 1 przedstawiono jak zmienia się skuteczność usuwania jonów fluorkowych za pomocą popiołu ze spalania osadów ściekowych, w zależności od wartości początkowego stężenia tych jonów.

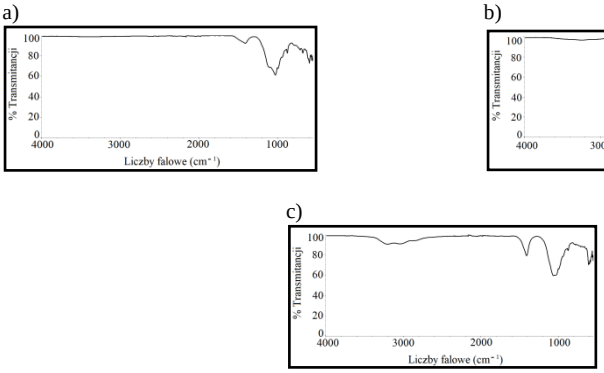
Tabela 1. Skuteczność usuwania jonów F^- z wody oraz roztworów siarczanu(VI) amonu (AS) w zależności od początkowego stężenia fluorków przy użyciu popiołu ze spalania osadów ściekowych (dawka popiołu 0,5 g/50 cm^3, szybkość mieszania 550 rpm, temperatura 298 K, czas 900 min.)

Stężenie początkowe jonów F^- [g/dm^3]	Skuteczność usuwania jonów F^- [%]				
	NH_4F $+H_2O$	NH_4F +10% mas. $(NH_4)_2SO_4$	NH_4F +20% mas. $(NH_4)_2SO_4$	NH_4F +30% mas. $(NH_4)_2SO_4$	NH_4F +40% mas. $(NH_4)_2SO_4$
0,05	88	70	68	64	58
0,1	95	82	77	68	61
0,2	97	85	82	74	69
0,5	98	88	84	78	73
1	99	93	87	84	79



Rys.1. Dyfraktogram uzyskany dla: a) popiołu ze spalania osadów ściekowych, b) pozostałości po kontakcie popiołu ze spalania osadów ściekowych z roztworem NH_4F+H_2O, c) pozostałości po kontakcie popiołu ze spalania osadów ściekowych z roztworem $NH_4F+(NH_4)_2SO_4$ (40% mas.).

Na rys.1 przedstawiono dyfraktogramy uzyskane zarówno dla popiołu powstałego ze spalania osadów ściekowych jak też pozostałości po jego kontakcie z roztworami NH_4F+H_2O i $NH_4F+(NH_4)_2SO_4$ zawierającym 40% mas. siarczanu(VI) amonu. Zawarty w popiele wapń występuje głównie w postaci $CaSO_4$, ale stwierdzono także obecność takich faz jak $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$, CaO czy $Ca_{2,59}Mg_{0,41}(PO_4)_2$ (rys.1a). Poza tym zawiera on także SiO_2 i MgO. w pozostałości po kontakcie popiołu z roztworem NH_4F+H_2O pojawiło się kilka faz zawierających jony F^- (rys.1b). Obok CaF_2, $Ca_5(PO_4)_3F$, $K_3(SO_4)_4F$ pojawiła się także bardziej złożona faza bobdownsytu $Ca_9(Mg_{0,96}Al_{0,04})(PO_4)_6(P_{0,97}O_3F_{0,85})$. Jon fluorkowy został także związany przez żelazo w postaci FeF_3. Poza tymi fazami zidentyfikowano także takie fazy jak SiO_2, $CaSO_4$, $CaCO_3$ i $K_3H(SO_4)_2$. w obecności siarczanu(VI) amonu jony fluorkowe zostały związane w takie fazy jak CaF_2 i $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$ (rys.1c). Pozostałe fazy to $Mg_3Ca_3(PO_4)_3$, SiO_2, $Ca_{2,59}Mg_{0,31}(PO_4)_2$, $CaCO_3$, Fe_2O_3 i $Al_2(SO_4)_3$.



Rys.2. Widmo FTIR uzyskane dla: a) popiołu ze spalania osadów ściekowych, b) pozostałości po kontakcie popiołu ze spalania osadów ściekowych z roztworem NH_4F+H_2O, c) pozostałości po kontakcie popiołu ze spalania osadów ściekowych z roztworem $NH_4F+(NH_4)_2SO_4$ (40% mas.).

Na rys.2 przedstawiono widma FTIR popiołu powstałego ze spalania osadów ściekowych jak też pozostałości po jego kontakcie z roztworami NH_4F+H_2O i $NH_4F+(NH_4)_2SO_4$ zawierającym 40% mas. siarczanu(VI) amonu. Na widmie uzyskanym dla popiołu (rys.2a) widoczne jest pasmo dla drgania rozciągającego wiązania C-O w grupie CO_3^{2-} przy 1409 cm^{-1}, pasma charakterystyczne dla wiązania O-S-O (rozciągające przy 1027 cm^{-1}, 677 cm^{-1}, czy zginające przy 595 cm^{-1} i 553 cm^{-1}), jak również pasmo odpowiadające drganiom rozciągającym wiązania Si-O oraz wiązania O-P-O w grupie PO_4^{3-} przy 1007 cm^{-1}. Ponadto widoczne są pasma odpowiadające drganiom rozciągającym wiązania Si-O przy 995 cm^{-1} i 874 cm^{-1}. Po kontakcie z roztworem NH_4F+H_2O (rys.2b) pojawia się szerokie, ale niezbyt intensywne pasmo z maksimum przy 3247 cm^{-1} związane z wiązaniami wodorowymi pomiędzy grupą OH i jonami fluorkowymi. Zanika pasmo przy 1409 cm^{-1}, a pojawia się niewielkie pasmo przy 1434 cm^{-1} związane z drganiami rozciągającymi wiązań N-H w grupie NH_4^+. Nie jest już widoczne także pasmo przy 1007 cm^{-1} oraz przy 874 cm^{-1}. w obecności siarczanu(VI) amonu (rys.2c) pojawia się szerokie pasm z dwoma wyraźnymi maksimami przy 3201 cm^{-1} i 3046 cm^{-1} odpowiadające rozciągającym wiązaniom OH···F. Widoczne jest intensywne pasmo przy 1410 cm^{-1}, które może pochodzić od drgań rozciągających wiązania C-O w grupie CO_3^{2-}, jak również od wiązań N-H w grupie NH_4^+.

Wnioski: Wyniki badań XRD i FTIR dowiodły różnic w mechanizmie wiązania jonów fluorkowych z roztworów wodnych i roztworów siarczanu(VI) amonu, z czym związana jest odmienna skuteczność ich usuwania z tych roztworów.

Literatura:

1. Z. Sarbak, Adsorpcja i adsorbenty: teoria i zastosowanie, Wydawnictwo naukowe UAM, Poznań 2000.
2. S. De Grassi, G. Lofrano, M. Grassi, M. Notarnicola, SM&T, 9 (2016) 10.
3. P.D. Nemade, A.V. Rao, B.J. Alappat, Water Science and Technology, Water Supply, 2 (2002) 311.
4. Marsulex Environmental Technologies, Ammonium Sulfate WFGD technology. Overview for general industry information, 2007.

WYKORZYSTANIE METOD SPEKTROSKOPOWYCH DO OCENY WŁAŚCIWOŚCI SORPCYJNYCH HYDROŻELI POLIAKRYLOWYCH

A. DROZD[1], D. KOŁODYŃSKA[2], [1]Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Nowych Syntez Chemicznych, Zakład Analityczny, Laboratorium Analityczne, Al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 13A, 24-110 Puławy, [2]Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Nieorganicznej, Pl. Marii Curie -Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Przeprowadzono badania sorpcji jonów Cu(II), Zn(II), Mn(II) i Fe(III) z roztworów wodnych w obecności biodegradowalnego czynnika kompleksującego nowej generacji - kwasu iminodibursztynowego (IDHA) na hydrożelach: Agro (AH), Zeba (ZH) oraz TerraHydrogelAqua (THA) jako alternatywnych materiałów do produkcji nawozów mikroskładnikowych. Określono wpływ podstawowych parametrów takich jak czas kontaktu faz, stężenia oraz pH na pojemność sorpcyjną. Morfologię powierzchni badanych superabsorbentów polimerowych oceniono za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej. w celu potwierdzenia charakterystycznych pasm przed i po procesie sorpcji badanych kompleksów zarejestrowano widma FTIR-ATR.

Wprowadzenie: W ostatnich latach dużym zainteresowaniem cieszą się superabsorbenty polimerowe zwane powszechnie hydrożelami. Otrzymuje się je głównie w wyniku reakcji sieciowania monomerów i polimerów hydrofilowych, takich jak kwas akrylowy i metakrylowy, akryloamid, poli(alkohol winylowy), poli(tlenek etylenu), poli(kwas asparaginowy) oraz skrobi i celulozy [1,2]. Hydrożele mogą występować w zróżnicowanych formach fizycznych jako proszki, powłoki, membrany, a nawet kapsułki. Istnieje wiele klasyfikacji hydrożeli związanych z pochodzeniem polimeru, sposobem otrzymywania, usieciowania czy właściwościami. Najbardziej pożądanymi właściwościami hydrożeli z punktu widzenia aplikacji są przede wszystkim duża pojemność absorpcyjna, znaczna szybkość odwracalnego chłonięcia cieczy, wytrzymałość mechaniczna, odporność chemiczna oraz nietoksyczność [3,4]. Do oceny struktury i właściwości superabsorbentów polimerowych może posłużyć analiza w podczerwieni z transformatą Fouriera, skaningowa mikroskopia elektronowa czy też metoda dyfrakcji rentgenowskiej [3]. Hydrożele mają obecnie szerokie spektrum zastosowań, m.in. w medycynie, farmacji, kosmetyce, elektronice, ogrodnictwie, leśnictwie oraz w budownictwie. Materiały te coraz częściej wykorzystywane są również w rolnictwie, gdyż znaczny rozwój przemysłu nawozowego oraz narastające zagrożenie ekologiczne wynikające także z niewłaściwego stosowania nawozów, daje szanse nowym preparatom o powolnym, kontrolowanym uwalnianiu składników odżywczych, ponieważ dzięki zdolności odwracalnego chłonięcia mogą stanowić dobrą matrycę umożliwiającą powolne uwalnianie składników mineralnych. Kolejną niewątpliwą zaletą hydrożeli jest poprawa właściwości gleb, zarówno tych fizycznych jak i chemicznych. Poprzez wielokrotne powiększanie i zmniejszanie swojej objętości, modyfikują one strukturę gleby, spulchniając ją i napowietrzając, czego pozytywnym efektem jest obniżenie procesu gnicia korzeni roślinnych. Polimery kwasu akrylowego, w postaci usieciowanej ulegają biodegradacji,

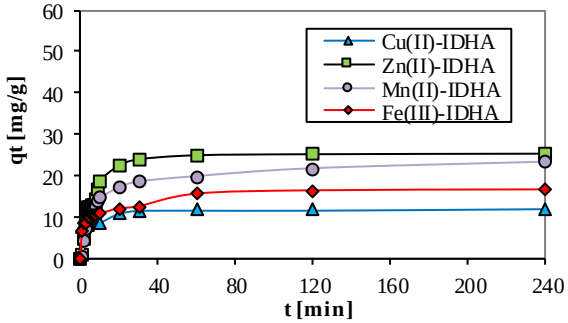
przez co nie powodują uwalniania do gruntu szkodliwych związków – są bezpieczne dla środowiska. Superabsorbenty działają w glebie jak bufor wilgotności, redukując stres wodny u roślin. Zatrzymując wodę zapobiegają jednocześnie wypłukiwaniu z gleby związków nawozowych i środków ochrony roślin. Pozytywnymi skutkami opisanego zjawiska synergicznego są optymalne odżywienie roślin, oszczędności finansowe związane z ograniczeniem dawek nawozów, a także ochrona środowiska naturalnego. Do produkcji nawozów lub środków wspomagających uprawę roślin głównie stosuje się jako materiały wyjściowe superabsorbenty polimerowe oparte na pochodnych poliakryloamidu, polikwasu akrylowego lub polimetakrylowego [5]. Korzystne jest również użycie usieciowanego polialkoholu winylowego oraz chemicznie modyfikowanych kopolimerów na bazie celulozy lub skrobi. Ta ostatnia grupa hydrożeli charakteryzuje się szybszą biodegradacją w glebie [6]. w niniejszej pracy do badań zastosowano czynnik kompleksujący nowej generacji kwas N-(1,2-dikarboksyetyleno)-D,L-asparaginowy zwany inaczej imnodibursztynowym (IDHA), komercyjnie dostępny jako Baypure CX 100 (Lanxess). IDHA jest bezbarwną, przejrzystą cieczą o pH=13,5, wytwarzaną jest przez termiczną polimeryzację kwasu asparaginowego. Charakteryzuje się niezwykle szybką biodegradowalnością, która wynosi w przybliżeniu 80% nawet po 7 dniach, rozpuszcza się w wodzie we wszystkich proporcjach, posiada zdolność do tworzenia rozpuszczalnych w wodzie kompleksów z jonami metali w zakresie pH od 4 do 10. Stosowany jest przede wszystkim jako składnik detergentów, a także do kompleksowania jonów metali (przemysł włókienniczy, papierniczy, fotograficzny, kosmetyczny oraz galwaniczny, jak również w procesach usuwaniu metali ciężkich z gleb).

Część eksperymentalna: Do badań zastosowano dostępne w handlu hydrożele na bazie kwasu akrylowego Agro® AH (Everchem), Zeba® ZH (Agrecol) i Terra®Aqua THA (Terra). W/w superabsorbenty polimerowe posiadają usieciowany szkielet poliakrylowy. Charakteryzują się wysoką pojemnością absorpcyjną wody destylowanej oraz zróżnicowanym uziarnieniem - nawet 1,000 mm w przypadku hydrożelu AH. Optymalny zakres roboczy pH dla wytypowanych hydrożeli wskazany przez producentów wynosi 5-9. Roztwory kompleksów metali Cu(II), Zn(II), Mn(II) i Fe(III) z IDHA przygotowano przez zmieszanie soli odpowiednich metali z roztworami czynników kompleksujących. Pozostałe odczynniki (wodorotlenek sodu, kwas chlorowodorowy) o czystości analitycznej (Avantor) użyto do ustalania pH roztworów. Sorpcję kompleksów Cu(II), Zn(II), Mn(II) i Fe(III) z w/w czynnikiem kompleksującym na hydrożelach THA, ZH i AH prowadzono metodą statyczną. Do kolbek o pojemności 100 cm^3 wprowadzono 50 cm^3 wyjściowej fazy i 0,1 g hydrożelu, następnie umieszczano w wytrząsarce mechanicznej Elphine 357 (Polska) o stałej amplitudzie drgań i w ustalonym czasie (1-240 min). Po zakończeniu wytrząsania próbki odsączano w celu oddzielenia hydrożeli. Wyznaczano pojemności sorpcyjne badanych hydrożeli względem kompleksów Cu(II), Zn(II), Mn(II) i Fe(III) z EDDS w zależności od czasu kontaktu faz, stężenia i pH roztworu. Określono parametry kinetyczne w oparciu o modele kinetyczne tj. równanie pseudo pierwszego-rzędu (PP-rzędu), pseudo drugiego-rzędu (PD-rzędu), dyfuzji wewnątrz-cząstkowej Webera i Morrisa (IPD).

Zawartość mikroskładników (Cu, Fe, Zn, Mn) w eluatach oznaczono techniką ICP-OES z zastosowaniem spektrometru ICP-OES Varian 720-ES z poziomym ułożeniem plazmy argonowej. Roztwory wzorcowe do wykonywania krzywych kalibracyjnych sporządzono przez rozcieńczanie handlowego roztworu wielopierwiastkowego firmy Merck. Stę-

żenia roztworów wzorcowych do kalibracji obejmowały następujące zakresy robocze: Cu, Mn, Fe, Zn (1,0 - 20,0 mg/L). Pomiary wykonano dla następujących linii emisyjnych**:** Cu 327,395 nm; Fe 259,940 nm; Zn 213,857 nm; Mn 257,610 nm. Morfologię powierzchni badanych hydrożeli oceniono przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (Tescan Vega, USA) po uprzednim napyleniu próbek złotem (K550/X, EMITECH USA). w celu potwierdzenia charakterystycznych pasm przed i po procesie sorpcji kompleksów zarejestrowano widma poprzez zastosowanie analizatora FTIR Cary 630 (Agilent Technologies, USA).

Wyniki: Wyniki sorpcji kompleksów Cu(II), Zn(II), Mn(II) i Fe(III) z IDHA prowadzone metodą statyczną przy czasie kontaktu faz wynoszącym do 1-240 min dla hydrożeli wykazały, że wraz ze wzrostem czasu kontaktu faz następuje wzrost efektywności tego procesu. Stan równowagi ustala się przy czasie kontaktu faz wynoszącym 60 min (rys.1).



Rys.1. Wpływ czasu kontaktu faz na ilości zasorbowanych kompleksów M(II)/M(III)-IDHA=1:1 na hydrożelu AH.

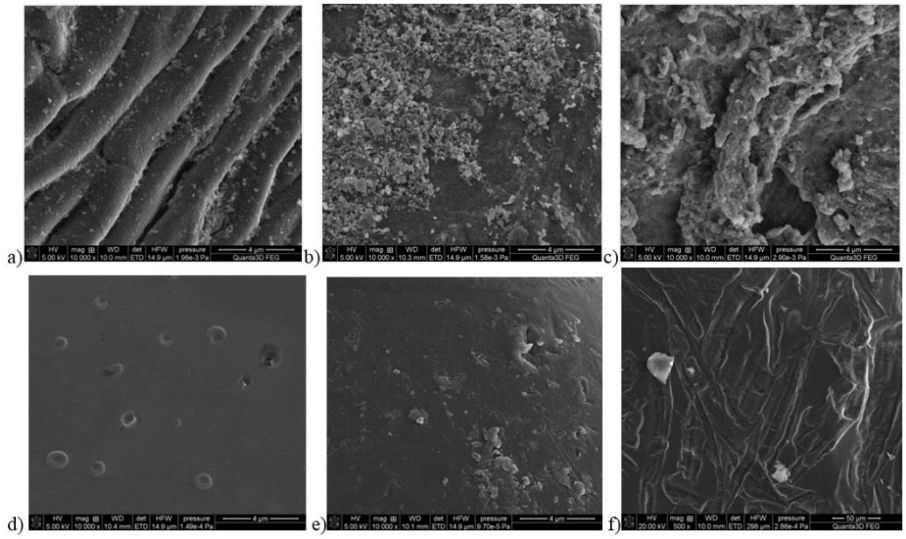
Przykładowe wyznaczone parametry kinetyczne procesu sorpcji zebrane w Tabeli 1 wskazują, że przebiega on zgodnie z mechanizmem reakcji typowym dla reakcji pseudo drugiego-rzędu, co potwierdzają wysokie wartości współczynników determinacji (R^2).

Tabela 1. Parametry kinetyczne procesu sorpcji kompleksów Cu(II), Zn(II), Mn(II) i Fe(III) z IDHA na hydrożelu AH.

$q_{e,exp}$	PFO			PSO				IPD	
	q_1	k_1	R^2	q_2	k_2	h	R^2	k_i	R^2
Cu(II)-IDHA=1:1									
11,99	3,6	0,025	0,701	12,1	0,026	3,849	0,999	3,14	0,767
Zn(II)-IDHA=1:1									
25,28	14,0	0,045	0,888	25,9	0,008	5,500	0,999	6,14	0,871
Mn(II)-IDHA=1:1									
23,10	13,5	0,020	0,844	23,6	0,005	2,965	0,999	0,90	0,857
Fe(III)-IDHA=1:1									
16,47	8,2	0,031	0,984	16,8	0,011	3,174	0,999	4,14	0,928

Porównując pojemność sorpcyjną (q_t) Cu(II)-IDHA dla hydrożeli THA, ZH i AH zależnie od pH po czasie 2 h stosując roztwory o różnym pH od 2 do 12 wykazano, że w trakcie procesu sorpcji pH zmienia się i najkorzystniejsze rezultaty uzyskano dla pH

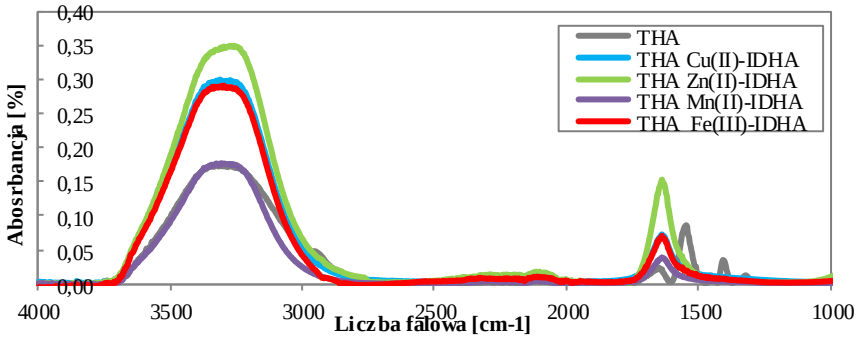
w zakresie od 4 do 10 i spada gwałtownie przy pH 2 i 12. Ponadto stwierdzono, że efektywność rośnie wraz ze wzrostem stężenia roztworu wyjściowego.
Przeprowadzono dodatkowo analizę morfologii hydrożeli powierzchni metodą skaningowej mikroskopii elektronowej. Na rys.2 przedstawiono zdjęcia SEM badanych hydrożeli przed sorpcją i po sorpcji kompleksu Cu(II)-IDHA.



Rys.2. Zdjęcia SEM hydrożeli a) AH, b) ZH i c) THA przed sorpcją oraz po sorpcji Cu(II)-IDHA d) AH, e) ZH i f) THA.

Hydrożel AH posiada raczej zwartą, pofałdowaną i regularną strukturę (rys.2a) w odróżnieniu do hydrożeli ZH i THA wykazujących wyraźnie luźną, chropowatą i ziarnistą strukturę z widocznymi bezkształtnymi fragmentami (rys.2b-c). Jak wynika z analizy SEM po procesie sorpcji kompleksu Cu(II)-IDHA na w/w hydrożelach powierzchnia sorbentów uległa częściowemu wygładzeniu. Wtrącenia widoczne na rys.2f) mogą świadczyć o zaistniałej sorpcji. Następnie zarejestrowano widma FTIR-ATR w celu określenia charakterystycznych pasm pochodzących od drgań grup funkcyjnych występujących w hydrożelach przed i po procesie sorpcji kompleksów (rys.3). Na przykładowym widmie dla hydrożelu THA zaobserwowano pasmo o dużej intensywności w zakresie 3600-3200 cm^{-1} odpowiadający drganiom rozciągającym grup O-H oraz N-H. w zakresie 3000-2850 cm^{-1} zaobserwowano drgania rozciągające C-H grup CH_2, zaś przy liczbach falowych: 3400 cm^{-1} i 3198 cm^{-1} (drganie asymetryczne rozciągające NH_2 i drganie symetryczne rozciągające NH_2), 1679 cm^{-1} (drganie rozciągające C=O) przypisane charakterystycznym pasmom akryloamidu. Na wszystkich widmach widoczne są sygnały odpowiadające drganiom rozciągającym grupy C=O przy liczbie falowej ok. 1660 cm^{-1}, natomiast pasma przypisane drganiom deformacyjnym grupy -CH_2 występują przy ok. 1450 cm^{-1}. Uznano, iż obecność grup karboksylowych potwierdzają pasma pochodzące od asymetrycznych i symetrycznych drgań rozciągających przy ok. 1400 cm^{-1} i 1550 cm^{-1}. Przy ok. 1650 cm^{-1} występuje charakterystyczne pasmo potwierdzające proces sorpcji kompleksów M(II)/M(III)-czynnik kompleksujący. w wyniku sorpcji kompleksów Cu(II), Zn(II), Mn(II) i Fe(III) z IDHA, na widmach FTIR-ATR

zaobserwowano nieznaczny spadek intensywności większości pasm, który może być związany z tworzeniem się wiązań z sorbowanymi jonami metali.



Rys.3. Widma ATR-FTIR hydrożelu THA po sorpcji kompleksów Cu(II), Zn(II), Mn(II) i Fe(III) z IDHA.

Wnioski: Przeprowadzone badania procesu sorpcji jonów Cu(II), Zn(II), Mn(II) i Fe(III) z EDDS na hydrożelach THA, AH i ZH wykazały, że optymalny czas prowadzenia procesu sorpcji dla danych hydrożeli wyniósł 60 min. Efektywność procesu rośnie wraz ze wzrostem czasu kontaktu faz. Proces sorpcji jonów Cu(II), Zn(II), Mn(II) i Fe(III) GLDA i EDDS na badanych hydrożelach przebiega zgodnie z mechanizmem reakcji typowym dla reakcji pseudo drugiego-rzędu, co potwierdzają wysokie wartości współczynników determinacji. Uzyskane rezultaty analiz SEM oraz FTIR-ATR przed i po procesie sorpcji kompleksów na hydrożelach są dodatkowym potwierdzeniem właściwości sorpcyjnych tych materiałów.

Literatura:

1. F. Khan, M. Atif, M. Haseen, S. Kamal, M.S. Khan, S. Shahid, S.A.A. Nami, Journal of Materials Chemistry B, 10 (2022) 170.
2. E.M. Ahmed, Journal of Advanced Research, 6 (2015) 105.
3. F. Ullah, M.B.H. Othman, F. Javed, Z. Ahmad, H.M. Akil, Material Science and Engineering C, 57 (2015) 414.
4. B.S. Kaith, A. Singh, A.K. Sharma, D. Sud, Journal of Polymers and the Environment, 29 (2021) 3827.
5. J. Zhang, A. Li, A. Wang, Rectve and Functional Polymers, 66 (2006) 747.
6. J. Chen, S. Lü, Z. Zhang, X. Zhao, X. Li, P. Ning, M. Liu, Science of the Total Environment, 613 (2018) 829.

ADSORPCJA JONÓW KOBALTU(II) z ROZTWORÓW WODNYCH NA MODYFIKOWANYM WĘGLU AKTYWNYM OTRZYMANYM Z ODTŁUSZCZONEJ ŚRUTY RZEPAKOWEJ

S. DRUŻYŃSKI[1], U. KIEŁKOWSKA[1], K. MAZUREK[1], M. KURZAWA[2], B. IGLIŃSKI[1], **M. CICHOSZ[1]**, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Wydział Chemii, Katedra Technologii Chemicznej, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń, [2]Wydział Chemii, Katedra Chemii Analitycznej i Spektroskopii Stosowanej, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń.

Abstrakt: W pracy przedstawiono sorpcję jonów kobaltu(II) z roztworów wodnych na biosorbencie węglowym. Materiał otrzymano na drodze jednostopniowej pirolizy zmodyfikowanego chemicznie, odtłuszczonego makuchu rzepakowego. Badania sorpcji wykazały przydatność otrzymanego materiału do odzysku jonów kobaltu(II) z roztworów wodnych. Ponadto określono wpływ na sorpcję takich parametrów jak: czas sorpcji, temperatura, stężenie adsorbatu, dawka adsorbentu i pH roztworu.

Wprowadzenie: Rozwój nauki i konieczność ochrony środowiska powodują zwiększone zapotrzebowanie na nowe technologie i nowe materiały. Fakt ten widoczny jest w wielu dziedzinach działalności człowieka takich jak: materiały sorpcyjne, polimerowe, półprzewodniki, ceramika i katalizatory [1,2]. Godne uwagi są materiały wykazujące aktywność katalityczną i sorpcyjną ze względu na ich szerokie i rosnące możliwości zastosowania w wielu procesach przemysłowych [1, 2], od przemysłu petrochemicznego do sektora spożywczego [1,2].
W ostatnich latach dużym zainteresowaniem cieszą się biosorbenty węglowe otrzymywane z odpadów rolniczych i odpadów powstających w przetwórstwie owoców i warzyw. Charakteryzują się one niskim kosztem, szeroką dostępnością oraz interesującymi właściwościami fizykochemicznymi. z literatury przedmiotu wynika, że biowęgle stanowią obiecujące materiały w procesach sorpcji różnego rodzaju zanieczyszczeń takich jak: jony metali, barwniki, gazy, związki organiczne w tym leki [3,4].
Aktualnie najpopularniejszym sposobem produkcji tego typu sorbentów jest proces dwuetapowy. w pierwszym etapie przeprowadza się kontrolowaną pirolizę nisko lub wysoko temperaturową w atmosferze beztlenowej bądź z ograniczonym dostępem tlenu. w drugim etapie przeprowadza się aktywację pirolizatu. w praktyce najczęściej do aktywowania otrzymanych biowęgli stosuje się parę wodną [5-9].
Baterie litowo – jonowe (LIBs) są obecnie powszechnie stosowane i przewiduje się, że ich znaczenie w życiu człowieka i w przemyśle będzie rosło. Znajdują one zastosowanie we wszystkich elektronicznych urządzeniach przenośnych takich jak: smartfony, tablety czy notebooki oraz elektronarzędziach i małym sprzęcie AGD. Wzrost zapotrzebowania na rynkach światowych na ogniwa LIBs związany jest z rosnącą produkcją samochodów osobowych o napędzie elektrycznym bądź hybrydowym typu plug - in, które wykorzystują ogniwa litowo – jonowe jako źródła energii. Wycofywane z eksploatacji ogniwa stanowią odpad, który należy utylizować. Zwiera on bowiem składniki łatwopalne i składniki toksyczne, które w przypadku złego składowania mogą stać się niebezpieczne dla środowiska naturalnego. Występujące w ogniwach metale ciężkie mogą przedostawać się do środowiska naturalnego zanieczyszczając glebę i wody podziemne. Obecny

w bateriach elektrolit w łatwy sposób reaguje z wodą wytwarzając szkodliwy gaz jakim jest fluorowodór.
Celem badań było uzyskanie sorbentu biowęglowego w procesie jednoetapowym z modyfikowanego chemicznie z odtłuszczonego makuchu rzepakowego i zastosowanie go do odzysku jonów kobaltu(II) z roztworów wodnych [10,11].

Część eksperymentalna: Sorbent węglowy został przygotowany z zmodyfikowanego chemicznie makuchu rzepakowego. Modyfikacja polegała na impregnacji surowca w roztworze kwasu sulfosalicylowego przez 24 h. w kolejnym etapie surowiec wysuszono i homogenizowano wraz ze stałym EDTA w stosunku masowym 3:1. Tak przygotowaną mieszaninę poddano pirolizie w temperaturze 973,15 K przez 1,5 h. Otrzymany biowęgiel rozdrobniono w planetarnym młynie kulowym i przemywano 0,1 M roztworem kwasu solnego, następnie wodą dejonizowaną do zaniku obecności jonów chlorkowych w odcieku i wysuszono. w kolejnym etapie otrzymany biowęgiel poddano jeszcze ekstrakcji acetonem w aparacie Soxhleta, następnie wysuszono w temperaturze 378,15 K.
Otrzymany w ten sposób sorbent węglowy scharakteryzowano pod względem właściwości fizykochemicznych i sorpcyjnych.
Biowęgiel zastosowano do sorpcji jonów Co(II) z roztworów wodnych. w pierwszym etapie badań ustalono najkorzystniejsze warunki sorpcji takie jak: pH roztworu, stosunek fazy stałej do ciekłej (S:L), temperaturę i czas kontaktu. w drugim etapie przeprowadzono badania kinetyki sorpcji dla różnych stężeń Co(II) w roztworze (25, 50 i 75 $mg \cdot dm^{-3}$). Odpowiednią ilość adsorbentu i adsorbatu o określonym stężeniu umieszczono w kolbach Erlenmeyera o pojemności 100 cm^3 wyposażonych w mieszadło magnetyczne. Całość została zamknięta korkiem i umieszczona w termostacie. Czas termostatowania poszczególnych próbek wynosił od 5 do 480 minut przy ciągłym mieszaniu. Po upływie czasu termostatowania mieszanie wyłączono i zawartość kolby sączono pod zmniejszonym ciśnieniem, następnie pobierano próbkę klarownego roztworu i rozcieńczano w kolbie miarowej o pojemności 100 cm^3. Całość uzupełniono wodą destylowaną do kreski i oznaczono stężenie jonów Co(II) metodą FAAS.
Wydajność procesu adsorpcji w stosunku do badanych kationów obliczono na podstawie równania:

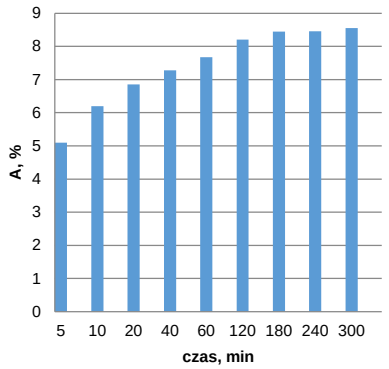
$$A\ [\%] = \frac{c^o - c^e}{c^o} \cdot 100\ \%$$

gdzie: c^o i c^e - odpowiednio początkowe i równowagowe stężenie danego jonu wyrażone w $mg \cdot dm^{-3}$.
Równowagową pojemność adsorbentu(q_e) w $mg \cdot g^{-1}$ obliczono ze wzoru:

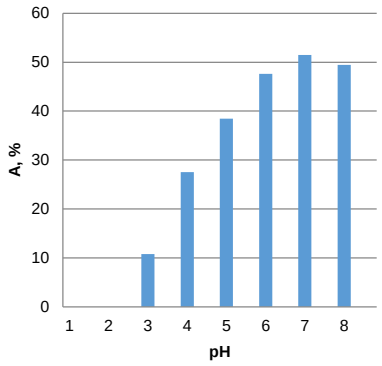
$$q_e = \frac{(c^o - c^e) \cdot V}{m}$$

gdzie: V - objętość roztworu, m - masa adsorbentu.

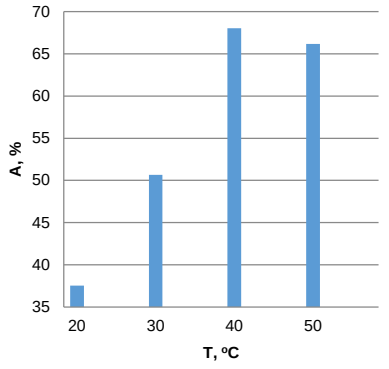
Wyniki: w pierwszym etapie badań wyznaczono podstawowe parametry fizykochemiczne decydujące o wydajności procesu sorpcji. Zbadano takie parametry jak: czas kontaktu roztworu z sorbentem (rys.1), początkowe pH roztworu (rys.2), wpływ temperatury (rys.3), stosunek fazy stałej do ciekłej (rys.4). Na podstawie uzyskanych wyników ustalono, że najkorzystniejsze parametry prowadzenia sorpcji jonów Co(II) na otrzymanym sorbencie to: T = 40ºC; pH = 7; S:L = 6,67 $mg:cm^3$.



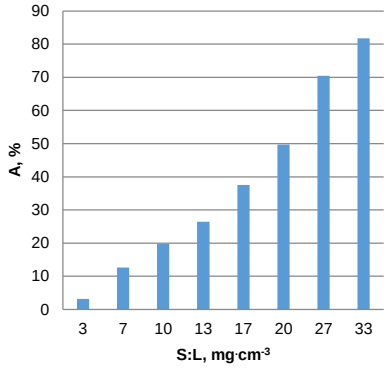
Rys.1. Wydajność sorpcji Co(II) w zależności od czasu kontaktu (Co = 100 ppm, T = 20 ^{0}C, S:L = 3,33 mg:cm^3, pH = 7).



Rys.2. Wydajność sorpcji Co(II) w zależności od pH roztworu (Co = 100 ppm, T = 40 ^{0}C, S:L = 6,67 mg:cm^3, czas kontaktu 180 min).



Rys.3. Wydajność sorpcji Co(II) w zależności od temperatury (Co = 50 ppm, S:L = 6,67 mg:cm^3, czas kontaktu 180 min, pH = 5).

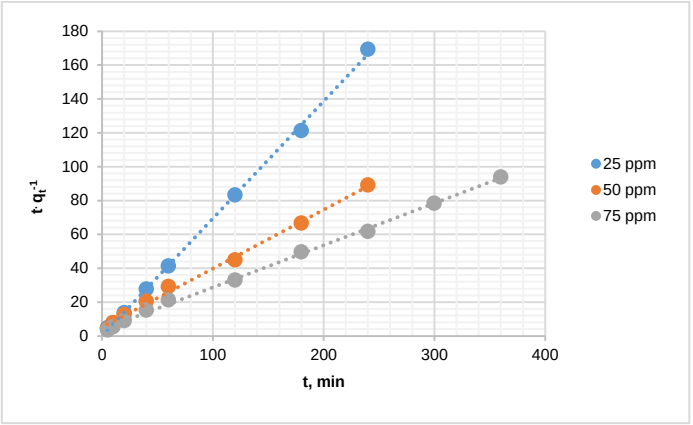


Rys.4. Wydajność sorpcji Co(II) w zależności od stosunku S:L (Co = 50 ppm, T = 20 ^{0}C, czas kontaktu 180 min, pH = 7).

W wyznaczonych warunkach przeprowadzono dalsze badania kinetyczne i równowagowe. Szybkość adsorpcji na badanym sorbencie badano dla 3 stężeń jonów Co(II). Uzyskane dane eksperymentalne opisano modelem kinetyki „pseudo" II rzędu, wyniki obliczeń pokazano na rys.5 i w Tabeli 1.

Tabela 1. Parametry równań kinetycznych pseudo II rzędu.

Parametr		Stężenie Co^{2+}, ppm		
symbol	jednostka	25	50	75
q_e	$mg \cdot g^{-1}$	1,44	2,87	4,02
k_2	$g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$	4,212	0,025	0,016
R^2	-	0,9991	0,9960	0,9982



Rys.5. Kinetyka „pseudo" II rzędu (S:L = 6,67 mg:cm^3, pH = 7, T = 313 K).

Wnioski: w pracy przedstawiono wstępne wyniki badań nad modyfikowanym materiałem węglowym, który przetestowano w celu odzysku jonów Co^{2+} z roztworów wodnych. Materiał sorpcyjny został otrzymany na drodze jednostopniowej pirolizy z modyfikacją chemiczną przed procesem. w trakcie badań sorpcyjnych określono najkorzystniejsze parametry sorpcji otrzymanego sorbentu. Najwyższe wartości pojemności sorpcyjnej uzyskano dla: T = 313,15 K, pH = 7, stosunek S:L = 6,67 mg:cm^3, t = 180min. Wyniki badań kinetycznych opisano równaniem „pseudo" II rzędu, który dobrze opisuje uzyskane dane eksperymentalne.
Modyfikacja chemiczna spowodowała rozbudowanie powierzchni sorbentu oraz wzbogacenie powierzchni w grupy funkcyjne i heteroatomy, co wydatnie zwiększyło możliwości sorpcyjne otrzymanego materiału w stosunku do jonów Co^{2+}. Jednak konieczne są dalsze badania, aby stwierdzić przydatność otrzymanego sorbentu w celu odzysku jonów kobaltu z roztworów wodnych.

Literatura:

1. J.N. Armor, Catalysis Today, 163 (2011) 3.
2. C. Sanchez, P. Belleville, M. Popall, L. Nicole, Chemical Society Review, 40 (2011) 696.
3. K. Mazurek, S. Drużyński, U. Kiełkowska, E. Szłyk, Materials, 14 (2021) 2566.
4. K. Mazurek, E. Weidner, S. Drużyński, F. Ciesielczyk, U. Kiełkowska, A. Wróbel-Kaszanek, T. Jesionowski, Hydrometallurgy, 197 (2020) 105448.
5. F. Bouhamed, Z. Elouear, J. Bouzid, B. Ouddane, Environmental Science and Pollution Research, 23 (2015) 15801.
6. X. Chen, G. Chen, L. Chen, Y. Chen, J. Lehmann, M.B. McBride, A.G. Hay, Bioresource Technology, 102 (2011) 8877.
7. B.L. Chen, D.D. Zhou, L.Z. Zhu, Environmental Science and Technology, 42 (2008) 5137.
8. A. Cibati, B. Foereid, A. Bissessur, S. Hapca, Journal of Cleaner Production, 162 (2017) 1285.
9. S. Das, S.H. Lee, P. Kumar, K. Kim, S. Lee, S. Bhattacharya, Journal of Cleaner Production, 228 (2019) 658.
10. Y. Fan, S. Wu, Y. Lu, Y. Zhao, Journal of Cleaner Production, 227 (2019) 1093.
11. X. Zeng, J. Li, N. Singh, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 44 (2014) 1129.

BADANIA NAD WYKORZYSTANIEM ROŚLIN DO USUWANIA MIKROZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH Z WÓD i ŚCIEKÓW

U. KOTOWSKA[1], J. KARPIŃSKA[1], W. POLIŃSKA[2], D. KIEJZA[2], [1]Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Chemii, Pracownia Chemii Środowiska, ul. K. Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok, [2]Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, ul. K. Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok.

Abstrakt: W prezentowanej pracy przedstawiono wyniki badań dotyczących usuwania z roztworów wodnych wybranych mikrozanieczyszczeń organicznych o działaniu endokrynnym (EDC) przez rośliny pływające z gatunków *Wolfia arrhiza* oraz *Lemna minor*. Szczególną uwagę zwrócono na kinetykę procesów oraz mechanizmy biorące udział w usuwaniu.

Wprowadzenie: Wykorzystanie roślin do oczyszczania wód i ścieków naśladuje naturalne procesy zachodzące w środowisku a technologie opierające się na fitoremediacji można zaliczyć do niskokosztowych i proekologiczych. Rośliny stosowane w oczyszczaniu powinny charakteryzować się szybkim wzrostem biomasy oraz dużą tolerancją na zanieczyszczenia organiczne i nieorganiczne. Wykorzystanie roślin pływających z rodziny rzęsowatych (Lemnaceae) znane jest w oczyszczaniu ścieków już co najmniej od lat 80-tych XX wieku, kiedy to opatentowano oczyszczalnie tego typu. Rośliny z rodziny Lemnaceae są rozpowszechnione w zbiornikach słodkowodnych na wszystkich szerokościach geograficznych z wyjątkiem obszarów polarnych. Stosowane są jako rośliny ozdobne w oczkach wodnych i akwariach, w ziołolecznictwie, jako pokarm dla ludzi i zwierząt oraz wykorzystywane do produkcji biopaliw [1-3]. Rzęsowate z gatunków *L. minor*, *L. gibba* i *S. polyrhiza* są szeroko przebadanie pod kątem możliwości wykorzystania w procesach oczyszczania, natomiast niewiele uwagi poświęcono wykorzystaniu w tym zakresie *W. arrhiza*. Wolfia to roślina o szczególnych właściwościach, wyjątkowej odporności na czynniki stresowe i wielkim potencjale w zakresie usuwania zanieczyszczeń. Charakteryzuje się zdolnością do odżywiania miksotroficznego, szybkim wzrostem i rozmnażaniem, odpornością na substancje toksyczne, w tym metale ciężkie [4]. Celem niniejszej pracy było zbadanie efektywności, kinetyki i mechanizmu usuwania powszechnie wykrywanych w środowisku mikrozanieczyszczeń organicznych o charakterze endokrynnym: N,N-dietylo-m-toluamidu (DEET), triklosanu (TRC), bisfenolu a (BPA), dietylostilbestrolu (DES), estronu (E1) oraz estradiolu (E2) z roztworu wodnego podczas kontaktu z *W. arrhiza* oraz porównania uzyskanych danych z wynikami osiągniętymi przy zastosowaniu *L. minor*. EDC są istotnym problemem środowiskowym, wpływającym na dobrostan populacji zwierzęcych oraz ludzi ze względu na ich stałe wprowadzanie do środowiska i toksyczne działanie na organizmy. Wybrane do badań związki są wykrywane w różnych obiektach środowiska w stężeniach od ng/L do nawet mg/L [5]. Głównym ich źródłem są niedostatecznie oczyszczone ścieki komunalne, gdyż efektywność procesów stosowanych przez oczyszczalnie jest niewystarczająca (25-95%).

Część eksperymentalna: *W. arrhiza* została uzyskana z hodowli prowadzonej na Wydziale Biologii Uniwersytetu w Białymstoku. *L. minor* pozyskano z naturalnego zbiornika wodnego. Rośliny poddano dwutygodniowej aklimatyzacji (sterylna pożywka Hutnera) w warunkach fitotronu. Eksperyment usuwania mikrozanieczyszczeń prowadzono w kontrolowanych warunkach w temperaturze 22±2^{o}C przy naświetlaniu w cyklu dzień (16h) - noc (8h) z wykorzystaniem lamp fluorescencyjnych (strumień fotonów 50 µmol/m^2/s). 100 mL medium hodowlanego o odpowiednim rozcieńczeniu było wzbogacane o badane EDC o stężeniu 100 µg/L każdy. Do tak przygotowanych roztworów wprowadzano porcję roślin o masie 1g. Eksperyment prowadzono w 21 powtórzeniach w przypadku *W. arrhiza* oraz w 21 powtórzeniach w przypadku *L. minor*. w trzech powtórzeniach prowadzono hodowle kontrolne każdej z roślin, z wykorzystaniem pożywek nie wzbogaconych analitami. Po 6h oraz 1, 2, 3, 5, 7 i 14 dobach kończono hodowlę w trzech naczyniach. Izolację analitów z pożywki prowadzono techniką mikroekstracji poprzez emulgację wspomaganą ultradźwiękami (USAEME) a do oznaczeń wykorzystano układ GC-MS [6]. Przebieg eksperymentów przeprowadzonych w celu określenia udziału poszczególnych mechanizmów w usuwaniu EDC zestawiono w Tabeli 1.

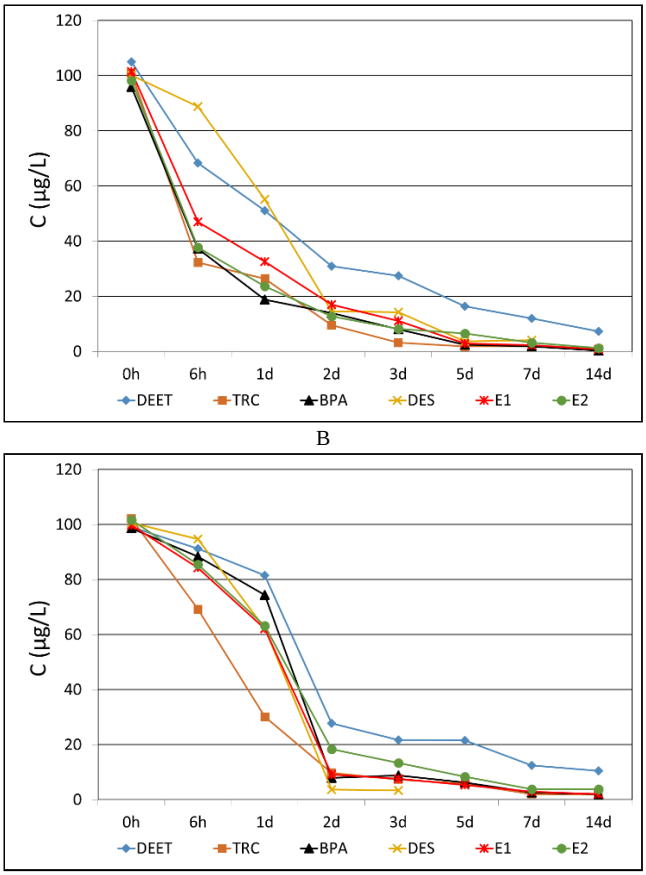
Tabela 1. Mechanizmy odpowiedzialne za usuwanie EDCs podczas przeprowadzonych eksperymentów.

Eksperyment	*T* (°C)	Naświetlanie	Obecność roślin	Mechanizm degradacji
I	22 ± 2˚	Tak	Żywe	hydroliza + fotodegradacja + sorpcja + pobieranie przez rośliny/fitodegradacja
II	22 ± 2˚	Tak	Martwe	hydroliza + fotodegradacja + sorpcja
III	22 ± 2˚	Tak	Nie	hydroliza + fotodegradacja
IV	22 ± 2˚	Nie	Nie	Hydroliza

Wyniki: Wyznaczoną podczas przeprowadzonych badań efektywność usuwania badanych mikrozanieczyszczeń z grupy EDC w układach z *W. arrhiza* i *L. minor* przedstawiono na rys.1A i 1B. Uzyskano wysoką redukcję stężeń EDC w przypadku obydwu badanych roślin. Wyższą efektywność usuwania zarejestrowano w układach z *W. arrhiza* (od 93 do 99,6%) niż *L. minor* (od 89 do 98%). Procesy zachodzące podczas usuwania związków chemicznych w układach z roślinami mogą być w wysoką dokładnością opisane kinetyką pseudo pierwszego rzędu [7]. w usuwaniu badanych związków w układach z roślinami biorą udział zarówno procesy biologiczne (pobieranie przez rośliny i biodegradacja), jak też procesy abiotyczne, takie jak sorpcja, fotodegradacja oraz hydroliza [8]. w związku z tym, że badane związki charakteryzują się stosunkowo wysokimi temperaturami wrzenia można uznać, że ich przenoszenie z postaci rozpuszczonej do fazy gazowej nie ma istotnego udziału w redukcji ich stężeń w roztworze wodnym.

Stałe szybkości poszczególnych procesów biorących udział w usuwaniu EDC z roztworów wodnych można wyznaczyć w oparciu o następujące zależności [8]: $k_{pobierania} = k_I - k_{II}$; $k_{sorpcji} = k_{II} - k_{III}$; $k_{fotodegradacji} = k_{III} - k_{IV}$; $k_{hydrolizy} = k_{IV}$ (gdzie k_I, k_{II}, k_{III}, k_{IV} to stałe szybkości wyznaczone dla eksperymentów I, II, III i IV). Stałe szybkości poszczególnych procesów biorących udział w usuwaniu badanych EDCs zestawiono w Tabeli 2.

A



Rys.1. Zmiany stężenia EDCs w układach z żywymi roślinami z gatunków *W. arrhiza* (A) i *L. minor* (B).

Tabela 2. Stałe szybkości usuwania EDCs na drodze hydrolizy, fotodegradacji, sorpcji i pobierania.

Związek	$k_{hydrolizy}$	$k_{fotodegradacji}$	$k_{sorpcji}$	$k_{pobierania}$	$k_{sorpcji}$	$k_{pobierania}$
			W. arrhiza		*L. minor*	
DEET	0,113	0,029	0,038	0,385	0,131	0,023
TRC	0,124	0,006	0,059	0,385	0,022	0,410
BPA	0,123	0,061	0,269	0,109	0,083	0,251
DES	0,169	0,005	0,060	0,753	0,254	0,559
E1	0,101	0,004	0,327	0,105	0,055	0,344
E2	0,155	0,050	0,229	0,055	0,192	0,074

Na podstawie wyznaczonych wartości można stwierdzić, że największy udział w usuwaniu EDC w układach zarówno z *W. arrhiza*, jak i *L. minor* ma pobieranie związku przez rośliny, przy czym wartości $k_{pobierania}$ dla pierwszej z roślin mają nieco wyższe wartości (średnio 0,299 i 0,277, odpowiednio dla *W. arrhiza* i *L. minor*). o połowę wolniej zachodzi sorpcja analitów na tkankach roślinnych oraz hydroliza, natomiast najmniejszy udział w usuwaniu EDCs ma proces fotodegradacji.

Wnioski: Mikrozanieczyszczenia organiczne mogą być skutecznie usuwane z roztworów wodnych przez rośliny pływające. Wolfia bezkorzeniowa bardziej efektywnie niż rzęsa wodna redukuje stężenia EDC w roztworze wodnym znajdującym się w kontakcie z rośliną. Podstawowymi mechanizmami biorącym udział w usuwaniu badanych związków w układach z *W. arrhiza i L. minor* są pobieranie przez rośliny oraz sorpcja.

Literatura:

1. K.J. Appenroth, K. Sowjanya Sree, M. Bog, J. Ecker, C. Seeliger, V. Böhm, S. Lorkowski, K. Sommer, W. Vetter, K. Tolzin-Banasch, R. Kirmse, M. Leiterer, C. Dawczynski, G. Liebisch, G. Jahreis, Frontiers in Chemistry, 6 (2018) 1.
2. N. Muradov, M. Taha, A.F. Miranda, K. Kadali, A. Gujar, S. Rochfort, T. Stevenson, A.S. Ball, A. Mouradov, Biotechnology and Biofuels, 7 (2014) 1.
3. T. Toyama, T. Hanaoka, Y. Tanaka, M. Morikawa, K. Mori, Bioresource and Technology, 250 (2018) 464.
4. S. Soda, Y. Kawahata, Y. Takai, D. Mishima, M. Fujita, M. Ike, Ecological Engineering, 57 (2013) 210.
5. D. Surana, J. Gupta, S. Sharma, S. Kumar, P. Ghosh, Science of the Total Environment, 826 (2022) 154129.
6. U. Kotowska, J. Kapelewska, J. Sturgulewska, Environmental Science and Pollution Research, 21 (2014) 660.
7. E.I. Iatrou, G. Gatidou, D. Damalas, N.S. Thomaidis, A.S. Stasinakis, Journal of Hazardous Materials, 330 (2017) 116.
8. G. Gatidou, M. Oursouzidou, A. Stefanatou, A.S. Stasinakis, Science of the Total Environment, 596-597 (2017) 12.

Badania zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu nr 2019/03/X/ST10/01959.

NOWE ODCZYNNIKI w CHEMICZNYCH PROCESACH USUWANIA MIKROZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH

J. KARPIŃSKA, **U. KOTOWSKA**, **W. POLIŃSKA, D. KIEJZA**, Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Chemii, Pracownia Chemii Środowiska, ul. K. Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok.

Abstrakt: W prezentowanej racy zwrócono uwagę na najnowsze kierunki rozwoju w obszarze zaawansowanych procesów utlenienia. Spośród nowych zaproponowanych modyfikacji omówiono dwie: wykorzystanie nadwęglanu sodu oraz zawansowane procesy redukcji.

Wprowadzenie: Jakość wody jest głównym czynnikiem warunkującym dobrostan i zrównoważony rozwój społeczeństw. Jednak obserwowane obecnie zmiany klimatyczne, rosnące potrzeby konsumpcyjne rolnictwa, wszystkich obszarów produkcji przemysłowej, spożywczej czy farmaceutycznej, rozrastających się aglomeracji miejskich powodują, że dostęp do wody pitnej w niektórych rejonach jest utrudniony. Dodatkowo, chemizacja życia codziennego sprawia, że wody odpadowe zawierają szereg zanieczyszczeń organicznych odpornych na procesy oczyszczania w konwencjonalnych oczyszczalniach ścieków. Jednym ze sposobów polepszenia efektywności oczyszczania ścieków jest wykorzystanie procesów zaawansowanego/ pogłębionego utleniania (z ang. Advanced Oxidation Processes, AOPs) opartych na reakcjach utleniania czynnikami o wysokim potencjale redoks [1]. Procesy pogłębionego utleniania można zdefiniować jako technologie utleniania w fazie wodnej angażujące generowanie reaktywnych form tlenu (ROS)i nie tylko, takich jak $HO^{\cdot}$, $O_2^{\cdot-}$, $^1O_2$, H_2O_2, $ClO^{\cdot}$, $Cl^{\cdot}$, $SO_4^{\cdot-}$ *in situ* w celu degradacji zanieczyszczeń organicznych [1]. Rodniki te powstają bezpośrednio z ich prekursorów w wyniku procesów katalitycznych (np. reakcja Fentona), fotochemicznych (reakcja foto-Fentona) czy elektrochemicznych (reakcja elektro-Fentona) lub pod wpływem czynników fizycznych (temperatura, ultradźwięki, mikrofale). Jako prekursory są wykorzystywane ozon, nadtlenek diwodoru, kwasy nadmrówkowy i nadoctowy, sole mono- i dinadsiarczanowe. Efektywność procesów zaawansowanego utleniania zależy od potencjału utleniającego powstałych rodników, pH roztworu, reaktywności usuwanego zanieczyszczenia oraz obecności zmiataczy rodników. Analiza dostępnej literatury z ostatnich lat pokazuje, że prace badawcze dotyczące rozwoju nowych technologii usuwania zanieczyszczeń organicznych z wód skupiają się głównie na:

I. modyfikacje znanych, dobrze ugruntowanych procesów jak, np. reakcja Fentona i foto-Fentona;
II. rozwój zaawansowanych metod utlenienia wykorzystujących kwasy nadmrówkowy i nadoctowy, sole mono- i dinadsiarczanowe [2,3];
III. poszukiwania nowych odczynników: utleniaczy [4] lub reduktorów [5];
IV. modyfikacja form użytkowych stosowanych odczynników w celu poprawy np. bezpieczeństwa ich użycia [5];
V. nowe zastosowania procesów zaawansowanego utleniania, np. w procesach odzyskiwania energii [2,6-8],

W praktyce, najszersze zastosowanie znalazły procesy ozonowania oraz utleniania wilgotnym powietrzem. w tym krótkim komunikacie skupiono się, ze względu na ograniczoną objętość, jedynie na modyfikacjach układów utleniających.

Nowe układy utleniające:

(1) Wykorzystanie odczynników chemicznych w procesach oczyszczania, czy uzdatniania wód, pomimo ich wysokiej efektywności, jest związane z szeregiem problemów. Głównym jest oczywiście aspekt ekonomiczny. Wprowadzenie do instalacji modułów AOPs znacząco podwyższa koszt oczyszczania. Kolejnym problemem są powstające odpady chemiczne. Wprowadzenie etapu AOPs wymaga również kontroli całego procesu, monitorowania powstających produktów rozkładu [6]. Poważnym problemem jest magazynowanie stosowanych odczynników. Większość stosowanych prekursorów są to substancje wysoce reaktywne, wymagające szczególnych środków ostrożności w trakcie ich przechowywania i stosowania. Ciekawą alternatywą dla zastosowań ciekłego nadtlenku diwodoru w procesach zaawansowanego utleniania jest wykorzystanie stałego nadwęglanu sodu (ang. sodium percarbonate, PC) $Na_2CO_3 \cdot 1{,}5H_2O_2$, odczynnika wykorzystywanego jako utleniacz w szeregu syntez organicznych [7]. Jest on komercyjnie dostępny w formie granulatu, którego transport i przechowywanie jest o wiele łatwiejsze bezpieczniejsze niż wody utlenionej. Dodatkową zaletą jest jego niemalże trzykrotnie niższa niż H_2O_2 cena. Nadwęglan sodu jest wykorzystywany do oczyszczania wód, remediacji gleb oraz jako czynnik dezynfekujący. Podczas rozpuszczania nadwęglanu zachodzi uwalnianie wody utlenionej zgodnie z równaniem:

$$2NaCO_3 \cdot 3H_2O_2 + H_2O \rightarrow 3H_2O_2 + 2HCO_3^- + 2Na^+ + 1/2O_2$$

Pod wpływem czynników fizycznych (naświetlanie promieniowaniem UV, temperatura, ultradźwięki) lub chemicznych (jony metali d-elektronowych, tlenki metali, półprzewodniki, włókna węglowe i inne) woda utleniona ulega rozkładowi z wytworzeniem rodników hydroksylowych i hydroksynadtlenkowych:

$$H_2O_2 + \text{czynnik fizyczny/chemiczny} \rightarrow 2HO^{\cdot}$$

$$HO^{\cdot} + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2^{\cdot}$$

Powstający w trakcie rozpuszczania nadwęglanu jon węglanowy wchodzi w reakcję z cząsteczką nadtlenku diwodoru w wyniku czego powstaje jon nadwęglanowy (peroxymonocarbonate ion, HCO_4^-):

$$HCO_3^- + H_2O_2 \rightarrow HCO_4^- + H_2O,$$

który pod wpływem czynników fizycznych lub chemicznych rozpada się na rodnik hydroksylowy i anionorodnik węglanowy zgodnie z równaniem:

$$HCO_4^- \rightarrow HO^{\cdot} + CO_3^{\cdot -}.$$

W przypadku procesów zaawansowanego utleniania z wykorzystaniem nadwęglanu konieczne jest również, tak jak np. w procesie Fentona, zastosowanie czynników aktywujących w celu uzyskania odpowiedniego stężenia rodników. Do tego celu stosowane są fizyczne metody aktywacji takie jak naświetlanie promieniowaniem UV, ultradźwiękami, aktywacja plazmą czy strumieniem elektronów, natomiast aktywowanie chemiczna polega na katalitycznym rozkładzie nadtlenku diwodoru w układzie homogenicznym, np. pod wpływem jonów metali d-elektronowych lub heterogenicznym w obecności ich tlenków, odpowiednio zmodyfikowanych zeolitów, kompozytów metalo-ceramicznych i innych. w porównaniu do procesu Fentona, nadwęglan sodu działa w szerokim zakresie pH. w środowisku o pH <7 dominującym czynnikiem utleniającym jest rodnik hydroksylowy, natomiast przy pH >8 w procesach utleniania istotną rolę zaczyna odgrywać rodnik węglanowy. Dodatkową zaletą wykorzystania tego odczynnika, zwłaszcza

w procesach remediacji gleb jest buforujące działania jonów węglanowych zapobiegające zbytniemu zakwaszeniu środowiska. Nadwęglam sodowy jest z powodzeniem wykorzystywany do oczyszczania wód z pozostałości takich związków organicznych jak benzen, czterochlorek węgla i szeregu innych [7].

(2) Spośród szeregu trwałych zanieczyszczeń antropogennych w środowisku, per- i polifluorowane związki alifatyczne (perfluoroalkyl substances, PFAS) są w chwili obecnej przedmiotem szeregu badań. Przede wszystkim odznaczają się wysoką trwałością, odpornością na czynniki fizyczne i chemiczne. Ich obecność w środowisku wodnym jest niepożądana ze względu na skłonność do bioakumulacji i migrację w łańcuchu pokarmowym. Uważa się, że ekspozycja na te związki jest przyczyną negatywnych efektów zdrowotnych takich jak zaburzenia gospodarki hormonalnej, podwyższony poziom cholesterolu, nowotwory czy otyłość. Dlatego też podejmowane są wysiłki w celu opracowania skutecznych metod usuwania PFAS z wód. Spośród zaproponowanych procedur procesy zaawansowanej redukcji (Advanced Reduction Processes, ARPs) charakteryzują się wysokim stopniem degradacji PFAS [5]. w procesach ARPs wykorzystuje się reakcje degradacji w środowisku wodnym pod wpływem silnych reduktorów takich jak uwodnione elektrony e_{aq}^-, rodniki wodorowe $H^{\cdot}$, siarczanowe (IV), $SO_3^{\cdot -}$ i ditlenku siarki(IV), anionorodniki $SO_2^{\cdot -}$, uwodnione rodniki jodkowe i inne reduktory [5]. Spośród wymienionych, najczęściej wykorzystywanymi w procesach zaawansowanej redukcji odczynnikami są siarczany(IV) i jodki. Uważa się, że głównym czynnikiem redukującym w tych procesach są powstające pod wpływem aktywatorów uwodnione elektrony, których potencjał redoks wynosi -2,9V. Reakcje prowadzące do degradacji fluorowcopochodnych związków mają charakter łańcuchowy rozpoczynający się od fotojonizacji prekursora, np. SO_3^{2-}:

$$SO_3^{2-} + h\nu \rightarrow SO_3^{\cdot -} + e_{aq}^-$$

Powstające uwodnione elektrony w sprzyjających warunkach (odpowiednie stężenie, skład matrycy, temperatura) wchodzą w reakcje z redukowanym związkiem organicznym:

$$C_nF_{2n+1}\text{-}COO^- + e_{aq}^- \rightarrow \cdot C_nF_{2n}\text{-}COO^- + F^-$$
$$\cdot C_nF_{2n}\text{-}COO^- + H_2O \rightarrow C_nF_{2n}H\text{-}COO^- + \cdot OH$$

Równolegle zachodzą procesy prowadzące do skrócenia łańcucha węglowego:

$$C_nF_{2n-1}H_2\text{-}COO^- + h\nu \rightarrow \cdot C_{n-1}F_{2n-1} + \cdot COO^- + :CH_2$$
$$\cdot C_{n-1}F_{2n-1} + \cdot COO^- \rightarrow C_{n-1}F_{2n-1}\text{-}COO^-$$

Oprócz dekarboksylacji zainicjowanej przez promieniowanie UV obserwowana jest również hydroksylacja, F eliminacja i hydroliza:

$$C_nF_{2n+1}\text{-}COO^- + e_{aq}^- \rightarrow \cdot C_{n-1}F_{2n+1} + \cdot COO^-$$
$$\cdot C_{n-1}F_{2n+1} + H_2O \rightarrow C_{n-1}F_{2n+1}OH + H\cdot$$
$$C_{n-1}F_{2n+1}OH \rightarrow C_{n-1}F_{2n-1}COF + H^+ + F^-$$
$$C_{n-1}F_{2n-1}COF + H_2O \rightarrow C_{n-1}F_{2n-1}COO^- + 2H^+ + F^- \text{ [5].}$$

Aktywacja prekursorów uwodnionych elektronów lub rodników zachodzi pod wpływem czynników fizycznych (fotoliza, radioliza czy sonoliza) lub chemicznych. Mechanizm degradacji perfluorowanych związków alifatycznych zależy od długości łańcucha alifatycznego, stopnia podstawienia atomami fluoru oraz rodzaju grup funkcyjnych (karboksylowe, sulfonowe). Zazwyczaj proces rozkładu zachodzi poprzez utworzenie mniej

„uflourowanych" (podstawionych) krótszych pochodnych. Na efektywność rozkładu wpływają takie czynniki jak pH, temperatura, ilość użytego odczynnika (np. siarczanu(IV) lub jodku) obecność innych składników, np. rozpuszczony tlen, azotany(V), kwasy humusowe, czy ogólnie rozpuszczona materia organiczna. Stwierdzono, że degradacji redukcyjnej sprzyja środowisko zasadowe. Wymaga to kontroli pH procesu, gdyż uwalniane do roztworu jony fluorkowe tworzące kwas fluorowodorowy obniżają zasadowość środowiska reakcji.

Badania dotyczące warunków prowadzenia procesów ARP wskazują na konieczność optymalizacji ilości używanego odczynnika. Obserwuje się, że szybkość i efektywność usuwania PFAS wzrasta do pewnego poziomu a dalsze zwiększanie reagenta nie poprawia wyników. Poziom ten zależy od rodzaju reagenta jak również rodzaju degradowanego związku. Skład towarzyszącej matrycy wpływa znacząco na kinetykę degradacji redukcyjnej. Zmiatacze uwodnionych elektronów takie jak rozpuszczony tlen, jony azotanowe(V), materia organiczna znacząco spowalniają proces.

Pomimo wymienionych trudności, badania wykazały, że procesy ARP mogłyby być wykorzystywane w technologiach oczyszczania wód do usuwania pozostałości związków organicznych. Stwierdzono, że charakteryzują się dużą efektywnością usuwania nie tylko perfluorowanych związków alifatycznych ale również są skuteczne w usuwaniu różnych utlenionych zanieczyszczeń takich jak chlorek winylu, 2,4,6-trichlorofenol, anionów nadchloranowych, bromianowych, azotanowych(V) czy chromianowych(VI).

Literatura:

1. S. Irem Kaya, E. Gumus, A. Cetinkaya, E. Zor, S.A. Ozkan, Trends in Analytical Chemistry, 149 (2022) 116556.
2. S. Ginnakis, S. Samoili, J. Rodriguez-Chueca, Current Research in Green and Sustainable Chemistry, 29 (2021) 100456.
3. D. Kiejza, U. Kotowska, W. Polińska, J. Karpińska, Science of the Total Environment, 790 (2021) 148195.
4. J. Peng, R. Yin, X. Yang, Ch. Shang, Environmental Science and Technology, 56 (2022) 1257.
5. J. Cui, P. Gao, Y. Deng, Environmental Science and Technology, 54 (2020) 3752.
6. S.J. Mazivila, I.A. Ricardo, J.M.M. Leitao, J.C.G. Esteves da Silva, Trends in Environmental Analytical Chemistry, 24 (2019) e00072.
7. X. Liu, S. He, Y. Yang, B. Yao, Y. Tang, L. Luo, D. Zhi, Z. Wang, Y. Zhou, Environmental Research, 200 (2021) 111371.
8. M.M.M. Arimi, C.A. Mecha, A.K. Kiprop, R. Ramkat, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 121 (2020) 109669.

ZASTOSOWANIE SPEKTROSKOPII FOURIEROWSKIEJ w PODCZERWIENI w ANALIZIE PROCESÓW SORPCYJNYCH – MINI PRZEGLĄD

D. BOŻEJEWICZ, Politechnika Bydgoska im. J i J. Śniadeckich, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, ul. Seminaryjna 32, 85-326 Bydgoszcz.

Abstrakt: Adsorpcja jest łatwą, ekonomiczną, przyjazną dla środowiska i technologią, która ma na celu oddzielenie różnych związków (jonów i cząsteczek) z jednej fazy do drugiej przy użyciu materiałów adsorpcyjnych [1]. Mechanizmy adsorpcji są zwykle niespecyficzne, dlatego można je wykorzystać do eliminacji lub zmniejszenia różnego typu zanieczyszczeń z próbek ciekłych lub gazowych. Stwierdzono, że adsorpcja jest korzystną metodą oczyszczania pod względem ekologicznym oraz ekonomicznym, o prostej konstrukcji, łatwej w użyciu i niewrażliwej na szkodliwe substancje [2]. Wiedza na temat zachodzących mechanizmów podczas procesów sorpcyjnych pozwala na dobór optymalnych parametrów procesu oraz skutecznego materiału sorpcyjnego. Jedną z metod umożliwiających optymalizację procesu sorpcji jest spektroskopia fourierowska w podczerwieni (FTIR). w pracy przedstawiono najnowsze osiągnięcia FTIR w analizie procesów sorpcyjnych, zarówno podczas analizy struktury nowych sorbentów, jak również w celu zbadania mechanizmów procesu sorpcji.

Wprowadzenie: Spektroskopia fourierowska w podczerwieni (FTIR, ang. Fourier Transform Infrared Spectroscopy) to technika analityczna polegająca na określeniu interakcji między promieniowaniem podczerwonym (IR, ang. Infrared) a analizowaną próbką (stałą, ciekłą lub gazową). FTIR mierzy zarówno częstotliwości, przy których próbka absorbuje, jak również intensywność tych absorpcji. w związku z tym, że związki wykazują charakterystyczną absorpcję/emisję w obszarze spektralnym IR można je analizować zarówno ilościowo, jak i jakościowo za pomocą spektroskopii FTIR [3]. Spektroskopia w podczerwieni jest techniką spektroskopii oscylacyjnej, która wykorzystuje zasadę, że cząsteczki mają określone dyskretne poziomy energii odpowiadające częstotliwościom, z jakimi się obracają lub wibrują [4]. w rezultacie otrzymuje się widmo, czyli wykres zależności wielkości absorpcji promieniowania od długości fali lub liczby falowej ϋ [cm^{-1}] (Tabela 1). Zatem absorpcja wynika z przejścia między stanami oscylacyjnymi i rotacyjnymi cząsteczki i występuje, gdy przejście powoduje zmianę momentu dipolowego [4,5]. Przy czym grupy funkcyjne cząsteczki odpowiadają za absorpcję promieniowania o różnych częstotliwościach, a stężenie składnika można określić na podstawie wielkości absorpcji promieniowania [3]. Podczerwień jest rodzajem promieniowania elektromagnetycznego o niższej częstotliwości niż światło widzialne w zakresie liczb falowych 12 500 – 10 cm^{-1}. Wyróżnia się podczerwień bliską (NIR, ang. Near Infrared), która zawiera się w zakresie liczb falowych od 10 000 do 4 cm^{-1} [6].

Tabela 1. Wybrane charakterystyczne liczby falowe pasm drgań wiązań występujących w związkach organicznych [7].

Zakres absorpcji, cm^{-1}	Typ drgań	Wiązanie
3760	rozciągające	O-H wody
3500-3300	rozciągające	N-H aminy
3350-3250	rozciągające	C-H aromatyczne
2970-2850	rozciągające	C-H alifatyczne
1760-1690	rozciągające	C=O (aldehydy, ketony, kwasy, estry)
1650-1550	deformacyjne	N-H
1600-1500	rozciągające	C=C

Spektroskopia FTIR może dostarczyć podstawowych informacji na temat struktury molekularnej związków organicznych i nieorganicznych np. w próbkach geologicznych podczas analizy minerałów lub skamieniałości [8] czy w analizie struktury białek [9, 10]. w analizie środowiskowej spektroskopia FTIR jest stosowana w celu określenia charakteru zanieczyszczeń oraz mechanizmu wiązania w przypadku usuwania zanieczyszczeń w procesach sorpcyjnych [3].
W niniejszym opracowaniu przedstawiono najnowsze osiągnięcia spektroskopii fourierowskiej w podczerwieni w analizie procesów sorpcyjnych, szczególnie w celu potwierdzenia struktury otrzymanego sorbentu oraz mechanizmu wiązania na jego powierzchni.
Obecnie z powodzeniem wielu badaczy wykorzystuje spektroskopię FTIR w procesach sorpcyjnych w celu potwierdzenia struktury adsorbentu oraz mechanizmu wiązania z adsorbatem (Tabela 2).

Tabela 2. Wybrane zastosowanie spektroskopii FTIR w procesach sorpcyjnych.

Adsorbent	Adsorbat	Mechanizm	Struktura	Ref.
HGP-MNP	Cu(II), Ni(II), Al(III)	X	X	[11]
Fe–Al–Mn	fosforany	X	X	[12]
$La(OH)_3$	fosforany	X		[13]
β-CD-CS-EDTA	Pb(II), Cu(II), Ni(II), CIP	X		[14]
VPO_4	wielosiarczki	X		[15]
MOF	Dy^{3+}	X		[16]
Kropidlak popielaty	Cr(VI)	X		[17]
GOA	barwniki		X	[18]
hydrożelu modyfikowanego EDTA	Cu(II), Cd(II), Pb(II)		X	[19]
IFC	bitum		X	[20]

Almomani i in. zastosowali spektroskopię FTIR do analizy magnetycznych nanocząstek tlenku żelaza (MNP) na poliglicerolu (HPG) w celu usuwania metali ciężkich, takich jak nikiel, miedź i glin z wtórych ścieków przemysłowych. Dzięki analizie FTIR autorzy potwierdzili adsorpcję jonów miedzi(II), niklu(II) i glinu(III) na powierzchni HGP-MNP za pomocą grup hydroksylowych obecnych w strukturze badanego adsorbentu. Ponadto widma FTIR potwierdziły strukturę zmodyfikowanych nanocząstek HPG-MNP. Stwierdzono obecność grup: O-C-O (1099 cm^{-1}), CH_2 (2887 cm^{-1}) oraz O-H (3410 cm^{-1}) [11]. Natomiast Lü wraz z zespołem badawczym opisali zsyntetyzowany metodą utleniania i współstrącania nanostrukturalny tlenek trimetalu Fe–Al–Mn, który znalazł zastosowanie w adsorpcji fosforanów. w wyniku otrzymanych widm FTIR trimetalu Fe–Al–Mn przed i po adsorpcji fosforanów potwierdzono wiązanie fosforanów do powierzchni badanego tlenku trimetalu. Znaczące przesunięcie wartości liczb falowych wybranych pasm w widmie badanego tlenku trimetalu Fe-Al-Mn (570, 974 i 1123 cm^{-1})

potwierdziło, że tlenek trimetalu Fe-Al-Mn był raczej związkiem tlenkowym niż prostą mieszaniną. z widm FTIR wynika, że po przeprowadzonej adsorpcji prawdopodobnie utworzył się kompleks na powierzchni sfery wewnętrznej (M-O-P) między fosforanem a tlenkami. Ponadto na podstawie wzrostu pH układu stwierdzono, że powierzchniowe grupy hydroksylowe (M-O) adsorbentu mogą być wymieniane przez zaadsorbowany fosforan [12]. Zhang i in. zbadali natomiast proces adsorpcji fosforanów na adsorbencie, jakim był wodorotlenek lantanu.
W oparciu o analizę widm FTIR zaadsorbowanych fosforanów autorzy stwierdzili powstawanie w zakresie pH od 4 do 9 diprotonowanych dwukleszczowych kompleksów dwurdzeniowych lub monoprotonowanych dwukleszczowych kompleksów jednordzeniowych [13]. Spektroskopia FTIR umożliwiła również analizę mechanizmu adsorpcji jonów metali ciężkich (Pb(II) Cu(II), Ni(II)) oraz leku przeciwbakteryjnego – cyprofloksacyny (CIP) z wody za pomocą kompozytu β-CD-CS-EDTA (tj. β-cyklodekstryna-chitozan-EDTA). Widmo FTIR dla adsorpcji Ni(II) + CIP jednoznacznie wskazało zanik pasm pochodzących od drgań grup karboksylowych i przesunięcie pasm przypisanych O–H/N–H oraz jednostki glukozy β-CD, potwierdzając tym samym adsorpcję jonów Ni(II) i CIP jednocześnie poprzez kompleksowanie, oddziaływanie elektrostatyczne i tworzenie kompleksu inkluzyjnego typu „gospodarz-gość" [14]. Natomaist Jiao i in. zastosowali fosforan wanadu VPO_4, jako adsorbent wielosiarczków stosowanych w akumulatorach litowo-siarkowych. Eksperymenty sorpcyjne wykazały, że VPO_4 ma dobrą zdolność adsorpcji polisiarczków. Spektroskopia FTIR potwierdziła istnienie chemicznych oddziaływań między VPO_4 a polisiarczkami. Wibrację częstotliwości czystego VPO_4 zaobserwowano przy długości fali 648 cm^{-1} (V-O-P), 947 cm^{-1} (P-O) oraz 1103 cm^{-1} (V-O), przy czym główna pozycja piku VPO_4/Li_2S_4 była nieznacznie przesunięta ku czerwieni w porównaniu z czystym VPO_4. Częstotliwości drgań wiązania V-O-P, wiązania P-O i wiązania V-O przesunęły się odpowiednio do 642 cm^{-1}, 943 cm^{-1} i 1097 cm^{-1}. Natomiast częstotliwości drgań tych wiązań w VPO_4/Li_2S_6 były przesunięte odpowiednio do 640 cm^{-1}, 939 cm^{-1} i 1096 cm^{-1}. Powyższe wyniki jednoznacznie wskazały na wysokie powinowactwo VPO_4 do polisiarczków litu [15]. Inni badacze zastosowali spektroskopię FTIR do potwierdzenia adsorpcji jonów dysprozu za pomocą układów metaloorganicznych (MOF) modyfikowanego grupami karboksylowymi [UiO-66-$(COOH)_2$]. Na podstawie analizy widm FTIR jednoznacznie wskazano, że wolna grupa karboksylowa przyczynia się do wychwytywania jonów Dy^{3+} [16]. Metodę spektroskopii FTIR można również wykorzystać w przypadku biosorpcji jonów chromu(VI). Dhal i in. na podstawie widm FTIR udowodnili , powstawanie wiązań chemicznych pomiędzy jonami Cr(VI) a grupami karboksylanowymi, aminowymi, amidowymi i hydroksylowymi, występującymi na powierzchni ściany komórkowej grzyba (kropidlak popielaty) [17]. Ponadto za pomocą spektroskopii FTIR potwierdzono również strukturę różnych adsorbentów, np. zsyntetyzowanego aerożelu tlenku grafenu (GOA), który znalazł zastosowanie do usuwania barwników z wody [18], hydrożelu modyfikowanego EDTA stosowanego do adsorpcji jonów Cd(II), Cu(II) i Pb(II) ze ścieków przemysłowych [19], czy wewnętrznie funkcjonalizowanego węgla (IFC) pochodzącego z surowca alg w celu selektywnej adsorpcji niektórych potencjalnie niebezpiecznych emisji bitumu [20].

Wnioski: Spektroskopia fourierowska w podczerwieni znajduje coraz szersze zastosowanie w analizie środowiska, szczególnie w procesach sorpcyjnych. z najnowszych doniesień literaturowych wynika, że widma FTIR dostarczają wiedzy na temat nowych

materiałów sorpcyjnych, np. HGP-MNP, GOA, IFC stosowanych do usunięcia jonów metali (Cu(II), Ni(II), Al(III)), barwników czy bitumu. Ponadto widma FTIR potwierdzają mechanizmy sorpcji z wykorzystaniem VPO_4, modyfikowanego EDTA hydrożelu, czy tlenku trimetalu Fe-Al-Mn w celu usunięcia odpowiednio wielosiarczków, jonów metali (Cu(II), Cd(II), Pb(II) i fosforanów. Podsumowując spektroskopia FTIR, jako metoda analityczna pozwala nie tylko potwierdzić strukturę nowego, zsyntezowanego materiału sorpcyjnego, ale również zinterpretować zachodzący mechanizmu wiązania zanieczyszczeń z adsorbentem w procesie sorpcji.

Literatura:

1. D.H.K. Reddy, K. Vijayaraghavan, J. A. Kim, Y-S. Yun, Advances in Colloid and Interface Science, 242 (2017) 35.
2. S.S. Rathi, P.S. Kumar, Environmental Pollution, 280 (2021) 116995.
3. C. M.Simionescu, Advanced Aspcets of Spectroscopy, 2 (2012) 49.
4. M. Carbonaro, A. Nucara, Amino Acid, 38 (2010) 679.
5. A. Barth, Biochimica and Biophysica Acta, 1767 (2007) 1073.
6. A. Dębczak, J. Ryczkowski, Wybrane technologie a środowisko, (2012) 175.
7. R Mazurkiewicz, A. Rajca, E. Salwińska, A. Skibiński, J. Suwiński, W. Zieliński, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1995.
8. Y. Chen, C. Zou, M. Mastalerz, S. Hu, C. Gasway, X., Tao, International Journal of Molecular Science, 16 (2015) 30223.
9. L. Zhang., Y. Liu, Y. Wang, X. Li, Y. Wang, Applied Surcface Science, 557 (2021) 859.
10. K. Belbachir, R. Noreen, G. Gouspillou, P.Cyril, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 395 (2009) 829-837, doi: 10.1007/s00216-009-3019-y.
11. F. Almomani, R. Bhosale, M. Kraisheh, A. Kumar, T. Almomani, Applied Surface Science, 506 (2020) 144924.
12. J. Lü, H. Liu, R. Liu, X. Zhao, L. Sun, J.Qu, Powder Technology, 233 (2013) 146.
13. L. Zhang, Y. Liu, Y. Wang, X. Li, Y. Wang, Applid Surface Science 557 (2021) 132.
14. M. Verma, I. Lee, S. Sharma, R. Kumar, V. Kumar, H. Kim, ACS Omega, 6 (2021) 34624.
15. X. Jiao, P. Ji, B. Shang, Q. Peng, G. Xi, T. Zeng, Y. Zou, X. Hu, Solid State Ionics, 344 (2020) 115150.
16. L. Pei, X. Zhao, B. Liu, Z. Li, Y. Wei, ACS Applied Materials and Interface, 13 (2021) 46763.
17. B. Dhal, Abhilash, B.D. Pandey, Sustainable Environment Research, 28 (2018) 289.
18. T. H. Tu, P.T.N. Cam, L.V.T. Huy, M.T. Phong, H.M. Nam, N.H. Hieu, Materials Letters, 238 (2019) 134.
19. K. Zhang, Z. Dai, W. Zhang, Q. Gao, Y. Dai, F. Xian, X. Zhang, Coordination Chemistry Reviews, 434 (2021) 213809.
20. M. Mousavi, V. Martis, E.H. Fini, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 9 (2021) 14375.

MIKROEKSTRAKCJA WYBRANYCH β-LAKTAMÓW I TETRACYKLIN z PRODUKTÓW NABIAŁOWYCH

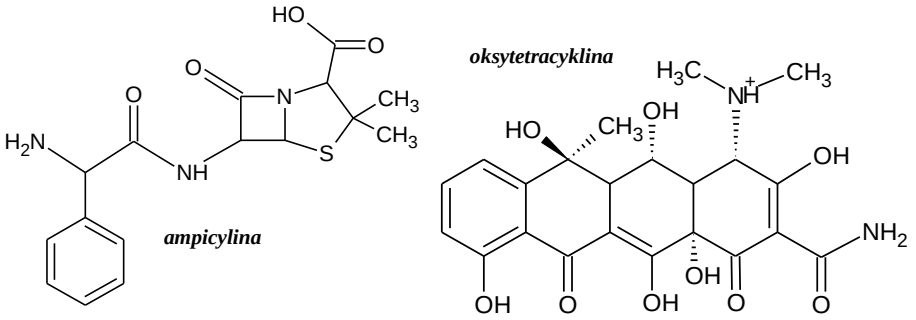
I. KISZKIEL-TAUDUL, B. STARCZEWSKA, Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Chemii, Katedra Chemii Analitycznej i Nieorganicznej, Zakład Analiz Farmaceutycznych i Żywności, ul. Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok.

Abstrakt: Częste stosowanie antybiotyków w medycynie weterynaryjnej skłania do kontroli obecności tych związków w żywności, między innymi w produktach nabiałowych. Wykorzystywane do tego celu metody powinny zapewnić czułe i precyzyjne oznaczenie antybiotyków na poziomie wartości normowanych, wyznaczonych według unijnych procedur. Dlatego też, w procesie przygotowania próbek do analizy, stosowane są nowoczesne ekstrahenty oraz techniki zminiaturyzowane. Do analizy badanych związków w uzyskanych ekstraktach wykorzystuje się metody chromatografii cieczowej z detekcją w ultrafiolecie (HPLC-UV) oraz sprzężonej z tandemową spektrometrią mas (LC-MS/MS).

Wprowadzenie: Technikami wykorzystywanymi w etapie przygotowania próbek do analizy są metody ekstrakcyjne, umożliwiające efektywną izolację analitów ze złożonych matryc. Obecnie jednak przeprowadza się modyfikację klasycznych procesów wydzielania, ze względu m.in. na zmniejszenie objętości stosowanych rozpuszczalników organicznych, co jest zgodne z założeniami Zielonej Chemii oraz osiągnięcie wzbogacenia badanych związków. w tym celu, do procesu izolacji wprowadza się nowoczesne ekstrahenty i dąży do miniaturyzacji opracowywanych procedur [1-3]. Wspomniane rozwiązania z powodzeniem mogą zostać wykorzystane do wydzielania antybiotyków z próbek żywności. Związki te, głównie β-laktamy i tetracykliny, są szeroko stosowane w medycynie weterynaryjnej. Do ich głównych przedstawicieli zalicza się m.in. amoksycylinę i ampicylinę, które są β-laktamowymi antybiotykami o charakterze bakteriobójczym oraz tetracyklinę i oksytetracyklinę z grupy tetracyklin, wykazujących działanie bakteriostatyczne [4,5]. Wzory strukturalne omawianych związków zostały przedstawione na rys.1. Ze względu na ich działanie mutagenne lub kancerogenne, niezwykle istotne jest monitorowanie obecności antybiotyków w produktach żywnościowych. Stosowane do tego celu metody powinny pozwalać na oznaczanie tychże związków nawet poniżej wartości normowanych, zgodnych z Rozporządzeniem Komisji UE nr 37/2010 [6,7].

Część eksperymentalna: Produkty nabiałowe (m.in. mleko, ser twarogowy) poddawano procesowi homogenizacji oraz odbiałczania z zastosowaniem roztworu kwasu trichlorooctowego lub acetonitrylu. Następnie przeprowadzano proces ekstrakcji badanych antybiotyków z grupy β-laktamów i tetracyklin, z udziałem rozpuszczalników projektowalnych w roli medium ekstrakcyjnego. w tym celu wykorzystano ciecze jonowe, zbudowane z dużych kationów organicznych oraz mniejszych anionów, jak i ciecze głęboko eutektyczne, otrzymywane w wyniku połączenia związków będących donorami oraz akceptorami wiązań wodorowych (np. kwas dekanowy i mentol). Ekstrahenty te wykorzystano do przeprowadzenia zminiaturyzowanych metod wydzielania, m.in. mikroeks-

trakcji ciecz-ciecz (LLME) oraz dyspersyjnej mikroekstrakcji ciecz-ciecz (DLLME). Otrzymane ekstrakty analizowano za pomocą metod chromatograficznych HPLC-UV oraz LC-MS/MS. Oznaczanie amoksycyliny, ampicyliny oraz oksytetracykliny i tetracykliny prowadzono w trybie MRM (monitorowania wielokrotnych reakcji) w trakcie analizy za pomocą metody LC-MS/MS. Badania wykazały, iż utworzone dodatnie jony macierzyste analitów o wybranych wartościach stosunku ich masy do ładunku (m/z), uzyskane w wyniku procesu jonizacji ESI (elektrorozpraszanie), ulegają fragmentacji na charakterystyczne jony potomne, przy wybranej energii kolizyjnej.



Rys.1. Wzory strukturalne antybiotyków z grup β-laktamów i tetracyklin.

Wyniki: Opracowane nowe metody wydzielania badanych antybiotyków, zwłaszcza z wykorzystaniem cieczy głęboko eutektycznych, wykazujących mniejszą toksyczność w porównaniu do cieczy jonowych, umożliwiają efektywną izolację analitów z produktów nabiałowych. Po doborze optymalnych parametrów ekstrakcji, m.in. objętości ekstrahentów, pH próbek oraz czasu i szybkości ich wytrząsania, badane związki w uzyskanych ekstraktach mogą z powodzeniem być oznaczane za pomocą danej metody instrumentalnej. Zastosowanie technik zminiaturyzowanych podczas procesu wydzielania pozwala na zmniejszenie objętości stosowanych ekstrahentów do kilku bądź kilkuset µL i umożliwia wzbogacanie oraz szybką izolację badanych związków. Dodatkowo, zastosowanie mikroekstrakcji dyspersyjnej z udziałem rozpuszczalnika dyspergującego, powoduje ustalenie równowagi procesu wydzielania w krótkim czasie, ze względu na rozległą powierzchnię kontaktu pomiędzy rozproszonymi kroplami fazy organicznej a ekstrahowaną próbką. Natomiast wykorzystanie metody chromatograficznej z detekcją w ultrafiolecie HPLC-UV oraz sprzężonej z tandemowym spektrometrem mas (LC-MS/MS), zapewnia rozdzielanie i oznaczanie antybiotyków z grupy β-laktamów i tetracyklin w produktach nabiałowych na odpowiednim poziomie stężeń (ng kg^{-1} oraz µg kg^{-1}). Zawartość badanych związków w tego rodzaju próbkach jest zazwyczaj niższa w porównaniu do produktów mięsnych. Wyznaczone parametry analityczne stosowanych metod, m.in. precyzja, zakres liniowości stężeń analitów oraz wartości granic wykrywalności i oznaczalności umożliwiają oznaczanie badanych związków zgodnie z wartościami normowanymi. Maksymalny dopuszczalny limit pozostałości antybiotyków w produktach nabiałowych wynosi 4 µg/kg (ampicylina i amoksycylina) oraz 100 µg/kg (tetracyklina i oksytetracyklina).

Wnioski: Zastosowanie cieczy jonowych oraz cieczy głęboko eutektycznych w zminiaturyzowanych procesach ekstrakcji wybranych antybiotyków β-laktamowych

oraz tetracyklinowych umożliwiło ograniczenie emisji toksycznych rozpuszczalników do środowiska. Tym samym, jedno z głównych założeń Zielonej Chemii także zostało spełnione. Ponadto, wspomniane procesy wydzielania zapewniają wysoką selektywność oraz efektywność izolacji, w stosunku do oznaczanych związków. Odpowiednio dobrane warunki analizy chromatograficznej pod kątem zastosowania kolumn adsorpcyjnych oraz faz ruchomych dają możliwość rozdzielania badanych antybiotyków oraz ich czułego oznaczania w danych próbkach. Zwłaszcza sprzężenie metody chromatografii cieczowej z tandemową spektrometrią mas (LC-MS/MS) zapewnia precyzyjną analizę wybranych antybiotyków (m.in. ampicyliny oraz oksytetracykliny) zgodnie z wyznaczonymi wartościami ich maksymalnych limitów pozostałości w produktach nabiałowych. Opracowane metody mogą znaleźć zastosowanie w analizie wybranych przedstawicieli grup antybiotyków β-laktamowych i tetracyklinowych, w próbkach mleka pochodzących z różnych spółdzielni mleczarskich. Ponadto, opracowane metody mikroekstrakcji z udziałem rozpuszczalników projektowalnych w połączeniu z chromatograficzną metodą oznaczania sprzężoną z tandemową spektrometrią mas, daje możliwość monitorowania obecności omawianych antybiotyków w produktach nabiałowych różnego rodzaju, m.in. w maśle, serze, jogurcie, co pozwala oszacować ich stan czystości i odpowiedniej jakości.

Literatura:

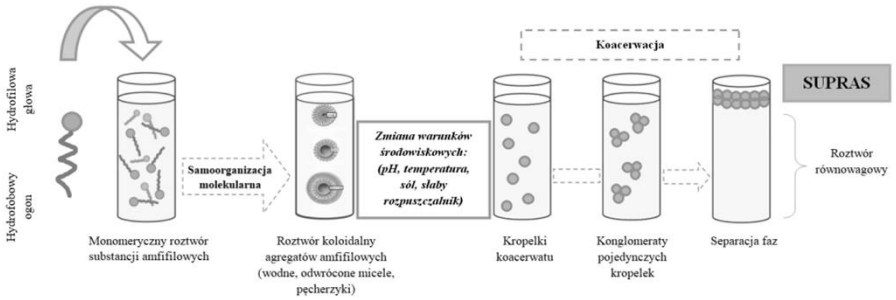
1. L. Rocha, A.D. Batista, F.R.P. Rocha, G.L. Donati, J.A. Nobrega, Trends in Analytical Chemistry, 45 (2013) 79.
2. V.P. Priyanka, R.L. Gardas, Separation and Purification Technology, 234 (2020) 116048.
3. O.G. Sas, L. Villar, A. Dominguez, B. Gonzalez, E.A. Macedo, Environmental Technology and Innovation, 25 (2022) 102170.
4. L. Ioannou-Ttofa, S. Raj, H. Prakash, D. Fatta-Kassinos, Chemical Engineering Journal, 355 (2019) 91.
5. J.F. Leal, V.I. Esteves, E.B.H. Santos, Journal of Photochemistry and Photobiology A, 372 (2019) 218.
6. S. Moretti, G. Cruciani, S. Romanelli, R. Rossi, G. Saluti, R. Galarini, Journal of Mass Spectrometry, 51 (2016) 792.
7. M. Nemati, M.R.A. Mogaddam, M. A. Farazajdeh, M. Tuzen, J. Khandaghi, Journal of Chromatography A, 1660 (2021) 462653.

MIKROEKSTRAKCJA KWASÓW FENOLOWYCH Z WYKORZYSTANIEM ROZPUSZCZALNIKÓW SUPRAMOLEKULARNYCH

M. HRYNIEWICKA, **B. STARCZEWSKA**, Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Chemii, Katedra Chemii Analitycznej i Nieorganicznej, Zakład Analiz Farmaceutycznych i Żywności, ul. Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok.

Abstrakt: Przedstawiono wyniki badań dotyczących opracowania warunków wytwarzania nanostrukturalnych rozpuszczalników supramolekularnych, a następnie ich wykorzystania do mikroekstrakcyjnego wydzielania wybranych kwasów fenolowych. Technikę ekstrakcji z wykorzystaniem zaprojektowanych rozpuszczalników zastosowano do izolacji analitów z naparów ziołowych (m.in. szałwii lekarskiej, pokrzywy zwyczajnej, rozmarynu lekarskiego i tymianku pospolitego). Oznaczanie przeprowadzono techniką wysokosprawnej chromatografii cieczowej sprzężonej z tandemową spektrometrią mas (LC-MS/MS).

Wprowadzenie: Rozpuszczalniki supramolekularne (SUPRAS, *ang. Supramolecular solvents*) są to nanostrukturalne ciecze zawierające w swoim składzie związki powierzchniowo czynne [1]. SUPRAS mogą być samodzielnie wytwarzane w laboratorium chemicznym, dlatego należą do tzw. rozpuszczalników projektowalnych [2]. Procedura ich syntezy składa się z dwóch podstawowych etapów samoregulacji związków powierzchniowo czynnych poprzez sekwencyjny proces, który zachodzi odpowiednio w dwóch skalach: molekularnej i nano [3]. Pierwszym etapem jest przygotowanie wodnej lub organicznej zawiesiny koloidalnej związku amfifilowego o stężeniu powyżej krytycznego stężenia micelizacji. Monomery spontanicznie tworzą supramolekularne, trójwymiarowe agregaty, głównie wodne (3-6nm) lub jednowarstwowe pęcherzyki (30-500 nm) albo odwrócone micele (4-8 nm). Drugim etapem syntezy jest samoorganizacja powstałych nanostrukturalnych agregatów w większe zespoły. Można to osiągnąć zmieniając warunki środowiskowe zawiesiny poprzez działanie czynnika, który wywołuje proces koacerwacji. Mogą być to modyfikacje temperatury, pH próbki, dodanie słabego rozpuszczalnika do amfifilu lub soli organicznych/ nieorganicznych [4]. Wzrost rozmiarów agregatów powoduje tworzenie się kropelek oleistych (tzw. kropelek koacerwatu), które łączą się ze sobą i tworzą skupiska pojedynczych kropelek. Gęstość tych konglomeratów różni się od gęstości roztworu podstawowego, w którym zostały utworzone. Powoduje to spontaniczne oddzielenie od roztworu koloidalnego próbki, nowej fazy ciekłej, zwanej rozpuszczalnikiem supramolekularnym. Schemat procedury powstawania rozpuszczalników supramolekularnych przedstawiono na Rys. 1. w SUPRAS występują regiony o różnej polarności, lepkości i kwasowości. Ta charakterystyczna cecha powoduje, że rozpuszczalniki te mają wysoką zdolność solubilizacji różnych analitów, tworząc liczne wiązania pomiędzy substancją rozpuszczoną a amfifilową [5].



Rys.1. Schemat procedury powstawania SUPRAS.

Rozpuszczalniki supramolekularne mają dużą powierzchnię właściwą, która ułatwia przenoszenie substancji rozpuszczonej z próbki do SUPRAS i przyśpiesza proces ekstrakcji analitu. w wyniku tego można uzyskać wysokie współczynniki zatężania analitów w próbce oraz wysokie wydajności ekstrakcji przy użyciu mikrolitrowych objętości rozpuszczalników. Dane literaturowe wskazują, że SUPRAS nie były stosowane do wydzielania kwasów fenolowych z produktów roślinnych. w związku z powyższym podjęto prace eksperymentalne mające na celu ustalenie optymalnych warunków powstawania SUPRAS użytych do ekstrakcji badanych związków.
Kwasy fenolowe to bioaktywne składniki żywności, które wykazują głównie działanie przeciwutleniające. Są to wtórne metabolity rozpowszechnione w świecie roślin, które występują głównie w postaci glikozydów i estrów [6]. Ze względu na budowę dzielą się na dwie podstawowe grupy: kwasy hydroksycynamonowe (np. kawowy, ferulowy, p-kumarowy i synapowy) i kwasy hydroksybenzoesowe (np. p-hydroksybenzoesowy, protokatechowy, wanilinowy, galusowy, syryngowy). Obecne są we wszystkich częściach roślin: łodygach, liściach, kwiatach, korzeniach oraz w nasionach i owocach. Ich zawartość może zmieniać się w zależności od fazy rozwoju rośliny. Bogatym źródłem kwasów fenolowych są przede wszystkim owoce jagodowe takie jak: jarzębina (103mg/100g), owoce aronii (96mg/100g), borówka (85mg/100g) i jagody czarne (59mg/100g). Dominują w nich kwasy: kawowy, p-kumarowy i syryngowy. Duże ilości kwasu p-hydroksybenzoesowego, p-kumarowego i galusowego zawierają truskawki. Kwas galusowy dominuje również w owocach dzikiej róży i malinach [7].

Część eksperymentalna: W badaniach zastosowano technikę wydzielania wybranych kwasów fenolowych z wykorzystaniem techniki mikroekstrakcji typu ciecz-ciecz. Zasadniczym etapem badań wstępnych było przygotowanie rozpuszczalników supramolekularnych, których synteza opierała się na użyciu różnych składników, przede wszystkim kwasów alkilokarboksylowych oraz alkanoli. Wykorzystano do tego komponenty takie jak: 1-oktanol, kwas oktanowy, 1-dodekanol, 1-undekanol i kwas dekanowy. Na etapie projektowania SUPRAS prowadzono pomiary absorbancji badanych związków z wykorzystaniem spektrofotometru UV-Vis (U–1900, Hitachi, Japonia) przy charakterystycznych długościach fal. w wyniku optymalizacji procesu tworzenia rozpuszczalnika supramolekularnego m.in. dobierając odpowiednie składniki oraz warunki środowiska, w którym powstaje SUPRAS można znacząco poprawić parametry analityczne takie jak odzysk analitu czy wydajność ekstrakcji. w związku z tym

sprawdzono wpływ ilości wybranego na etapie badań wstępnych kwasu dekanowego, stosowanego tetrahydrofuranu (THF), roztworu kwasu solnego o stężeniu $1 \cdot 10^{-2}$ mol/L oraz prędkości wirowania próbek. Analizowano także wpływ objętości dodawanego rozpuszczalnika supramolekularnego oraz stężenia roztworu kwasu solnego. Zarejestrowano także krzywe kalibracyjne spektrofotometrycznego oznaczania badanych analitów przed i po ekstrakcji. Badano zarówno fazę organiczną, jak i fazę wodną. w pracy zastosowano również wysokosprawną chromatografię cieczową sprzężoną z tandemową spektrometrią mas (LC-MS/MS, Hitachi, Japonia, oprogramowanie Lab-Solutions) w celu rozdzielenia i jednoczesnego oznaczenia badanych kwasów fenolowych w próbkach. Realizowane wcześniej badania spektrofotometryczne dotyczyły analizy pojedynczych analitów natomiast badania chromatograficzne umożliwiły jednoczesną analizę kwasów fenolowych. Zarejestrowano widma masowe w trybie skanowania roztworów wzorcowych oraz otrzymanych ekstraktów. Po optymalizacji metody MRM i dobraniu odpowiednich warunków rozdzielenia kwasów fenolowych sporządzono krzywe kalibracyjne chromatograficznego oznaczenia tych związków.

Wyniki: Zoptymalizowano warunki powstawania SUPRAS składającego się głównie z kwasu dekanowego. Określono niezbędną objętość tetrahydrofuranu oraz określono objętość roztworu HCl. Stwierdzono także, że wytworzone SUPRAS są trwałe ok. miesiąca i mogą być wytworzone z odpowiednim wyprzedzeniem. Na etapie ekstrakcji analitów określono ilość potrzebnego SUPRAS do selektywnego wydzielania kwasów fenolowych z roztworów wodnych, pH próbki, siłę jonową roztworu, czas wytrząsania i wirowania próbki. Podczas tego etapu badań stężenia kwasów fenolowych były równe $2 \cdot 10^{-5}$mol L^{-1}. w zależności od ekstrahowanego kwasu fenolowego ilość stosowanego SUPRAS mieściła się w zakresie od 100 do 500 μL. Najwyższy odzysk otrzymano dla kwasu ferulowego, najniższy dla kwasu galusowego, co znalazło potwierdzenie w zarejestrowanych krzywych wzorcowych po ekstrakcji. Zakres liniowości opracowanych spektrofotometrycznych metod mieści się od 10^{-7} mol/L do $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L. Analiza ilościowa kwasów fenolowych techniką LC-MS/MS występujących w materiale roślinnym wykazała, że wszystkie badane zioła zawierają kwas ferulowy, natomiast kwasu cynamonowego nie stwierdzono w tymianku pospolitym. Największą zawartość kwasu ferulowego spośród badanych ziół wykazuje szałwia lekarska (0,2124 ± 0,0037 mg/g produktu), a najmniejszą rozmaryn lekarski (0,0520 ± 0,0002 mg/g produktu).

Wnioski: Potwierdzono skuteczność zastosowania rozpuszczalników supramolekularnych w analizie kwasów fenolowych. Opracowano spektrofotometryczną procedurę ich oznaczania po wstępnym wydzieleniu analitów przy użyciu SUPRAS. w wyniku przeprowadzonego eksperymentu ustalono, że najlepszym głównym komponentem w procesie tworzenia SUPRAS spośród analizowanych odczynników (1-oktanol, kwas oktanowy, 1-dodekanol, 1-undekanol i kwas dekanowy) był kwas dekanowy. Analiza miała na celu efektywne wydzielenie badanych związków i otrzymanie jak najwyższego odzysku badanych kwasów fenolowych. Oznaczanie wybranych związków fenolowych zarówno metodą spektrofotometryczną, jak i chromatograficzną charakteryzuje się dobrą odtwarzalnością wyników oraz wykrywalnością analitów na niskich poziomach stężeń. Rozpuszczalniki supramolekularne posiadają wiele interesujących właściwości fizykochemicznych, które czynią je bardzo atrakcyjnymi mediami ekstrakcyjnymi do

zastąpienia konwencjonalnych rozpuszczalników organicznych w nowoczesnych technikach mikroekstrakcyjnych.

Literatura:

1. M. Moradi, Y. Yamini, N. Feizi, Trends in Analytical Chemistry, 138 (2021) 116231.
2. M. E. Yonny, A. Ballesteros-Gómez, M. L. Toscano Adamo, A. R. Torresi, M. A. Nazareno, S. Rubio, Talanta, 219 (2020) 121249.
3. X. Li, J. Chen, H. Wang, X. Wang, Y. Xiao, Analytica Chimica Acta, 1124 (2020) 20.
4. M. N. Keddar, A. Ballesteros-Gómez, M. Amiali, J. A. Siles, D. Zerrouki, M. A. Martin, S. Rubio, Separation and Purification Technology, 251 (2020) 117327.
5. F. Accioni, N. Caballero-Casero, D. Garcia-Gómez, S. Rubio, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 67 (2019) 520.
6. L. Călinoiu, D. C. Vodnar, Nutrients, 10 (2018) 1615.
7. P. Mattila, J. Hellström, R. Törrönen, American Chemical Society, 54 (2006) 7193.

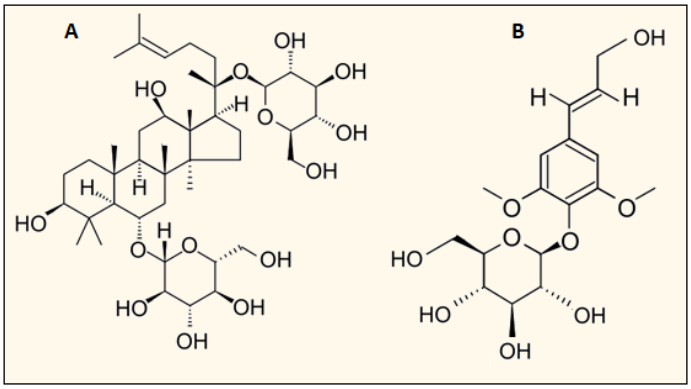
ANALIZA AKTYWNOŚCI ANTYOKSYDACYJNEJ EKSTRAKTÓW z ŻEŃ-SZENIA SYBERYJSKIEGO I KOREAŃSKIEGO

M. SAMSONOWICZ, **N. DĄBROWSKA**, **A. DOWBYSZ**, Politechnika Białostocka, Wydział Budownictwa i Nauk o Środowisku, Katedra Chemii, Biologii i Biotechnologii, ul. Wiejska 45E, 15-351 Białystok.

Abstrakt: W pracy przedstawiono analizę właściwości antyoksydacyjnych ekstraktów etanolowo-wodnych z żeń-szenia syberyjskiego (*Eleutherococcus senticosus*) i koreańskiego (*Panax ginseng*) otrzymanych metodą ekstrakcji prostej. Do badań zastosowano spektroskopowe metody z kationorodnikiem $ABTS^{+\bullet}$, z rodnikiem $DPPH^{\bullet}$, a także metody FRAP i CUPRAC. Oznaczano również całkowitą zawartość polifenoli metodą Folina-Ciocalteu oraz zawartość wybranych kwasów fenolowych z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej HPLC-DAD. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że wyższą aktywnością antyoksydacyjną charakteryzują się ekstrakty z żeń-szenia syberyjskiego.

Wprowadzenie: Zarówno żeń-szeń koreański, jak i syberyjski są roślinami zielnymi, należą do rodziny araliowatych (*Araliaceae*) i są stosowane w tradycyjnej medycynie chińskiej i koreańskiej już od ponad 400 tysięcy lat [1,2] do leczenia różnych dolegliwości. Ekstrakty z korzenia, liści i łodyg, ale także suchy sproszkowany korzeń żeń-szenia koreańskiego (*Panax ginseng*) wykazują różne efekty farmakologiczne, w tym adaptogenne i immunostymulujące. Mają korzystny wpływ na choroby układu krążenia, wątroby oraz nowotworowe, zaburzenia immunologiczne i cukrzycę [3]. Wykazują aktywność antybakteryjną w stosunku do bakterii Gram-ujemnych: (*Porphyromonas gingivalis*, *Pseudomonas aeruginosa* i *Helicobacter pylori*) i Gram-dodatnich (*Bacillus cereus*, *Listeria monocytogenes* i *Staphylococcus aureus*) oraz właściwości antywirusowe wobec wirusa zapalenia wątroby typu a i B, grypy, rotowirusa i ludzkiego wirusa niedoboru odporności [4].

Ekstrakty z eleuterokoka kolczastego zwanego żeń-szeniem syberyjskim charakteryzują się zbliżoną aktywnością biologiczną do ekstraktów z *Panax ginseng*. w wielu badaniach wykazano ich aktywność antybakteryjną i przeciwwirusową, właściwości przeciwnowotworowe, przeciwutleniające, immunostymulujące, immunomodulacyjne i przeciwdepresyjne oraz pozytywny wpływ na przebieg wielu chorób [2]. Związkami warunkującymi farmakologiczną aktywność żeń-szenia koreańskiego są jego główne aktywne składniki – ginsenozydy, a w przypadku żeń-szenia syberyjskiego – eleuterozydy. Struktury tych związków przedstawiono na Rysunku 1. Ginsenozydy są saponinami tritenowymi (zawierającymi aglikony typu dammaranu i oleananu) i występują prawie wyłącznie w roślinach rodzaju *Panax*, natomiast eleuterozydy są substancjami o charakterze glikozydowym i niejednorodnej strukturze, ponieważ jako aglikony mogą występować: triterpen, kumaryna, steroid i lignan.



Rys.1. Wybrane **s**truktury głównych związków bioaktywnych żeń-szeni: ginsenozydu (A) i eleuterozydu (B) (źródło: opracowanie własne).

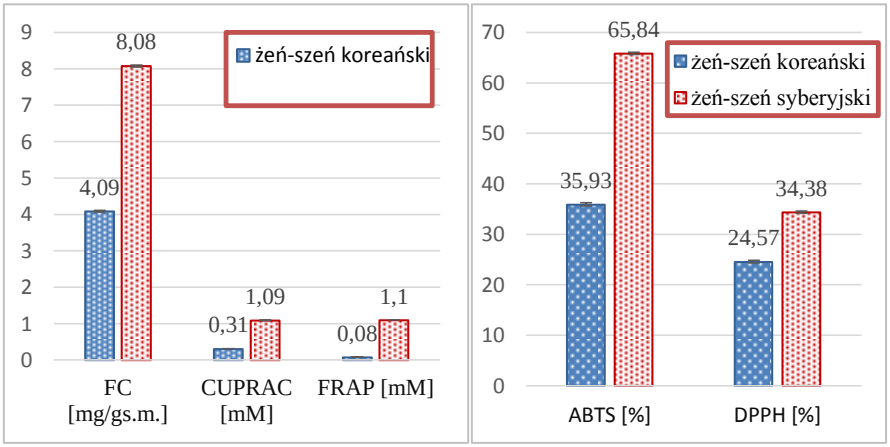
W pracy przeprowadzono ekstrakcję rozdrobnionych korzeni żeń-szenia koreańskiego i syberyjskiego, a następnie określono aktywność antyoksydacyjną (antyrodnikową oraz redukcyjną) otrzymanych ekstraktów. Zastosowano następujące metody spektrofotometryczne: testy z rodnikiem DPPH• (rodnik 2,2-difenylo-1-pikrylohydrazylowy) oraz kationorodnikiem ABTS+• (sól amonowa kwasu 2,2'-azyno-bis-(2-etylobenzotiazolino-6-sulfonowego), oparte na pomiarze spadku absorbancji roztworów przy długościach fali, odpowiednio 516 i 734 nm, (spadek absorbancji związany jest z ubytkiem stężenia rodników na skutek reakcji z antyutleniaczem); testy FRAP (ang. ferric reducing antioxidant power) oraz CUPRAC (ang. cupric reducing antioxidant power) pozwalające na określenie aktywności redukcyjnej ekstraktów na skutek redukcji odpowiednio jonów Fe^{3+} i Cu^{2+} przez zawarte w próbie antyoksydanty oraz pomiarze absorbancji odpowiadającej tworzącym się barwnym kompleksom z jonami Fe^{2+} i Cu^{+}. Dodatkowo wykonano jakościową i ilościową analizę zawartości wybranych kwasów fenolowych w ekstraktach z wykorzystaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją spektrofotometryczną (HPLC-DAD). Wykonano również widma FT-IR ekstraktów. Uzyskane wyniki wskazują na ogromny potencjał korzeni żeń-szenia syberyjskiego i koreańskiego jako źródła składników biologicznie czynnych.

Część eksperymentalna: W celu otrzymania ekstraktów z żeń-szena koreańskiego i syberyjskiego rozdrobniono za pomocą młynka IKA A11 basic wysuszone korzenie, a następnie 2 g suszu ekstrahowano za pomocą 70% etanolu (cz.d.a. Honeywell) stosując ekstrakcję prostą (inkubator z wytrząsaniem KS 3000 ic control IKA; 3x30 min; 3x50 cm^3 rozpuszczalnika; 60^{o}C, wytrząsanie). w ten sposób przygotowano po trzy ekstrakty dla każdego rodzaju korzeni. w otrzymanych ekstraktach oznaczano zawartość związków fenolowych przy użyciu metody spektrofotometrycznej, z odczynnikiem Folina-Ciocalteu, w przeliczeniu na krzywą wzorcową kwasu galusowego (y=0,1702x-0,1225) [5]. Aktywność redukcyjną ekstraktów określono metodami CUPRAC i FRAP, opisanymi w [5], w przeliczeniu na krzywą wzorcową Troloxu (w metodzie CUPRAC: y=1,1609x+0,0521 i w metodzie FRAP: y=1,149x+0,2611) i wyrażano odpowiednio w jednostkach CUPRAC ($mmol_{Troloksu}/dm^3$) oraz w jednostkach FRAP ($mmol_{Troloksu}/dm^3$). Aktywność antyrodnikową zbadano metodą z rodnikiem DPPH• oraz kationorodnikiem ABTS+• [5] i wyrażono jako procent inhibicji tych rodników:

$$\%Inh = \frac{A^{517}_{kontrola} - A^{517}_{próba}}{A^{517}_{kontrola}} \cdot 100\%$$

gdzie: $A_{kontrola}^{517}$ – absorbancja próby kontrolnej bez dodatku ekstraktu, $A_{próba}^{517}$ – absorbancja próby z dodatkiem ekstraktu. Wszystkie odczynniki używane do badań aktywności antyutleniającej pochodziły z firmy SIGMA-ALDRICH. Dodatkowo wykonano analizę zawartości związków fenolowych w ekstraktach za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją spektrofotometryczną (HPLC-DAD). Wykorzystano kolumnę Zorbax Eclipse Plus C18 (4,6×250 mm; 5 µm). Chromatogramy rejestrowano przy długości fali: 280, 320 i 360 nm. Objętość wstrzykiwanych próbek wynosiła 10 µl. Faza ruchoma (przepływ 1 ml/min) składała się z acetonitrylu i 2% kwasu octowego. Zastosowano gradientowy program elucji. Widma FT-IR ekstraktów zarejestrowano w zakresie 4000 – 400 cm^{-1} za pomocą spektrofotometru Alpha Transmission firmy Bruker, widmo UV-Vis natomiast wykonano używając spektrofotometru UV-Vis HACH DR 5000.

Wyniki: Na rys.2 przedstawiono wyniki z analizy aktywności antyutleniającej ekstraktów etanolowo-wodnych z korzeni żeńszenia syberyjskiego i koreańskiego z zastosowaniem testów opierających się na różnych mechanizmach reakcji.

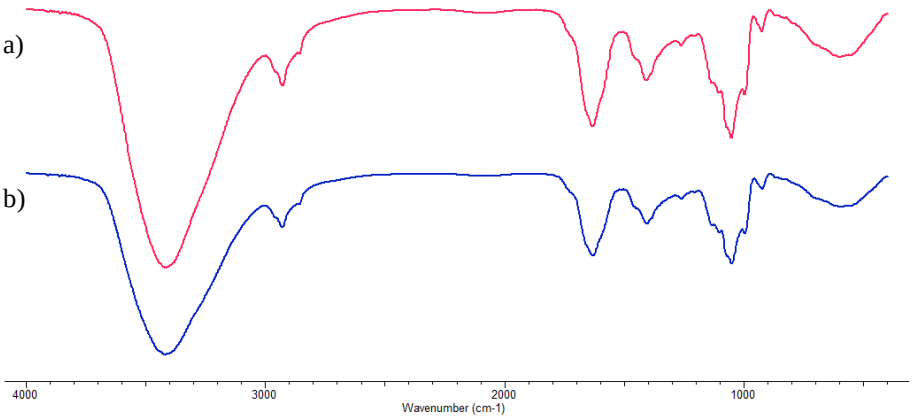


Rys.2. Wyniki pomiaru aktywności antyoksydacyjnej etanolowo-wodnych ekstraktów z korzenia żeńszenia koreańskiego i syberyjskiego.

Otrzymane ekstrakty wykazały aktywność antyrodnikową zarówno w stosunku do rodnika DPPH, jak i kationorodnika $ABTS^{+\bullet}$. Ekstrakt z żeń-szenia syberyjskiego wykazywał większą zdolność do neutralizacji obu rodników niż ekstrakt z żeń-szenia koreańskiego (stężenie rodnika DPPH zmniejszyło się o 34,38%, a stężenie kationorodnika zmniejszyło się o 65,84%). Ekstrakt z żeń-szenia koreańskiego spowodował zmniejszenie stężenia rodników o 24,57% (test ABTS) i 35,93% (test DPPH) w stosunku do stężenia wyjściowego. Ekstrakt z żeń-szenia syberyjskiego wykazywał również większą aktywność redukcyjną zarówno w teście FRAP (1,10 $mmol_{Troloksu}/dm^3$) jak i CUPRAC

(1,09 $mmol_{Troloksu}/dm^3$). w przypadku ekstraktów z żeń-szenia syberyjskiego aktywność ta była znacznie mniejsza i wynosiła 0,31 $mmol_{Troloksu}/dm^3$ (test CUPRAC) oraz 0,08 $mmol_{Troloksu}/dm^3$ (test FRAP). Ekstrakty różniły się zawartością kwasów fenolowych o charakterze antyutleniaczy oraz całkowitą zawartością związków fenolowych, która wynosiła 8,08 i 4,09 mg/g s.m. produktu, odpowiednio dla ekstraktów z żeńszenia syberyjskiego i koreańskiego. Ekstrakt z żeńszenia syberyjskiego zawierał kwas 3,4-dihydroksyfenylooctowy (6769,78 µg/g s.m. ekstraktu), kwas rozmarynowy (5295,95 µg/g s.m. ekstraktu) i kwas ferulowy (755,48 µg/g s.m. ekstraktu), natomiast w ekstrakcie z żeń-szenia koreańskiego stwierdzono obecność kwasu protokatechowego (4762,92 µg/g s.m. ekstraktu), kwasu ferulowego (456,84 µg/g s.m. ekstraktu), kwasu 3,4-dihydroksyfenylooctowego (1155,45 µg/g s.m. ekstraktu) oraz niewielkie ilości kwasów hydroksyfenylooctowych

Na rys.3 przedstawiono widma FT-IR otrzymane dla analizowanych ekstraktów.



Rys.3. Widmo FT-IR ekstraktów etanolowo-wodnych z żeńszenia koreańskiego (a) i syberyjskiego (b).

Zarejestrowano widma FT-IR badanych ekstraktów z żeń-szenia koreańskiego i syberyjskiego (rys.3). Wykonane widma nie różnią się znacznie od siebie. Nie zauważono widocznych zmian w położeniu poszczególnych pików (zbliżone liczby falowe), natomiast niektóre piki różnią się intensywnością. Analiza widm FT-IR ekstraktów potwierdza obecność głównych grup funkcyjnych, jakimi jest grupa karboksylowa COOH oraz hydroksylowa OH, charakterystycznych dla kwasów fenolowych, wykrytych podczas chromatografii HPLC. Są to również grupy wchodzące w skład charakterystycznych związków czynnych badanych ekstraktów.

Wnioski: Ekstrakty z korzeni żeń-szenia syberyjskiego i koreańskiego wykazują właściwości antyutleniające, potwierdzone w testach DPPH i ABTS, dzięki obecności kwasów fenolowych, tj. kwas ferulowy, 3,4-dihydroksyfenylooctowy czy kwas protokatechowy. Większy potencjał antyutleniający a jednocześnie redukcyjny wykazują ekstrakty z żeń-szenia syberyjskiego. Dlatego też stanowi cenny produkt naturalny, którego zdolności do przeciwdziałania wolnym rodnikom mają istotne znaczenie w utrzymaniu równowagi oksydacyjnej organizmu, a przez to zapobieganiu powstawania różnych chorób, zwanymi cywilizacyjnymi tj.: nowotwory, cukrzyca, otyłość, nadciśnienie itp.

Literatura:

1. K. Karłowicz-Bodalska, Postępy Fitoterapii, 4 (2004) 183.
2. D. Załuski, H.D. Smolarz, Postępy Fitoterapii, 4 (2008) 240.
3. Y.R. Kim, C.S. Yang, Microbial Cell, 5(11) (2018) 472.
4. Z.A. Ratan, Rabbi Mashrur F., N.J. Runa, K.W. Kwon, H. Hosseinzadeh, J.Y. Cho, Journal of Ginseng Research, 46 (2022) 183.
5. M. Kalinowska, K. Gryko, A.M. Wróblewska, A. Jabłońska-Trypuć, D. Karpowicz, Scientific Reports, (2020), DOI: 10.1038/s41598-020-71351-w .

Badania zostały zrealizowane w ramach pracy badawczej WZ/WB-IIS/5/2020 w Katedrze Chemii, Biologii i Biotechnologii Politechniki Białostockiej i sfinansowane z subwencji 2021 przekazanej przez Ministra Nauk i Szkolnictwa Wyższego.

ZASTOSOWANIE METOD SPEKTROSKOPOWYCH DO OCENY POTENCJAŁU ANTYOKSYDACYJNEGO EKSTRAKTÓW z YERBA MATE

R. ALEKSANDROWICZ, M. SAMSONOWICZ, Politechnika Białostocka, Wydział Budownictwa i Nauk o Środowisku, Katedra Chemii, Biologii i Biotechnologii, ul. Wiejska 45E, 15-351 Białystok.

Abstrakt: W pracy przedstawiono wyniki badań aktywności przeciwutleniającej wodnych i etanolowych ekstraktów z Yerba mate (ostrokrzew paragwajski) otrzymanych metodą ekstrakcji prostej. w ekstraktach, wykorzystując metody spektroskopowe, oznaczano: całkowitą zawartość związków polifenolowych metodą Folina-Ciocalteau, zdolność do chelatowania jonów Fe^{2+}, redukcji jonów Fe^{3+} metodą FRAP oraz zdolność do hamowania peroksydacji lipidów. Stwierdzono, że ekstrakty wodne herbaty zawierały większe ilości związków fenolowych oraz wykazywały silniejsze właściwości antyoksydacyjne niż ekstrakty etanolowe. Wykazano dodatnią korelację pomiędzy ilością związków fenolowych a aktywnością antyoksydacyjną badanych ekstraktów, a także dużą ich zdolność do hamowania peroksydacji lipidów.

Wprowadzenie: Herbata należy do najbardziej rozpowszechnionych napojów na świecie. w ostatnich latach bardzo wzrosło zainteresowanie herbatą Yerba mate ze względu na jej prozdrowotne działanie związane z obecnością w niej związków biologicznie czynnych, a zwłaszcza przeciwutleniaczy. *Ilex paraguariensis* (yerba mate) to pochodzący z Ameryki Południowej gatunek ostrokrzewu z rodziny *Aquifoliaceae*, używany do produkcji herbaty Yerba mate. Jest to roślina lecznicza znana od czasów prekolumbijskich, używana przez Indian w celu zmniejszenia uczucia głodu, zmęczenia i stresu; jako środek moczopędny; oraz jako stymulant fizyczny i psychiczny [1]. w wielu badaniach dowiedziono, że herbata Yerba mate ma właściwości hipocholesterolemiczne, hepatoprotekcyjne, pobudzające ośrodkowy układ nerwowy i moczopędne [2]. Korzystnie wpływa na działanie układu sercowo-naczyniowego, ma właściwości przeciwnowotworowe, działa jako inhibitor utleniania DNA, lipoperoksydacji in vitro lipoprotein o małej gęstości (LDL) i proliferacji komórek raka okrężnicy in vitro [2]

Za prozdrowotne właściwości herbaty Yerba mate odpowiadają jej składniki: związki polifenolowe (kwas chlorogenowy i jego pochodne, kwas kawowy), ksantyny (kofeina, teofilina i teobromina), flawonoidy (rutyna, kwercetyna, kempferol), saponiny (monodesmozydy i bidesmozydy, które zawierają ugrupowania ursolowe lub oleanolowe [3], polisacharydy, białka, minerały (P, Fe, Ca i Al) oraz witaminy (C, B1 i B2) [4].

Ekstrakty metanolowe i etanolowe z Yerba mate charakteryzują się aktywnością antybakteryjną zarówno w stosunku do bakterii Gram-ujemnych (*Salmonella enteritidis*), jak i Gram dodatnich (*Staphylococcus aureus*, *Listeria monocytogenes)*, natomiast ekstrakty wodne wykazują właściwości antybakteryjne wobec: *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecalis*, *Acinetobacter baumannii*, i *Pseudomonas aeruginosa* [2, 5].

Antyutleniacze mogą redukować stres oksydacyjny na drodze kilku, zależnych od ich struktury, mechanizmów, które obejmują: a) bezpośrednie wychwytywanie wolnych rodników, b) hamowanie enzymów katalizujących reakcje związane z powstawaniem

reaktywnych form tlenu (ROS), c) modulowanie ekspresji genów (np. wpływających na dysmutazę ponadtlenkową czy katalazę), d) chelatowanie jonów metali zaangażowanych w procesy wolnorodnikowe (Fe, Cu) oraz e) zapobieganie procesowi peroksydacji lipidów błonowych [6].



Rys.1. Susz z liści ostrokrzewu paragwajskiego (źródło: opracowanie własne).

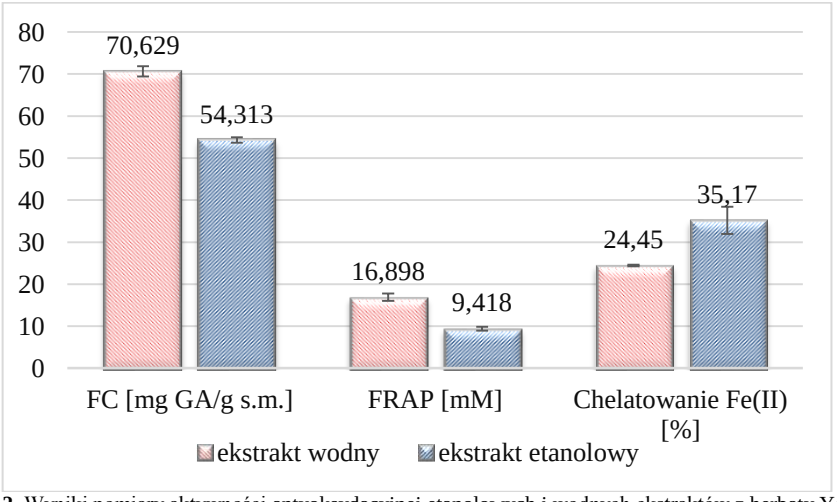
Celem pracy było porównanie właściwości antyutleniających ekstraktów wodnych (naparów) i etanolowych z herbaty Yerba mate. w pracy przeprowadzono ekstrakcję suszu z liści ostrokrzewu paragwajskiego stosując wodę i 80% roztwór etanolu jako rozpuszczalniki. w ekstraktach oznaczano metodami spektrofotometrycznymi: całkowitą zawartość związków fenolowych metodą Folina-Ciocalteau, zdolność do chelatowania jonów Fe^{2+}, zdolność do redukcji jonów Fe^{3+} metodą FRAP (ang. ferric reducing antioxidant power) pozwalające na określenie aktywności redukcyjnej ekstraktów na skutek redukcji jonów Fe^{3+} przez zawarte w próbie antyoksydanty oraz pomiarze absorbancji odpowiadającej tworzącym się barwnym kompleksom z jonami Fe^{2+} oraz zdolność do hamowania peroksydacji lipidów.

Część eksperymentalna: W celu otrzymania ekstraktów etanolowych z Yerba mate 2 g suszu (ekstrahowano za pomocą 80% etanolu (cz.d.a. Honeywell) stosując ekstrakcję prostą (inkubator z wytrząsaniem KS 3000 ic control IKA; 3x30 min; 3x50 cm^3 rozpuszczalnika; 60^oC, wytrząsanie). w przypadku naparów 2 g suszu zalewano wodą destylowaną (T=90^oC), a następnie postępowano jak przy ekstraktach etanolowych. Przygotowano po trzy ekstrakty wodne i etanolowe. w ekstraktach oznaczano zawartość związków fenolowych przy użyciu metody spektrofotometrycznej, z odczynnikiem Folina-Ciocalteu (w przeliczeniu na krzywą wzorcową kwasu galusowego (GA) (y=0,1627x-0,0031) [7]. Aktywność redukcyjną ekstraktów określono metodą FRAP opisaną w [7]. Wyniki końcowe przeliczano na podstawie krzywej wzorcowej sporządzonej dla siarczanu(VI) żelaza(II) (y = 19,26x-0,0047) i wyrażano w jednostkach FRAP ($mmol_{Fe}^{2+}/dm^3$). Zdolność do chelatowania jonów Fe(II) oznaczano metodą z zastosowaniem ferrozyny opisaną w [8], a efekt chelatowania jonów Fe^{2+} obliczano w procentach, wg wzoru:

$$efekt\ chelatowania\ (\%) = \frac{A_{kontrola}^{562} - A_{próba}^{562}}{A_{kontrola}^{562}} \cdot 100\%$$

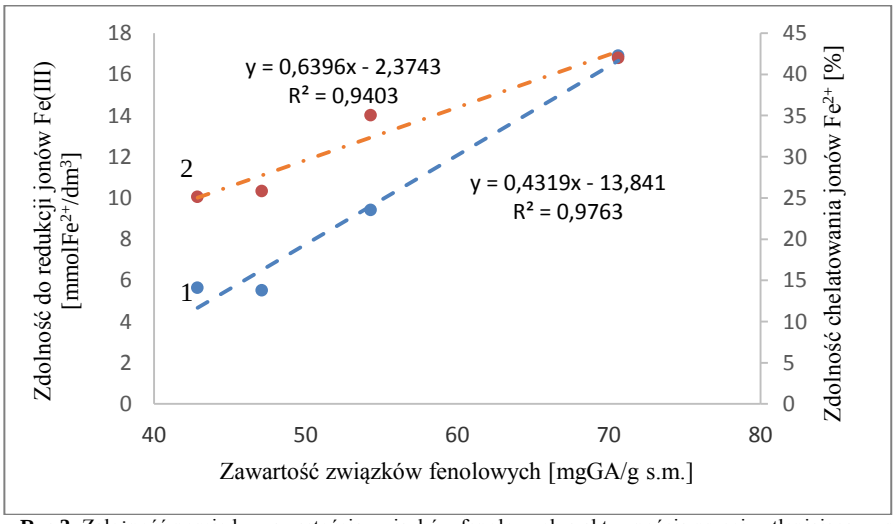
gdzie: $A_{kontrola}^{562}$ – absorbancja próby kontrolnej bez dodatku ekstraktu, $A_{próba}^{562}$ – absorbancja próby z dodatkiem ekstraktu. Zdolność ekstraktów z Yerba mate do hamowania peroksydacji lipidów określano metodą rodankową według metodyki opisanej w [9]. Polega ona na reakcji jonów Fe^{2+} z produktami powstałymi w procesie utleniania lipidów. Jony Fe^{2+} ulegają utlenieniu do Fe^{3+}, które następnie reagują z jonami CNS^-. Powstaje kompleks o barwie czerwonej $Fe[(SCN)_5(H_2O)_5]^{2-}$. Do tych badań przygotowano ekstrakty podobnie jak w powyżej opisanej metodyce, po czym rozpuszczalnik odparowywano, a następnie odważano po 1 mg suchej masy i rozpuszczano w 10 cm^3 dejonizowanej wody. Wszystkie odczynniki używane do badań aktywności antyutleniającej pochodziły z firmy SIGMA-ALDRICH. Do przeprowadzenia analizy statystycznej zastosowano program Microsoft Excel 2013. Wszystkie oznaczenia wykonano w pięciu powtórzeniach

Wyniki: Parametry charakteryzujące aktywność antyoksydacyjną wodnych i etanolowych ekstraktów z Yerba mate, oznaczone z zastosowaniem testów wykorzystujących różne mechanizmy reakcji, przedstawiono na rysunku 2. Badane ekstrakty charakteryzowały się różną zawartością związków fenolowych, określaną metodą z odczynnikiem Folina-Ciocalteu, zależną od rodzaju rozpuszczalnika użytego do sporządzania ekstraktów. Wodne ekstrakty zawierały więcej związków fenolowych niż ekstrakty wodno-etanolowe, odpowiednio: 70,629±1,222 $mgGA/g_{s.m}$ dla ekstraktów wodnych i 54,313±0,664 $mgGA/g_{s.m}$ dla ekstraktów etanolowych.



Rys.2. Wyniki pomiary aktywności antyoksydacyjnej etanolowych i wodnych ekstraktów z herbaty Yerba mate.

Ekstrakty wodne wykazywały również większą aktywność redukcyjną w teście FRAP (16,898±0,859 $mmola_{Fe(II)}/dm^3$). w przypadku ekstraktów etanolowych aktywność ta była prawie o połowę mniejsza i wynosiła 9,418±0,469 $mmola_{Fe(II)}/dm^3$. Zarówno ekstrakty wodne, jak i etanolowe charakteryzowały się dobrą zdolnością do hamowania utleniania kwasu linolowego, która wynosiła odpowiednio: 94,94±0,55% dla ekstraktów wodnych i 72,14±1,02% dla ekstraktów etanolowych.



Rys.3. Zależność pomiędzy zawartością związków fenolowych a aktywnością przeciwutleniającą wyrażoną jako zdolność do redukcji jonów Fe^{3+} (krzywa 1) i zdolnością do chelatowania jonów Fe^{2+} (krzywa 2).

Stwierdzono dodatnią korelację pomiędzy zawartością związków fenolowych, a aktywnością antyoksydacyjną wyrażoną metodą FRAP (r=0,9881) oraz chelatowaniem jonów żelaza(II) (r=0,9697) (rys.3) w badanych ekstraktach.

Wnioski: Ekstrakty wodne i etanolowe z Yerba mate wykazują właściwości przeciwutleniające, potwierdzone w różnych testach, co może wskazywać na różnorodność mechanizmów działania przeciwutleniaczy zawartych w herbacie Yerba mate. Ekstrakty wodne charakteryzują się większym potencjałem antyoksydacyjnym, a jednocześnie większą siłą redukcyjną (test FRAP). Badania potwierdziły również istotną korelację pomiędzy zawartością związków fenolowych a zdolnością ekstraktów wodnych do chelatowania jonów żelaza(II), jak również do redukcji jonów żelaza(III).

Literatura:

1. E. Rząsa-Duran, A. Kryczyk-Poprawa, D. Drabicki, A. Podkowa, K. Sułkowska-Ziaja, A. Szewczyk, K. Kała, W. Opoka, P. Zięba, M. Fidurski, B. Muszyńska, Antioxidants, 11 (2022) 371.
2. I.C. Heck, G.E.Mejia,. Journal of Food Science, 72 (2007) 138.
3. D.H. Bastos, D.M. Oliveira, R.L.T. Matsumoto, P. Carvalho, M.L. Ribeiro. Medicinal and Aromatic Plant Science and Biotechnology, 1 (2007) 37.
4. B. Gullón, G. Eibes, M.T. Moreira, R. Herrera, J. Labidi, P. Gullon, Industrial Crops and Products, 113 (2018) 398.
5. T. Noureddine, Z. E Husseini, A. Nehme, R.M. Abdel-Massih, The Journal of Infection Developing Countries, 12 (2018) 712.
6. M. Samsonowicz, E. Regulska, M. Kalinowska, Chemico-Biological Interaction, 273 (2017) 245.
7. M. Samsonowicz, E. Regulska, D. Karpowicz, B. Leśniewska, Food Chemistry, 278 (2019) 101.
8. D. Kusztal, C. Mielczarek, Bromatologia i Chemia Toksykologiczna, 4 (2011) 1097.
9. M. Zahin, F. Aqil, I. Ahmad, International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences, 1 (2009) 88.

Badania zostały zrealizowane w ramach pracy badawczej WZ/WB-IIS/5/2020 w Katedrze Chemii, Biologii i Biotechnologii Politechniki Białostockiej i sfinansowane z subwencji 2022 przekazanej przez Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

DOBÓR CZYNNIKA ŁUGUJĄCEGO DO ODZYSKU CYNKU z OSADU POWSTAŁEGO PO OCZYSZCZANIU ŚCIEKÓW POCHODZĄCYCH z GALWANIZERNI

K. WITT, Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz.

Abstrakt: Tematem pracy jest dobór optymalnego czynnika ługującego do selektywnego odzysku cynku z osadu powstałego po wstępnym oczyszczaniu ścieków pochodzących z jednej z polskich galwanizerni. Analizy składu pierwiastkowego osadu przed i po ługowaniu dokonano stosując fluorescencję rentgenowską i absorpcyjną spektroskopię atomową.

Wprowadzenie: Galwanizernie stanowią ogromną i potrzebną gałąź przemysłu krajowego i światowego. Niestety generują przy tym duże ilości toksycznych szlamów i ścieków zawierających m.in. metale ciężkie. Substancje te są klasyfikowane jako odpady niebezpieczne [1, 2]. Nieodpowiednie obchodzenie się z odpadami powoduje, że metale mogą przedostawać się i gromadzić w osadach ścieków komunalnych czy w ekosystemach wodnych. Konieczne jest więc, aby galwanizernie prowadziły odpowiedzialną gospodarkę, która przyczyni się do ochrony środowiska przed zanieczyszczeniem np. składnikami zużytych kąpieli galwanicznych lub szlamów pogalwanicznych. w galwanizerniach unieszkodliwianie ścieków zawierających jony szkodliwych metali prowadzi się zazwyczaj na miejscu, używając metody strąceniowej. Technika ta jest powszechna, ponieważ charakteryzuje się dużą skutecznością. Jony metali zostają przeprowadzone do trudno rozpuszczalnych związków, takich jak: wodorotlenki, siarczki czy węglany [3]. w zależności od wielkości instalacji neutralizacji ścieków w jednym zakładzie może powstawać od kilku nawet do kilkudziesięciu ton odpadów stałych rocznie [2].
Jeszcze do niedawna odpady wytworzone metodą strącania były składowane lub ze względu na rygorystyczne przepisy prawne przekazywane do przedsiębiorstw zajmujących się ich utylizacją, co wiązało się z ponoszeniem dodatkowych, niemałych kosztów. z tego powodu w większości galwanizerni rozpoczęto modernizację tradycyjnych przyzakładowych oczyszczalni ścieków, polegającą na zastosowaniu nowoczesnych procesów recyklingu. Wśród nowo wprowadzonych metod odzysku metali znalazły się m.in.: elektroliza [4], elektrodializa połączoną z elektrolizą [5], czy odwrócona osmoza [6]. Wymienione techniki charakteryzują się nadal dość wysoką energochłonnością, poza tym nie rozwiązują problemu już zalegających odpadów metalonośnych, które w ostatnich czasach pomyślnie zaczęto traktować jako wtórne źródło wartościowych metali. Przerabianie składowanych odpadów przy użyciu czynników ługujących jest jedynym sposobem na zmniejszenie ich ilości. Ponadto odpowiedni dobór środka ługującego umożliwić może uzyskanie z odpadu o konkretnym składzie pierwiastkowym roztworu, który będzie zawierał jeden rodzaj jonów metali. Roztwór taki może być od razu wykorzystany w kolejnych procesach galwanicznych (zamknięty obieg wody) lub może być poddawany dalszej obróbce w celu pozyskania czystego metalu.

Część eksperymentalna: Obiektem badań był osad pochodzący z jednej z polskich galwanizerni. Został wytworzony w dużej ilości jako produkt uboczny w trakcie wstęp-

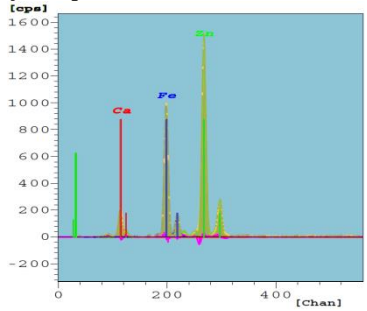
nego etapu oczyszczania ścieków metalonośnych metodą strąceniową za pomocą mleka wapiennego (zawiesiny koloidalna $Ca(OH)_2$ w wodzie). Osad miał postać bezwonnego ciała stałego o konsystencji gliny i charakteryzował się brunatnym zabarwieniem. Ww. osad poddano w dalszej kolejności ługowaniu. Jako czynniki ługujące zastosowano: 2 M roztwór kwasu solnego, kwas azotowy(VI) (stężony i jego 2 M roztwór), 2 M roztwór kwasu siarkowego(VI), 2 M roztwór wodorotlenku sodu oraz 25% roztwór amoniaku. Wszystkie odczynniki użyte do badań były oznaczone czystością cz.d.a. i pochodziły z firmy Avantor (Gliwice, Polska). Roztwory wodne zostały przygotowane z wody destylowanej o przewodności 0,1 S/m.

Próbkę osadu poddano procesowi suszenia w laboratoryjnej suszarce z grawitacyjnym obiegiem powietrza SUP-30G firmy Wamed w celu odparowania pozostającej w nim wody. Suszenie prowadzono w temperaturze 120 ± 0,2ºC do momentu uzyskania stałej masy osadu. Wysuszony szlam poddano wstępnej analizie składu pierwiastkowego stosując metodę fluorescencji rentgenowskiej przy użyciu spektrometru FISCHERSCOPE® X-RAY XDAL firmy Fischer. Przy pomiarze zastosowano następujące parametry dla widm odniesienia: napięcie 50kV, kolimator 0,60 Dm, prąd anody 1000 μA, odległość pomiarową 5,34 mm.

Proces ługowania osadu, czyli przeprowadzenia do roztworu znajdujących się w nim metali, rozpoczęto od przygotowania dla każdego czynnika ługującego trzech naważek suchego osadu (po ok. 0,1 g każda). Próbki zalano 20 cm^3 roztworu ługującego. Tak sporządzone próbki mieszano przez 1 godzinę, po czym pozostawiono na 24 godziny. Po tym czasie roztwór odsączono, a osad przemywano kilkukrotnie wodą destylowaną. Osady po ługowaniu wysuszono i ponownie poddano analizie składu pierwiastkowego metodą fluorescencji rentgenowskiej. Zawartości metali w roztworach pozostałych po procesach ługowania oznaczono metodą absorpcyjnej spektroskopii atomowej (AAS Spektrometr, AAS 240FS, firmy Agilent).

Wyniki: Po wysuszeniu osadu do stałej masy stwierdzono, że zawierał on 81% wody. Rezultaty wstępnej analizy składu pierwiastkowego uzyskane metodą fluorescencji rentgenowskiej przedstawiono na rys.1.

W osadzie stwierdzono obecność dużej ilości cynku, żelaza i wapnia. Przy czym wapń pochodził z mleka wapiennego zastosowanego podczas wstępnego oczyszczania ścieków w galwanizerni. Po przeprowadzonym ługowaniu z zastosowaniem wymienionych w części eksperymentalnej odczynników w uzyskanych roztworach oznaczono zawartości jonów żelaza i cynku. Wyniki przedstawiono w Tabeli 1.



Rys.1. Osad będący produktem ubocznym po oczyszczania ścieków z galwanizerni przed ługowaniem.

Tabela 1. Ilość przeprowadzonych z osadu do roztworu jonów metali przy zastosowaniu różnych czynników ługujących.

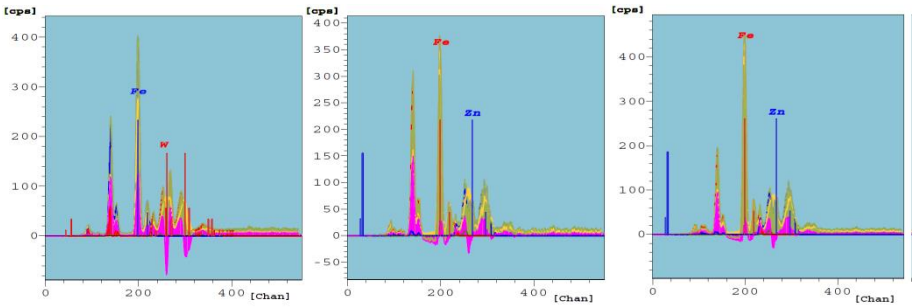
Czynnik ługujący	Średnie stężenie jonów Fe(III) w roztworze [mg/L]	Średnie stężenie jonów Zn(II) w roztworze [mg/L]
2 M HCl	1,18	2.025
stężony HNO_3	2,24	2,71
2 M HNO_3	1,32	2,35
2 M H_2SO_4	1,68	2,52
2 M NaOH	p.g.o*	1,94
stężony NH_3aq	p.g.o*	1,62

wartości podano z tolerancją ±0,01, *p.g.o. – poza granicą oznaczalności

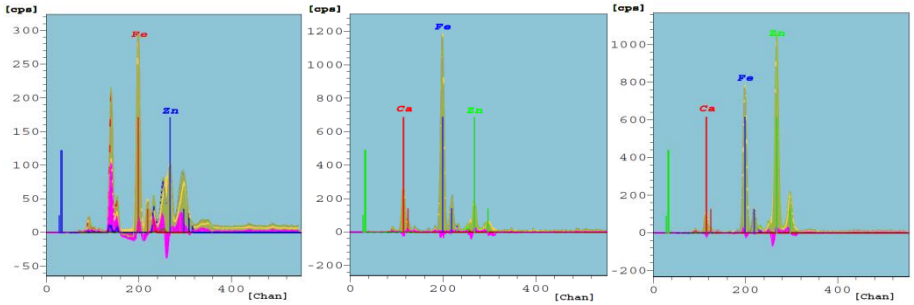
Biorąc pod uwagę całkowite ilości jonów metali uwolnionych z osadu do roztworu, to najlepszym czynnikiem ługującym jest stężony kwas azotowy.

W wyniku reakcji z tym kwasem do roztworu przeniesiono średnio 2,24 mg/L jonów żelaza(III) oraz 2,71 mg/L jonów cynku(II). Natomiast mając na względzie selektywne działanie czynnika ługującego, to zdecydowanie lepsze właściwości wykazują roztwory zasad (2M NaOH i stężony amoniak). Wodorotlenki żelaza i cynku, strącone w osadzie podczas oczyszczania ścieków z galwanizerni, posiadają odmienne właściwości. Wodorotlenek cynku w odróżnieniu do zasady żelazowej reaguje z nadmiarem jonów hydroksylowych i tworzy hydroksokompleksy wg reakcji: $Zn(OH)_2 + 2OH^- \leftrightarrows [Zn(OH)_4]^{2-}$. z kolei wodorotlenek żelaza w namiarze zasady jest całkowicie nierozpuszczalny. Dzięki tej właściwości możliwe jest selektywne odzyskanie z badanego osadu jonów cynku.

Po zakończeniu wszystkich procesów ługowania i wysuszeniu każdego z osadów ponownie wykonano dla nich widma fluorescencji rentgenowskiej (rys.2). Potwierdzają one, że stosując jako czynniki ługujące roztwory kwasów (nawet rozcieńczonych), następuje niemal całkowite rozpuszczenie osadów i przejście metali w nich zawartych do roztworu – na widmach wysokości pików odpowiadające badanym jonom metali są znacząco mniejsze niż przed ługowaniem. Natomiast używając np. 2M NaOH w osadzie zmniejsza się jedynie ilość cynku.



A) B) C)



D) E) F)

Rys.2. Osady po procesach ługowania z zastosowaniem: A) 2 M HCl, B) 2 M HNO_3, C) stężonego HNO_3, D) 2 M H_2SO_4, E) 2 M NaOH, F) stężonego NH_3aq.

Wnioski: Najskuteczniejszymi czynnikami ługującymi stosowanymi do odzysku cynku z badanego osadu wytworzonego w trakcie oczyszczania ścieków z galwanizerni są roztwory zasad (szczególnie 2 M NaOH), które powodują selektywne przejście tego metalu do roztworu.

Literatura:

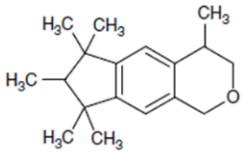
1. M. Okularczyk, Recykling, 6 (2007) 22.
2. E. Rubel, P. Tomassi, J. Ziółkowski, Najlepsze Dostępne Techniki (BAT) - Wytyczne dla powierzchniowej obróbki metali i tworzyw sztucznych, Instytut Mechaniki Precyzyjnej, Warszawa 2009.
3. K. Grabas, Ochrona Środowiska, 31(2009) 49.
4. W. Borówka, Biuletyn Galwanotechnika, 26 (2013) 19.
5. W. Borówka, Biuletyn Galwanotechnika, 35 (2019) 4.
6. I. Tałałaj, Ekonomia i Środowisko, 2 (2013) 1.

CZY PROCESY FOTODEGRADACJI MOGĄ WPŁYWAĆ NA ROZKŁAD GALAKSOLIDU w ŚRODOWISKU WODNYM?

A. SOKÓŁ, B.M. STARCZEWSKA, J. KARPIŃSKA, Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Chemii, Katedra Chemii Analitycznej i Nieorganicznej, ul. Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok.

Abstrakt: Przeprowadzono badania kinetyki degradacji galaksolidu (HHCB) w warunkach środowiskowych, płynach fizjologicznych lub obecności wybranych makro i mikroelementów. Dla wszystkich badanych procesów przyjęto model kinetyki pseudo pierwszego rzędu. Stwierdzono, że proces fotodegradacji HHCB przebiega wolniej w obecności każdej z matryc. w matrycy wody powierzchniowej czas połowicznej przemiany ($t_{1/2}$) wynosił 19 minut, a w wodzie MilliQ 14 minut.

Wprowadzenie: Procesy fotodegradacji mogą odgrywać główną rolę w rozkładzie związków aktywnych biologicznie w wodach powierzchniowych stąd poznanie ich kinetyki rozkładu oraz powstających produktów jest bardzo ważne. Jednocześnie doniesienia naukowe wskazują, że produkty fotodegradacji mogą wykazywać wyższą toksyczność w stosunku do organizmów wodnych (efekty synergii) niż wyjściowy związek. w związku z tym istnieje potrzeba określenia trwałości wybranych mikrozanieczyszczeń organicznych w środowisku wodnym i ich dróg rozkładu. Piżma policykliczne zalicza się do zanieczyszczeń organicznych (ang. Emerging Organic Contaminants, EOCs). Zostały opisane jako nowa grupa bioakumulatywnych i trwałych ksenobiotyków. Należący do tej grupy galaksolid (rys.1) jest najpowszechniej stosowany ze wszystkich piżm policyklicznych [1,2].



Rys.1. Wzór strukturalny HHCB (1,3,4,6,7,8-heksahydro-4,6,6,7,8,8-heksamethylcyklopenta-gamma-2-benzopyran, Galaksolid), Masa molowa 258,4, Log Kow 5,9-6,3, Koc 6300.

Związek ten w sposób niekontrolowany przedostaje się do środowiska różnymi drogami. Ze względu na małą wydajność usuwania tradycyjnymi metodami oczyszczania, jego duże ilości przedostają się do środowiska wodnego. Często jest znajdowany w wodach słodkich, ściekach i osadach ściekowych. Badania prowadzone na całym świecie potwierdziły obecność HHCB w wodach gruntowych na poziomie kilkuset ng/L i powierzchniowych na poziomie kilkudziesięciu µg/L. Ze względu na właściwości lipofilowe ma skłonność do bioakumulacji w organizmach wodnych, a jego poziom w tkankach ulega dużym wahaniom w zakresie stężeń od 0,03 do 160 mg/g. Prowadzone badania wykazują, że ma on działanie estrogenne w stosunku do wodnych organizmów zwierzęcych.

Fotodegradacja odgrywa ważną rolę w rozkładzie piżm policyklicznych w wodach naturalnych. Procesy bezpośredniej i pośredniej fotodegradacji prowadzą do ich transformacji, a powstające produkty reakcji są transportowane w środowisku naturalnym [3-5]. Rozkład piżm syntetycznych może prowadzić do powstania bardziej toksycznych metabolitów o nieznanym wpływie na organizmy zwierząt i ludzi. Przeprowadzone badania kinetyki degradacji galaksolidu pod wpływem promieniowania UV, symulowanego światła słonecznego oraz zaawansowanych procesów utleniania (H_2O_2, UV/ H_2O_2 i Vis/ H_2O_2) potwierdziły, że HHCB jest związkiem fotolabilnym. Zauważono, że takie czynniki, jak rodzaj i intensywność światła oraz pH środowiska silnie wpływają na szybkość jego rozkładu. Stwierdzono, że degradacja pod wpływem światła słonecznego zachodzi od 2,5 do 3 razy szybciej niż w przypadku procesu indukowanego promieniowaniem UV. Uzyskane wyniki potwierdziły, że rodniki hydroksylowe odgrywają kluczową rolę w rozkładzieHHCB [6].
Celem eksperymentu było uzyskanie odpowiedzi na pytanie, jaka jest trwałość HHCB w warunkach naturalnych. Do monitorowania zmian stężenia analitu zastosowano metodę HPLC-FLD. Zbadano kinetykę i efektywność rozpadu związku w obecności wody MilliQ, wody rzecznej, matrycy sztucznego potu oraz wybranych makro i mikroelementów.

Część eksperymentalna: Do wyznaczenia stężenia HHCB zastosowano opracowaną metodę HPLC z detektorem fluorescencyjnym (FLD); mierzono pola powierzchni pików przy długości fali wzbudzenia 280 i emisji 310 nm. Rozdział chromatograficzny prowadzono na kolumnie C18 Hypersil Gold (250 4,6 mm, 5 m) przy użyciu Thermo Scientific UltiMate 3000 HPLC (Dionex, Sunnyvale, CA, USA). System HPLC składał się z pompy, autosamplera, kolumny, detektora fluorescencyjnego (Thermo Scientific Dionex) i był opbsługiwany przez oprogramowanie Thermo Scientific Dionex Chromeleon Chromatography Data System (CDS). Objętość wstrzykiwanej próbki wynosiła 100 µL, a szybkość przepływu 0,6 mL/min. Zastosowano elucję gradientową: 50/50 do 90/10 w czasie 35 min o składzie 0,07% kwas octowy w wodzie i 0,09% kwas octowy w acetonitrylu, następnie 3 min 90/10,2 min 90/10 do 50/50 i pozostałe 5 min 50/50. Całkowity czas analizy wynosił 40 min, a pik HHCB miał czas retencji 27,97 min. Sporządzono krzywą wzorcową ($y = 8{,}18 \cdot 10^{11}$(HHCB) + 41712, $R^2 = 0{,}9996$, gdzie y – pole powierzchni pod pikiem, (HHCB)- stężenie HHCB w mol/L) dla stężeń w zakresie $4 \cdot 10^{-9}$ – $9 \cdot 10^{-6}$ mol/L. Opracowana chromatograficzna metoda oznaczania HHCB charakteryzowała się niskimi wartościami LOQ i LOD, wynoszącymi odpowiednio $1{,}10 \cdot 10^{-9}$ i $3{,}36 \cdot 10^{-10}$ mol/L.
Wszystkie eksperymenty naświetlania przeprowadzono z wykorzystaniem lampy UV i symulatora światła słonecznego. Zastosowano lampę UV standard 16AV, (Cobrabid, Poznań, Polska) wyposażoną w dwa źródła światła emitujące promieniowanie o długości fali 254 nm. Symulator światła słonecznego (SUNTEST CPS+, ATLAS, Champaign, IL, USA) emitujący promieniowanie w zakresie 300-800 nm był używany do doświadczeń w symulowanych warunkach naturalnych. Temperatura w symulatorze była utrzymywana na poziomie 30^o C. Natężenie promieniowania wynosiło 750 W/m^2 dla wszystkich eksperymentów fotolizy.
Roztwory robocze HHCB o stężeniu $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L przygotowano używając jako rozpuszczalnika wody MilliQ, wody powierzchniowej, sztucznego potu lub pożywki Steinberga. Świeża woda powierzchniowa użyta w badaniach została pobrana z lokalnej rzeki. Po-

brane próbki zostały przefiltrowane przed użyciem przez membranę o wielkości porów 0,22 µm w celu usunięcia zawiesiny cząstek. Sztuczny pot przygotowano zgodnie z normą EN1811-1999 [7]. Pożywkę Steinberga sporządzono według normy ISO 20079 [8]. Następnie roztwory poddawano naswietlaniu w komorze symulującej światło słoneczne. Chromatogram roztworu rejestrowano co 10 minut. Czas retencji dla HHCB wynosił 27,97 minut.

Wyniki: Z przygotowanej wcześniej krzywej wzorcowej obliczano chwilowe stężenie HHCB. Przyjęto model kinetyki pseudo pierwszego rzędu i wyznaczono parametry kinetyczne reakcji fotodegradacji**.** Uzyskane wartości stałych reakcji, odpowiadające im czasy połowicznego zaniku HHCB oraz % rozkładu po 40 i 120 minutach naświetlania przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Parametry kinetyczne fotodegradacji HHCB w roztworach wzorcowych oraz w obecności wody powierzchniowej, matrycy sztucznego potu i pożywki Steinberga.

Badany proces	Rodzaj matrycy	pH	Rodzaj promieniowania	k $\cdot 10^{-2}$ (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	% degradacji (min)	
						40	120
Fotodegradacja bezpośrednia	woda MilliQ	5,8	Vis (E 750 W/m^2) UV	4,93	14	93,6	99,9
				2,92	24	58,9	99,8
	woda powierzchniowa	7,94	Vis (E750 W/m^2)	3,57	19	74,5	98,9
	sztuczny pot	6,5		3,16	22	91,9	97,6
	pożywka Steinberga	5,5		2,86	24	57	95,0

Przeprowadzone badania fotodegradacji bezpośredniej potwierdziły fotolabilność HHCB. Zaobserwowano stopniowe zmniejszanie się stężenia związku we wszystkich badanych matrycach. Uzyskane wyniki wskazują, że szybkość procesu degradacji roztworów HHCB w wodzie MilliQ pod wpływem światła słonecznego przebiegała od 1,4- do 1,7-krotnie szybciej niż w wodzie rzecznej, w obecności sztucznego potu lub makro i mikroelementów. Rozkład HHCB następuje w wyniku bezpośredniej fotolizy. Szybkość tego procesu w obecności złożonych matryc maleje ze względu na konkurencję o dostęp światła. Zaobserwowana szybkość rozkładu HHCB była co najmniej 1,5-krotnie niższa niż w przypadku roztworów wzorcowych. Chociaż % degradacji jest taki sam po 120 minutach, można zaobserwować efekty matrycy w czasie reakcji od 0 do 40 minuty.

Wnioski: Uzyskane wyniki poszerzają wiedzę na temat trwałości HHCB wprowadzanego do środowiska wraz z m.in. kosmetykami, detergentami i środkami myjącymi obecnie powszechnie stosowanymi przez szeroką grupę konsumentów. HHCB jest związkiem labilnym. Przeprowadzone eksperymenty wykazały, że bezpośrednia fotoliza HHCB w roztworach modelowych zachodzi najszybciej pod wpływem symulowanego światła słonecznego. Stwierdzono, że obserwowany zanik HHCB w roztworach modelowych

jest wynikiem bezpośredniej fotolizy. Obecność naturalnej matrycy nieznacznie spowalnia proces degradacji.

Literatura:

1. J.L. Reiner, K. Kannan, Chemosphere, 62 (2005) 867.
2. European Chemicals Bureau: Ispra, Italy, 2008.
3. J. Liu, W. Zhang, Q. Zhou, Q.Zhou, Y. Zhang, L. Zhu, Critical Reiews in Environmental Science and Technology, 51 (2021) 323.
4. D. Fernandes, I.G. Dimastrogiovann, M. Blázquez, C. Porte, Environmental Pollution, 174 (2013) 214.
5. J.L. Reiner, J.D. Berset, K. Kannan, Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 52 (2006) 451.
6. A. Sokol, A. Ratkiewicz, I. Tomaszewska, J. Karpinska, Water, 13 (2021) 1813.
7. K. Kulthong, S. Srisung, K. Boonpavanitchakul, W. Kangwansupamonkon, R. Maniratanachote, Particle and Fibre Toxicology, 1 (2010) 7.
8. OECD 221, Lemna sp. Growth inhibition test. Guideline for the testing of chemicals, Organization for Economic Cooperation and Development, Paryż 2006.

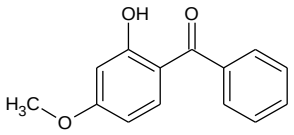
Badania zostały w części sfinansowane ze środków przeznaczonych na realizację działania naukowego Miniatura 5 pt. „Wykorzystanie rzęsy drobnej (Lemna minor L.) jako efektywnego oraz proekologicznego sposobu oczyszczania wód i ścieków z piżm policyklicznych na przykładzie galaksolidu" Nr DEC-2021/05/X/NZ8/00604.

OCENA TRWAŁOŚCI BENZOFENONU-3 w NATURALNYCH MATRYCACH

A. SOKÓŁ, P. KITLAS, Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Chemii, Katedra Chemii Analitycznej i Nieorganicznej, ul. Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok.

Abstrakt: Zbadano trwałość benzofenonu-3 w matrycach naturalnych. Określono kinetykę fotorozkładu związku pod wpływem symulowanego światła słonecznego w środowisku wodnym o pH kwasowym i zasadowym, w próbkach ścieków oczyszczonych i sztucznego potu. Wyznaczono rzędowości reakcji, a także stałe szybkości reakcji i czasy połowicznej przemiany. w zależności od rodzaju matrycy stałe szybkości reakcji wynosiły od $1{,}4 \cdot 10^{-3}$ do $4{,}9 \cdot 10^{-3}$ min^{-1}.

Wprowadzenie: Filtry UV są powszechnie używane do produkcji barwników wykorzystywanych w przemyśle i jako dodatek do polimerów oraz kremów [1,2]. Ze względu na rosnącą świadomość społeczeństwa dotyczącą ochrony przeciwsłonecznej są one powszechnie stosowane, przede wszystkim w postaci kosmetyków przeciwsłonecznych [2]. z roku na rok wzrasta zużycie tych produktów. Pozostałości filtrów UV wykryto w wielu elementach środowiska. w wodach powierzchniowych ich zawartość waha się na poziomie od ng/L do µ/L. Uznawane są za powszechne występujące w środowisku i zaliczane do tzw. nowo pojawiających się zanieczyszczeń (ang. Emerging Contaminats, ECs).
Benzofenon-3 to związek chemiczny zbudowany z dwóch aromatycznych pierścieni, pomiędzy którymi znajduje się grupa karbonylowa. Jeden z pierścieni posiada dwa podstawniki: grupę hydroksylową oraz metoksylową (rys.1).



Rys.1. Benzofenon-3 - wzór strukturalny.

Absorbuje on zarówno promieniowanie UVB jak i UVA, jest więc tzw. filtrem szerokopasmowym. Benzofenon-3 jest stosowany w produkcji farb, tkanin, tworzywach sztucznych i kosmetyków. w Polsce jego stężenie w kosmetykach nie może przekroczyć 10% [3]. Benzofenon-3 w połączeniu z różnymi solami diazoniowymi amin aromatycznych tworzy barwniki, które są odporne na promieniowanie słoneczne, pot oraz pranie. Powstałe produkty posiadają szeroką gamę kolorystyczną. Zalety te sprawiają, że jest bardzo chętnie wykorzystywany do barwienia tkanin [4]. Stosowany jest jako dodatek do polimerów w celu ochrony produktów wrażliwych na promieniowanie słoneczne takich jak kosmetyki czy żywność, znajdujących się wewnątrz opakowania plastikowego. Dodatkowo zapewnia ochronę samego tworzywa sztucznego przed odbarwieniem czy odkształceniem na skutek degradacji [5]. Badania dowiodły, że filtry UV ulegają fotodegradacji pod wpływem promieniowania UV. Zachodzące procesy zmieniają ich właściwości i prowadzą do powstania reaktywnych produktów wykazujących większą tok-

syczność niż związki macierzyste [2]. Wadą używania benzofenonu-3 jest jego negatywny wpływ na środowisko, przyczynia się on m.in. do bielenia raf koralowych. Stwierdzono, że może powodować m.in. alergie skórne i przenikać przez skórę do organizmu. Po wniknięciu do komórek warstwy rogowej naskórka sprzyja powstawaniu reaktywnych form tlenu wywołujących nowotwory skóry. Zaburza działanie układu hormonalnego powodując np.: zmniejszenie reprodukcji ryb oraz ssaków. Posiada zdolność do bioakumulacji w tkankach tłuszczowych organizmów żywych [6]. Jego stosowanie jest niebezpieczne u kobiet w ciąży oraz karmiących piersią, ponieważ może przechodzić przez łożysko, a także do mleka matki.
W pracy przeprowadzono eksperyment, którego celem było zbadanie trwałości benzofenonu-3 pod wpływem naświetlenia symulowanym światłem słonecznym w roztworach modelowych, próbkach środowiskowych (ścieki oczyszczone), oraz płynach fizjologicznych (sztuczny pot). Do wyznaczenia stężenia benzofenonu-3 zastosowano metodę spektrofotometryczną. w doświadczeniu wyznaczono parametry kinetyczne reakcji i porównano szybkość reakcji rozkładu związku w roztworach wzorcowych, próbkach środowiskowych i płynach fizjologicznych.

Część eksperymentalna: Pomiary przeprowadzono przy użyciu Spektrofotometru UV-VIS U-2800A, Hitachi, Japonia. w eksperymentach zastosowano symulator światła słonecznego SUNTEST CPS+, ATLAS, USA, mieszadło magnetyczne MST, VELP, Pehametr CP-501, Elmetron, Polska. Symulację przeprowadzono przy użyciu lampy ksenonowej o natężeniu światła 750 W/m^2. Roztwór wyjściowy benzofenonu-3 o stężeniu 10^{-2} mol/L przygotowano poprzez rozpuszczenie 0,114 g związku w metanolu w kolbie o pojemności 50 mL. Roztwór przechowywano w lodówce w temperaturze 4^{o}C nie dłużej niż miesiąc. Roztwory robocze benzofenonu-3 przygotowywano przez rozcieńczenie roztworu podstawowego. Roztwory modelowe benzofenonu-3 o stężeniu $2 \cdot 10^{-5}$ doprowadzono do pH 4 i 9 za pomocą 10^{-1} mol/L NaOH oraz 10^{-1} mol/L HCl. Odnośnikami były ślepe próby o odpowiednim pH. Każdą wartość absorbancji zmierzono trzykrotnie przy długości fali 288 nm. Analogicznie postąpiono z próbkami, których matrycą były sztuczny pot i ścieki oczyszczone. Sztuczny pot przygotowano według normy europejskiej EN1811-1999 [7], a ścieki oczyszczone według procedury podanej w wytycznych OECD [8]. Badane roztwory naświetlano w aparacie Suntest przez dwie godziny. Podczas tego procesu były cały czas mieszane na mieszadle magnetycznym. Widma UV-Vis naświetlanych roztworów rejestrowano co 20 minut.

Wyniki: Otrzymano krzywe wzorcowe benzofenonu-3 w roztworach modelowych, sztucznego potu i ścieków oczyszczonych w zakresie stężeń 10^{-6} - 10^{-4}. Obliczono granicę wykrywalności oraz oznaczalności ze wzorów:

$$\mathrm{LOD} = 3{,}3 \cdot \frac{Sd}{a} \text{ oraz } \mathrm{LOQ} = 10 \cdot \frac{Sd}{a},$$

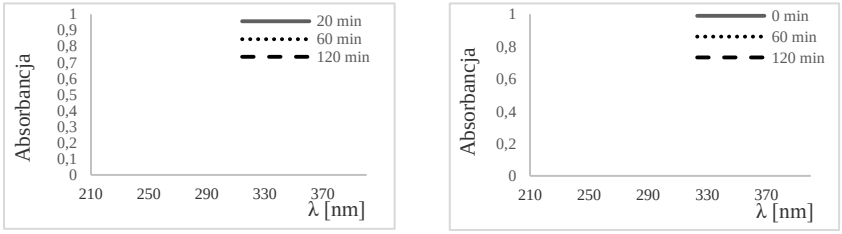
gdzie: Sd - odchylenie standardowe, a - współczynnik kierunkowy prostej.

Obliczone parametry przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Zestawienie parametrów analitycznych dla roztworów modelowych, ścieków oczyszczonych i sztucznego potu.

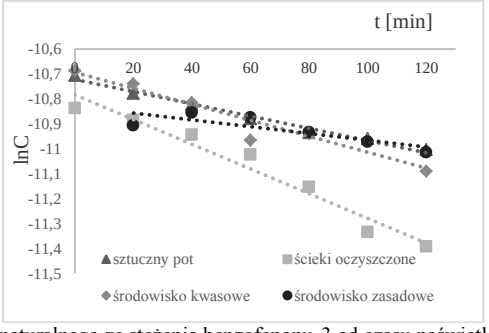
Badana wielkość	Wartość uzyskana		
	Roztwory modelowe	Sztuczny pot	Ścieki oczyszczone
Średnie równanie krzywej wzorcowej y= (a ± SD)x + (b ± SD) SD-odchylenie standardowe	y=(13363 ±86,9713)x + (0,0027±0,0030)	y=(13739 ± 10,8167)x - (0,0013 ± 0,0005)	y=(14108,6667 ± 10,2632)x + (0,0079 ± 0,0003)
LOD [mol/L]	$1{,}6 \cdot 10^{-6}$	$9{,}88 \cdot 10^{-7}$	$4{,}43 \cdot 10^{-7}$
LOQ [mol/L]	$4{,}85 \cdot 10^{-6}$	$2{,}99 \cdot 10^{-6}$	$1{,}34 \cdot 10^{-6}$
Współczynnik korelacji	0,9927	0,9966	0,9985

Benzofenon-3 ma trzy maksima absorpcji przy długościach fal: 240, 288, 325 nm, Zauważono, że w roztworach po naświetlaniu absorbancja zmniejszyła przy długościach fal 240 i 288 (rys.2).



Rys.2. Widma absorpcyjne benzofenonu-3 o stężeniu $2 \cdot 10^{-5}$ mol/L w: a) sztucznym pocie, b)ściekach po różnym czasie naświetlania.

Następnie wyliczono stężenia benzofenonu-3 w czasie 0, 20, 40, 60, 80, 100, 120 min naświetlania. Sporządzono wykresy ilustrujące zależności logarytmu naturalnego ze stężenia - lnC(t) od czasu naświetlania związku w roztworach modelowych, ściekach oczyszczonych i sztucznym pocie, które przedstawiono na rys.3.



Rys.3. Zależności logarytmu naturalnego ze stężenia benzofenonu-3 od czasu naświetlania w roztworach modelowych, ściekach oczyszczonych i sztucznym pocie.

Stwierdzono, że reakcje przebiegają zgodnie z kinetyką pseudo - i rzędu. Bazując na równaniach krzywych kinetycznych reakcji wyznaczono stałe szybkości reakcji (k), czasy połowiczej przemiany ($t_{1/2}$) oraz stopnie degradacji (Tabela 2).

Tabela 2. Wyznaczone parametry kinetyczne.

Rodzaj matrycy	pH	$k_{śr} \cdot 10^{-3}$ [min^{-1}] ± $SD \cdot 10^{-3}$	$t_{1/2\ śr\ [min]}$ ± SD	Stopień degradacji [%]
woda MilliQ	4	3,2±0	216,61±0	33,1
woda MilliQ	9	1,4±0,07	514,15±26,93	10,3
ścieki oczyszczone	7	4,9±0,07	142,94±2,09	42,5
sztuczny pot	6,5	2,5±0,07	283,04±8,17	25,8

Na podstawie danych zamieszczonych w Tabeli 2 można zauważyć, że prezentowane wyniki dla danych matryc są wartościami zbliżonymi. Najszybciej reakcja przebiega w ściekach oczyszczonych, natomiast najwolniej w środowisku zasadowym.

Wnioski: Stwierdzono, że promieniowanie słoneczne powoduje rozkład badanego związku. Fotodegradacja zachodzi w roztworach modelowych, sztucznego potu i ścieków oczyszczonych. Na podstawie przeprowadzonego eksperymentu zauważono, że benzofenon-3 rozkłada się w środowisku kwasowym, zasadowym, ściekach oczyszczonych oraz sztucznym pocie pod wpływem działania promieniowania słonecznego. Proces ten najszybciej zachodzi w ściekach oczyszczonych, stopień degradacji po 120 min naświetlania wynosił 42,5%. Obecność naturalnej matrycy przyśpiesza rozkład związku. Pod wpływem promieniowania słonecznego maleje również stężenie benzofenonu-3 w sztucznym pocie, dlatego w celu zapewnienia odpowiedniej ochrony bardzo ważne jest dokładanie kosmetyku promieniochronnego podczas długotrwałego przebywania na słońcu. Badany związek ulega fotodegradacji, mimo tego że jest uznawany za jeden z bardziej fotostabilnych filtrów. Benzofenon-3 może rozkładać się już na skórze, a powstałe metabolity mogą mieć negatywny wpływ na organizm człowieka czy ekosystem wodny.

Literatura:

1. N. Lionetti, L. Rigano, Cosmetics, 4 (2017) 15.
2. H. Bojarowicz, N. Bartnikowska, Problemy Higieny i Epidemiologii, 95 (2014) 596.
3. A. Jesus, E. Sousa, M. T. Cruz, H. Cidade, J. M. Sousa Lobo, I. F. Almeida, Pharmaceuticals, 15 (2022) 263.
4. B. C. Dixit B, H.M. Patel, R.B. Dixit, D.J. Desai, Journal of Serbian Chemical Society, 75 (2010) 605.
5. L. Coltro, J. Borghetti, Polímeros: Ciência e Tecnologia, 17 (2007) 56.
6. M. Sikora, M. Szlachta, N. Pikor, P. Smolarski, D. Wrześniok, Annales Academiae Medicae Silesiensis, 72 (2018) 261.
7. K. Kulthong, S. Srisung, K. Boonpavanitchakul, W. Kangwansupamonkon, R. Maniratanachote, Particle and Fibre Toxicology, 1 (2010) 7.
8. P. Gkotsis, E. Peleka, A. Zouboulis, Separations, 7 (2020) 24.

SPIS AUTORÓW

Adamczuk A. 99
Adamczuk M. 213, 217
Adamczyk M. 255, 259, 270
Aleksandrowicz R. 518

Babijczuk K. 240
Baran J. 81
Barczak M. 460
Bartyzel A. 251
Bazan-Woźniak A. 355, 399, 403, 359
Bąk J. 371
Biegun M. 155, 159
Bielecka G. 69
Bielecka K. 244
Blicharska E. 99
Błachnio M. 416, 420
Bobrowska D. M. 456
Borowik K. 124, 481
Borowik M. 120
Borys F. 332, 347
Bosacka A. 428
Bożejewicz D. 502
Braun J. 95
Buchwald T. 91
Bukowska N. 35
Burdzy K. 424

Cal K. 293
Chabros A. 116, 340
Charmas B. 420
Chrzanowska A. 428
Cichosz M. 52, 60, 490
Ciosek-Skibińska P. 293
Cristóvão B. 251
Czajka J. 23, 27
Czaplewska P. 91
Czech B. 412

Dąbrowska N. 513
Deryło-Marczewska A. 375, 379, 420, 428
Dębek A. 407
Domoń A. 367
Dowbysz A. 513
Drewniak M. 99, 116, 179
Drozd A. 73, 485
Drużyński S. 52, 60, 490

Fila D. 448
Fiołka M. 85, 91

Gargol M. 336
Gawryszuk-Rżysko A. 116
Gazda M. 31
Gęca I. 263, 267
Gęca M. 383
Gęga J. 167
Gładysz-Płaska A. 464
Głuchowska H. 228, 232
Godlewska-Żyłkiewicz B. 456
Goliszek M. 336, 340
Gołębiewska E. 195
Grabarczyk M. 259, 270, 274
Groszek M. 187
Grzelka M. 464
Gugała-Fekner D. 278, 282

Hoffmann J. 77, 155, 159
Hoffmann K. 77, 151
Hryniewicka M. 509
Hubicki Z. 407, 448, 476
Huculak-Mączka M. 151, 155

Igliński B. 490

Jakubowski M. 468, 472
Janisz K. 99
Jędrzejczak P. 146
Jędrzejek F. 15

Kaczorowska M. A. 191
Kalinowska M. 195
Kaniewski M. 159
Karpińska J. 494, 498, 526
Karpińska-Wlizło K. 460
Kernert J. 163
Kiejza D. 494, 498
Kiełkowska U. 52, 60, 490
Kierys A. 440
Kiszkiel-Taudul I. 506
Kitlas P. 530
Klapiszewska I. 142
Klapiszewski Ł. 128, 146
Klem-Marciniak E. 159
Klepka T. 336
Kołodyńska D. 124, 371, 424, 448, 452, 481, 485
Kołodziej A. 95
Komasa A. 240
Kondracka M. 81
Kondracki B. 391, 395
Kończyk J. 167
Korol W. 64, 69
Korzecka-Kosior U. 452
Kosińska-Pezda M. 179, 183
Kostańska A. 138
Kotowska U. 494, 498
Kowalczyk N. 213, 217
Kowalska K. 248
Kozak P. 371
Kozieł S. 108, 112
Krawczyk H. 332, 347
Krawczyk P. 351
Krystkowiak E. 199, 351
Krzyszczak A. 412
Kubaczyński A. 395
Kubica B. 15
Kucharczyk A. 407
Kulawik S. 19
Kurzawa 52, 60, 490
Kuśmierz M. 112, 116
Kuzmanenko G. 108, 112
Kwiatkowska-Marks S. 56, 432

Lament K. 286
Lassak A. 81
Lenik J. 290, 293
Leśniewska B. 175
Lewandowski W. 203, 209, 213, 217
Lewtak K. 85, 91
Lipke A. 464
Lis S. 23
Lubianiec O. 142
Lupa J. 440

Łęska B. 399
Łuczak T. 199, 351
Łyszczek R. 120, 187, 228, 232

Maciejewski A. 199
Maciołek U. 103, 108, 112, 179, 183
Magoch M. 69
Maj E. 224
Malinowska P. 116
Malinowski S. 316

Marecka K. 151, 155
Matejczyk M. 203
Matysiak J. 35, 41, 45
Mazurek K. 52, 60, 490
Michalski R. 163
Michałowska I. 456
Mieszczyńska A. 52
Myka A. 120

Nieszporek J. 286, 297, 301, 312
Nieszporek K. 324, 328
Nieweś D. 155, 77
Nizioł J. 95
Nowicka A. 99, 179
Nowicki P. 383, 387

Ochab M. 305, 309
Ogórek D. 424
Okholina T. 108, 112
Ornowska A. 41
Osińska M. 351
Ostasz A. 187, 244, 248
Ostrowski J. 73
Osypiuk D. 251

Paluch D. 355, 403
Pańczyk T. 324, 328
Parcheta M. 209
Paw B. 35, 41
Pecyna-Utylska P. 163
Penkala S. 77, 159
Piasecki W. 286
Pietrzak K. 316, 320
Pietrzak R. 355, 359, 399, 403
Pinkiewicz B. 199
Płaza-Altamer A. 95
Podkościelna B. 232, 336, 340, 343
Podkościelny P. 343
Polińska W. 494, 498
Przybył A. k. 224

Radziszewska A. 45
Radzymińska-Lenarcik E. 56, 432
Rogula J. 19
Rojek B. 31
Rotko M. 460
Rozmanowski T. 351
Rubaj J. 69
Ruman T. 95
Rusek P. 120, 124, 481
Rymarczyk K. 81
Ryszko U. 124

Sadłowska K. 175
Sajkowska S. 175
Samsonowicz M. 513, 518
Sandomierski M. 468, 472
Sienkiewicz A. 440
Sienkiewicz-Gromiuk J. 236
Sieńko D. 312
Skic K. 391
Skorek U. 81
Skrzypek A. 35, 41, 45
Skrzypiec K. 103
Sobieszek A. 103
Sobolewska A. 60
Sočo E. 363, 367
Sofińska-Chmiel W. 85, 99, 103, 108, 112, 116
Sokół A. 526, 530
Staniak M. 45
Starczewska B. 506, 509,
Starczewska B. M. 526
Stobiński M. 15
Szarłowicz K. 15, 19
Szczotka P. 399
Szewczuk-Karpisz K. 391, 395
Szkudzińska K. 69
Szymanek I. 167

Ślosarczyk A. 128, 138, 142
Świderski G. 213, 217
Świetlicka G. 103
Świetlicki A. 116
Świsłocka R. 203, 209

Tobiasz P. 332, 347
Tomczyk A. 391, 395
Turska M. 464
Tymoszewicz M. 151

Vlasyuk D. 228, 232
Voelkel A. 468, 472

Walczyński S. 64
Wardak C. 316, 320
Wasąg J. 274
Wasilewska M. 375, 379
Watros A. 73, 81
Wawrzkiewicz M. 407
Wawrzyniak A. 387
Wawszczak A. 444, 452
Wesołowski M. 31
Węglicka A. 420
Wiejak A. 428
Wietrzyk J. 224
Wiśniewska M. 383, 387
Witt K. 522
Wlazłowska E. 259
Wolski R. 355, 399, 403
Wołowicz A. 476
Woźniak-Braszak A. 399
Woźnicka E. 183
Wójcik G. 444
Wójcik-Mieszawska S. 85, 91

Zabielska M. 456
Zambrzycka-Szelewa E. 456
Zapała L. 179, 183
Zapała W. 183
Zdunek A. 481
Zieliński J. 77, 151
Zienkiewicz-Strzałka M. 436

Żądełek P. 81
Żelewska Z. 347

Wspierają nas:



UMCS
INSTYTUT NAUK CHEMICZNYCH



UMCS





Łukasiewicz
Instytut Nowych
Syntez Chemicznych



DUPONT



vet agro



LANXESS
Energizing Chemistry



SELWA LAB



stachema



Perlan
a member of Altium Group



CHEMTECH
PROCESS SEPARATION & ENGINEERING











przemysł chemiczny



Laboratorium
PRZEGLĄD OGÓLNOPOLSKI



WYDAWNICTWO
MALAMUT

TWÓJ PARTNER W LABORATORIUM

Selwa Sp. z o.o. jest autoryzowanym przedstawicielem firm:

- **SCION Instruments** ***scioninstruments.com***

Chromatografy gazowe, cieczowe spadkobiercy światowego lidera firmy Varian w tej dziedzinie:
- niezawodne chromatografy gazowe nowej generacji serii 8300/8500
- zaawansowane chromatografy gazowe ze spektrometrami masowymi SQ (8700) i TQ (8900)
- chromatografy cieczowe serii 6000-LC w róznych konfiguracjach
- systemy do przygotowania próbek headspace HT-3 i Versa (wcześniej Teledyne Tekmar)
- serie analizatorów do analizy próbek środowiskowych, petrochemicznych itp.
- wszystkie niezbędne akcesoria, części oraz kolumny do chromatografii gazowej i cieczowej
- oprogramowanie sterujące chromatografami cieczowymi i gazowymi większości marek na świecie charakteryzujące się łatwością obsługi oraz nieograniczonym zakresem możliwości obróbki danych

- **Nanalysis Corporation** ***nanalysis.com***

Nastołowe, wszechstronne spektrometry rezonansu magnetycznego dostępne pod ręką w każdym laboratorium. Spektrometry dostępne w dwóch wersjach 60MHz i 100MHz i każda w opcji ekonomicznej i profesjonalnej. Pomiary izotopów 1H, 7Li, 11B, 13C, 19F, 31P. Praca z standardowymi rurkami 5mm wykorzystywanymi dotychczas w stacjonarnych spektrometrach NMR. Urządzenia ze stałym magnesem bez konieczności chłodzenia kriogenicznego. Wyposażone w prosty, dotykowy interfejs.

- **F-DGSi** ***f-dgs.selwa-lab.pl***

Generatory gazów czystych i ultraczystych do wytwarzania gazów w dowolnym miejscu:
- generatory wodoru - czystość do 99,9999%, maksymalne ciśnienie do 12 bar
- generatory azotu - czystość do 99,995%, maksymalne ciśnienie do 8 bar
- generatory czystego i ultraczystego powietrza
- zintegrowane stacje dostarczające wodor, azot, powietrze

- **LabTech Srl** ***www.labtechsrl.com***

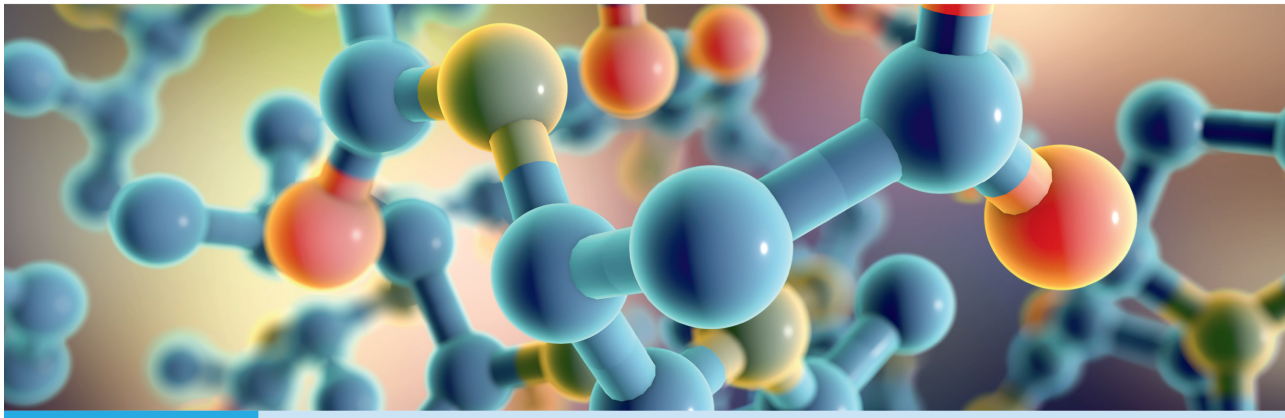
Podstawowe wyposażenie każdego laboratorium:
- wysokiej jakości wyparki próżniowe pionowe i diagonalne
- niezawodne mieszadła magnetyczne z grzaniem
- płyty grzewcze oraz bloki do mineralizacji próbek
- cyrkulatory i łaźnie wodne o szerokim zakresie zastosowania

www.selwa-lab.pl
biuro@selwa-lab.pl
tel. 0048 22 29 25 106 do 107
fax. 0048 22 29 25 108
Selwa Sp. z o.o.
ul. Grójecka 194/35
02-390 Warszawa

Perlan
a member of Altium Group

GAZELE BIZNESU 2021
Puls Biznesu

Diamenty Miesięcznika Forbes 2022



Jesteśmy liderem w dostarczaniu i wdrażaniu nowoczesnych rozwiązań z branży Analizy Instrumentalnej, Diagnostyki Molekularnej i Genomiki.

Oferujemy chromatografy, spektrometry mas, spektrometry atomowe, spektrofotometry oraz inne urządzenia wykorzystywane w analizie instrumentalnej. Razem z oprogramowaniem i wdrożeniem aplikacyjnym.

Poza sprzedażą produktów Perlan posiada wykwalifikowany zespół ponad 30 inżynierów serwisu oraz inżynierów aplikacyjnych, którzy na terenie całego kraju dbają o sprawność instrumentów i ciągłość badawczą realizowaną z udziałem naszych aparatów.



Kwadrupolowy spektrometr mas ICP-MS 7850



System 7250 GC/MS Q-TOF



Sekwenator DNBSEQ-G50

Perlan Technologies Polska Sp. z o. o.
ul. Puławska 303, 02-785 Warszawa
Telefon: (+48) 22 549 14 00; Fax: (+48) 22 549 14 01
Email: klient@perlan.com.pl

www.perlan.com.pl

UMCS

Laboratorium Analityczne
Plac M. Curie-Skłodowskiej 3
20-031 Lublin
www.lab.umcs.lublin.pl
(81) 537-57-96, (81) 537-57-46

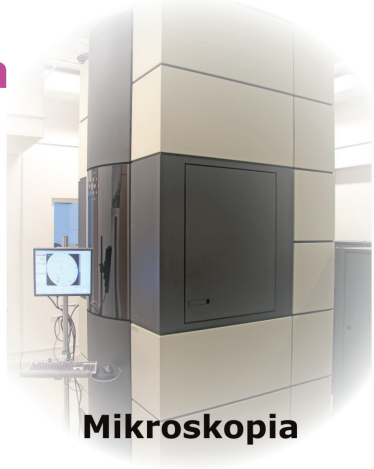






Laboratorium Analityczne

Badania komercyjne, akredytowane

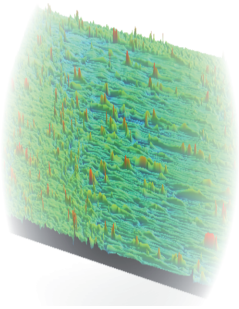


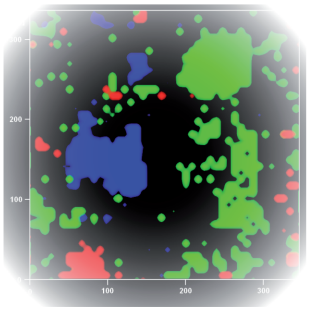




Laboratorium Analityczne
Plac M. Curie-Skłodowskiej 3
20-031 Lublin
www.lab.umcs.lublin.pl
(81) 537-57-96, (81) 537-57-46



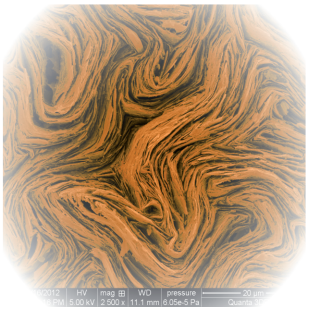




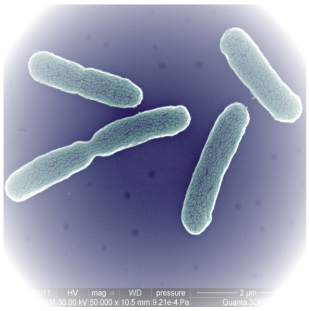

POLSKIE CENTRUM AKREDYTACJI
POLISH CENTRE FOR ACCREDITATION
PCA
Sygnatariusz EA MLA
EA MLA Signatory
CERTYFIKAT AKREDYTACJI
LABORATORIUM BADAWCZEGO
ACCREDITATION CERTIFICATE OF TESTING LABORATORY
Nr AB 1548
Potwierdza się, że: / This is to confirm that:
UNIWERSYTET MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ W LUBLINIE
Plac Marii Curie-Skłodowskiej 5, 20-031 Lublin
INSTYTUT NAUK CHEMICZNYCH
LABORATORIUM ANALITYCZNE
Plac Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin
spełnia wymagania normy PN-EN ISO/IEC 17025:2018-02
meets requirements of the PN-EN ISO/IEC 17025:2018-02 standard
Akredytowana działalność jest określona w Zakresie Akredytacji Nr AB 1548
Accredited activity is defined in the Scope of Accreditation No AB 1548
Akredytacja pozostaje w mocy pod warunkiem przestrzegania wymagań jednostki akredytującej określonych w kontrakcie Nr AB 1548
This accreditation remains in force provided the Laboratory observes the requirements of Accreditation Body defined in the Contract No AB 1548
Akredytacji udzielono dnia 21.01.2015 r.
Accreditation was granted on 21.01.2015
DYREKTOR
POLSKIEGO CENTRUM AKREDYTACJI
LUCYNA OLBORSKA
Warszawa, dnia 20 grudnia 2019 roku

Metody badawcze, którymi dysponujemy

- spektroskopia
  - FT-NMR (1D i 2D)
  - FT-IR (ATR, PAS, DRIFT, MIR)
  - FT-Ramana
  - XRF
- dyfrakcja rentgenowska (XRD, SAXS)
- porozymetria i chemisorpcja
- mikroskopia
  - elektronowa SEM, TEM
  - optyczna (metalograficzna, EDF, 3D, BF, DF)
  - sił atomowych, AFM (QNM, TM, CM, MFM, STM, EC AFM/STM)
- profilometria optyczna (3D)
- system analityczny ultrawysokiej próżni (XPS, UPS, AES, ISS, SPM, STM, AFM, LEED, TPD, FT-IR)







Spółka STACHEMA powstała w 1991 roku, jako firma zajmująca się domieszkami do betonu. Od tego roku oferta chemii budowlanej jest nieustannie poszerzana. Nowe produkty odzwierciedlają potrzeby rynku i permanentną potrzebę zwiększania jakości betonu. Rozwój spółki polega na wytwarzaniu własnego programu produktów o stale rosnących parametrach efektywności działania domieszek. **Nieodłączną częścią strategii firmy jest wysoko wykwalifikowane doradztwo technologiczne.** Jesteśmy niezwykle skoncentrowani na kompleksowym rozwiązywaniu problemów klienta, poprzez badania laboratoryjne, doradztwo technologiczne na węźle, tworzenie optymalnych receptur i stosowania adekwatnych do potrzeb, domieszek. Poprzez tak kompleksową obsługę klienta zdobywamy stale, dynamicznie rosnący, udział w rynku i niezwykle lojalnych klientów, ceniących jakość.

Firma posiada certyfikat systemu zarządzania jakością zgodnie z przepisami STN EN ISO 9001:2009. Wszystkie nasze produkty mają certyfikat kontroli wewnętrznej, posiadamy zatem prawo do znakowania naszych wyrobów europejskim znakiem zgodności.

Firma STACHEMA jest wysoko wyspecjalizowanym producentem i dostawcą kompleksowego asortymentu chemii budowlanej. Poprzez zastosowania naszej chemii budowlanej proponujemy rozwiązania techniczno-ekonomiczne w zakresie produkcji betonu, również chemicznych środków do drewna, basenów oraz dla weterynarii.



Laboratorium doświadczalne - chemia budowlana

Spółka STACHEMA Bratislava s.r.o. otrzymała **zaświadczenie o akredytacji wystawione przez Laboratorium Doświadczalne STACHEMA** z datą ważności od 23.12.2009. Akredytowane Laboratorium Doświadczalne STACHEMA wykonuje pobieranie próbek (poza zakresem akredytacji) oraz próby akredytowane poniższych materiałów budowlanych i produktów:

Próby dokonywane na świeżym betonie (określanie konsystencji, określanie zawartości powietrza, objętościowe określanie masy wilgotnej mieszanki betonowej), **próby dokonywane na betonie stężonym** (określanie wymiarów i objętościowej masy betonu stężonego, ustalanie wytrzymałości na ściskanie, wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu i inne), **próby na domieszkach** (ustalanie homogenizacji i koloru, gęstości, zawartości suchej masy, wilgotności i chłonności(nasiąkliwości) betonu itd.), **wybrane próby domieszek do betonu klasy I i klasy II, wybrane próby kruszywa do betonu, próby na małych (drobnych) produktach betonowych**.

stachema



PRODUCENT DOMIESZEK DO BETONU

WEDŁUG NORMY PN-EN 934-2

PLASTYFIKATORY
SUPERPLASTYFIKATORY
DOMIESZKI

- NAPOWIETRZAJĄCE
- PRZYSPIESZAJĄCE WIĄZANIE I TWARDNIENIE
- OPÓŹNIAJĄCE
- USZCZELNIAJĄCE
- ZWIĘKSZAJĄCE WIĘŹLIWOŚĆ WODY
- SPECJALNE I KOMPLEKSOWE

Stachema Polska Sp. z o.o. | ul. Żwirki i Wigury 49, 21-040 Świdnik
tel. +48 81 745 46 60, fax +48 81 745 46 61 | stachema@stachema.pl, www.stachema.pl

Lignofix®
kosmetyka drewna



OCHRONA I PIELĘGNACJA DREWNA

DLA KAŻDEGO

Stachema Polska Sp. z o.o. | ul. Żwirki i Wigury 49, 21-040 Świdnik
tel. +48 81 745 46 60, fax +48 81 745 46 61 | stachema@stachema.pl, www.stachema.pl

Firma **JarMag Sp. z o. o.** J. Krawczyk, M. Dmochewicz z siedzibą w Lublinie została założona w 2002 roku. Swoją działalność rozpoczęła od dystrybucji tworzyw sztucznych, włókien, przędz oraz innych produktów do przemysłu meblowego. Jarmag pracuje w Grupie czterech siostrzanych spółek. Najstarszą z nich jest Przedsiębiorstwo Przemysłowo - Handlowe "Standard" Sp. z o. o. założone w 1990 roku, oferujące szeroką gamę surowców chemicznych dla przemysłu spożywczego, paszowego, nawozowego, gumowego, szklarskiego, ceramicznego, farmaceutycznego, kosmetycznego, farbiarskiego i producentów lakierów oraz dla potrzeb chemii gospodarczej.

Dzięki licznym kontaktom zagranicznym firma stała się wiodącym importerem surowców i produktów z rynku europejskiego i azjatyckiego. Z udziałem swoich klientów wprowadziła na rynek pozycje takie jak: maty szklane, tkaniny, różnego rodzaju włókniny, piankę lateksową w rolkach i formatkach oraz maty kokosowe.

Dowodem wysokiej jakości obsługi Klienta jest wiele wyróżnień, jakie Spółka otrzymała w minionych latach. Do nich należy m. in. sześciokrotnie przyznany tytuł Gazeli Biznesu, Certyfikat Wiarygodności Biznesowej czy Diamenty Forbesa. Firma posiada również certyfikaty OEKO-TEX na asortyment którym dysponuje.

Oferujemy:

- Włókna chemiczne: poliestrowe, polipropylenowe, wiskozowe, szklane,
- Włókna naturalne: kokosowe, bambusowe,
- Włókniny polipropylenowe i poliestrowe,
- Przędze,
- Maty szklane,
- Piankę lateksową, mate kokosową, filc, spaghetti,
- Tworzywa sztuczne i biodegradowalne,
- Surowce chemiczne.

Dodatkowe informację mogą Państwo uzyskać kontaktując się bezpośrednio ze spółką.

JARMAG Sp. z o. o.

ul. K. Olszewskiego 4
20-481 Lublin

Kontakt:

Tel. (+48) (81) 71 00 600
Fax.: (+48) (81) 71 00 605

e-mail: sekretariat@jarmag.pl

www.jarmag.pl



ISBN 978-83-227-9602-3

Przedsiębiorstwo Przemysłowo Handlowe STANLAB Sp. z o.o. jest firmą prywatną założoną w 2000 roku z siedzibą w Gliwicach. Od 1 lipca 2006 główna siedziba firmy mieści się przy ul. K Olszewskiego 12 w Lublinie.

Oferta Firmy Stanlab Sp. z o. o. to ponad 3000 bardzo wysokiej jakości różnorodnych preparatów i substancji chemicznych, rozpuszczalników, odczynników, testów oraz sprzętu laboratoryjnego, który posiadamy w ciągłej sprzedaży. Klientami firmy Stanlab Sp. z o. o. są hurtownie chemiczne, szpitale, ośrodki badawczo-naukowe, różnego rodzaju laboratoria kosmetyczne, medyczne, stomatologiczne, laboratoria przyzakładowe, szkoły, uczelnie, instytuty badawcze. Obsługujemy kilka tysięcy podmiotów. Pod potrzeby odbiorców rozwinęliśmy również usługę konfekcjonowania chemikaliów, które dostarczamy na rynek w drobnych opakowaniach. We wrześniu 2012 r. firma Stanlab Sp. z o. o. kupiła nieruchomość przy ul. Diamentowej w Lublinie poszerzając jednocześnie zakres swojego działania o obrót płytami meblowymi, sklejką szalunkową, płytami fornirowanymi, drewnem i tarcicą. W sprzedaży znajdują się również akcesoria meblowe oraz materiały plandekowe.

Współpracujemy w firmami z Polski oraz z zagranicy. Silne kontakty wiążą nas z krajami Wschodniej Europy oraz państwami zachodnioeuropejskimi jak: Holandia, Belgia, Hiszpania, Francja, Niemcy, Włochy oraz Państwami azjatyckimi Chiny, Kazachstan Japonia.

Dodatkowe informację mogą Państwo uzyskać kontaktując się bezpośrednio ze spółką.

PPH STANLAB Sp. z o. o.

ul. K. Olszewskiego 13
20-481 Lublin

Kontakt:

tel. +48 81 710 07 00
fax. +48 81 710 07 05

e-mail: info@stanlab.eu
www: www.stanlab.eu
sklep: www.sklep.stanlab.eu