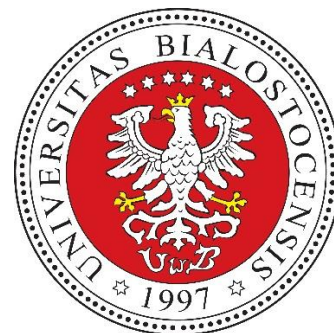




ROZPRAWA DOKTORSKA

**Opracowanie metodyk analitycznych badania
wybranych lantanowców i ich specjacji w żywności**

Żaneta Arciszewska

Praca wykonana w Zakładzie Chemii Analitycznej

Wydziału Chemii Uniwersytetu w Białymstoku

pod kierunkiem prof. dr hab. Beaty Godlewskiej-Żyłkiewicz

Pragnę złożyć najserdeczniejsze podziękowania

Pani Promotor

Prof. dr hab. Beacie Godlewskiej-Żyłkiewicz za merytoryczne rady, cierpliwość, poświęcony czas oraz pomoc w realizacji niniejszej pracy

Wszystkim pracownikom i doktorantom Zakładu Chemii Analitycznej Wydziału Chemii UWB za pomoc i współpracę w miłej atmosferze

dr Sofii Gama (University of Lisbon)

i prof. Demetrio Milea (Università degli Studi di Messina) za poświęcony czas oraz pomoc w realizacji badań dotyczących modelowania specjacji lantanowców w roztworach wodnych

dr Agacie Wawrzyńczak i prof. dr hab. Izabeli Nowak z Zakładu Chemii Stosowanej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu za udostępnienie mezoporowatych materiałów krzemionkowych do badań dotyczących wydzielania jonów lantanowców

dr Marcie Hryniewickiej z Zakładu Analiz Farmaceutycznych i Żywności Wydziału Chemii UWB za wykonanie analiz ESI-MS

dr Annie Basa z Zakładu Chemii Materiałów Wydziału Chemii UWB za wykonanie analiz SEM-EDS

dr hab. Agacie Jabłońskiej-Trypuć z Katedry Chemii, Biologii i Biotechnologii Politechniki Białostockiej za udostępnienie komórek nowotworowych wykorzystanych w badaniach akumulacji związków gadolinu

**Z całego serca dziękuję rodzicom oraz mężowi za
wsparcie i bezgraniczną wiarę w moje możliwości**



N A R O D O W E C E N T R U M N A U K I

Niniejsza praca została częściowo wykonana w ramach projektu:

NCN OPUS 15, Badania zależności między strukturą molekularną a aktywnością biologiczną
związków pochodzenia naturalnego o potencjalnym działaniu konserwującym i ich
kompleksów z metalami 2018/29/B/NZ9/01997;

kierownik projektu: prof. dr hab. Włodzimierz Lewandowski



Funded by
the European Union

Część badań została wykonana podczas staży zagranicznych Short-term Scientific Mission (STSM) finansowanych przez Europejski Program Współpracy w Dziedzinie Badań Naukowo-Technicznych (COST) w ramach Network for Equilibria and Chemical Thermodynamics Advanced Research (NECTAR) COST ACTION 18202

Spis treści

Wstęp	9
1. Lantanowce - charakterystyka, zastosowanie i występowanie w środowisku przyrodniczym	11
1.1. Właściwości metali z grupy lantanowców	13
1.2. Charakterystyka związków chemicznych lantanowców	16
1.2.1 Tlenki lantanowców	16
1.2.2. Wodorotlenki lantanowców	16
1.2.3. Sole lantanowców	17
1.2.4. Związki lantanowców z węglem	17
1.2.5. Związki kompleksowe lantanowców	18
1.3. Zastosowanie lantanowców i ich związków w przemyśle, rolnictwie i medycynie	19
1.3.1 Przemysł	19
1.3.2. Rolnictwo	22
1.3.3. Medycyna	22
1.4. Lantanowce pochodzenia antropogenicznego w środowisku	24
1.5. Przenoszenie Ln w łańcuchu troficznym i ich bioakumulacja w żywności	26
2. Aktywność biologiczna lantanowców i ich wpływ na organizmy żywe	34
2.1. Oddziaływanie lantanowców na rośliny i zwierzęta	35
2.2. Wpływ lantanowców na zdrowie człowieka	39
2.3. Właściwości biologiczne kompleksów lantanowców ze związkami biologicznie czynnymi	40
3. Cel pracy	43
4. Specjacja chemiczna lantanowców w układach biologicznych	45
4.1. Techniki pomiarowe stosowane w modelowaniu specjacji związków chemicznych	46
4.2. Charakterystyka i właściwości kwasu kawowego	53
4.3. Badanie specjacji chemicznej Eu, Gd, Dy i ich kompleksów z kwasem kawowym w roztworze wodnym	56
4.3.1. Odczynniki i roztwory stosowane w badaniach specjacji chemicznej	56
4.3.2. Procedury wyznaczania stałych protonowania kwasu kawowego i stałych trwałości związków kompleksowych kwasu kawowego z lantanowcami	57
4.3.3. Wyznaczanie stałych protonowania kwasu kawowego	58
4.3.4. Wyznaczanie składu i stałych trwałości związków kompleksowych wybranych jonów Ln(III) z kwasem kawowym	62
5. Oznaczanie lantanowców w próbkach środowiskowych i żywności	70
5.1. Metody oznaczania lantanowców	70
5.1.1. Atomowa spektrometria absorpcyjna	70
5.1.2. Spektrometria mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej	76
5.2. Metody wydzielania i zateżniania lantanowców techniką ekstrakcji do fazy stałej	82

5.2.1. Uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe	87
5.2.2. Historia, podział i charakterystyka materiałów OMS	87
5.2.3. Synteza i modyfikacja uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych	89
5.2.4. Zastosowanie uporządkowanych materiałów mezoporowatych do wydzielania lantanowców	92
5.3. Metodyka badań	98
5.3.1. Odczynniki, roztwory i certyfikowane materiały odniesienia	98
5.3.2. Procedury przygotowania próbek do analizy	99
5.3.3. Terminy i wzory stosowane w pracy	100
5.3.4. Aparaturowe warunki pomiarowe spektrometrów HR-CS ETAAS i ICP-MS.....	101
5.4. Opracowanie metody oznaczania wybranych lantanowców techniką wysokorozdzielczej atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją elektrotermiczną.....	103
5.4.1. Dobór modyfikatora powierzchni rurki grafitowej podczas oznaczania Eu i Dy	105
5.4.2. Optymalizacja parametrów pomiarowych stosowanych podczas oznaczania europu techniką HR-CS ETAAS	118
5.4.3. Charakterystyka analityczna metody oznaczania europu techniką HR-CS ETAAS	122
5.4.4. Zastosowanie opracowanej metody do analizy próbek wody i roślin	124
5.5. Opracowanie metody oznaczania Eu, Gd i Dy techniką spektrometrii mas z plazmą indukcyjnie wzbudzoną	128
5.5.1. Optymalizacja warunków oznaczania wybranych lantanowców metodą ICP-MS/MS.....	128
5.5.2. Charakterystyka analityczna oznaczania Eu, Gd i Dy techniką ICP-MS z zastosowaniem komory kolizyjno/reakcyjnej	141
5.5.3. Zastosowanie techniki ICP-QQQ w badaniach akumulacji gadolinu w ludzkich liniach komórkowych.....	146
5.6. Wydzielanie wybranych lantanowców na modyfikowanych mezoporowatych materiałach krzemionkowych techniką ekstrakcji do fazy stałej	150
5.6.1. Optymalizacja warunków wydzielania Eu(III) na modyfikowanych mezoporowatych materiałach krzemionkowych techniką d-SPE	152
5.6.2. Badanie warunków wydzielania Eu(III) na modyfikowanych mezoporowatych materiałach krzemionkowych techniką SPE w kolumnach (technika dynamiczna).....	156
5.6.3. Zastosowanie opracowanej metody do wydzielania Eu, Gd i Dy z próbek żywności i wody	158
Podsumowanie i wnioski.....	163
Streszczenie	169
Abstract	171
Dorobek naukowy	173
Literatura	177
Spis rysunków.....	197
Spis tabel	201

Wstęp

W ostatnich dziesięcioleciach obserwuje się dynamiczny wzrost wydobycia i zastosowania lantanowców, które posiadają wiele wyjątkowych właściwości fizycznych i chemicznych (wysoka stabilność termiczna, wysokie przewodnictwo elektryczne, silny magnetyzm i wysoki połysk). Zostały one określone mianem „witamin” współczesnego przemysłu. Lantanowce są kluczowym surowcem w różnych sektorach przemysłu, zwłaszcza w przemyśle wytwarzającym wysoce precyzyjne nowe technologie, a także w sektorach zielonej energii i wojskowości. Równie ważne zastosowanie lantanowców wiąże się z wykorzystaniem ich w farmakologii i medycynie. Gadolin w postaci związków chelatowych z ligandami organicznymi stosowany jest do wzmocnienia kontrastu w badaniu rezonansem magnetycznym oraz angiografii rezonansu magnetycznego. Ponadto lantanowce od ponad 30 lat są wykorzystywane w produkcji roślinnej i zwierzęcej, zwłaszcza w Chinach, które posiadają największe złoża ich minerałów. Stosowane są jako dodatki paszowe w celu przyspieszenia wzrostu i tuczu zwierząt hodowlanych oraz jako nawozy, gdyż korzystnie działają również na rozwój roślin, wpływając na poprawę plonów upraw roślinnych.

Powszechne stosowanie lantanowców w różnych gałęziach przemysłu oraz w rolnictwie prowadzi do stałego wzrostu stężeń tych pierwiastków w środowisku, co może mieć wpływ nie tylko na system wodny, ale także ekosystem roślinny i glebowy. Szczególną uwagę zwraca obserwowana antropogeniczna anomalia Gd w jeziorach, ujściach rzek, wodach przybrzeżnych, wodach gruntowych, a także w wodach wodociągowych. Lantanowce obecne w ekosystemie przedostają się do organizmów roślinnych i zwierzęcych w których mogą się akumulować, następnie zostając włączone w łańcuch pokarmowy ludzi. A informacje na temat skutków działania lantanowców i ich toksyczności u ludzi są ograniczone. Chociaż jeszcze do niedawna uważano, że jest mało prawdopodobne, aby lantanowce pełniły biologiczną rolę w komórkach, to pojawiają się nowe badania wskazujące na ich znaczenie. Specyficzną biologiczną rolę lantanowców odkryto w roku 2011. Dowiedziano wówczas, że jony La(III) i Ce(III) powodują wzrost aktywności enzymu MDH w komórkach bakterii. Wykazano również, że lantanowce w reakcjach komórkowych były preferowane w stosunku do jonów metali niezbędnych fizjologicznie, ale nie były wymagane do wzrostu bakterii. W związku z tym nasuwa się pytanie o oddziaływanie lantanowców ze związkami organicznymi o znaczeniu biologicznym. Aby lepiej poznać działanie biologiczne tych metali niezbędne staje się modelowanie specjacji chemicznej ze związkami organicznymi występującymi w organizmach roślinnych i zwierzęcych.

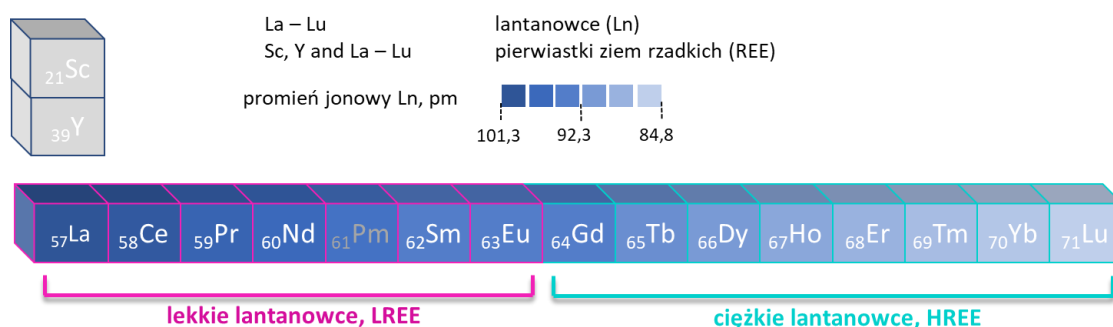
Warto zauważyć, że do tej pory w Europie nie wprowadzono norm określających dopuszczalne stężenie lantanowców w glebach, wodach i produktach spożywczych. Konieczne

wydaje się monitorowanie zawartości lantanowców na obszarach, w których stosowane są jako nawozy, a także na wysypiskach e-odpadów, gdzie spływ powierzchniowy mógłby zanieczyścić lokalne środowisko. Pomimo, że badania zawartości lantanowców w różnych typach próbek środowiskowych, w tym wód prowadzone są na całym świecie od dziesięcioleci, to nadal prowadzone są prace nad opracowaniem nowych metod ich rozdzielania i oznaczania. Jest to spowodowane ich podobieństwem chemicznym oraz niskimi zawartościami w próbkach środowiskowych i biologicznych (ng/L lub poniżej), a także obecnością dużego nadmiaru innych substancji chemicznych mogących wpływać na dokładność wyników oznaczania. Technika, która obecnie jest najczęściej wykorzystywana do oznaczania niskich stężeń lantanowców w różnego typu próbkach jest spektrometria mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie. Liczne interferencje występujące podczas pomiarów utrudniają jednak otrzymanie dokładnych wyników oznaczeń. Zastosowanie innych technik analitycznych, w tym atomowej spektrometrii absorpcyjnej jest ograniczone niską czułością. Z tego względu do procedury analitycznej niezbędne jest wprowadzenie etapu wzbogacania i/lub oddzielenia analitu od matrycy. W tym celu wykorzystuje się metody strąceniowe lub techniki ekstrakcyjne m.in. ekstrakcję do fazy stałej. Umożliwia ona oddzielenie analitu od matrycy, a także jego załadowanie na złożu sorbenta. Wśród nowych nanosorbentów wiele zalet wykazują uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe charakteryzujące się regularnym rozłożeniem nanoporów, dużą powierzchnią właściwą, prostą metodyką syntezy oraz łatwością modyfikacji powierzchni grupami organicznymi, a to sprawia, że stają się one selektywnymi adsorbentami jonów metali.

Biorąc pod uwagę wymienione problemy moja praca doktorska będzie dotyczyła tematów modelowania specjacji wybranych lantanowców z organicznymi związkami naturalnie występującymi oraz opracowania metod wydzielania i oznaczania lantanowców w próbkach żywności.

1. Lantanowce - charakterystyka, zastosowanie i występowanie w środowisku przyrodniczym

W szóstym okresie układu okresowego znajduje się grupa 15 pierwiastków chemicznych od lantanu do lutetu o wspólnej nazwie lantanowce (ang. lanthanide, Ln). Często metale te wraz ze skandem i itrem, określane są pierwiastkami ziem rzadkich (ang. *Rare Earth Elements*, REE). Lantanowce tradycyjnie dzieli się na dwie grupy: grupę pierwiastków ziem rzadkich lekkich (LREE), która zawiera pierwiastki od lantanu do europu oraz grupę pierwiastków ziem rzadkich ciężkich (HREE), która zawiera pierwiastki od gadolinu do lutetu (Rysunek 1).

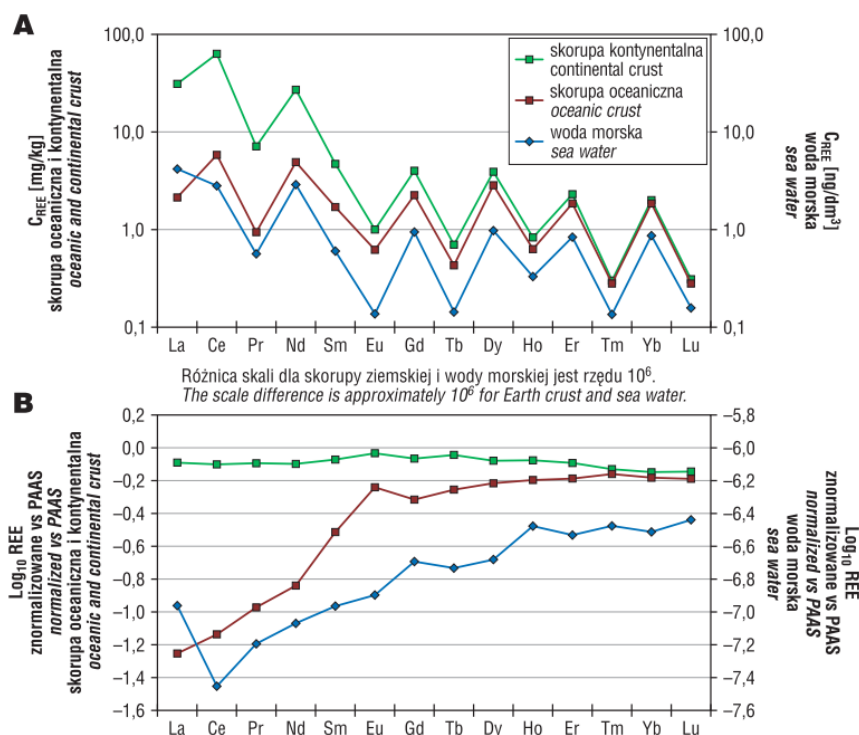


Rysunek 1. Pierwiastki należące do grupy lantanowców.

W skorupie ziemskiej pierwiastki z grupy lantanowców o niskiej liczbie atomowej występują bardziej licznie niż pierwiastki o wysokiej liczbie atomowej. Średnia całkowita zawartość lantanowców (ΣLn) w skorupie ziemskiej wynosi w zależności od źródła od 169 do 189 mg/kg [1,2]. Na przykład Ce pod względem rozpowszechnienia w skorupie ziemskiej zajmuje dwudzieste piąte miejsce, a jego zawartość (około 68 mg/kg) jest wyższa niż zawartość Cu (28 mg/kg) i Pb (17 mg/kg). Najmniejsze rozpowszechnienie wykazuje Tm (0,30 mg/kg), jednak nawet on jest liczniejszy niż metale z grupy platynowców [2,3].

Ln występują naturalnie w skorupie ziemskiej zgodnie z regułą Oddo-Harkinsa. Pierwiastki o parzystych liczbach atomowych występują od dwóch do siedmiu razy częściej niż lantanowce o nieparzystych liczbach atomowych. Prowadzi to do otrzymania typowego zygzakowatego kształtu na logarytmicznych wykresach stężenia w funkcji liczby atomowej, co zostało zobrazowane na rysunku 2A. Aby zniwelować efekt wynikający z reguły Oddo-Harkinsa wykonuje się normalizację zawartości Ln w badanych materiałach do zawartości Ln w skałach przyjętych jako geologiczne materiały odniesienia. Materiały te reprezentują pierwotne zawartości Ln w momencie formowania skorupy ziemskiej, a więc bez wpływu procesów wtórnych. Zwykle normalizację wykonuje się względem zawartości Ln w chondrycie lub skałach łupkowych (np. ang. *Post Archean Australian Shale*, PAAS). Znormalizowane zawartości Ln

względem łupków w próbkach wody morskiej pokazują wyraźne zubożenie LREE i wzbogacenie HREE w porównaniu ze skałą referencyjną [4,5]. Na rysunku 2B przedstawione zostało porównanie zawartości Ln w skorupie kontynentalnej oraz skorupie i wodzie oceanicznej. Obecność anomalii w takich profilach może świadczyć o antropogenicznych zmianach udziału danego pierwiastka w badanym układzie. Duże anomalie obserwuje się w przypadku Ce i Eu, które mogą występować na różnych stopniach utlenienia, jako kationy czterowartościowe i dwuwartościowe, wykazując inne właściwości niż jony trójwartościowe.



Rysunek 2. Rozkład nieznormalizowanej zawartości Ln w skorupie ziemskiej, skorupie i wodzie oceanicznej (A) oraz po znormalizowaniu względem wzorca PAAS (B) [5].

Lantanowce jako pierwiastki litofilne występują w przyrodzie głównie w postaci fosforanów, węglanów i krzemianów. Znanych jest ponad 200 minerałów, w których występują lantanowce, jednak największe znaczenie ekonomiczne mają złoża bastnezytu (LnCO_3) znajdujące się w Chinach i Kalifornii. Złoża monacytu (LnPO_4), występujące w Australii, RPA, Chinach, Brazylii, Malezji, Indiach i Rosji, są drugim co do wielkości skupiskiem pierwiastków ziem rzadkich [3]. Te dwa minerały są bogate w lantanowce lekkie, ale skład poszczególnych minerałów jest zróżnicowany w zależności od miejsca występowania [6].

Światowe zapotrzebowanie na pierwiastki ziem rzadkich drastycznie wzrosło w ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat. W roku 2022 wydobycie tlenków pierwiastków ziem rzadkich wynosiło 300 000 ton i było o 25% większe niż w roku 2020. Obecnie Chiny są największym na świecie producentem pierwiastków ziem rzadkich, odpowiadając za prawie 70% światowej

rocznej produkcji, szacowanej na 210 000 ton. Pozostała produkcja REE przypada na Stany Zjednoczone (14%), Australię (6%), Birmę (4%) i Tajlandię (2,4%) [7]. Rosnący popyt na pierwiastki ziem rzadkich na świecie oraz ryzyko ich ograniczonej podaży, wynikające z faktu, że ich wydobycie zlokalizowane jest tylko w kilku krajach, sprawiły, że metale te zostały sklasyfikowane przez Komisję Europejską jako surowce o krytycznym znaczeniu technologicznym [8].

1.1. Właściwości metali z grupy lantanowców

Metale z grupy lantanowców w stanie wolnym są metalami srebrzystobiałymi, miękkimi i kowalnymi, łatwo matowiejącymi na powietrzu, które rozpuszczają się w rozcieńczonych kwasach z wydzielaniem wodoru. Na ogół lantanowce mają sieć krystaliczną o strukturze heksagonalnej o największym wypełnieniu przestrzeni. Wyjątek stanowi europ, który ma strukturę regularną, zewnętrze centrowaną o najmniejszym wypełnieniu przestrzeni oraz iterb, o strukturze regularnej, wewnątrz centrowanej [9].

Wartości temperatur topnienia Ln są bardzo zróżnicowane i wynoszą od 819 °C do 1663 °C (tabela 1). Najniższe temperatury topnienia mają Eu i Yb, co wyjaśnić można ich odmienną strukturą sieci przestrzennej i nieco luźniejszym ułożeniem atomów od pozostałych Ln [9,10].

Wśród pierwiastków trójwartościowych Ln wykazują najniższe potencjały normalne, których wartości rosną od La do Lu, odpowiednio od -2,52 do -2,25 V. Zatem w środowisku wodnym są one silnymi reduktorami, porównywalnymi do magnezu. Zdolności redukujące w szeregu Ln maleją wraz ze wzrostem liczby atomowej. Charakteryzuje je mała elektroujemność, która w skali Paulinga wynosi 1,1 dla La, Ce i Pr oraz 1,2 dla lantanowców od Nd do Lu [9,10].

Unikalną cechą lantanowców jest duże podobieństwo ich właściwości chemicznych, co jest konsekwencją takiej samej struktury elektronowej powłok zewnętrznych i niewielkich różnic promieni atomowych i jonowych (rysunek 1). Struktury elektronowe atomów Ln podano w tabeli 1. Zauważyć można, że od ceru do lutetu, ze wzrostem liczby atomowej przybywa elektronów walencyjnych na podpowłocę 4f. Wyjątek stanowią atomy lantanu, gadolinu i lutetu, które mają jeden elektron obsadzony na podpowłocę 5d. Przejście elektronu z podpowłoki 5d do podpowłoki 4f pozwala na uzyskanie trwałej konfiguracji $4f^7$ w Gd o liczbie atomowej 64 oraz w Eu o liczbie atomowej 63. Podobnie jest z konfiguracją $4f^{14}$, którą osiąga nie tylko ostatni z lantanowców, Lu, ale również poprzedzający go Yb. Wszystkie lantanowce występują na III stopniu utlenienia. Atom lantanowca podczas tworzenia trójdodatnio naładowanego jonu

traci elektrony 6s i jeden elektron 5d (jeśli go posiada) lub elektrony 4f (w przypadku braku elektronu 5d). Cer, prazeodym i terb mogą również występować na +4 stopniu utlenienia, natomiast samar, europ i iterb na +2 stopniu utlenienia.

Obecność niesparowanych elektronów na podpowłoce 4f sprawia, że lantanowce wykazują właściwości paramagnetyczne. Wyjątek stanowią lantan i lutet, które posiadają odpowiednio konfigurację $4f^0$ i $4f^{14}$.

Jony Ln(III) w kryształach i roztworach posiadają charakterystyczne widma absorpcji i emisji w zakresie bliskiego ultrafioletu i światła widzialnego oraz bliskiej podczerwieni. Widma te są wywołane przejściami elektronów z podpowłoki 4f. Jony Ln(III) po naświetleniu wykazują właściwości luminescencyjne emitując promieniowanie o wąskiej szerokości linii spektralnej. Ln ze względu na właściwości emisyjne (luminescencyjne) można podzielić na trzy grupy:

- nie wykazujące emisji: La(III) i Lu(III)
- wykazujące silną luminescencję w zakresie widzialnym: Sm(III), Eu(III), Tb(III) i Dy(III)
- wykazujące słabe właściwości luminescencyjne: Pr(III), Nd(III), Ho(III), Er(III), Tm(III) i Yb(III) [11].

Największe natężenie emisji promieniowania o bardzo wąskim zakresie spektralnym wykazują jony Eu(II), Eu(III) i Tb(III). Promieniowanie emitowane przez jony Eu(II) ma barwę niebieską, przez jony Eu(III) – czerwoną, a przez jony Tb(III) - zieloną [9]. Właściwości luminescencyjne Ln można wzmocnić poprzez utworzenie związku kompleksowego jonu Ln(III) z odpowiednim ligandem organicznym; zjawisko to nazywane jest efektem antenowym [11].

Charakterystyczną właściwością lantanowców jest kontrakcja, czyli zmniejszanie się promieni atomowych i jonowych ze wzrostem liczby atomowej związane ze zwiększonym przyciąganiem elektronów walencyjnych przez jądro wraz ze wzrostem jego ładunku. Promień atomowy zmniejsza się od 187,7 pm (dla La) do 173,4 pm (dla Lu) w serii lantanowców. Wyjątek stanowią europ o promieniu atomowym 204,2 pm i iterb o promieniu 194,0 pm [9,12]. Zjawisko kontrakcji zachodzi dla jonów lantanowców na różnych stopniach utlenienia, lecz najbardziej widoczne jest dla jonów Ln^{3+} . Promień jonowy zmniejsza się szybciej od lantanu do gadolinu, osiągając wartość od 106,1 pm do 93,8 pm, lecz wolniej od terbu do lutetu, osiągając wartości od 92,3 pm do 84,8 pm [9]. Promienie jonowe w środku serii Ln są podobne do promienia jonowego jonu Ca^{2+} [13]. Jony lantanowców są stosunkowo duże i w sieci przestrzennej niezbyt silnie oddziałują z sąsiadującymi z nimi anionami, co ułatwia zachowanie jonowego charakteru ich związków. Ten sam czynnik powoduje, że Ln, w odróżnieniu od np. platynowców, wykazują słabszą tendencję do tworzenia związków kompleksowych [10].

Tabela 1. Właściwości lantanowców [3,9,14].

Symbol	Konfiguracja elektronowa	Masa atomowa, u	Gęstość, g/cm ³	Temperatura topnienia, °C	Promień atomowy, pm	Promień jonowy Ln ³⁺ , pm	Energia jonizacji, kJ/mol	Entalpia tworzenia monoatomowego gazu, kJ/mol	Entalpia hydratacji, kJ/mol	Stała hydrolizy -log*β ⁽¹⁾
⁵⁷ La	5d ¹ 6s ²	138,91	6,16	920	187,7	106,1	3493	-	3326	9,01
⁵⁸ Ce	4f ² 6s ²	140,12	6,77	798	182,4	103,4	3512	419	3380	10,6
⁵⁹ Pr	4f ³ 6s ²	140,91	6,48	931	182,8	101,3	3623	356	3421	8,55
⁶⁰ Ne	4f ⁴ 6s ²	144,27	7,00	1021	182,2	99,5	3705	328	3454	8,43
⁶¹ Pm	4f ⁵ 6s ²	147	7,22	1042	181,0	-	-	301		
⁶² Sm	4f ⁶ 6s ²	150,35	7,54	1074	180,2	96,4	3898	207	3512	8,34
⁶³ Eu	4f ⁷ 6s ²	151,96	5,25	822	204,2	95,0	4033	178	3538	8,31
⁶⁴ Gd	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	157,25	7,87	1313	180,2	93,8	3744	398	3567	8,35
⁶⁵ Tb	4f ⁹ 6s ²	158,92	8,25	1365	178,2	92,3	3792	389	3600	8,16
⁶⁶ Dy	4f ¹⁰ 6s ²	162,50	8,56	1412	177,3	90,8	3898	291	3634	8,10
⁶⁷ Ho	4f ¹¹ 6s ²	164,93	8,78	1474	176,6	89,4	3937	301	3663	8,04
⁶⁸ Er	4f ¹² 6s ²	167,26	9,05	1529	175,7	88,1	3908	317	3692	7,99
⁶⁹ Tm	4f ¹³ 6s ²	168,93	9,32	1545	174,6	86,9	4038	232	3717	7,95
⁷⁰ Yb	4f ¹⁴ 6s ²	173,04	6,97	819	194,0	85,8	4197	152	3740	7,92
⁷¹ Lu	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	174,97	9,84	1663	173,4	84,8	3898	-	3759	7,90

⁽¹⁾log*β = [Ln(OH)²⁺]/[H⁺][Ln³⁺]

1.2. Charakterystyka związków chemicznych lantanowców

1.2.1 Tlenki lantanowców

Tlenki Ln stanowią jedną z najlepiej poznanych grup związków. Ln wykazują duże powinowactwo do tlenu, tworząc głównie tlenki na +3 stopniu utlenienia. Samar i europ mogą tworzyć tlenki na +2 stopniu utlenienia, SmO i EuO. Otrzymuje się je poprzez redukcję Sm_2O_3 i Eu_2O_3 metalicznymi lantanowcami w podwyższonej temperaturze [9]. Redukcja tlenku Eu_2O_3 lantanem lub europem, ale również węglem, daje trwały tlenek EuO. W podobny sposób uzyskano NdO, SmO i YbO, chociaż w tych przypadkach konieczne było zastosowanie wysokiego ciśnienia. Europ i samar tworzą również tlenki o mieszanej wartościowości o wzorze ogólnym Ln_3O_4 . Cer, prazeodym i terb mogą tworzyć tlenki na +4 stopniu utlenienia, a najtrwalszym z nich jest CeO_2 [12].

Tlenki Ln_2O_3 można otrzymać poprzez spalanie metali w tlenie lub rozkład termiczny wodorotlenków, węglanów, azotanów(V), siarczanów(VI) lub soli kwasów organicznych w powietrzu. Zastosowana temperatura i warunki otrzymywania tlenków wpływają na ich strukturę. Tlenki LREE otrzymywane w niskiej temperaturze mają strukturę regularną, a w wysokiej – heksagonalną, natomiast tlenki HREE wykazują strukturę regularną. Tlenki Ln(III) są praktycznie nierozpuszczalne w wodzie, lecz łatwo rozтворяją się w kwasach. Tlenki te absorbując z powietrza ditlenek węgla i parę wodną przechodzą stopniowo w wodorotlenki [9].

1.2.2. Wodorotlenki lantanowców

Wodorotlenki Ln otrzymuje się przez działanie gazowym amoniakiem, roztworem wodnym amoniaku lub wodorotlenków litowców na gorące roztwory soli Ln(III) lub hydrolizę ich soli. Mają postać galaretowatych osadów, które ze względu na bardzo rozwiniętą powierzchnię posiadają silne właściwości adsorpcyjne. $\text{Ln}(\text{OH})_3$ są nierozpuszczalne w wodzie, natomiast dobrze rozpuszczają się w rozcieńczonych i stężonych kwasach. Związki te absorbują ditlenek węgla z powietrza, tworząc kwaśne węglany.

Wytrącanie $\text{Ln}(\text{OH})_3$ z roztworów zachodzi przy różnym pH i jest zależne od rodzaju lantanowca, stężenia roztworu i rodzaju anionów. W obecności $0,1 \text{ mol/L NO}_3^-$ progowe pH strącania wodorotlenków lantanowców w temp. 25°C waha się od pH 7,47 (La) do 5,74 (Lu). Różnice w wartościach pH, przy których następuje strącanie wodorotlenków poszczególnych lantanowców mogą być wykorzystane do ich rozdzielania. W tabeli 2 zostały przedstawione progowe wartości pH strącania wodorotlenków wybranych lantanowców w zależności od stężenia anionu NO_3^- [9].

Tabela 2. Progowe pH strącania wodorotlenków wybranych Ln(III) w temperaturze 25 °C [9].

Jon	pH	
	w 0,1 mol/L NO ₃ ⁻	w 0,01 mol/L NO ₃ ⁻
Eu ³⁺	6,61	7,25
Gd ³⁺	6,58	6,19
Dy ³⁺	6,24	-

1.2.3. Sole lantanowców

Halogenki lantanowców są związkami dobrze rozpuszczalnymi w wodzie, z wyjątkiem fluorków typu LnF₃, które są trudnorozpuszczalne, podobnie jak CaF₂. Halogenki Ln(III) tworzą hydraty o różnym stopniu uwodnienia. Związki te rozkładają się pod wpływem ogrzewania tworząc tlenohalogenki. Chlorki, bromki i jodki lantanowców otrzymuje się przez rozpuszczenie tlenków, wodorotlenków lub węglanów Ln(III) odpowiednio w HCl, HBr lub HI, a następnie krystalizację. Chlorki, bromki i jodki lantanowców (III) są substancjami silnie higroskopijnymi, dobrze rozpuszczalnymi w wodzie i etanolu [9].

Azotany (V) lantanowców (III) otrzymuje się przez rozpuszczenie tlenków Ln(III) w kwasie azotowym i krystalizację. Uwodnione azotany (V) lantanowców (III) są silnie higroskopijne oraz bardzo dobrze rozpuszczalne w wodzie, etanolu i kwasie azotowym (V) [9].

1.2.4. Związki lantanowców z węglem

Węglik lantanowców otrzymać można przez ogrzewanie ich tlenków z drobno sproszkowanym czystym grafitem w temperaturze ok. 2000 °C (w atmosferze wodoru) lub bezpośrednie ogrzewanie Ln z węglem [9]. Najczęściej tworzą się węgliki typu LnC₂, ale znane są również LnC, Ln₂C, Ln₃C i Ln₂C₃. W zależności od rodzaju lantanowca, ich właściwości fizyczne mogą zmieniać się w szerokim zakresie [12,15]. Charakterystyka węglików Ln pod względem właściwości fizycznych nadal nie jest pełna. Przykładem może być temperatura topnienia, której wartości zostały wyznaczone jedynie dla LaC₂ (2400 °C), CeC₂ (2340 °C), PrC₂ (2320 °C), NdC₂ (2260 °C) i SmC₂ (2240 °C) [16]. Huang i Yang [15] metodami obliczeniowymi wyznaczyli temperaturę topnienia EuC₂ (893,85 °C), jednak brak jest danych eksperymentalnych, które potwierdziłyby tę wartość. Węglik Ln w obecności powietrza hydrolizują do acetylenu [17], natomiast w obecności wody przechodzą w tlenki z wydzielaniem wodoru, węglowodorów nasyconych, alkanów i alkinów [9].

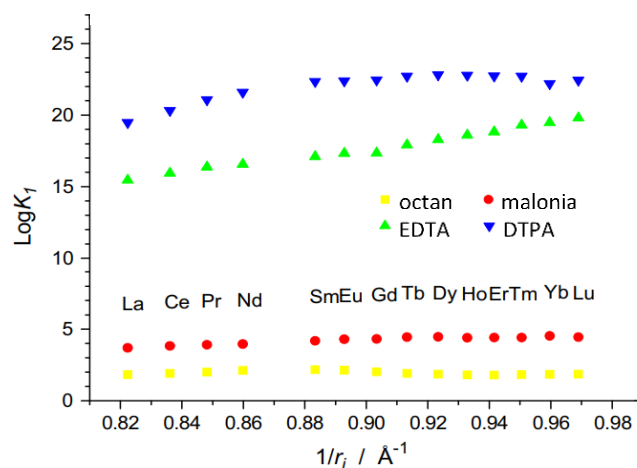
1.2.5. Związki kompleksowe lantanowców

W przeciwieństwie do metali przejściowych, Ln nie mają jednej ściśle określonej liczby koordynacyjnej. Liczbę koordynacyjną Ln można określić jedynie na podstawie badań przeprowadzonych metodą dyfrakcji rentgenowskiej i nie można jej przewidzieć na podstawie widma absorpcji, ani koloru. Jak wcześniej wspomniano, jony Ln^{3+} mają duże promienie jonowe i w związku z tym mogą przyjmować wysokie liczby koordynacyjne. W kryształach udokumentowano występowanie liczb koordynacyjnych od 3 do 12 [13]. Najczęściej spotykaną liczbą koordynacyjną lantanowców lekkich jest 9, a lantanowców ciężkich 8. Liczba koordynacyjna 8 lub 9 jest często obserwowana w przypadku ligandów jednokleszczowych, natomiast w przypadku ligandów wielokleszczowych przyjmuje często wartość 12 [3,9,12]. Właściwości związków kompleksowych Ln(III) są w dużym stopniu determinowane przez zjawisko kontrakcji; zaobserwowano, że wraz ze zmniejszaniem się liczby atomowej Ln spada liczba koordynacyjna. Na przykład wśród halogenków liczba koordynacyjna spada z 11 w LaF_3 do 9 w LuF_3 oraz od 9 w LaCl_3 i LaBr_3 do 6 w LuCl_3 i LuBr_3 [18,19].

W celu określenia charakteru wiązań chemicznych w związkach kompleksowych lantanowców oraz odpowiedzi na pytanie czy elektrony z podpowłoki 4f przyczyniają się do tworzenia wiązań w kompleksach, wykorzystano metody chemii kwantowej. Obecnie uważa się, że wiązania chemiczne w kompleksach lantanowców wykazują właściwości polarnych wiązań kowalencyjnych, a elektrony 4f nie biorą udziału w wiązaniu. Główny wkład pochodzi z orbitali 5d i 6s, podczas gdy orbital 4f jest wysoce zlokalizowany [3].

Zgodnie z teorią Pearsona, lantanowce jako twarde kwasy wykazują duże powinowactwo do twardych zasad, co oznacza że mają tendencję do tworzenia wiązań chemicznych, m.in. z atomami tlenu i azotu. Większość związków kompleksowych lantanowców posiada zatem wiązanie Ln-O, znacznie rzadziej występują wiązania Ln-N, Ln-P, Ln-S i Ln-Se. Kompleksy, które zawierają wiązanie Ln-C w warunkach normalnych są niestabilne, jedynie w warunkach bezwodnych wykazują stabilność. Ponadto w kompleksach w fazie stałej w wewnętrznej sferze koordynacyjnej, poprzez pary elektronowe atomu tlenu, często związane są cząsteczki wody [3]. Entalpie hydratacji Ln są duże i rosną wraz ze wzrostem liczby atomowej (tabela 1). Oznacza to, że aby w środowisku wodnym zaszła reakcja kompleksowania musi zostać przewyższona energia desolvatacji, w związku z tym do tworzenia wysoce stabilnych kompleksów wymagane są silnie koordynujące ligandy [13]. Stabilne kompleksy Ln tworzone są z co najmniej dwiema grupami donorowymi, gdyż kompleksy jednokleszczowe mają tendencję do dysocjacji w roztworach wodnych [19]. Spośród obojętnych donorów preferowane są łatwiej polaryzowalne atomy azotu występujące np. w aminach, niż atomy tlenu występujące np.

w eterach. Donory posiadające duże momenty dipolowe w stanie podstawowym, takie jak karboksyamidy i sulfotlenki, lepiej oddziałują jako jon-dipol niż mniej polarne podstawniki, takie jak alkohole. Twarde donory anionowe, tj. karboksylany, fosfoniany i fosfinian, także dobrze wiążą się z jonami Ln(III). Ważnymi ligandami, tworzącymi z jonami Ln(III) kompleksy w stosunku 1:1 są kwasy 1,4,7,10-tetraazacyklododekano-1,4,7,10-tetraoctowy (DOTA) oraz dietylenotriaminopentaoctowy (DTPA). Tworzą one inertne kompleksy o wysokich stałych trwałości ze wszystkimi jonami lantanowców [20]. Na rysunku 3 przedstawiono zależność stałych trwałości kompleksów ($\log K_1$) w funkcji odwrotności promienia jonowego wyrażonego w $\text{\AA}^{-1}$ dla liczby koordynacyjnej 9. Wynika z niego, że kompleksy Ln-DTPA są o ok. 20 rzędów wielkości bardziej trwałe niż kompleksy Ln-octan [13].

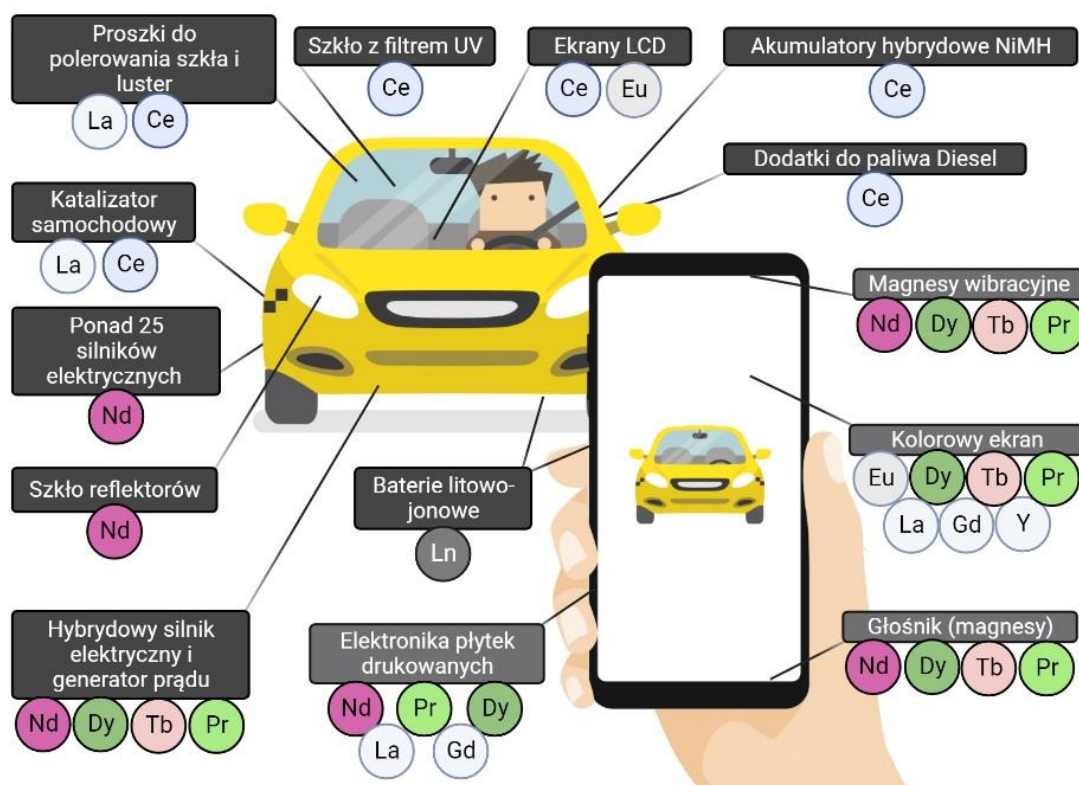


Rysunek 3. Stałe trwałości (K_1) kompleksów Ln o stosunku 1:1 w środowisku wodnym w temperaturze 24,85 °C w funkcji odwrotności promieni jonowych (r_j) dla liczby koordynacyjnej 9 [13].

1.3. Zastosowanie lantanowców i ich związków w przemyśle, rolnictwie i medycynie

1.3.1 Przemysł

Lantanowce są szeroko stosowane w wielu produktach i procesach przemysłowych, w tym w katalizatorach, magnesach, urządzeniach elektronicznych, bateriach, metalurgii i stopach, szkłe i ceramice. Na rysunku 4 przedstawiono przykłady zastosowania poszczególnych Ln w przemyśle motoryzacyjnym i przemyśle nowych technologii.



Rysunek 4. Przykłady zastosowania lantanowców w różnych częściach pojazdów samochodowych i smartfonów [21].

Tlenki La, Ce, Nd i Pm są surowcami krytycznymi do wytwarzania katalizatorów stosowanych w rafinacji ropy naftowej, przetwórstwie chemicznym, spalaniu paliw kopalnych, kontroli emisji z silników samochodowych oraz oczyszczaniu odpadów przemysłowych [22,23]. Nanocząstki Ce i La są stosowane w katalizatorach trójdrożnych TWC służących do eliminacji toksycznych gazów spalinowych w nowych samochodach [24]. Ponadto halogenki Sm(II) są stosowane jako katalizatory w syntezie organicznej, sole Nd w polimeryzacji dienów, trifluorometanosulfoniany lantanowców służą do enancjoselektywnej syntezy farmaceutyków, a amidyniany, guanidyniany i kompleksy borowodorków lantanowców do reakcji polimeryzacji z otwarciem pierścienia [25].

La, Ce, Eu, Gd, Tb i Y są również wykorzystywane w energooszczędnych technologiach oświetleniowych i wyświetlaczach jako luminofory zapewniające wysoką efektywność energetyczną i wysokie odwzorowanie barw (rysunek 4) [23,25]. Ich główne zastosowania to świetlówki, świetlówki kompaktowe (CFL), wyświetlacze plazmowe i ciekłokrystaliczne (LCD) oraz diody elektroluminescencyjne (LED) [25]. Najpopularniejsze luminofory lantanowców stosowane w lampach fluorescencyjnych to luminofory czerwone (Eu i Y), zielone (La, Ce, Tb, Gd) i niebieskie (Eu) [26,27]. Jony lantanowców, w szczególności jony Er(III), są również wykorzystywane jako aktywatory luminescencji z konwersją w górę w ogniwach słonecznych

[28]. Ponadto lantanowce są wykorzystywane do barwienia w przemyśle szklarskim i ceramicznym - Pr na kolor zielony, Nd na fioletowy i Er na różowy. Pochodne siarczku ceru (III) (Ce_2S_3) są stosowane jako alternatywa dla toksycznych sulfoselenków kadmu do barwienia tworzyw sztucznych i farb. Ce(IV) jest stosowany jako środek zapobiegający brązowieniu szkła, natomiast La jest stosowany jako składnik (40%) szkła boranowych o wysokim współczynniku załamania światła, które są używane w mikroskopach, teleskopach i obiektywach aparatów [25].

Ze względu na właściwości magnetyczne Nd, Pr, Gd, Tb i Dy wraz z Fe, Co i Ni, są wykorzystywane do produkcji magnesów trwałych używanych do produkcji smartfonów, dysków twardych, telewizorów i płaskich ekranów [29,30]. Mocne magnesy neodymowo-żelazowo-borowe (NdFeB) są używane w silnikach elektrycznych, generatorach i głośnikach [25]. Magnesy trwałe znajdują również zastosowanie w nowych technologiach, takich jak turbiny wiatrowe oraz pojazdy hybrydowe i elektryczne [31]. W 2016 r. turbiny wiatrowe były drugim co do wielkości obszarem zastosowania magnesów NdFeB [32]. Oprócz Nd, niektóre typy turbin wiatrowych wykorzystują również Dy. Według niektórych szacunków turbina wiatrowa, która wytwarza 3,5 megawata energii elektrycznej, zawiera około 600 kilogramów pierwiastków ziem rzadkich [23].

Lantanowce zostały również uznane za pierwiastki strategiczne ze względu na ich zaawansowane zastosowania militarne. Magnesy trwałe samarowo-kobaltowe (SmCo) i neodymowo-żelazowo-borowe (NdFeB) są stosowane w pociskach manewrujących typu tomahawk, inteligentnych bombach, amunicji do ataku bezpośredniego, siłownikach powietrznych i naziemnych oraz bezzałogowych statkach powietrznych. Ponadto Eu i Tb są używane we wzmacniaczach energii i rozdzielczości do zastosowań celowniczych, takich jak gogle noktowizyjne i broń laserowa [25].

Pojazdy hybrydowe i elektryczne wymagają magnesów działających w wysokich temperaturach ($> 150\text{ }^{\circ}\text{C}$). Stopy stosowane do produkcji magnesów odpornych na wysokie temperatury zawierają Dy i Pr [32]. Nowoczesne hybrydowe pojazdy elektryczne zawierają około 15 kilogramów pierwiastków ziem rzadkich, które m.in. poprawiają twardość i odporność elementów metalowych na pękanie [32,33]. W przemyśle motoryzacyjnym Ln wykorzystywane są również do produkcji akumulatorów hybrydowych NiMH (La, Ce), silników (Tb, Dy, Nb, Pr), katalizatorów (La, Ce, Pr, Nd), czujników (Y), szyb przednich z UV (Ce), szyb reflektorów (Nd) i ekranów LCD (Eu, Y, Ce) (Rysunek 4). Ponadto, nanocząstki ceru o średnicy 50 nm stosowane są jako dodatek do oleju silnikowego, gdyż korzystnie wpływają na współczynnik tarcia i przeciwdziałają jego zużyciu [34], zaś nanocząstki Ln stosowane są w katalizatorach samochodowych [24].

1.3.2. Rolnictwo

Niewiele mówi się o zastosowaniu lantanowców w zootechnice i rolnictwie. W Chinach od wczesnych lat 70-tych XX w. pierwiastki te są szeroko stosowane jako stymulatory wzrostu i nawozy w produkcji roślinnej i hodowli zwierząt. Po kilku doświadczeniach polowych z ryżem, pszenicą, soją, orzeszkami ziemnymi, tytoniem i innymi roślinami, które potwierdziły pozytywny wpływ La i Ce lub mieszanek Ln na wzrost roślin, opracowano wiele różnych rodzajów nawozów zawierających te pierwiastki. Xu i in. [35] oszacowali, że w Chinach zużywane jest 0,23 kg/ha/rok metali ziem rzadkich jako nawozów. Nawozy najczęściej zawierają rozpuszczalne chlorki (np. nawóz Nongle) lub azotany (np. nawóz Changle) [36]. Changle składa się w 94% z tlenków lantanu, ceru, praeodymu i neodymu (25–28% La_2O_3 , 49–51% CeO_2 , 5–6% Pr_6O_{11} , 15–17% Nd_2O_3) i mniej niż 1% innych pierwiastków ziem rzadkich [37–39]. W rolnictwie stosowane są również nawozy azotowo-fosforowo-potasowe oraz różne nawozy płynne z dodatkiem lantanowców i innych pierwiastków śladowych [25]. Ze względu na właściwości antybakteryjne i stymulujące wzrost, związki Ln znalazły również zastosowanie jako dodatki paszowe w hodowli zwierząt gospodarskich. Początkowo pierwiastki te były wykorzystywane wyłącznie w Chinach. Po wprowadzeniu zakazu stosowania antybiotyków w paszach dla zwierząt najpierw w Szwecji (1986), następnie w Szwajcarii (1999) i w 2006 r. w całej Unii Europejskiej, rozpoczęto badania pierwiastków ziem rzadkich jako dodatków paszowych również w Europie [40]. Najlepsze efekty poprawiające wydajność wzrostu świń uzyskano stosując związki, w których Ln związane były z kwasami organicznymi, takimi jak kwas cytrynowy [41]. W 2016 r. wydano oficjalne zezwolenie na stosowanie lantanowców jako dodatków paszowych na terenie Unii Europejskiej, które zostało ograniczone do produktu Lancer®, który zawiera cytryniany Ce (17,5%) i La (5,5%) oraz niewielką procentową zawartość innych lantanowców (3,3% Pr i 0,3% Nd) [42]. Jego stosowanie w produkcji trzody chlewnej zostało zatwierdzone w dawce nieprzekraczającej 250 mg/kg [42,43]. Panel EFSA ds. Dodatków i Produktów Substancji Wykorzystywanych w Paszach dla Zwierząt (FEEDAP) stwierdził, że stosowanie Lancer® w paszy dla prosiąt odsadzonych od maciory (do 120 dni) zgodnie z wytycznymi dotyczącymi stosowania nie stanowi zagrożenia dla konsumenta ani dla środowiska [43,44], a w 2020 r. Komisja Europejska wydała rozporządzenie nr 2020/1370 zezwalającą na stosowanie preparatu Lancer® jako dodatku paszowego [45].

1.3.3. Medycyna

Lantanowce zajmują również ważne miejsce w zastosowaniach farmakologicznych i medycznych. Gadolin w postaci związków chelatowych z ligandami organicznymi (ang. *Gadolinium-Based Contrast Agents*, GBCA) stosowany jest do wzmocnienia kontrastu

w badaniu rezonansem magnetycznym (MRI) oraz angiografii rezonansu magnetycznego (MRA). GBCA używane są w postaci stabilnych termodynamicznie i kinetycznie kompleksów o niskiej masie cząsteczkowej, takich jak np. Dotarem® ($[\text{GdDOTA}(\text{H}_2\text{O})]^-$), ProHance® ($[\text{Gd}(\text{HP-DO3A})(\text{H}_2\text{O})]$), Magnevist® ($[\text{Gd}(\text{DTPA})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ [46,47]. W 2020 roku oszacowano, że we Francji zużywanych jest od 32 do 45 kg gadolinu na milion mieszkańców, a opracowany model matematyczny pozwala przypuszczać, że w ciągu kolejnych 10 lat zużytych zostanie ponad 44 ton tego pierwiastka.

Aby uzyskać lepsze obrazy MRI, stosuje się nową technikę transferu nasycenia wymiany chemicznej (ang. *chemical exchange saturation transfer*, CEST) opartą na wymianie chemicznej między substancjami rozpuszczonymi a protonami w cząsteczkach wody. Czynniki CEST to związki zawierające wiele wymiennych lub labilnych protonów. Ponieważ jony lantanowców indukują duże przesunięcia chemiczne w sygnałach NMR jąder ligandów w pobliżu centrum paramagnetycznego, pierwszymi kompleksami paramagnetycznymi zidentyfikowanymi jako potencjalne czynniki paramagnetyczne CEST MRI (ParaCEST) były kompleksy lantanowców, zwłaszcza kompleksy Eu^{3+} , Dy^{3+} i Yb^{3+} . Tóth i Bonnet [48] opisali kilka przykładów kompleksów Ln^{3+} (głównie kompleksów Yb^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} i Tm^{3+} z pochodnymi DOTA) jako środków ParaCEST, które działają jak sondy chemiczne reagujące na różne parametry, np. na pH i aktywność enzymatyczną.

Od roku 2004 La_2CO_3 stosowany jest do leczenia hiperfosfatemii pod postacią leku o nazwie *Fosrenol*. Środek ten wiąże fosforany w postaci nierozpuszczalnych kompleksów fosforanu(V) lantanu, co zmniejsza ich wchłanianie w przewodzie pokarmowym. Cer w postaci azotanu(V) stosowany jest w medycynie ze względu na właściwości bakteriobójcze. Jest on łatwo wchłaniany do cytoplazmy komórki w bakteriiach *Escherichia coli* (w przeciwieństwie do komórek ssaków) powodując wyraźne zahamowanie oddychania komórkowego, metabolizmu glukozy i pobierania tlenu. Ponadto preparat złożony z azotanu ceru(III) i sulfadiazyny srebra (znany również jako *Flammacerium*) stosowany jest w leczeniu ran oparzeniowych. Uważa się, że azotan ceru(III) ma działanie ochronne przed immunosupresją pooparzeniową spowodowaną przez kompleks białek lipidowych o dużej masie cząsteczkowej (3 MDa) [46].

Lantanowce posiadają dużą liczbę radioizotopów, które mogą być stosowane w medycynie nuklearnej, diagnostyce i/lub terapii w zależności od ich właściwości fizycznych (okres półtrwania, tryb rozpadu). Do tej pory istnieje tylko kilka przykładów radiofarmaceutyków stosowanych w medycynie, np. radionuklid ^{153}Sm w postaci kompleksu z kwasem etylenodiamino-tetrametylofosfonowym (^{153}Sm -EDTMP) jest używany w terapii przeciwbólowej u pacjentów z osteoblastycznymi przerzutami do kości. Izotop ^{177}Lu jest stosowany w terapii

celowanej jako inhibitor swoistego antygeny błonowego gruczołu krokowego do radioterapii guzów neuroendokrynnych i raka prostaty [46,49,50].

1.4. Lantanowce pochodzenia antropogenicznego w środowisku

Dawniej uważano, że REE stwarzają niskie ryzyko zagrożenia dla środowiska i zdrowia ludzi, ponieważ są litofilne, a zatem w glebach w dużej mierze są nierozpuszczalne i nie są biodostępne [51]. Jednak obserwowany w ostatnich latach wzrost wydobywania i przetworstwa rud metali ziem rzadkich ma duży wpływ na środowisko, głównie przez zanieczyszczenie atmosfery, a także powstawanie dużych ilości odpadów, głównie kwaśnych ścieków i radioaktywnych odpadów poflotacyjnych [51]. W pobliżu miejsc wydobywania Ln w Chinach zaobserwowano podwyższone stężenie Ln w wodzie, glebie i roślinności. Stwierdzono, że średnie stężenia Ln w wodach studziennych z lokalnych gospodarstw domowych, zlokalizowanych w południowo-wschodnich Chinach w pobliżu dużego obszaru wydobywczego, wynoszące 2,85 µg/L, były 53-krotnie wyższe niż w wodach pitnych z obszaru niegórniczego miasta Fuzhou (0,054 µg/L) [52].

Uwalnianie i wzbogacanie Ln w różnych elementach środowiska jest związane także z ich szeroką gamą zastosowań (przedstawionych w podrozdziale 1.3). Szczególnie niebezpieczeństwo stanowią obszary wielkomiejskie z dobrze rozwiniętym systemem opieki zdrowotnej oraz rolnicze, a także składowiska e-odpadów.

Obecność Ln w środowisku zakłóca cykl geochemiczny tych pierwiastków. W wodach powierzchniowych zaobserwowano dodatnie anomalie Gd (ponad dwa rzędy wielkości), co wskazuje na antropogeniczne pochodzenie tego pierwiastka [53,54]. Jest to prawdopodobnie wynik szerokiego stosowania GBCA w obrazowaniu metodą rezonansu magnetycznego (MRI). Środek kontrastowy jest wstrzykiwany do krwioobiegu człowieka i wydalany przez nerki do ścieków komunalnych. Podczas procesu oczyszczania ścieków usuwane jest jedynie 5-10 % kompleksów Gd, a pozostała część jest odprowadzana do rzek i jezior wraz z oczyszczonymi ściekami [55]. Dużą dodatnią anomalię Gd zaobserwowano w rzekach przepływających przez gęsto zaludnione obszary miejskie w krajach o wysoko rozwiniętym systemie opieki zdrowotnej, tj. w rzekach Ems i Wezera w Niemczech [56] oraz w rzekach Łaba i Wełtawa w Czechach [57]. W wodach morskich również obserwuje się występowanie dodatniej anomalii Gd pochodzenia antropogenicznego, która jest konsekwencją spływów rzecznych niosących ze sobą ogromny ładunek zanieczyszczeń. Podwyższone zawartości Gd zaobserwowano np. w wodach przybrzeżnych w pobliżu miast Fortaleza i Salvador w Brazylii [58,59], w Zatoce Moreton w Australii [60], w Zatoce San Francisco w USA [61] oraz w największej lagunie we francuskim

basenie Morza Śródziemnego [62]. Da Costa i in. [58] oszacowali, że co roku z ujścia wody przybrzeżnej w miejscowości Fortaleza do oceanu uwalnianych jest ok. 25 kg Gd pochodzenia antropogenicznego.

W mieście Wuhan w Chinach przeprowadzono badania mające na celu określenie, w jakim stopniu występują anomalie Ln oraz związku między stężeniem Ln pochodzenia antropogenicznego w jeziorach a otaczającym je środowiskiem. Wykazano, że we wszystkich badanych jeziorach występuje wyraźna dodatnia anomalia Sm i Gd. Na podstawie analizy korelacji Spearmana potwierdzono, że zagęszczenie szpitali było dodatnio skorelowane z antropogenicznym stężeniem Gd oraz zauważono związek między udziałem gruntów uprawnych a stężeniem Sm pochodzenia antropogenicznego [63].

Kolejnym ekosystemem są gleby, w których oprócz geogenicznych Ln znajdują się również Ln pochodzenia antropogenicznego, m.in. z procesów przemysłowych i wydobywczych [64]. W glebie rolniczej zebranej w Bayan Obo Mining District w Chinach (gdzie znajdują się największe na świecie znane złoża REEs) zawartość Ln wahała się od 279,8 do 27 550 mg/kg, podczas gdy sumaryczna zawartość lantanowców (Σ Ln) w niezanieczyszczonych glebach chińskich wynosiła 176,8 mg/kg [65]. Inne badania z tego samego obszaru wykazały, że Σ Ln w glebach powierzchniowych wahała się od 156 do 56 500 mg/kg, przy średniej wartości 4670 mg/kg. Wzbogacenie pierwiastków ziem rzadkich miało miejsce głównie w górnych partiach profilu glebowego [66]. Badania przeprowadzone w hrabstwie Hezhang w Chinach wykazały, że średnie stężenia REE w glebie rolnej z obszarów hutniczych były wyższe niż z obszarów górniczych, i wynosiły odpowiednio 277,06 i 177,79 mg/kg [67]. W glebach uprawnych w São Paulo (Brazylia) całkowite stężenie REE wahało się od 76,1 do 94,8 mg/kg [68]. W glebach z obszarów miejskich południowo-środkowej Polski, całkowite stężenie REE kształtowało się na poziomie tła geochemicznego i wahało się od 34,1 do 93,9 mg/kg [69].

Zanieczyszczenie gleby może być również spowodowane ruchem drogowym (emisja z katalizatorów samochodowych stosowanych do redukcji emisji spalin z silników) [70]. Stwierdzono, że stężenie Ln w glebie maleje wraz z odległością od drogi o dużym natężeniu ruchu i wynosi 0,03 – 47,21 mg/kg w odległości 1 m, 0,03 – 40,87 mg/kg w odległości 10 m oraz 0,01 – 36,99 mg/kg w odległości 25 m od jezdni. Najwyższe stężenia odnotowano dla Er, Ce, Nd i La. Kolejnym źródłem migracji Ln do gleb przydrożnych może być ścieranie asfaltu oraz niszczenie opon i klocków hamulcowych samochodów [71].

Generalnie Ln są obecne zarówno w wodach jak i glebach, jednak w ostatnich latach obserwuje się znaczny udział pierwiastków pochodzących ze źródeł antropogenicznych. Jednak o stopniu przenoszenia Ln do różnych elementów biosfery decyduje ich mobilność w układach naturalnych. Transport Ln w środowisku gruntowo-wodnym zależy nie tylko od parametrów

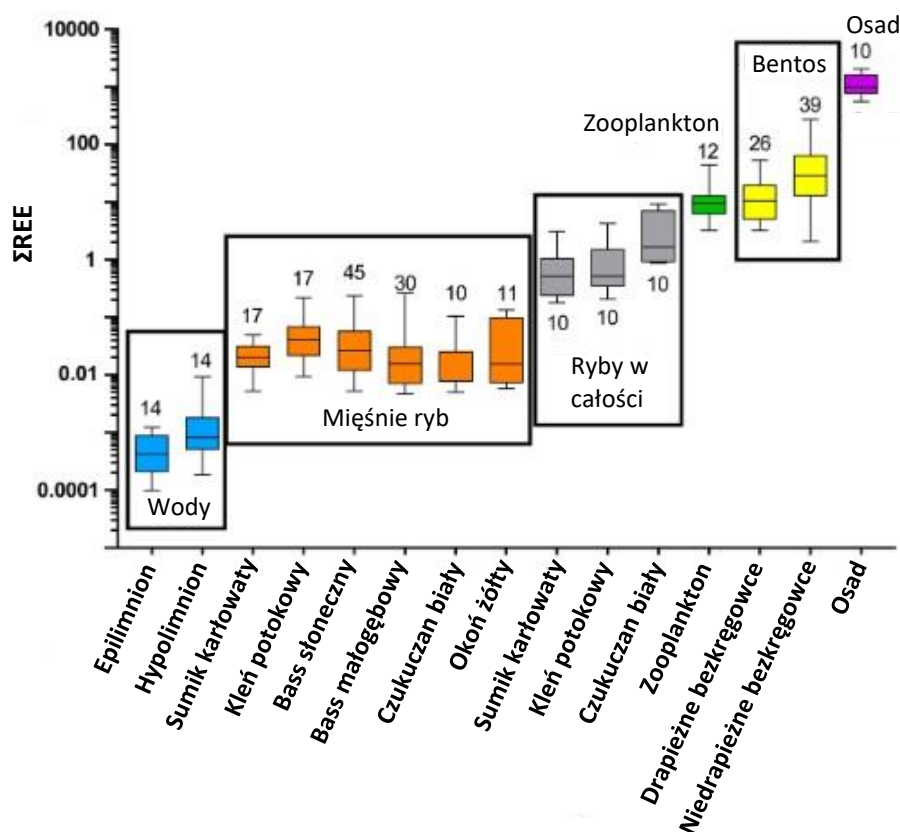
fizykochemicznych otoczenia (m.in. wartość pH, zasolenie, zasadowość i skład zawiesiny), ale także od obecności różnych organicznych i nieorganicznych czynników kompleksujących [72,73]. W glebie akumulacja Ln zależy także od składu skał macierzystych, tekstury, procesów wietrzenia i pyogenicznych, zawartości i reaktywności materii organicznej oraz zdolności gleby do wymiany kationowej [52,74]. Brewer i in. [72] badali wymywanie Ln z niewłaściwie zagospodarowanych odpadów elektronicznych oraz ich transport przez media porowate, takie jak gleba i piasek. Oceniono, że w warunkach zbliżonych do naturalnych efektywność wymywania Ln z e-odpadów jest minimalna (< 1%), większą efektywność wymywania zaobserwowano w pH 2–4, które w naturze nie występują często, ale potencjalnie takie warunki mogą występować np. na terenie zakładów zajmujących się recyklingiem elektroodpadów nieuregulowanych przepisami. Ponadto wykazano, że Ln w fazie rozpuszczonej mają niską mobilność w piasku, a ich mobilność jest jeszcze niższa w przypadku naturalnych gleb. Mobilność Ln zwiększała się w środowisku kwasowym (pH 2).

Podsumowując poszczególne Ln można wykorzystać do wskazania pojawiającego się zanieczyszczenia spowodowanego przez nowoczesny przemysł, ponadto anomalie i rozkłady rozmieszczenia Ln mogą być odpowiednimi narzędziami do śledzenia źródeł pochodzenia Ln w danym elemencie środowiska.

1.5. Przenoszenie Ln w łańcuchu troficznym i ich bioakumulacja w żywności

Lantanowce obecne w wodzie, osadach i glebie mogą przedostawać się do organizmów żywych. Badania dotyczące przenoszenia Ln między różnymi poziomami sieci pokarmowej w ekosystemach wodnych opublikował Amyot i in. [75]. Próbkę osadów, wody, zooplanktonu i bentosowych bezkręgowców pochodziły z 14 ekosystemów jezior strefy umiarkowanej w południowym Quebecu (Kanada). Stwierdzono, że zawartości poszczególnych Ln są ze sobą silnie powiązane poprzez wszystkie elementy sieci pokarmowej jeziora. Σ Ln w wodzie powierzchniowej jeziora wynosiła $0,53 \pm 0,39$ nmol/L, natomiast w wodzie głębokiej jeziora $1,62 \pm 2,35$ nmol/L, co oznacza, że zawartość całkowita Ln w wodzie najgłębszej była 2,5 razy większa niż w wodach powierzchniowych. Σ Ln w osadzie wynosiła $1,15 \pm 0,50$ mmol/kg. Σ Ln w osadach, a także w wodach powierzchniowych i głębokich były ze sobą dodatnio skorelowane. Taką korelację opisali także Altomare i in. [76], gdzie Σ Ln w całym ciele ryb była 32 - 275 razy większa niż w mięśniach ryb, podczas gdy u bezkręgowców bentosowych była 1000 razy większa. Niedrapieżne bezkręgowce bentosowe miały znacznie wyższą Σ Ln (60 ± 69 nmol/g) niż drapieżne bezkręgowce bentosowe (16 ± 14 nmol/g) i zooplankton (13 ± 12 nmol/g) (Tabela 3). Współczynniki bioakumulacji (podane jako wartość logarytmiczna) wahały się od 1,3, 3,7, 4,0 do

4,4 L/kg (mokra masa) odpowiednio dla mięśni ryb, zooplanktonu, bezkręgowców drapieżnych i bezkręgowców innych niż drapieżne. ΣLn w rybach, bezkręgowcach bentosowych i zooplanktonie zmniejszyła się w zależności od ich pozycji troficznej, co wskazuje, że Ln podlegały rozcieńczeniu troficznemu, które zostało zilustrowane na rysunku 4.



Rysunek 5. Sumaryczna zawartość REE (ΣREE) w różnych elementach ekosystemów jezior (14 jezior, Quebec, Kanada). ΣREE w wodzie podana została w nmol/mL, natomiast dla fauny i flory i osadów w nmol/g suchej masy [75].

Kolejne badania wykazały, że całkowite zawartości Ln w 14 gatunkach ryb morskich złowionych w Morzu Południowochińskim wahały się od 1,0 do 178,6 $\mu\text{g/kg}$ (średnia zawartość wynosiła 27,1 $\mu\text{g/kg}$). Przy czym średnia zawartość LREE wynosiła 23,8 $\mu\text{g/kg}$, a HREE 1,3 $\mu\text{g/kg}$. Rozkład rozmieszczenia Ln w rybach był podobny do tego w osadach i zawieszonych cząstkach zanieczyszczonej wody rzecznej, a to sugeruje, że stanowią one główne źródło lantanowców dla organizmów wodnych [77]. Ma i in. [78] zaobserwowali występowanie korelacji między zawartościami Ln w cząstkach zawieszonych i ostrygach w ujściu Rzeki Perłowej w Chinach, co pozwala przypuszczać, że dominujący szlak pobierania Ln przez ostrygi zachodzi przez cząstki zawieszone. Również w tych badaniach wykazano, że LREE były znacznie lepiej akumulowane niż HREE. Ponadto, po raz pierwszy oznaczono podwyższone stężenia Pr, Nd, Dy i Ho w wodzie

z Rzeki Perłowej, co sugeruje, że pochodzą one z działalności przemysłowej, w tym recyklingu REE prowadzonego na tym obszarze Chin. Z analizy danych z Tabeli 3 wnioskować można, że pobieranie i akumulacja Ln przez organizmy wodne jest znacząca. Badania pokazują również, że organizmy morskie, taka jak małże i ryby, mogą stanowić źródło narażenia zwierząt i ludzi na Ln przez dietę [58,79,80].

Jak wspomniano wcześniej wody powierzchniowe ulegają zanieczyszczeniu GBCA, Lingott i in. [81] badali akumulację i dystrybucję dwóch gadolinowych środków kontrastowych (Magnevist® i Omniscan®) podczas inkubacji z rzęsą wodną (*Lemna minor*), pieprzycą siewną (*Lepidium sativum*), glonem nitkowatym (*Zygnema*) oraz rozwielitką (*Daphnia magna*). Pobieranie Gd przez rzęsę wodną zależało od stężenia GBCA, ale po jednym dniu ekspozycji nie zaobserwowano dalszej akumulacji. W przypadku pieprzycy siewnej, rośliny lądowej, potwierdzono pobieranie GBCA przez korzenie, a badania rozmieszczenia Gd w różnych częściach rośliny (liść, łodyga, korzeń) pokazały, że tak duże cząstki GBCA mogą przechodzić przez system korzeniowy i być transportowane do liści. W związku z tym autorzy stwierdzili, że Gd może dostać się do łańcucha pokarmowego przez rośliny lądowe narażone na działanie GBCA. Z kolei rozwielitka mająca bezpośredni kontakt z pożywką hodowlaną wzbogaconą GBCA może pobierać Gd różnymi drogami - przez układ trawienny, a także przez skórę i skrzel. Rozwielitki stanowią pożywienie ryb, dlatego również w tym przypadku istnieje możliwość przedostawania się GBCA do łańcucha pokarmowego.

Bioakumulacja Ln zachodzi nie tylko w organizmach wodnych, ale również w organizmach lądowych. Badania wykazały, że w 300 próbkach warzyw pochodzących z obszarów górniczego i kontrolnego w Shandong w Chinach całkowita zawartość Ln wyniosła odpowiednio 94,1 µg/kg i 38,7 µg/kg. Najwyższe zawartości Ln występowały w warzywach liściastych (odpowiednio 984,2 µg/kg i 81,2 µg/kg dla obszaru górniczego i kontrolnego), a najniższe w warzywach dyniowatych (37,3 µg/kg i 24,6 µg/kg dla obszaru górniczego i kontrolnego). Na obu obszarach zawartości Ln w warzywach malały w następującej kolejności: warzywa liściaste > warzywa korzeniowe > warzywa cebulowe > fasola > warzywa dyniowe. W badanych warzywach LREEs były akumulowane w większym stopniu [82]. W próbkach zbóż ΣLn wynosiła odpowiednio 74,22 µg/kg i 47,83 µg/kg dla obszaru górniczego i kontrolnego z tego samego regionu Chin. Zawartości Ln w zbożach na obu badanych obszarach spadały w kolejności: pszenica > rośliny strączkowe > kukurydza. Ponadto ΣLn w pszenicy na obszarze górniczym i kontrolnym (odpowiednio 109,39 µg/kg i 77,96 µg/kg) była o 150% wyższa niż w kukurydzy (odpowiednio 42,88 µg/kg 30,25 µg/kg dla obszaru górniczego i kontrolnego) [83].

Na podstawie analizy danych dotyczących zawartości Ln w produktach żywnościowych pochodzenia roślinnego zamieszczonych w tabeli 3 zauważyć można, że ich zawartość maleje

w sekwencji: produkty pochodzenia morskiego (wodorosty i szpinak wodny) > suszone grzyby, sałata, kapusta chińska (pakchoi) > rośliny okopowe i bulwiaste (taro, ziemniak) > ryż, bakłażan, kukurydza, orzechy, miód. Niskie stężenie Ln w wielu warzywach, owocach i zbożach sugerują niewielkie ryzyko narażenia ludzi na obecność Ln w tych produktach. Z drugiej strony spożywanie porostów i mszaków, które gromadzą do 32 mg/kg Ln i wykorzystywane są jako tradycyjne lekarstwa przez niektóre grupy ludności, np. zamieszkujące Kanadę [84], czy też niektórych gatunków herbaty chińskiej (o zawartości Ln na poziomie 12 mg/kg) [85] może stanowić zagrożenie dla zdrowia ludzi.

W 2019 roku Schmidt i in. [53] opublikowali badania dotyczące zawartości Ln i antropogenicznego Gd w wodzie wodociągowej oraz Coca-Coli wyprodukowanej na bazie wody wodociągowej pobranych w znanych sieciach typu fast food w sześciu głównych miastach w Niemczech. Stężenie Gd pochodzenia antropogenicznego w wodach wodociągowych w różnych miastach w Niemczech znajdowało się w zakresie 0,21 – 94 ng/kg (tabela 3). Wyższe zawartości Gd obserwowano w miastach, które pozyskują wodę pitną głównie z dużych zanieczyszczonych rzek (Hawela w Berlinie, Ren w Düsseldorfie, Ruhra w Essen). Badania prowadzone w Berlinie i Düsseldorfie, gdzie woda wodociągowa pochodzi z procesu infiltracji wody rzecznej wykazały, że od 85 do 99% całkowitego stężenia Gd ma pochodzenie antropogeniczne. Badania te pokazują, że Gd pochodzenia antropogenicznego (prawdopodobnie ze środków GBCA) trafia do łańcucha pokarmowego. Potwierdzeniem tego jest również zawartość poszczególnych Ln w napojach przygotowanych na bazie wody wodociągowej. Ocenia się, że obecne ilości Gd pochodzenia antropogenicznego w wodach nie powodują skutków toksycznych u ludzi.

W Piemoncie (Włochy) przeprowadzono badania nad związkiem między zawartością Ln w glebie pastwisk, na których pasą się krowy, a zawartością tych metali w mleku butelkowanym. Zawartości poszczególnych Ln normalizowano do Ce wg wzoru: $[Ln]_{\text{normalizowane}} = [Ln]/[Ce]$ i przedstawiano w postaci logarytmicznej. Profil rozkładu znormalizowanych zawartości Ln był prawie niezmienny w całym łańcuchu produkcji mleka, chociaż zawartości w mleku były niższe niż w glebie i trawie. Procesy takie jak pasteryzacja, oddzielanie śmietanki od mleka nie zmieniły znacząco początkowego profilu rozkładu zawartości Ln określonego w surowym mleku. Zauważyć można jedynie niewielki stopień frakcjonowania (szczególnie w przypadku HREEs) wprowadzany wzdłuż łańcucha od gleby do mleka butelkowanego, będący prawdopodobnie wynikiem procesów metabolicznych zwierząt. Zawartość lantanowców stanowiła tzw. odcisk palca (ang. *fingerprint*) w drodze od gleby po rośliny pastewne, a także od surowego mleka po różne rodzaje mleka butelkowanego i śmietanki [86]. Ta sama grupa badawcza przeprowadziła również badania dotyczące określenia profilu zawartości Ln w próbkach gleb, winogron, moszczu

gronowym i winie po każdym etapie procesu winifikacji. Stwierdzono, że „odcisk palca” gleby jest utrzymywany w produktach pośrednich, aż do moszczu gronowego. Frakcjonowanie następuje dopiero w wyniku dalszych procesów, takich jak klarowanie wina bentonitami, które mają tendencję do modyfikowania profilu pierwiastków ziem rzadkich [87].

Kolejnym źródłem Ln w produktach żywnościowych jest suplementacja zwierząt gospodarskich preparatami na bazie lantanowców. Badania przeprowadzone na grupach buhajów opasowych, którym podawano wzrastające dawki cytrynianowych soli Ln, wykazały istotny liniowy wzrost zawartości La, Ce i Pr w wątrobie (22–482 µg/kg s.m. dla La, 37–719 µg/kg s.m. dla Ce i 4–73 µg/kg s.m. dla Pr), nerkach i żebrach. Tkanka mięśniowa, która ma szczególne znaczenie w ocenie bezpieczeństwa żywności, wykazywała najniższe stężenia La, Ce i Pr na poziomie 3–5 µg/kg s.m., 5–7 µg/kg s.m. i odpowiednio 0,5–0,7 µg/kg s.m. [41]. Danezis i in. [88] stwierdzili, że rozkład zawartości Ln u królików dzikich, przydomowych i pochodzących z hodowli jest prawdopodobnie związany z różnymi środowiskami życia i spożyciem paszy. Ogólnie rzecz biorąc, zawartość Ln w tkankach królika zmniejszała się w kolejności króliki dzikie > pochodzące z hodowli > przydomowe, przy czym zawartości La i Ce były znacznie wyższe niż w przypadku innych Ln. W wątrobie królików dzikich i przydomowych oznaczono 7,19 i 3,8 µg/kg La oraz 13,93 i 6,6 µg/kg Ce.

Tabela 3. Porównanie sumarycznej zawartości lantanowców (Σ Ln) oraz zakresów zawartości poszczególnych Ln w produktach jadalnych z uwzględnieniem miejsca pochodzenia (na podstawie tabeli z [89]).

Produkt	Region	Zawartość Ln	Lit.
Wodne organizmy roślinne			
Szpinak wodny	Fujian, Chiny, obszar górniczy	1,376 – 18,725 mg/kg	[52]
Wodorosty (Laver)	Tianjin, Chiny	Σ Ln 0,55 mg/kg; 2,4 (Er) – 68,7 (Dy) µg/kg	[90]
Algi morskie (Kelp)		Σ Ln 0,42 mg/kg; 1,6 (Tm) – 85 (Ce) µg/kg	[90]
Wodorosty	Włochy	Σ Ln 12 mg/kg	[80]
Wodne organizmy zwierzęce			
Zooplankton	Włochy	Σ Ln 0,12 mg/kg	[80]
	Quebec, Kanada	Σ Ln 0,4 – 6,1 mg/kg	[75]
Omulek	Hiszpania	Σ Ln 0,46 mg/kg 0,4 (Lu) – 130 (Ce) µg/kg	[91]
Małże	Quebec, Kanada	Σ Ln 0,2 – 1,5 mg/kg	[75]
	Włochy	Σ Ln 0,16 mg/kg	[80]
	Tokyo Bay, Japonia	Σ Ln 1,1 – 3,5 mg/kg	[92]
Małże sercówka jadalna	Hiszpania	Σ Ln 4,33 mg/kg 7,1 (Lu) – 1053 (Ce) µg/kg	[91]
Małże brzytwy	Hiszpania	Σ Ln 1,42 mg/kg 1,3 (Lu) – 454 (Ce) µg/kg	
Ostrygi	Chiny	Σ Ln 0,9 – 9,1 mg/kg	[78]
Krewetki	Shandong, Chiny	Σ Ln 0,03 mg/kg	[93]

Ryby			
świeże przetworzone	Chiny	ΣLn 0,28 mg/kg ΣLn 0,35 mg/kg	[94]
Słodkowodne	Shandong, Chiny	ΣLn 0,036 mg/kg 0,041 (Lu) – 16,6 (La) μg/kg	[95]
	Quebec, Kanada	ΣLn 0,001 – 0,009 mg/kg	[75]
	Waszyngton, USA	ΣLn 0,014 – 3,0 mg/kg	[96]
Morskie	Shandong, Chiny	ΣLn 0,021 mg/kg 0,027 (Lu) – 8,81 (La) μg/kg	[95]
	Chiny	ΣLn 0,003 – 0,094 mg/kg	[77]
	Włochy	ΣLn 0,21 mg/kg	[80]
Sardynki	Hiszpania	ΣLn 0,06 mg/kg <LOD – 24 (Ce) μg/kg	[91]
Megrim	Hiszpania	ΣLn 0,03 mg/kg <LOD – 6,6 (Ce) μg/kg	
Śledź	Gdańsk, Polska	ΣLn 0,06 mg/kg <LOQ – 7,57 (La) μg/kg	[97]
Dorsz marmurkowy	Antarktyda	ΣLn 0,55 mg/kg <LOQ – 59,7 (Dy) μg/kg	
Mięso i produkty pochodzenia zwierzęcego			
Królik - wątroba: komercyjny	Limnos, Grecja	ΣLn 0,04 mg/kg; 0,03 (Lu) – 11,7 (Ce) μg/kg	[88]
hodowlany		ΣLn 0,03 mg/kg 0,03 (Lu) – 6,6 (Ce) μg/kg	
dziki		ΣLn 0,04 mg/kg 0,46 (Lu) – 13,93 (Ce) μg/kg	
Królik – mięśnie: komercyjny		ΣLn 0,03 mg/kg 0,02 (Lu) – 10,95 (Ce) μg/kg	
dziki		ΣLn 0,03 mg/kg 0,42 (Lu) – 13,12 (Ce) μg/kg	
Wątroba dzikich zwierząt	Włochy	ΣLn 0,04 mg/kg	[80]
Byk - mięśnie	Niemcy	ΣLn 0,33 mg/kg <LOQ (Tm, Lu) – 6,2 (Ce) μg/kg	[41]
Byk - wątroba		ΣLn 0,37 mg/kg <LOQ (Tm, Lu) – 37 (Ce) μg/kg	
Świnie	Chiny	ΣLn 0,08 mg/kg	[94]
Mleko krowie	Piedmont, Włochy	ΣLn 0,02 μg/L 0,011 – 9,31 ng/L	[86]
Serwatka z mleka krowiego	Wenecja Euganejska, Włochy	ΣLn 0,09 μg/kg 0,16 (Ho) – 36,4 (Tb) ng/kg	[98]
Serwatka z mleka koziego		ΣLn 0,11 μg/kg 0,23 (Ho) – 19,2 (Ce) ng/kg	
Jaja: świeże przetworzone	Chiny	ΣLn 0,05 mg/kg ΣLn 0,26 mg/kg	[94]
Rośliny, nasiona, miód			
Różne warzywa	Chiny	ΣLn 0,28 mg/kg	[94]
	Shandong, Chiny Obszar górniczy	ΣLn 94,08 mg/kg 0,07 (Tm) – 41,73 (Ce) μg/kg	[82]
	Obszar kontrolny	ΣLn 38,67 mg/kg 0,05 (Tm) – 15,62 (Ce) μg/kg	
Kapusta pekińska	Fujian, Chiny, obszar górniczy	0,065 – 0,304 mg/kg	[52]
Salata		0,452 – 1,103 mg/kg	
Pakchoi		0,522 – 0,965 mg/kg	

Chińska fasola		0,080 – 1,052 mg/kg	
Bakłażan		0,068 – 0,269 mg/kg	
Bakłażan	Tianjin, Chiny	ΣLn 0,02 mg/kg <LOQ – 7,2 (Ce) µg/kg	[90]
Ziemniaki	Tianjin, Chiny	ΣLn 0,12 mg/kg 0,2 (Tm) – 38,9 (Ce) µg/kg	
Pomidory	Piacenza, Włochy	0,02 (Eu) – 15, 69 (La) µg/kg	[99]
Rzodkiew	Fujian, Chiny, obszar górniczy	0,127 – 0,314 mg/kg	[52]
Taro	Fujian, Chiny, obszar górniczy	0,542 – 64,419 mg/kg	
Różne owoce, świeże	Włochy	ΣLn 0,009 mg/kg	[80]
Pistacje	Ftityda	La: 215-4511 ng/kg; Nd: 1224-1680 ng/kg; Ce: 563-548 ng/kg	[100]
	Egina,	La: 155-5161 ng/kg; Nd: 148-1985 ng/kg; Ce: 291-483 ng/kg	
	Grecja	5,60 (Tm) – 5161 (La) ng/kg	
	Adana, Turcja	La: 5,76-63,6 ng/kg; Nd: 3,85-9,85 ng/kg; Ce: 1,42-11,5 ng/kg 1,49 (Tm) – 63,6 (La) ng/kg	
Herbata czarna	Fujian, Chiny	0,38 - 3,04 mg/kg	[85]
	Shandong, Chiny	1,25 - 7,64 mg/kg	
Herbata zielona	Shandong, Chiny	0,25 - 3,01 mg/kg	
Herbata Oolong	Fujian, Chiny	0,34 – 12,42 mg/kg	
Miód	Włochy	ΣLn 0,01 mg/kg	[80]
Czarny grzyb	Tianjin, Chiny	ΣLn 0,16 mg/kg 0,1 (Tm, Lu) – 67,7 (Ce) µg/kg	[90]
Zboża			
Ryż	Tianjin, Chiny	1,5 (La) µg/kg	[90]
Pszenica, kukurydza, rośliny strączkowe	Shandong, Chiny Obszar górniczy	ΣLn 0,07 mg/kg 0,03 (Tm) – 31,70 (Ce) µg/kg	[83]
	Obszar kontrolny	ΣLn 0,05 mg/kg 0,04 (Tm, Lu) – 19,07 µg/kg	
Ryż, kukurydza, rośliny strączkowe	Jiangxi, Chiny Obszar górniczy	ΣLn 0,10 mg/kg 0,17 (Lu) – 50,52 (Ce) µg/kg	[101]
	Obszar kontrolny	ΣLn 0,03 mg/kg 0,03 (Lu) – 13,62 (Ce) µg/kg	
Napoje			
Woda kranowa	Berlin, Niemcy	ΣLn 0,106 µg/kg 0,14 (Eu) – 1,15 (Ce) ng/kg	[53]
Butelkowana Coca-Cola	Bremen, Niemcy	ΣLn 0,035 µg/kg 0,08 (Tb) – 3,77 (Ce) ng/kg	
Koncentrat Coca-Cola	Berlin, Niemcy	ΣLn 0,085 µg/kg 0,16 (Eu, Tb) – 4,48 (Ce) ng/kg	
Wino białe i czerwone	Rioja	ΣLn 17 µg/kg 0,18 (La) – 4,59 (Nd) µg/kg	[102]
	Utiel-Regena	ΣLn 9 µg/kg 0,36 (Ho, Tb) – 2,8 (Nd) µg/kg	
	Walencja Hiszpania	ΣLn 31 µg/kg 0,44 (Tb) – 16,3 (Nd) µg/kg	

LOD - granica wykrywalności i LOQ - granica oznaczalności zastosowanych metod analitycznych

Spożycie zanieczyszczonej żywności może powodować potencjalne ryzyko dla zdrowia ludzkiego, jednak obecnie nie ma prawnych ograniczeń dotyczących najwyższych dopuszczalnych poziomów Ln w żywności i wodzie. Jedynie odpady i oczyszczona woda z działalności górniczej ujęte są w trzech europejskich rozporządzeniach ustanawiających stężenia progowe REE, są to Dyrektywa/EIA/EU1452/, Dyrektywa/UE 0621/ i Dyrektywa/UE 1359/ [103]. De Boer i in. [104] zaproponowali limity stężenia w wodzie pitnej wynoszące 2 µg/L dla La, Ce, Tb i Yb; 0,5 µg/L dla Gd i Tm oraz 1050 µg/L dla Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er i Lu. Natomiast w Chinach Narodowy Komitet Normalizacyjny (Norma GB2762-2005) dopuścił znacznie wyższe stężenie Ln w wodzie pitnej wynoszące 2,0 mg/kg. W przypadku zbóż i świeżych warzyw chińskie krajowe normy dopuszczalnych zawartości dla tlenków metali ziem rzadkich (ang. *Rare Earth Oxide*, REO) wynoszą odpowiednio 2,0 mg/kg i 0,7 mg/kg [105]. Wartości akceptowalnego dziennego spożycia (ang. *Acceptable Daily Intake*, ADI), zarówno dla sumy, jak i indywidualnych Ln u ludzi, zdefiniowanego jako ilość substancji, którą można spożyć (doustnie) dziennie przez całe życie bez znacznego ryzyka dla zdrowia, również nie są dostępne, ale w literaturze można znaleźć pewne zalecane wartości. Wang i in. [101] zaproponowali wartość szacunkowego dziennego spożycia (ang. *Estimated Daily Intake*, EDI) wynoszącą 70 µg/kg/dzień masy ciała dla REO (4,9 mg/dzień, biorąc pod uwagę osobę dorosłą o masie ciała 70 kg), którą ustalono na podstawie badania zdrowia ludzkiego na obszarach wydobywania REE i doświadczeń na zwierzętach, natomiast Li i in. [52] podali wartość ADI wynoszącą 100-110 µg/kg/dzień dla REE. W 2016 r. Chiński Komitet Naukowy ds. Oceny Ryzyka dla Bezpieczeństwa Żywności ustalił tymczasowe tolerowane dzienne spożycie (ang. *Tolerable Daily Intake*, TDI) La (51,5 µg/kg masy ciała), Ce (645,0 µg/kg masy ciała) i Y (145,5 µg/kg masy ciała) na podstawie dawek NOAEL (przy których nie zaobserwowano wpływu na zmniejszenie przyrostu masy ciała szczurów w 90-dniowym eksperymencie narażenia na Ln) oraz zastosowania współczynnika bezpieczeństwa wynoszącego 200 dla zmienności międzygatunkowej i człowieka [105]. Zhuang i in. [82], którzy dokonali oceny ryzyka zdrowotnego na obszarze górniczym w Chinach dla różnych grup pod względem płci i wieku, wykazali, że EDI dla REE pobieranych wraz z warzywami wynoszące 0,69 µg/kg/dzień, było znacznie niższe niż ADI. Podobne wyniki uzyskali Wang i in. [77], którzy ocenili EDI REE na podstawie spożycia ryb. Stwierdzono, że w przypadku osób dorosłych ryzyko to można pominąć, jednak większą uwagę należy zwrócić na skutki ciągłego narażenia na niskie poziomy REE u dzieci. Warto tutaj również zauważyć, że populacje zamieszkujące wybrzeża zazwyczaj spożywają więcej owoców morza niż te żyjące w głębi lądu. Na przykład w nadmorskich miastach prowincji Guangdong szacowane dzienne spożycie ryb morskich wynosi 57,4 g/dzień, czyli 11 razy więcej niż w głębi kraju. Pomimo tak wysokiego spożycia ryb wzdłuż wybrzeża, EDI było znacznie niższe niż zalecana dopuszczalna wartość. Wu i in. [105]

oszacowali narażenie człowieka (w populacji Chin) na REE z dietą na 1,62 µg/kg masy ciała, co stanowi 3,14% TDI. MacMillan i in. [51] oznaczyli zawartość REE w omułku błękitnym, która wynosiła 4,86 mg/kg. W przypadku, gdyby konsumpcja omułka wynosiła 1 kg to spożycie REE byłoby większe niż dopuszczalne dzienne spożycie. Należy zauważyć, że wszystkie prezentowane dane zostały obliczone na podstawie wskaźników spożycia ustalonych kilka lat wcześniej, a obecnie mogły ulec zmianie wraz z rozwojem gospodarczym i zmianą sposobu odżywiania. Podsumowując aktualny stan badań i wiedzy można stwierdzić, że Ln dostają się do organizmu człowieka poprzez łańcuch pokarmowy, jednak na chwilę obecną nie są znane długoterminowe skutki narażenia na te metale.

2. Aktywność biologiczna lantanowców i ich wpływ na organizmy żywe

Do niedawna uważano, że lantanowce nie pełnią żadnych istotnych funkcji biologicznych w organizmach żywych. Jednak w roku 2011 odkryto specyficzną biologiczną rolę lantanowców. Dowiedziano wówczas, że jony La^{3+} i Ce^{3+} powodują wzrost aktywności enzymu MDH (dehydrogenazy jabłczanowej) w komórkach bakterii. W tych badaniach wykazano również, że dodanie jonów Ca^{2+} nie zwiększało aktywności tego enzymu. Było to zaskakujące odkrycie, ponieważ jony Ca^{2+} są wymagane do aktywności enzymu MDH, a ponadto są one obecne w centrach aktywnych MDH. Lantanowce w reakcjach komórkowych były preferowane w stosunku do jonów metali niezbędnych fizjologicznie, ale nie były niezbędne do wzrostu bakterii. Później zidentyfikowano również pierwsze mikroorganizmy, które bezwzględnie potrzebują lantanowców do wzrostu, są to nowe metylotrofy (*Methylobacterium extorquens*) wyizolowane z wulkanicznego błota [106].

Ze względu na pobieranie Ln przez organizmy roślinne i zwierzęce oraz ich transport wzdłuż łańcucha troficznego (opisany w podrozdziale 1.5), pojawia się niebezpieczeństwo, że mogą one wpływać na szlaki metaboliczne organizmów żywych. Ponadto wykazano, że Ln dostają się do organizmu człowieka podczas prowadzenia diagnostyki medycznej oraz leczenia. W rezultacie pojawiło się wiele obaw dotyczących zdrowia ludzkiego w wyniku narażenia na Ln. Niezwykle zatem ważne staje się zrozumienie bioaktywności Ln. W związku z tym ten rozdział zostanie poświęcony doniesieniom literaturowym na temat oddziaływania lantanowców ze związkami biologicznie aktywnymi, ich toksyczności i wpływu na organizmy roślinne, zwierzęce oraz ludzi.

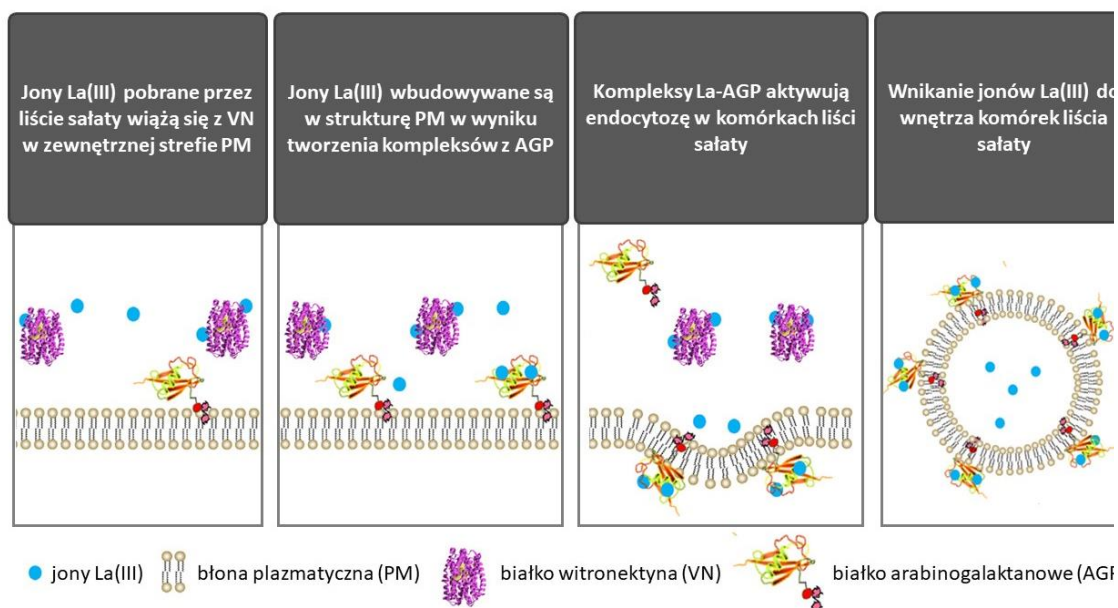
2.1. Oddziaływanie lantanowców na rośliny i zwierzęta

Rośliny uprawne pobierają lantanowce przez system korzeniowy z gleby oraz nawozów mineralnych lub drogą dolistną z nawozów płynnych. Ln wywołują efekt hormezy, co oznacza, że zwiększają produkcję biomasy roślin uprawnych przy niskich stężeniach, ale hamują ją przy wysokich stężeniach. Ln w niskich stężeniach wpływają na zwiększenie pobierania składników odżywczych przez rośliny uprawne, natomiast w wysokich stężeniach zakłócają ich pobieranie [107], niszczą strukturę błony komórkowej [108,109], uszkodzają strukturę chloroplastów i hamują fotosyntezę [110]. Na przykład La w zakresie stężeń 0,36–5,40 $\mu\text{mol/L}$ ma pozytywny wpływ na wzrost ryżu, ale powyżej wartości 10,7 $\mu\text{mol/L}$ wpływa negatywnie na biomasę ryżu [111]. W uprawie soi pozytywny wpływ na wzrost roślin zanotowano przy zastosowaniu La o stężeniach 5–10 $\mu\text{mol/L}$, jednak stężenia powyżej 20 $\mu\text{mol/L}$ powodowały nie tylko zmniejszenie biomasy roślin, ale również strukturalne modyfikacje ścian komórkowych i tylakoidów. Wraz ze wzrostem stężenia La zaobserwowano również zwiększenie zawartości Ca, P, K i Mn oraz zmniejszenie zawartości Cu, Fe i Zn. Badania te wykazały również, że korzenie roślin soi mogą gromadzić sześćdziesięciokrotnie więcej La niż pędy [107]. Badania prowadzone w uprawie hydroponicznej szczmielu białego (*Boehmeria nivea* L.), który został wystawiony na działanie równomolowej mieszaniny Ln(III) wskazały, że ich niskie stężenia (1,6–80 mmol/l) nie wpływały na biomasę korzeni i pędów, natomiast wyższe stężenia (160–800 mmol/l) hamowały wzrost rośliny i pobieranie składników odżywczych, zwłaszcza Ca i Mn. Wraz ze wzrostem stężenia Ln wzrastało również stężenie P i Mo w korzeniach, co może sugerować udział tych pierwiastków w mechanizmie obronnym tej rośliny. Zaobserwowano też, że Ce jest łatwiej pobierany i transportowany w obrębie rośliny, co prowadzi do wystąpienia dodatniej anomalii Ce [112].

W związku z tym, że dawka Ln decyduje o ich wpływie na rozwój roślin, w celu zapewnienia bezpieczeństwa żywności koniecznym wydaje się wyjaśnienie mechanizmu działania tej grupy pierwiastków na komórki roślinne. Wang i in. [113] zbadali wpływ soli chlorkowych La(III) i Tb(III), jako przedstawicieli Ln lekkich i ciężkich, na komórki liści chrzanu. Stwierdzili, że badane jony Ln(III) najpierw zostały przekształcone do postaci nanocząstek (NP) i w takiej formie następowało ich wiązanie z błoną plazmatyczną. Następnie NP wnikały do komórek w wyniku endocytozy. Badane lantanowce aktywowały proces endocytozy w komórkach roślinnych, którego szybkość wzrastała wraz ze wzrostem stężenia metali. Obecność Ln w chrzanie uprawianym na polu nawożonym La wykryto jeszcze 6 miesięcy po nawożeniu. Wyjaśnienia dokładnego mechanizmu aktywacji endocytozy przez lantanowce w komórkach roślinnych podjęła się ta sama grupa badawcza. Ustalono, że białka

arabinogalaktanowe (AGP) zlokalizowane na zewnątrz błony plazmatycznej komórek roślinnych odpowiadają za inicjację procesu endocytozy. Białka AGP, które są zasadami Lewisa z ujemnie naładowanymi grupami O mogą oddziaływać z Ln(III) (kwasami Lewisa) i tworzyć stabilne kompleksy. Stałe trwałości kompleksów Ln(III)-AGP były wyższe niż stałe trwałości kompleksów Ln(III) z innymi strukturalnie podobnymi białkami. Sugeruje to, że białka AGP są ważnymi związkami wiążącymi Ln(III) poza błoną plazmatyczną. Ln(III) regulują ekspresję AGP zlokalizowanego poza błoną plazmatyczną, co prowadzi do znacznego wzrostu zawartości AGP w komórkach roślinnych oraz migrację AGP na zewnątrz błony komórkowej [108,114].

Poznanie mechanizmu aktywacji endocytozy w obecności Ln(III) jest pomocne w zrozumieniu procesu wzbogacania Ln(III) w organizmach żywych. Zapoczątkowanie endocytozy w komórkach roślinnych ułatwia wnikanie do ich wnętrza egzogennych substancji, które następnie gromadzą się w komórkach. Proces ten może być szkodliwy nie tylko dla roślin, ale stanowi także potencjalne zagrożenie dla zwierząt i ludzi [114]. Badania przeprowadzone na komórkach liści sałaty (*Lactuca sativa* L.) narażonych na La(III) wykazały, że w zależności od stężenia La(III) może znajdować się w zewnętrznej strefie błony plazmatycznej, wbudowywać się w błonę plazmatyczną lub wnikać do wnętrza komórki (Rysunek 6). Gdy dawka ekspozycyjna La(III) wynosi 0,5 – 5 $\mu\text{mol/L}$, La(III) jest wiązany poza błoną plazmatyczną. W tej strefie La(III) wiąże się z białkiem witronektyną (VN), odpowiedzialną za ochronę komórek roślinnych przed działaniem egzogennych metali ciężkich. Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem stężenia La(III) w zakresie od 0,5 do 100 $\mu\text{mol/L}$ zawartość VN poza błoną plazmatyczną rosła liniowo. Obecność La(III) w zakresie stężeń 5 – 20 $\mu\text{mol/L}$ sprawia, że La(III) jest nie tylko wzbogacany poza błoną plazmatyczną, ale również wbudowywany w strukturę błony plazmatycznej w wyniku tworzenia kompleksów z białkami arabinogalaktanowymi (AGP). Dawka ekspozycyjna La(III) w zakresie 20 – 140 $\mu\text{mol/L}$ powoduje, że La jest wbudowywany wewnątrz błony plazmatycznej. Powstawanie kompleksów La-AGP aktywuje endocytozę komórek liści sałaty, w wyniku czego La(III) wnika do wnętrza komórek. La(III) w dawce 60–140 $\mu\text{mol/L}$ powoduje znaczny wzrost zawartości dialdehydu malonowego, który jest ważnym wskaźnikiem niewidocznych uszkodzeń komórek [109].



Rysunek 6. Proces wzbogacania La(III) w komórkach liścia sałaty. Rysunek przygotowany na podstawie publikacji [109].

Lantanowce znalazły również zastosowanie jako dodatki paszowe w hodowli zwierząt gospodarskich. Po suplementacji Ln różnych ras zwierząt gospodarskich odnotowano szybszy przyrost masy ciała, zwiększoną produkcję mleka i zdolność do składania jaj oraz polepszenie efektywności konwersji paszy. Ln wykazują również działanie przeciwzapalne, przeciwutleniające, a także stymulujące układ odpornościowy. Ponadto wykazano, że suplementacja Ln poprawia również aktywność fibrolityczną i proteolityczną żwacza, a także wpływa na jakość mięsa przy znikomych pozostałościach w tkankach jadalnych [115].

Badania toksyczności Ln na zwierzętach wskazują, że Ln nie są silnie toksyczne [115]. Stwierdzono, że u szczurów toksyczność węglanu lantanu(III) dostarczanego drogą pokarmową jest niska. Po upływie 24h z organizmu wraz z kałem usunięte zostało 98% węglanu lantanu(III), co wskazuje, że jest on słabo wchłaniany w przewodzie pokarmowym [116]. Jednak, jak wcześniej wspomniano, Ln wykazują efekt hormezy i to dawka może decydować o ich wpływie na organizmy żywe [117].

Wyniki uzyskane przez Ruckiego i in. [118] dotyczące profilu toksykologicznego chlorków Ln(III) nie wskazują znaczącego potencjału mutagenności ani działania uczulającego na skórę. Ln mają bardzo słaby potencjał zaburzeń endokrynologicznych i mogą powodować jedynie miejscowe podrażnienia, które zaobserwowano tylko w przypadku bezwodnego TmCl₃. Wartości LD₅₀ (określa dawkę substancji, która zabija 50% badanej populacji) badanych soli Ln były zbliżone (od 959,6 do 1264,0 mg/kg m.c. dla szczurów), co sugeruje podobne profile toksyczności tej grupy pierwiastków [118]. Również według Rim i in. [119] Ln wykazują niską toksyczność po podaniu doustnym (z wyjątkiem Yb). Wartości LD₅₀ dla szczurów i myszy określono w zakresie

od 755 do 8500 mg/kg m.c. Niską toksyczność doustną przypisuje się ich słabemu wchłanianiu z przewodu pokarmowego (poniżej 1%), dlatego w przypadku doustnego spożycia Ln nie oczekuje się działania rakotwórczego, teratotoksycznego ani genotoksycznego [119]. Jednakże w pracy [120] wykazano, że Ln podawane doustnie w stężeniu 20 mg/kg znacznie hamowały wzrost myszy i zmniejszały liczbę białych krwinek i płytek krwi. Ekspozycja na taką dawkę Ln powodowała również zaburzenia czynności wątroby, o czym świadczyła m.in. zwiększona aktywność aminotransferazy alaninowej, bilirubiny całkowitej, kwasów żółciowych i trójglicerydów oraz obniżony poziom glukozy. Autorzy zaobserwowali również, że Ce wykazuje wyższą toksyczność niż La i Nd. Po podaniu dożylnym wchłanianie Ln może sięgać nawet 100%. Babula i in. [121] zauważyli, że po dożylnym podaniu chlorków Ln (Y, Ce, Pr, Eu, Dy, Yb i Lu) szczurom ponad 78% podanej soli Ln pozostawało w wątrobie, kościach, płucach i śledzionie. Maksymalne zawartości Ln występowały w wątrobie w czasie od 8 do 48 godzin po podaniu.

Badania prowadzone na jeżowcach (organizmach morskich), które wykorzystywane są w badaniach biologii rozwoju a także jako narzędzia do oceny ekotoksykologicznej, pokazały, że Gd poważnie wpływa na rozwój zarodków i wzrost szkieletu jeżowców. Porównanie dwóch europejskich i dwóch australijskich gatunków jeżowca wykazało, że wartości IC_{50} (określa jaka ilość danej substancji jaka jest potrzebna do zahamowania *in vitro* danego procesu biologicznego o 50%) wahały się w zakresie od 56 nmol/L do 132 mmol/L [122]. W ciągu 48 godzin od narażenia na Gd występowały poważne zmiany w rozwoju jeżowców lub zahamowanie wzrostu szkieletu. Jedną z ważnych obserwacji było to, że jony Gd(III) wpływały na zwapnienie, prawdopodobnie dlatego, że konkurowały z jonami Ca(II). Stosując technikę mikroanalizy rentgenowskiej nie stwierdzono akumulacji ani adsorpcji Gd(III) w żadnym miejscu zarodków jeżowców, co sugeruje, że transport przez kanały wapniowe nie uległ zahamowaniu. Wyniki te sugerują, że Gd wywiera hamujący wpływ na tworzenie się szkieletu poprzez mechanizm, który nie obejmuje blokowania kanałów wapniowych [123].

Ważnym aspektem badań toksykologicznych są badania dotyczące nanocząstek Ln, jednak większość tych badań skupia się na CeO₂ NPs. Aalapati i in. [124] zbadali narażenie drogą oddechową samców myszy na nanocząstki CeO₂. Wykazali ich znaczną bioakumulację w tkankach płucnych i pozapłucnych, co spowodowało przewlekłą, ciężką odpowiedź zapalną charakteryzującą się zwłóknieniem i martwicą tkanek. W pracy [125] przeprowadzono 28-dniowe badanie toksyczności nano- i mikrocząstek CeO₂ podawanych doustnie w dawkach 30, 300 i 600 mg/kg masy ciała/dzień u szczurów rasy Wistar. Wykazano, że przedłużona ekspozycja doustna na CeO₂ NPs może prowadzić do zmian histologicznych w śledzionie, wątrobie i mózgu, zmian biochemicznych i uszkodzeń genetycznych w narządach szczurów. Zaobserwowano także, że mikrocząstki CeO₂ nie wykazywały znaczącej toksyczności.

2.2. Wpływ lantanowców na zdrowie człowieka

Literatura naukowa dotycząca skutków działania lantanowców i ich toksyczności u ludzi jest ograniczona. Problemem utrudniającym ocenę mechanizmów toksyczności i aktywności biologicznej lantanowców jest brak badań nad skutkami długoterminowego narażenia ludzi na lantanowce [117,118,126].

Badania dotyczące narażenia środowiskowego ograniczają się do badań biomonitoringowych populacji zamieszkujących tereny wydobywania REEs. Badania te wykazały, że bioakumulacja Ln jest istotnie skorelowana z odległościami od miejsc wydobywania REEs [52,67,127–129]. W korzeniach włosów i włosach osób mieszkających w pobliżu takich miejsc stwierdzono wyższą zawartość Ln (241,63 – 2202,90 ng/g (La)) niż u osób pochodzących z obszaru kontrolnego (0,02 – 802,78 ng/g (La)). Ponadto badania wykazały związek między obecnością Ln we włosach a ryzykiem nadciśnienia u gospodyń domowych w prowincji Shanxi (Chiny). Stwierdzono, że wzrost spożycia Ln może zwiększać ryzyko nadciśnienia tętniczego wśród gospodyń domowych oraz wywierać antagonistyczny wpływ na zawartość Ca w organizmie człowieka [130]. U mieszkańców zamieszkujących obszary wydobywcze wykazano również podwyższone zawartości Ln we krwi (424,76 - 1274,80 µg/L) [52]. Badania Zhu i in. [131] wskazują, że mieszkańcy takich obszarów wykazywali istotnie niższe poziomy białka całkowitego i globuliny w surowicy, a także podwyższone poziomy IgM (w przypadku obszaru wydobywania HREEs) w porównaniu z mieszkańcami obszaru kontrolnego. Li i in. [132] zaobserwowali, że poziomy stężeń Ln w moczu osób zatrudnionych przy produkcji nanocząstek La_2O_3 i Ce_2O_3 były istotnie wyższe (do 1,134 µg/L (Ce); $p < 0,05$) niż w grupie kontrolnej. Inne badania wskazują, że długotrwałe przyjmowanie małych dawek Ln może prowadzić do ich akumulacji w strukturze kości (od 0,06 ng/g (Tm) do 29 ng/g (Ce)), zmian w tkance kostnej i aberracji komórek szpiku kostnego, a nawet może powodować toksyczność genetyczną w komórkach szpiku kostnego [133,134].

Badania nad zawodowym narażeniem ludzi na Ln ograniczają się do wczesnych opisów przypadków pylicy płuc i śródmiąższowej choroby płuc, głównie u osób zajmujących się polerowaniem soczewek optycznych, wytapianiem i polerowaniem kryształów oraz fotograferunkiem [126,135]. Brakuje jednak danych epidemiologicznych na temat skutków przewlekłego narażenia na lantanowce, które poza pylicą płuc mogłyby powodować dalsze uszkodzenia układu oddechowego oraz innych narządów i układów.

Jak wspomniano w podrozdziale 1.3.3 środki kontrastowe na bazie gadolinu (GBCA) są stosowane od wielu lat w obrazowaniu metodą rezonansu magnetycznego i angiografii rezonansu magnetycznego. W pierwszych badaniach nad bezpieczeństwem tych środków na

zdrowie ludzi nie stwierdzono żadnych skutków ubocznych u pacjentów [136], jednak późniejsze badania wykazały, że środki te nie są całkowicie bezpieczne dla zdrowia człowieka. GBCA mogą powodować ostrą niewydolność nerek u pacjentów z przewlekłą niewydolnością nerek [137,138], a także nefropatię [139]. Gadolin pozostawał w ludzkiej tkance kostnej po podaniu standardowej dawki klinicznej (0,1 mmol/kg masy ciała) preparatów Omniscan lub ProHance pacjentom poddawanych operacji wymiany stawu biodrowego [140,141]. Te doniesienia wzbudziły poważne obawy co do stabilności GBCA *in vivo*. Dokładny mechanizm odkładania się Gd nie jest w pełni poznany, jednak prawdopodobną rolę odgrywa dechelatacja kompleksów [122]. Oceniono stopień dechelatacji GBCA po 15-dniowym okresie inkubacji w temperaturze 37°C w ludzkiej surowicy *in vitro*. Stopień dechelatacji malał w następującej sekwencji: niejonowe liniowe GBCA (20–21%) > jonowe liniowe GBCA (1,1–1,9%) > makrocykliczne GBCA (0,1%) [142]. Innym czynnikiem, który może potencjalnie przyczynić się do zatrzymania Gd *in vivo*, jest proces transmetalacji. Niektóre jony metali obecne w organizmie, w tym Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Fe³⁺ i Zn²⁺, mogą konkurować z Gd³⁺ o centralną pozycję atomu w kompleksie. Wykazano, że to Zn²⁺ najprawdopodobniej może powodować transmetalację GBCA, ponieważ występuje we krwi w wysokich stężeniach i posiada duże powinowactwo do ligandów organicznych [143]. Ponadto GBCA mogą przenikać przez barierę krew-mózg i gromadzić się w mózgu powodując poważne uszkodzenia układu nerwowego [144–146]. Badania kliniczne wykazały, że u wszystkich pacjentów narażonych na wielokrotne przyjmowanie dawek GBCA stwierdzono podwyższoną zawartość Gd w tkance mózgowej (0,1 do 58,8 µg/g). Najwyższe zawartości Gd oznaczono w jądrze zębatym. Sugeruje to, że u pacjentów zachodzi dechelatacja środków kontrastowych GBCA, co powoduje odkładanie się Gd w mózgu [147]. Przedstawiono tutaj tylko kilka zagadnień dotyczących bezpieczeństwa stosowania i oddziaływania GBCA na organizm człowieka. Więcej informacji na ten temat znaleźć można w pracy przeglądowej Unruh i in. [122].

2.3. Właściwości biologiczne kompleksów lantanowców ze związkami biologicznie czynnymi

Wiele kompleksów lantanowców ze związkami biologicznie czynnymi ma działanie przeciwnowotworowe, przeciwbakteryjne i przeciwutleniające, co sprawia że zainteresowanie nimi ciągle wzrasta. W serii artykułów Kostova i in. [148–151] opisali strukturę molekularną, właściwości energetyczne i spektroskopowe różnych pochodnych kumaryny i witaminy B13 (kwas orotowy) i ich kompleksów z lantanowcami, a także ich aktywność przeciwutleniającą. Wykazano również, że kompleksy lantanowców z kumaryną i jej pochodnymi mają właściwości przeciwnowotworowe, przeciwbiałaczkowe i przeciw wirusowi HIV [152,153]. W artykule przeglądowym [154] opisano kompleksy lantanowców z ligandami organicznymi, tj.

fenantroliną, plumbaginą, kwercetyną, chinolonami, zasadami Schiffa, kumaryną, transferyną, 5-fluorouracylem, akrydyną, benzotiazolami, porfirynami i kokainą wraz z ich działaniem przeciwnowotworowym na różne linie komórkowe. Autorzy wskazują, że większość opisanych kompleksów Ln wykazuje lepszą cytotoksyczność niż cisplatyna, jednakże mechanizm działania tych kompleksów nie został jeszcze dokładnie zbadany. Kaczmarek i in. [11] w pracy przeglądowej opisali kompleksy jonów Ln(III) z zasadami Schiffa, ich właściwości przeciwbakteryjne i zastosowania w diagnostyce nowotworów.

Jak wspomniano wcześniej, w układach biologicznych jony Ln(III) mogą zastępować jony Ca(II) w ich połączeniach z białkami, co jest wynikiem ich podobieństwa chemicznego. Wynika ono z podobnych wartości promieni jonowych i chemii koordynacyjnej tych metali. Na przykład Tb(III) ma promień jonowy 0,98 Å, a Ca(II) ma promień jonowy 1,06 Å, a ich liczba koordynacyjna najczęściej wynosi 6-8. Wykazano, że lantanowce wiążą się z wieloma białkami wiążącymi jony Ca(II), a ze względu na ich większą elektrododatniość jony Ln(III) często wykazują silniejsze powinowactwo do białek niż jony Ca(II). Jednak wpływ wiązania lantanowców na funkcję białek jest trudny do przewidzenia [155,156]. Na przykład Tb³⁺ może wiązać białka z grupy kadheryn, białek adhezyjnych, które uczestniczą w oddziaływaniach między komórkami i są zależne od jonów wapnia. Wiązanie terbu z kadherynami hamowało ich działanie adhezyjne w komórkach i czyniło je wrażliwymi na proteolizę pod wpływem tripsyny [156]. Ponadto badania wykazały, że jony Gd³⁺ i Ca²⁺ konkurują ze sobą w kanałach wapniowych. Jony gadolinu wiązały się z powierzchnią kanału wapniowego blokując miejsca wiązania wapnia. Obecność jonów gadolinu spowodowała efekt łańcuchowy w przekazywaniu sygnału w synapsie chemicznej, co zmniejsza ilość aktywnej błony, dokowanie pęcherzyków synaptycznych i uwalnianie neuroprzekaźników [157]. Biorąc pod uwagę szerokie zastosowanie Ln w medycynie, ważne jest zrozumienie biologicznej roli lantanowców i ich oddziaływanie na białka wiążące Ca²⁺.

Podsumowując zebrane informacje można stwierdzić, że Ln przedostając się do organizmów żywych mogą zastępować fizjologicznie istotne pierwiastki, reagując ze związkami biologicznie aktywnymi i tym samym zmieniając ich szlaki metaboliczne. Badania dotyczące toksyczności Ln wskazują również, że zmniejsza się ona wraz ze wzrostem liczby atomowej, co pośrednio wskazuje, że specjacja pierwiastków ma większe znaczenie niż ich przynależność do grupy chemicznej. Znajomość specjacji jonów metali ma ogromne znaczenie nie tylko w badaniach ich toksyczności, ale również biodostępności. Ln występujące na trzecim stopniu utlenienia mogą tworzyć rozpuszczalne kompleksy z azotanami, chlorkami i siarczanami oraz nierozpuszczalne związki z węglanami, fosforanami i wodorotlenkami, co oznacza, że ich toksyczność w tych roztworach może być niedoszacowana. Jak wcześniej opisano, Ln mogą również tworzyć wysoce stabilne kompleksy chelatowe z wielokleszczowymi ligandami

organicznymi ograniczając w ten sposób oddziaływanie Ln(III) ze składnikami układów biologicznych i znacznie zmniejszając ich toksyczność [158]. Ponadto rozpuszczalność kompleksów Ln zależy jest od kilku czynników, m.in. maleje wraz ze spadkiem temperatury i wzrostem pH lub potencjału redoks. W związku z tym, aby lepiej poznać działanie biologiczne, w tym toksyczność tych metali konieczne jest modelowanie specjacji chemicznej w badanych próbkach oraz szacowanie stężenia wolnych występujących jonów w roztworach w danych warunkach. W złożonych układach biologicznych jest to możliwe do osiągnięcia jedynie w przypadku, gdy znanych jest wiele stałych trwałości kompleksów mogących występować w takich układach. Jednakże w praktyce duża liczba biomolekuł zawierających ligandy N, O i S uniemożliwia realizację tego celu, z wyjątkiem przypadków, gdy bilans masowy lub wysokie powinowactwo sprawia, że jedna forma, często wielkocząsteczkowa, jest formą dominującą (np. wiązanie Cd^{2+} z głównym białkiem osocza, albuminą, lub wiązanie Fe^{3+} i Al^{3+} z transferyną o wysokim powinowactwie).

3. Cel pracy

Lantanowce to bardzo duża grupa metali, dlatego w swoich badaniach postanowiłam się skupić na trzech wybranych Ln, a mianowicie europie, gadolinie i dysprozie. Europ wybrałam ponieważ należy do lantanowców lekkich i jest często stosowany jako modelowy lantanowiec. Jego modelowy charakter wynika z faktu, że promień jonowy Eu(III) jest zbliżony do promienia innych lantanowców. Ta analogia powoduje podobieństwo fizykochemicznego zachowania jonów Eu(III) z innymi trójwartościowymi lantanowcami. Ponadto jego zastosowanie stale rośnie, używany jest np. przy produkcji smartfonów i żarówek oraz do znakowania banknotów euro. Gadolin i dysproz należą do grupy lantanowców ciężkich. Gadolin to bardzo oczywisty wybór, przede wszystkim ze względu na jego zastosowania medyczne, ale także na wcześniej wspomnianą antropogeniczną anomalię Gd w próbkach środowiskowych. Trzeci pierwiastek to Dy, który wybrałam, ponieważ jest on szeroko stosowany w nowych technologiach m.in. dyskach twardych.

Jak wcześniej wspomniałam lantanowce ze źródeł antropogenicznych mogą przedostawać się do środowiska i produktów żywnościowych, a w konsekwencji metale te dostają się do organizmów ludzkich. Obecność tych metali może wpływać na szlaki biochemiczne zachodzące w organizmie. Biorąc pod uwagę, że mało jest badań dotyczących oddziaływania lantanowców z organicznymi związkami występującymi w żywności pierwszym celem niniejszej rozprawy doktorskiej jest modelowanie specjacji związków wybranych lantanowców z kwasem kawowym. Kwas kawowy jest naturalnym związkiem organicznym, jednym z najbardziej rozpowszechnionych kwasów hydroksycynamonowych. W organizmie ludzkim wykazuje szerokie spektrum działania, przede wszystkim posiada zdolność wychwytywania i zmiatania wolnych rodników, chelatowania jonów metali, a także posiada właściwości antybakteryjne i przeciwnowotworowe. Ponadto występuje w wielu produktach roślinnych. Realizacja tego celu rozprawy wymaga zbadania specjacji chemicznej, koordynacji oraz sekwestracji kwasu kawowego w stosunku do jonów europu(III), gadolinu(III) i dysprozu(III) w roztworze wodnym. W tym celu należy zidentyfikować i wyznaczyć struktury powstających kompleksów wykonując pomiary w różnych stosunkach stężeń metal-ligand wykorzystując miareczkowanie potencjometryczne i spektrofotometrię z zastosowaniem metod obliczeniowych w dedykowanych programach (BSTAC4 dla pomiarów potencjometrycznych, HypSpec dla pomiarów spektrofotometrycznych). Do potwierdzenia powstających związków kompleksowych i ich stechiometrii w roztworach wodnych wykorzystana zostanie technika spektrometrii mas z elektrorozpyleniem.

Drugim celem rozprawy doktorskiej jest opracowanie metody oznaczania śladowych ilości wybranych lantanowców, tj. europu, gadolinu i dysprozu w żywności i wodach z wykorzystaniem technik wysokorozdzielczej atomowej spektrometrii absorpcyjnej oraz spektrometrii mas z plazmą indukcyjnie sprzężoną. Oznaczanie Eu, Gd i Dy wspomnianymi technikami obarczone jest

występowaniem problemów wpływających na dokładność oznaczeń. W tej pracy zostanie podjęta próba zmniejszenia oddziaływań wybranych do badań Ln z grafitem z powierzchni atomizera w technice HR-CS ETAAS poprzez modyfikację jego powierzchni. Natomiast w technice ICP-MS zostanie wykorzystana komora kolizyjno-reakcyjna aby wyeliminować interferencje. W konsekwencji opracowane zostaną metody oznaczania wybranych lantanowców technikami HR-CS AAS i ICP-MS w próbkach żywności i wód naturalnych. Ponadto zoptymalizowana metoda oznaczania Gd techniką ICP-MS posłuży do badania akumulacji związków gadolinu w komórkach nowotworowych.

Trzecim celem rozprawy jest opracowanie selektywnych metod wydzielenia i zatężenia Eu, Gd i Dy techniką ekstrakcji do fazy stałej na mezoporowatych materiałach krzemionkowych. Do badań zostały wybrane materiały MCM-41 o dwuwymiarowym heksagonalnym ułożeniu mezoporów oraz KIT-5 i KIT-6, które mają sześcienną strukturę 3D. Zbadane i porównane zostaną właściwości sorpcyjne uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych typu MCM-41, KIT-5 i KIT-6 modyfikowanych ligandami organicznymi, zawierającymi azot oraz siarkę. Następnie opracowane metody zastosowane zostaną do wydzielenia i zatężania Dy, Eu i Gd z wybranych próbek żywności i wód przed ich oznaczaniem technikami HR-CS ETAAS i ICP-MS.

W związku z tym, że podjęte przeze mnie badania mają charakter wielonurtowy to rozprawa doktorska została podzielona na trzy części:

- Część I) Badania dotyczące modelowania specjacji chemicznej kompleksów lantanowców z kwasem kawowym.
- Część II) Badania dotyczące opracowania metod oznaczania całkowitej zawartości Eu, Gd i Dy technikami HR-CS AAS i ICP-MS w wodach i próbkach żywności.
- Część III) Badania dotyczące opracowania metody wydzielenia Eu, Gd i Dy z wód i próbek żywności na mezoporowatych materiałach krzemionkowych techniką SPE.

W każdej z tych części opis wyników badań poprzedzony został przeglądem literaturowym dotyczącym danego zagadnienia.

4. Specjacja chemiczna lantanowców w układach biologicznych

Specjacja chemiczna zgodnie z definicją IUPAC oznacza specyficzną postać pierwiastka chemicznego określoną pod względem składu izotopowego, stanu elektronowego lub stopnia utlenienia i/lub struktury cząsteczki lub kompleksu. Natomiast pod pojęciem analizy specjacyjnej określa się badania polegające na identyfikacji jednej lub kilku indywidualności chemicznych i/lub ich ilościowe oznaczenie w badanej próbce [159].

Specjacja metali jest niezwykle ważna w kontekście ochrony środowiska, produkcji żywności i żywienia oraz zdrowia ludzkiego, ponieważ różne formy specjacyjne metali mogą mieć różny wpływ na organizmy żywe. Specjacja chemiczna jest kluczem do zrozumienia zdolności metali do bioakumulacji w organizmach, a także ich potencjalnego toksycznego wpływu na organizmy żywe.

Chociaż w ostatnich dziesięcioleciach były podejmowane badania specjacji metali w płynach biologicznych oraz tkankach roślin i zwierząt, to są to badania niezwykle trudne ze względu na złożoność układów biologicznych. W celu przewidywania losu metali w układach biologicznych wykorzystywane są modele termodynamiczne, takie jak model ligandów biotycznych (ang. *Biotic Ligand Model*, BLM) i model aktywności wolnych jonów (ang. *Free Ion Activity Model*, FIAM), które mają za zadanie powiązać ilościowo specjację chemiczną z efektami biologicznymi [160,161]. Modele BLM i FIAM opierają się na podobnym modelu koncepcyjnym opisującym w jaki sposób rozpuszczone kationy metali śladowych oddziałują z organizmami żywymi [161]. BLM to model stosowany wyłącznie w badaniach specjacji i biodostępności metali w systemach wodnych. Model ten wykorzystuje wyznaczone eksperymentalnie stałe trwałości związków chemicznych w celu uwzględnienia konkurencji i kompleksowania badanego metalu przez ligandy w takich próbkach [162]. Natomiast założeniem modelu FIAM jest to, że biodostępność powiązana jest ze stężeniem wolnych jonów metali w danym środowisku a nie z całkowitym stężeniem metalu; stosowany jest on w badaniach biodostępności w systemach wodnych [161] oraz glebowych [163].

Obecnie dość dobrze poznane jest działanie metali niezbędnych fizjologicznie (np. Cu, Zn, Ni) oraz toksycznych (np. Pb i Cd) na wiele organizmów modelowych w warunkach środowiskowych oraz ich specjacja chemiczna [164–166]. Z drugiej strony dostępne w literaturze dane są niewystarczające do zrozumienia mobilności geochemicznej, specjacji chemicznej, biodostępności i toksyczności innych metali, np. lantanowców. Dotychczas przeprowadzono wiele badań dotyczących toksyczności i oddziaływania Ln na organizmy żywe (opisanych w rozdziale 2), a obecnie coraz więcej uwagi poświęca się badaniu ich specjacji chemicznej stosując także model BLM, który odgrywa ogromną rolę w określeniu ich biodostępności [160,167–169].

Pomimo kluczowego znaczenia znajomości specjacji metali i ich związków chemicznych do przewidzenia ich zachowania w układach biologicznych, nie jest możliwe wykonanie analizy

specjacyjnej przy użyciu technik analitycznych pozwalających na oznaczenie tylko stężeń wolnych jonów metali (np. woltamperometria, potencjometria) lub całkowitych stężeń metali, tj. np. atomowej spektrometrii absorpcyjnej (AAS), spektrometrii mas z plazmą indukcyjnie sprzężoną (ICP-MS) [170]. Analizę specjacyjną wykonać można przy zastosowaniu procedur pozwalających na wydzielenie różnych form analitu przy użyciu selektywnych reakcji chemicznych i/lub ekstrakcji (np. ekstrakcja ciecz-ciecz, ekstrakcja do fazy stałej), a następnie oznaczenie zawartości poszczególnych form wcześniej wspomnianymi technikami. Etap wydzielenia to proces złożony, żmudny oraz stwarzający możliwość wystąpienia błędów już na tym etapie analizy [171]. Dlatego coraz częściej stosowane są techniki łączące rozdzielanie chromatograficzne lub elektroforetyczne form specjacyjnych analizowanego metalu i ilościowe oznaczenie występowania danej formy. Najpowszechniej wykorzystuje się metody chromatograficzne: chromatografię cieczową (HPLC), gazową (GC) lub jonową (IC), a także elektroforezę kapilarną (CE) połączone z odpowiednimi detektorami oferującymi wysoką czułość i niskie granice wykrywalności (np. spektrometry mas) [170,172]. Jednakże stężenia większości form specjacyjnych metali w środowisku i układach biologicznych są niskie, a wielu istotnych form specjacyjnych metali nie można zmierzyć bezpośrednio wymienionymi wcześniej technikami analitycznymi, które często również nie są skuteczne w określaniu ogólnej specjacji. Zatem badanie specjacji chemicznej zasadniczo opiera się na wykorzystaniu technik analitycznych w połączeniu z modelami specjacji chemicznej [170].

4.1. Techniki pomiarowe stosowane w modelowaniu specjacji związków chemicznych

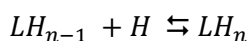
Modelowanie specjacji związków chemicznych wymaga wyznaczenia stałych trwałości poszczególnych form specjacyjnych oraz wykreśleniu diagramów dystrybucyjnych form specjacyjnych w funkcji danego parametru, najczęściej pH. Do technik eksperymentalnych stosowanych w modelowaniu specjacji chemicznej jonów metali z ligandami organicznymi w roztworach należą m.in. techniki potencjometryczne i spektrofotometryczne oraz spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR). Wyniki pomiarów uzyskane tymi technikami wymagają opracowania z zastosowaniem specjalistycznych metod numerycznych, takich jak np.: HYPERQUAD, BSTAC4, BEST - do analizy danych potencjometrycznych, HypSpec - do analizy danych spektrofotometrycznych, HypNMR - do analizy danych NMR oraz PSEQUAD - umożliwiający analizę danych potencjometrycznych i spektrofotometrycznych [173–176].

Techniki potencjometryczne oparte są na pomiarach różnicy potencjału elektrycznego między elektrodą pomiarową a elektrodą odniesienia w roztworach jonów. Te metody są powszechnie wykorzystywane do oznaczania stężeń jonów w roztworach, badania reakcji chemicznych oraz monitorowania procesów elektrochemicznych. Do wyznaczania stałych trwałości

kompleksów wykorzystuje się miareczkowanie potencjometryczne, w którym wartość potencjału elektrody związana jest z aktywnością jonów wodorowych. Aktywność jonu wodorowego można mierzyć za pomocą różnych rodzajów elektrod wskaźnikowych z których najpowszechniejszą jest elektroda szklana, ale stosowane są także elektrody wodorowe i chinhydronowe [176,177].

Podczas miareczkowania potencjometrycznego tworzenie kompleksu pomiędzy jonem metalu M^{a+} i protonowanym ligandem organicznym HL można monitorować mierząc siłę elektromotoryczną ogniwa zbudowanego z elektrody wskaźnikowej oraz elektrody odniesienia o stałym potencjale. Jest to możliwe ze względu na to, że ligandy organiczne HL jako słabe kwasy ulegają deprotonowaniu, a ligand L^- może tworzyć kompleks z jonem metalu.

W roztworze wodnym istnieje więc bezpośrednia konkurencja pomiędzy tworzeniem kompleksu i protonowaniem ligandów. Z tego względu, aby zbadać powstawanie i trwałość kompleksów metali z ligandami organicznymi, konieczne jest uwzględnienie równowagi reakcji dysocjacji ligandu. W tym celu należy wyznaczyć stałą protonowania ligandu, która jest stałą równowagi opisującą reakcję przyłączenia protonu do ligandu. W uproszczeniu można ją opisać poniższym równaniem (pominięto ładunki):



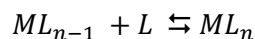
Następnie stałe protonowania wyznaczane są na podstawie ogólnego równania 1, a sumaryczna stała protonowania β_n na podstawie równania 2 :

$$K_n = \frac{[LH_n]}{[LH_{n-1}][H]} \quad \text{Równanie 1}$$

$$\beta_n = \frac{[LH_n]}{[L][H]^n} = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n \quad \text{Równanie 2}$$

W celu określenia stałej trwałości kompleksu niezbędne jest oznaczenie stężenia nieskompleksowanego jonu metalu M^{z+} lub jonów ligandu L^{n-} w roztworze w stanie równowagi. W tym celu można zastosować dwa podejścia. W jednym z nich mierzoną wielkością jest stężenie wolnych jonów metalu (metoda pM), a w drugim stężenie wolnego ligandu (metoda pL). W praktyce wykorzystuje się metodę pH, która jest wariantem metody pL, a polega ona na pomiarze zmian stężenia jonów wodorowych zachodzących w trakcie reakcji kompleksowania.

Tworzenie kompleksu metalu z ligandem można schematycznie przedstawić za pomocą równania reakcji zachodzącej pomiędzy jonem metalu a ligandem (pominięto ładunki):

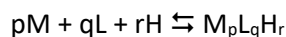


Stałe równowagi tworzenia kompleksów dla kolejnych etapów reakcji kompleksowania można wyrazić wzorem ogólnym, przedstawionym równaniem 3, natomiast sumaryczna stała trwałości β stanowi iloczyn następczych stałych trwałości (równanie 4).

$$K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]} \quad \text{Równanie 3}$$

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n \quad \text{Równanie 4}$$

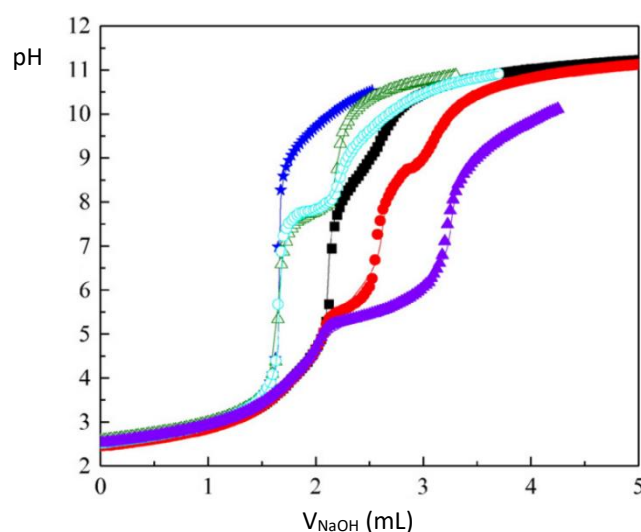
Powyżej przedstawione równania dotyczą kompleksów jednordzeniowych. Jednak mogą również powstawać kompleksy wielordzeniowe o wzorze ogólnym M_pL_q , a w dodatku w powstających kompleksach ligand może w różnych formach specjacyjnych, co prowadzi do utworzenia kompleksu o wzorze ogólnym $M_pH_qL_r$ zgodnie z następującym równaniem reakcji (pominięto ładunki):



W tym przypadku sumaryczna stała trwałości kompleksu będzie wyrażona wzorem:

$$\beta_{pqr} = \frac{[M_pH_qL_r]}{[M]^p[H]^q[L]^r} \quad \text{Równanie 5}$$

W praktyce, w pierwszym etapie miareczkuje się kwasowy wodny roztwór ligandu mocną zasadą. W kwasowym środowisku ligand jest całkowicie sprotonowany. Z danych pomiarowych, po odpowiednim opracowaniu numerycznym, można obliczyć stałą protonowania ligandu. Stała protonowania ligandu wykorzystywana jest do obliczenia stałej trwałości kompleksu. W drugim eksperymencie miareczkuje się kwasowy wodny roztwór ligandu w obecności jonu metalu tą samą mocną zasadą. Miareczkowania należy prowadzić w kontrolowanych warunkach, tj. w określonej temperaturze, ciśnieniu, sile jonowej i atmosferze obojętnego gazu (aby uniknąć pochłaniania CO_2 przez mocną zasadę i tym samym zapobiec tworzeniu się węglanów) [176]. W przypadku miareczkowań potencjometrycznych uzyskujemy krzywe miareczkowania potencjometrycznego wolnych ligandów, metalu i kompleksów. Przykładowe krzywe miareczkowania potencjometrycznego zostały przedstawione na rysunku 7 [178].



Rysunek 7. Krzywe miareczkowania potencjometrycznego ($T = 298,2 \text{ K}$ i $I = 0,1 \text{ mol/L}$): (■) 10^{-3} mol/L kwas galusowy; (★) 10^{-3} mol/L alanina; (△) $4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ Eu(III); (●) $4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ Eu(III) + 10^{-3} mol/L kwas galusowy; (○) $4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ Eu(III) + 10^{-3} mol/L alanina; (▲) $4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ Eu(III) + 10^{-3} mol/L kwas galusowy + 10^{-3} mol/L alanina [178].

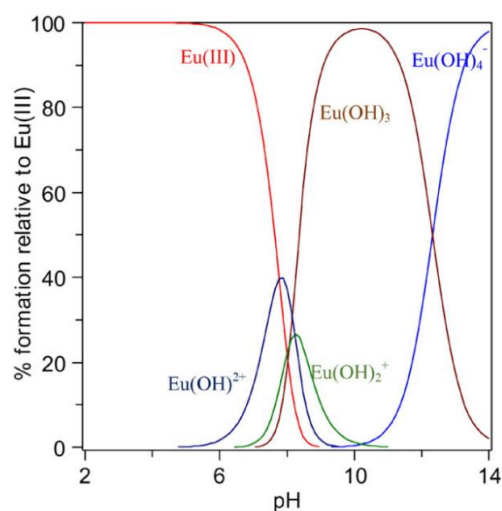
Kolejną techniką stosowaną w badaniach równowag kwasowo-zasadowych jest spektrofotometria w zakresie nadfioletu i promieniowania widzialnego (UV-Vis). Aby możliwe było zastosowanie tej techniki ligand musi mieć w swojej strukturze grupy chromoforowe, które są zdolne do absorpcji promieniowania w zakresie 190-800 nm. Również niektóre jony metali tworzą barwne roztwory w wyniku wzbudzenia elektronów z podpowłoki d. Zmiana środowiska chemicznego jonu, np. przez reakcję kompleksowania z różnymi ligandami może zmieniać zabarwienie roztworu tego jonu przez co zmieniać się będzie również absorpcja promieniowania powstałych związków. Zazwyczaj dwa różne kompleksy mają różne współczynniki absorpcji molowej, a maksima ich absorpcji znajdują się przy różnych długościach fali. Dzięki temu możliwe jest m.in. rozróżnianie związków kompleksowych [177], natomiast aby wyznaczyć wartości pK_a ligandów oraz stałe trwałości kompleksów za pomocą spektrofotometrii UV-Vis należy zarejestrować widma absorpcji badanego roztworu po dodaniu do niej zmiennych ilości titranta. Wówczas absorbancja zmienia się w zależności od pH [179]. Tak uzyskane dane poddaje się obróbce metodami numerycznymi z zastosowaniem wcześniej wspomnianych programów.

Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) wykorzystuje promieniowanie elektromagnetyczne o częstotliwościach z zakresu radiowego. Technikę najczęściej stosuje się do identyfikacji związków organicznych, ale również wykorzystywana jest w badaniach równowag kwasowo-zasadowych związków chemicznych w połączeniu z metodami numerycznymi. Badania równowag kwasowo-zasadowych techniką NMR polegają na zarejestrowaniu widm ^1H -NMR badanej próbki w zależności od pH. Uzyskuje się wówczas wykresy zmian przesunięć chemicznych

protonów w funkcji pH. Zastosowanie metod numerycznych pozwala na przekształcenie wartości przesunięć chemicznych na diagramy form specjacyjnych występujących w badanym roztworze [174].

W tych badaniach również ważne jest ustalenie stechiometrii kompleksów metal:ligand utworzonych w roztworze. Obecnie często stosuje się spektrometrię mas z jonizacją przez elektrorozpylanie (ESI-MS) do oznaczania kompleksów metali z ligandami organicznymi. Za pomocą tej techniki wyznaczyć można masę cząsteczkową, ładunek i rozkład izotopowy, dzięki temu stanowi ona skuteczną metodę ustalania stechiometrii kompleksów metali powstających w roztworze [180,181].

Dane potencjometryczne i spektroskopowe można zastosować do wyznaczenia form specjacyjnych metalu w roztworach modelowych w zależności od pH roztworu. Na rysunku 8 przedstawiono przykładowy diagram form specjacyjnych europu występujących w roztworze 0,1 mol/L NaNO₃. Z przedstawionego diagramu zauważyć można, że jon Eu(III) występuje do pH ok. 5. Hydroliza tego jonu wzrasta wraz ze wzrostem pH. W zakresie pH 5 – 10 współistnieją formy Eu(OH)²⁺ i Eu(OH)₂⁺, ale nie przekraczają odpowiednio 40% i 27%. Wodorotlenek o wzorze Eu(OH)₃ tworzy się przy pH ok. 7 i jest formą dominującą przy pH ok. 10,2. Forma Eu(OH)₄⁻ dominuje w pH > 12,5 [178]. Dane o hydrolizie jonów metali są istotne zarówno w badaniach toksyczności czy biodostępności metali, ale również przy opracowywaniu metod wydzielania, ekstrakcji czy wstępnego zateżniania pierwiastków.



Rysunek 8. Diagram dystrybucyjny form specjacyjnych Eu(III) o stężeniu $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L w roztworze wodnym NaNO₃ ($I = 0,1$ mol/L, $T = 298,2$ K) [178].

Jak wspomniano wcześniej lantanowce mogą brać udział w procesach biologicznych, ponadto w literaturze znajdują się doniesienia o działaniu terapeutycznym i mikrobiologicznym wielu związków kompleksowych lantanowców z ligandami organicznymi. W związku z tym

informacje o oddziaływaniu Ln z naturalnymi związkami organicznymi są niezbędne do lepszego zrozumienia ich działania w układach biologicznych. Do tego celu mogą posłużyć opisane techniki modelowania specjacji chemicznej związków chemicznych pozwalające na wyznaczenie stałych trwałości ich kompleksów. Poniżej przedstawiono kilka przykładów zastosowania tych metod do badania układów Ln(III) – naturalny związek organiczny.

Taha i in. [178] zbadali tworzenie binarnych i trójskładnikowych kompleksów Eu(III) z kwasem galusowym (HGA), związkiem fenolowym o działaniu przeciwutleniającym oraz aminokwasami alaniną (Ala), leucyną (Leu), izoleucyną (Ile) i tryptofanem (Trp) wykorzystując miareczkowanie potencjometryczne w roztworze wodnym zawierającym 0,1 mol/L NaNO₃ w temperaturze 298,2 K. Kwas galusowy działał jako silny chelator względem jonów Eu(III). Autorzy stwierdzili, że kompleks Eu(III) – kwas galusowy może być obiecującym lekiem chemioterapeutycznym ze względu na jego wysoką stabilność. Otrzymali kompleksy [Eu(HGA)H]⁺, [Eu(HGA)], [Eu(HGA)₂]³⁻ i [Eu(HGA)₃]⁶⁻, których stałe trwałości (logβ) wynosiły od 11,33 do 21,52 (tabela 4). Obliczyli również stałe trwałości układów binarnych Eu(III) + aminokwasy oraz potrójnych układów Eu(III) + kwas galusowy + aminokwasy. W układach binarnych powstały kompleksy [Eu(HGA)(aminokwas)H], [Eu(HGA)(aminokwas)]⁻, a w trójskładnikowych [Eu(HGA)(aminokwas)H₋₁]²⁻. Najwyższe stałe trwałości posiadały kompleksy o wzorze [Eu(HGA)(aminokwas)H]. Wynosiły one 24,68 dla leucyny i tryptofanu, 24,94 dla izoleucyny oraz 25,23 dla alaniny.

Tabela 4. Stałe trwałości (logβ) kompleksów Eu(III) z kwasem galusowym (HGA) i aminokwasami w temperaturze 298,15 K i sile jonowej I = 0,1 mol/L NaNO₃ [178].

Forma kompleksu	Logβ	Forma kompleksu	Logβ
[Eu(H ₂ GA)] ⁺	17,29	[Eu(Ile)] ²⁺	4,45
[Eu(HGA)]	11,33	[Eu(HGA)(Ile)H]	24,94
[Eu(HGA) ₂] ³⁻	17,23	[Eu(HGA)(Ile)] ⁻	15,70
[Eu(HGA) ₃] ⁶⁻	21,52	[Eu(HGA)(Ile)H ₋₁] ²⁻	5,67
[Eu(Ala)] ²⁺	4,72	[Eu(Trp)] ²⁺	4,42
[Eu(HGA)(Ala)H]	25,23	[Eu(HGA)(Trp)H]	24,68
[Eu(HGA)(Ala)] ⁻	16,00	[Eu(HGA)(Trp)] ⁻	15,66
[Eu(HGA)(Ala)H ₋₁] ²⁻	5,90	[Eu(HGA)(Trp)H ₋₁] ²⁻	5,73
[Eu(Leu)] ²⁺	4,56		
[Eu(HGA)(Leu)H]	24,68		
[Eu(HGA)(Leu)] ⁻	15,85		
[Eu(HGA)(Leu)H ₋₁] ²⁻	5,51		

Zabiszak i in. [182] zbadali tworzenie kompleksów binarnych i trójskładnikowych zawierających kwas cytrynowy (Cit), poliaminy (PA) (putrescynę – Put, spermidynę - Spd lub sperminę - Spm) oraz jony lantanowców(III) (La(III), Nd(III), Eu(III), Gd (III), Tb(III), Ho(III) i Lu(III)) w temperaturze 293,15 K i sile jonowej $I = 0,1$ mol/L KNO_3 metodami potencjometrycznymi i spektroskopowymi. Otrzymano binarne kompleksy, putrescyna z jonami lantanowców(III) tworzyła jedynie hydroksykompleksy typu $\text{LnPa}(\text{OH})$ i $\text{LnPa}(\text{OH})_2$, natomiast spermidyna i spermina oprócz hydroksykompleksów tworzyły także kompleksy LnHPA , LnPA . W układzie trójskładnikowym zaobserwowano powstawanie kompleksów typu LnCitH_xPA (gdzie $x = 0-6$) i hydroksykompleksów $\text{LnCitPA}(\text{OH})_x$ (gdzie $x = 1-2$). Stwierdzono, że struktura badanych związków zależała od wartości pH układu. Najtrwalsze kompleksy tworzyły się w układzie trójskładnikowym ze sperminą, a najmniej trwałe z putrescyną. Przykładowe stałe trwałości ($\log\beta$) kompleksów w układzie $\text{Eu(III)}/\text{kwas cytrynowy}/\text{poliamina}$ i $\text{Gd(III)}/\text{kwas cytrynowy}/\text{poliamina}$ zostały przedstawione w tabeli 5.

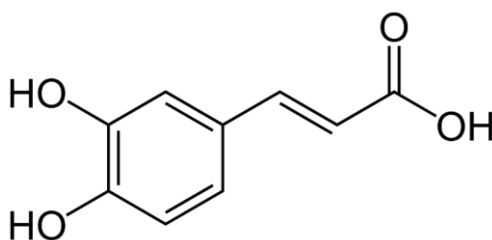
Tabela 5. Przykłady stałych trwałości ($\log\beta$) kompleksów jonów Eu(III) i Gd(III) w układzie trójskładnikowym z kwasem cytrynowym i poliaminą w temperaturze 293,15 K i sile jonowej $I = 0,1$ mol/L KNO_3 [182].

Forma kompleksu	$\log\beta$	Forma kompleksu	$\log\beta$
$\text{EuCitH}_4\text{Put}$	34,86	$\text{EuCitH}_6\text{Spm}$	57,88
EuCitPut	14,01	EuCitHSpm	26,43
$\text{GdCitH}_4\text{Put}$	32,93	$\text{GdCitH}_6\text{Spm}$	57,57
GdCitPut	12,00	GdCitHSpm	24,47

Badania nad kompleksami lantanowców z naturalnymi związkami organicznymi są szeroko prowadzone, aby lepiej zrozumieć ich właściwości chemiczne oraz potencjalne działanie przeciwtłeniające, przeciwdrobnoustrojowe i przeciwnowotworowe. Jednak w literaturze niewiele pisze się na temat kompleksów lantanowców z kwasami fenolowymi. W związku z tym, w dalszej części pracy podjęto badania modelowania specjacji chemicznej wybranych lantanowców z kwasem kawowym wykorzystując miareczkowanie potencjometryczne oraz techniki spektroskopowe.

4.2. Charakterystyka i właściwości kwasu kawowego

Kwas kawowy jest przedstawicielem kwasów hydroksycynamonowych będących podgrupą kwasów fenolowych. Wytwarzany jest w wyniku wtórnego metabolizmu w komórkach roślinnych poprzez endogenny szlak szikimowy, który odpowiada za wytwarzanie aminokwasów aromatycznych z glukozy. W roślinach występuje w postaci prostych monomerów (estry kwasów organicznych, estry cukrów, amidy i glikozydy) lub w bardziej złożonych postaciach, takich jak dimery, trimery i pochodne flawonoidów. Może być również związany z białkami i innymi polimerami w ścianach komórkowych roślin [183].



Rysunek 9. Wzór strukturalny kwasu kawowego.

Kwas kawowy składa się z pierścienia aromatycznego podstawionego w pozycji 1 nienasyconym łańcuchem trójwęglowym zawierającym grupę karboksylową oraz w pozycjach 4 i 5 dwiema grupami hydroksylowymi (grupa katecholowa), rysunek 9. Jego struktura stanowi skuteczną pułapkę rodników, gdyż połączenie pierścienia aromatycznego ze sprzężonym łańcuchem bocznym pozwala na łatwą delokalizację niesparowanych elektronów, działając jako przeciwutleniacz. Ma on również zdolność do kompleksowania metali najczęściej za pomocą dwóch grup hydroksylowych, a niektóre metale mogą być kompleksowane za pomocą grupy karboksylowej [184].

Kwas kawowy obecny jest w wielu produktach roślinnych, m.in. w jabłkach, śliwkach, borówkach amerykańskich, aronii czarnej oraz wielu ziołach (szałwia, tymianek, oregano, majeranek, oregano, mięta) [185]. W tabeli 6 zostały przedstawione przykładowe zawartości kwasu kawowego w produktach roślinnych i napojach. Kwas kawowy w owocach stanowi około 75 do 100% całkowitej zawartości kwasów hydroksycynamonowych [183]. Zawartość kwasu kawowego w kawie waha się od 9 do 14 mg/100 g [186], a według El-Seedi i in. [185] sięga 87 mg/100 g. Szacuje się, że osoba pijąca dużo kawy może spożywać do 500 mg kwasu kawowego dziennie, zaś osoby niepijące kawy spożywają do 25 mg kwasu kawowego [184].

W produktach żywnościowych kwas kawowy występuje najczęściej w postaci zestryfikowanego kwasu chlorogenowego, co ogranicza jego wchłanianie w organizmie. Miejscem

wchłaniania największej ilości kwasu kawowego (ok. 95%) jest błona śluzowa jelit, gdzie enzymy esterazy wytwarzanej przez mikroflorę jelitową hydrolizują kwas chlorogenowy uwalniając ten związek. W transporcie tego kwasu przez błonę do komórek jelitowych biorą udział transportery kwasów monokarboksylowych. Maksymalne stężenie kwasu kawowego w osoczu występuje po 1 godzinie trawienia posiłku [187].

Tabela 6. Zawartość kwasu kawowego w wybranych produktach żywnościowych.

Produkt	Zawartość, mg/g	Lit.
Gotowana skórka ziemniaczana	0,4 (ś.m.)	[185]
Marchew	0,26 (ś.m.)	
Bakłażan	0,21 (ś.m.)	
Śliwka ciema	0,234 (ś.m.)	
Borówka	0,0597 (ś.m.)	[188]
Acai	0,0007 (ś.m.)	
Czarna porzeczka	0,5375 (s.m.)	[185]
Aronia czarna	6,45 (s.m.)	[185]
Bazyli	0,23 (ś.m.)	[185]
	0,304 (s.m.)	[189]
Rozmaryn	0,401 (s.m.)	[189]
	4,06 (s.m.)	[190]
Tymianek	0,548 (s.m.)	[189]
	5,17 (s.m.)	[190]
Oregano	0,500 (s.m.)	[189]
Szałwia	1,215 (s.m.)	[189]
	2,96 (s.m.)	[190]
Cynamon	0,153 (s.m.)	[189]
Gałka muskatołowa	0,163 (s.m.)	[189]
Kawa	0,87 (ś.m.)	[185]
Czarna herbata	0,0142 (ś.m.)	[185]
Sok pomarańczowy	0,0025 (ś.m.)	[185]
Wino czerwone	0,032 (ś.m.)	[185]

ś.m. - zawartość kwasu kawowego w świeżej masie produktu

s.m. - zawartość kwasu kawowego w suchej masie produktu

Kwas kawowy wykazuje działanie cytotoksyczne oraz właściwości przeciwnowotworowe, które są ściśle skorelowane ze stężeniem tego związku. Prawdopodobne jest, że kwas ten w wyższych stężeniach wykazuje właściwości prooksydacyjne, które mogą zakłócać aktywność komórkową, a to może być przyczyną zwiększonej cytotoksyczności. Badania prowadzone na komórkach HeLa (linia komórkowa raka szyjki macicy) i ME-180 (linia komórkowa ludzkiego raka naskórkowego) wykazały, że ich proliferacja była znacząco hamowana przez kwas kawowy w sposób zależny od stężenia. Stężenie kwasu kawowego 5, 10 i 20 µg/mL nie wpływało znacząco na hamowanie proliferacji, natomiast stężenia 30, 40 i 50 µg/mL znacząco hamowały rozwój zarówno komórek HeLa, jak i ME-180 [191].

Badania wykazały, że kwas kawowy ma właściwości przeciwnowotworowe w przypadku kilku nowotworów, m.in. jamy ustnej, piersi, skóry, nerek i wątroby. Analiza literatury przeprowadzona w kilku pracach przeglądowych wykazała jego hamujący wpływ na migrację komórek, przyczyniającą się do zmniejszania przerzutów nowotworowych [184,192].

Kwas kawowy ma właściwości przeciwdrobnoustrojowe i może działać synergistycznie z antybiotykami przeciwko *S. aureus*, *S. epidermidis*, *K. pneumoniae*, *S. marcescens*, *P. mirabilis*, *E. coli*, *P. aeruginosa*, *B. cereus*, *M. luteus*, *L. monocytogenes* i *C. albicans* [193,194]. Najczęściej działanie przeciwbakteryjne kwasu kawowego badano przeciwko szczepowi *S. aureus*, patogenu Gram-dodatniego zdolnego do tworzenia biofilmów [193]. Kępa i in. [195] w swoich badaniach zaobserwowali, że kwas kawowy wzmacnia działanie znanych antybiotyków przeciwko klinicznym szczepom *S. aureus* izolowanym z trudno gojących się ran. Działanie przeciwbakteryjne kwasu kawowego wobec drobnoustrojów bakteryjnych i grzybiczych zachodzi głównie poprzez zmianę przepuszczalności błony komórkowej, hamowanie aktywności enzymów, uszkodzenie struktury białka i DNA. Działa on również jako potencjalny środek przeciwwirusowy przeciwko różnym typom wirusów DNA i RNA (np. wirus grypy, wirus zespołu małopłytkowości i wirus opryszczki pospolitej), o ile zostanie podany na początku infekcji [184,193]. Stwierdzono, że działanie przeciwwirusowe polega na hamowaniu namnażania wirusa w organizmie żywiciela poprzez działanie na niektóre etapy cyklu życiowego wirusa [193].

Kwas kawowy w swojej budowie posiada propenowy łańcuch boczny, przez co jest znacznie mniej polarny niż np. kwas protokatechowy. Jako związek mniej polarny wykazuje on większą lipofilowość, co może przyczyniać się do zwiększenia przepuszczalności błon komórkowych [194]. Jak wcześniej wspomniano, zawiera on także w swojej budowie dwie grupy funkcyjne karboksylową i katecholową, dzięki którym ma zdolność kompleksowania metali [196]. Badania prowadzone w roztworze wodnym potwierdzają, że koordynacja kationów metali zachodzi przez grupy hydroksylowe. Cornard i in. [197,198] opisali powstawanie kompleksów Al(III)-kwas kawowy, a przy użyciu technik spektroskopii UV-Vis i synchronicznej spektroskopii fluorescencyjnej wykazali, że tylko ugrupowanie katecholowe bierze udział w tworzeniu kompleksów 1:2 i 1:3 przy pH = 6,5. Koordynacja jonów Cr(III) również odbywała się poprzez dwie grupy hydroksylowe kwasu kawowego [199]. Natomiast Boilet i in. [200] stwierdzili, że tworzenie kompleksu Pb(II)-kwas kawowy w roztworze wodnym zachodzi bezpośrednio poprzez grupę karboksylową.

Biorąc pod uwagę wymienione właściwości kwasu kawowego, stwierdzono, że jest to dobry przykład naturalnie występujących związków organicznych. W związku z tym w tej części pracy zbadano tworzenie się połączeń kompleksowych jonów Eu(III), Gd(III) i Dy(III) z kwasem kawowym oraz określono tworzące się formy specjacyjne w roztworze wodnym. Przedstawione w tej części badania opisane zostały w dwóch publikacjach [201,202].

4.3. Badanie specjacji chemicznej Eu, Gd, Dy i ich kompleksów z kwasem kawowym w roztworze wodnym

4.3.1. Odczynniki i roztwory stosowane w badaniach specjacji chemicznej

Roztwory podstawowe kwasu kawowego (Sigma-Aldrich Co., St. Louis, MO, USA) o stężeniach wynoszących $\sim 10^{-3}$ mol/L przygotowywano poprzez rozpuszczenie odważki kwasu kawowego (ok. $m = 0,01$ g) w niewielkiej objętości wody Milli-Q, dodanie 2 mL kwasu solnego o stężeniu 0,1 mol/L i 3 mL chlorku potasu o stężeniu 2 mol/L w kolbkach o pojemności 50 mL. Po rozpuszczeniu kwasu kawowego kolbę uzupełniano wodą Milli-Q do kreski.

Roztwory podstawowe chlorków europu(III), gadolinu(III) i dysprozu(III) o stężeniu ok. 0,01 mol/L przygotowano przez rozpuszczenie w wodzie Milli-Q odpowiedniej odważki soli o wzorze ogólnym $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,99%, Sigma-Aldrich Co., St. Louis, MO, USA). Dokładne stężenie metali oznaczano metodą miareczkowania kompleksonometrycznego za pomocą mianowanego roztworu EDTA (POCH S.A., Gliwice, Polska). W tym celu do kolb stożkowych dodawano 2-4 mL roztworu podstawowego LnCl_3 , 10 mL buforu octanowego o pH 5,8, 20 mL wody Mili-Q oraz trzy krople oranżu ksylenowego. Następnie tak przygotowane roztwory miareczkowano mianowanym roztworem EDTA do zmiany barwy z fioletowej na żółtą.

Roztwory robocze soli lantanowców o stężeniach od $3 \cdot 10^{-3}$ mol/L do $4 \cdot 10^{-2}$ mol/L przygotowano przez odpowiednie rozcieńczenie roztworu podstawowego w wodzie Milli-Q.

Roztwór wodorotlenku potasu o stężeniu ok. 0,1 mol/L przygotowywano z odważki analitycznej (TitraFix™, 0,1 mol/L, POCH S.A., Gliwice, Polska) w wodzie Mili-Q w kolbie miarowej o pojemności 1 L. Aby usunąć jony węglanowe z roztworu wodę Mili-Q gotowano przez ok. 2 h, a następnie chłodzono pod strumieniem argonu zapobiegając pochłanianiu CO_2 . Miano roztworu KOH ustalano podczas miareczkowania tym roztworem ok. 0,05 g wyprażonego wodoroftalanu potasu (Merck, Niemcy) rozpuszczonego w niewielkiej ilości wody Mili-Q wobec fenoloftaleiny do zmiany barwy na fioletową.

Roztwór kwasu solnego o stężeniu ok. 0,1 mol/L w wodzie Mili-Q przygotowywano z odważki analitycznej (TitraFix™, 0,1 mol/L, POCH S.A., Gliwice, Polska) w kolbie miarowej o pojemności 1 L. Miano kwasu solnego ustalano na podstawie miareczkowania ok. 0,065 g tris(hydroksymetylo)aminometanu (Tris, ACS reagent, $\geq 99,8\%$, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) rozpuszczonego w niewielkiej ilości wody Mili-Q wobec oranżu metylowego miareczkując roztworem kwasu solnego do zmiany barwy z pomarańczowej na czerwoną.

Roztwór chlorku potasu o stężeniu ok. 2 mol/L przygotowywano przez rozpuszczenie odważki stałego chlorku potasu (Sigma Aldrich, cz.d.a $\geq 99\%$, $m = 149,1$ g) w wodzie Mili-Q w kolbie miarowej o pojemności 1 L.

Wszystkie substancje były odważane za pomocą wagi analitycznej Radwag AS/60/220/C/2 o dokładności 0,00001 g.

4.3.2. Procedury wyznaczania stałych protonowania kwasu kawowego i stałych trwałości związków kompleksowych kwasu kawowego z lantanowcami

Miareczkowanie potencjometryczne: miareczkowanie potencjometryczne kwasu kawowego oraz jego kompleksów z jonami Eu(III), Gd(III) i Dy(III) wykonywano za pomocą automatycznego systemu Thermo Scientific Star T910 PH (Thermo Scientific™, Waltham, MA, USA) ze szklaną elektrodą kombinowaną (Thermo Scientific Orion 8102BNUWP) napełnioną elektrolitem ROSS Ultra (Thermo Scientific™, Waltham, MA, USA). Pomiary wykonywano w atmosferze argonu w temperaturze 298 K. Roztwory kwasu kawowego i kompleksów Ln(III)/kwas kawowy (30 mL) miareczkowano potencjometrycznie w zakresie pH 2,3 – 12,0. Stężenia kwasu kawowego wynosiły od 1 do 1,2 mmol/L. Stosunek stężenia metalu do stężenia ligandu wynosił od 1:1 do 1:3.

W celu wyznaczenia stałych protonowania kwasu kawowego miareczkowanie prowadzono mianowanym roztworem KOH. Do sprotonowania ligandu stosowano mianowany roztwór HCl. Stałą moc jonową roztworu ($I = 0,2$ mol/L) utrzymywano stosując dodatek KCl.

Stałe protonowania kwasu kawowego i stałe trwałości ($\log \beta_{\text{pqr}}$) kompleksów metali wyznaczono metodami obliczeniowymi za pomocą programu Hyperquad2008.

Szklaną elektrodą kombinowaną Thermo Scientific Orion 8102BNUWP wzorcowano codziennie na stężenie jonów wodorowych z użyciem mianowanego roztworu HCl wobec mianowanego roztworu KOH. Wyznaczona stała jonizacji wody (pK_w) wynosiła $13,77 \pm 0,01$.

Badania techniką UV-VIS: widma UV-VIS roztworów kwasu kawowego i kompleksów Ln(III)/kwas kawowy o objętości 2,5 mL rejestrowano w zakresie 200 – 500 nm. Stężenie kwasu kawowego wynosiło 4 mmol/L. Stosunek stężeń Ln(III):kwas kawowy wynosił 1:1 i 1:2. W celu utrzymania stałej mocy jonowej wynoszącej $I = 0,2$ mol/L stosowano dodatek roztworu KCl. Roztwory kwasu kawowego i kompleksów Ln(III)/kwas kawowy miareczkowano w zakresie pH od 2,2 do 12,3. Do pomiarów pH stosowano pH-metr Tacussel LP330T (Francja) z semi-mikro szklaną elektrodą kombinowaną (Thermo Scientific Orion 8103BNUWP) napełnioną elektrolitem ROSS Ultra (3 mol/L KCl) (Waltham, MA, USA). Wyniki podano jako odczyt z miernika. Widma badanych roztworów zarejestrowano za pomocą spektrometru U-3900/3900H Hitachi High Technologies (Japonia). Wykonano pomiary wyłącznie świeżo przygotowanych roztworów.

W celu wyznaczenia stałych protonowania kwasu kawowego miareczkowanie prowadzono w takim samym układzie jak przy badaniach potencjometrycznych.

Stałe protonowania kwasu kawowego wyznaczono metodami obliczeniowymi za pomocą programów BSTAC4 i Hyperquad2008.

Badania techniką NMR: widma ^1H NMR rejestrowano za pomocą spektrometru Avance II 400 (Bruker, Szwajcaria). Próbkę do badań techniką NMR zawierającą kwas kawowy o stężeniu 1 mmol/L w roztworze KCl ($I = 0,2$ mol/L) sporządzono w D_2O . Badania techniką NMR wykorzystano do wyznaczenia stałych protonowania kwasu kawowego w takim samym układzie jak w badaniach potencjometrycznych. pH mierzono za pomocą pH-metru Tacussel LP330T (Francja) z semi-mikro szklaną elektrodą kombinowaną (Thermo Scientific Orion 8103BNUWP) napełnioną elektrolitem ROSS Ultra (3 mol/L KCl) (Waltham, MA, USA), a wyniki podano jako odczyt z miernika.

Stałe protonowania kwasu kawowego ($\log \beta_{\text{pqr}}$) wyznaczono metodami obliczeniowymi za pomocą programu HypNMR2008.

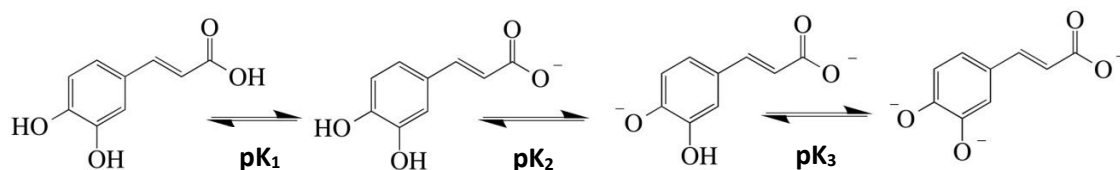
Badania techniką ESI-MS: w celu określenia stechiometrii kompleksów Eu(III)-kwas kawowy wykorzystano metodę spektrometrii mas z jonizacją przez elektrorozpylanie (ESI-MS). Widma masowe zarejestrowano za pomocą spektrometru mas Shimadzu LC MS/MS 8040 pod ciśnieniem atmosferycznym w warunkach: faza ruchoma: 95% MeOH + 5% HCOOH (0,3% w H_2O); prędkość przepływu: 0,3 mL/min; wstrzykiwana objętość próbki: 1 μL . Pomiary prowadzono w trybie monitorowania jonów dodatnich i ujemnych. Badania przeprowadzono dla roztworów zawierających kwas kawowy i EuCl_3 w różnych stosunkach molowych metalu do liganda ($1:1 \leq c_{\text{Eu}}:c_{\text{L}} \leq 1:3$), przy stężeniu kwasu kawowego wynoszącym $\approx 10^{-4}$ mol/L.

4.3.3. Wyznaczanie stałych protonowania kwasu kawowego

Badania rozpoczęto od wyznaczenia stałych protonowania kwasu kawowego (dla uproszczenia w tej części pracy będzie stosowane oznaczenie L) metodą miareczkowania potencjometrycznego w temperaturze $T = 298,15 \pm 0,1$ K i sile jonowej $I = 0,2$ mol/L w $\text{KCl}_{(\text{aq})}$ przy wykorzystaniu metod obliczeniowych za pomocą programu BSTAC4.

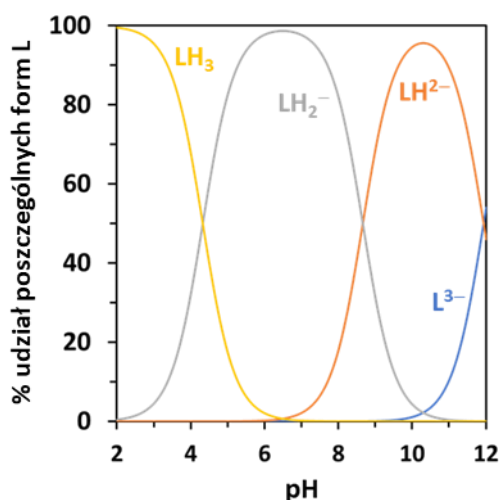
W tabeli 7 zestawiono wyznaczone wartości stałych protonowania kwasu kawowego w zakresie $\text{pH } 2 < \text{pH} < 12$. Otrzymane wartości są w pełni zgodne z wartościami podanymi w literaturze przez Kiss i in. [203]. Kwas kawowy zawiera trzy protony zdolne do dysocjacji. Pierwszy etap deprotonowania charakteryzuje pierwsza wartość $\log K_1$ równa $4,33 \pm 0,01$, gdy odszczepieniu ulega proton z grupy karboksylowej (Rysunek 10). Uwolnieniu drugiego jonu wodoru z bardziej zasadowej grupy katecholowej odpowiada $\log K_2$ o wartości $8,66 \pm 0,08$ (Rysunek 10).

Ostatni proton odszczepia się w silnie zasadowym pH, czemu odpowiada wartość $\log K_3$ o wartości $11,93 \pm 0,08$ (Rysunek 10).



Rysunek 10. Schemat deprotonowania kwasu kawowego.

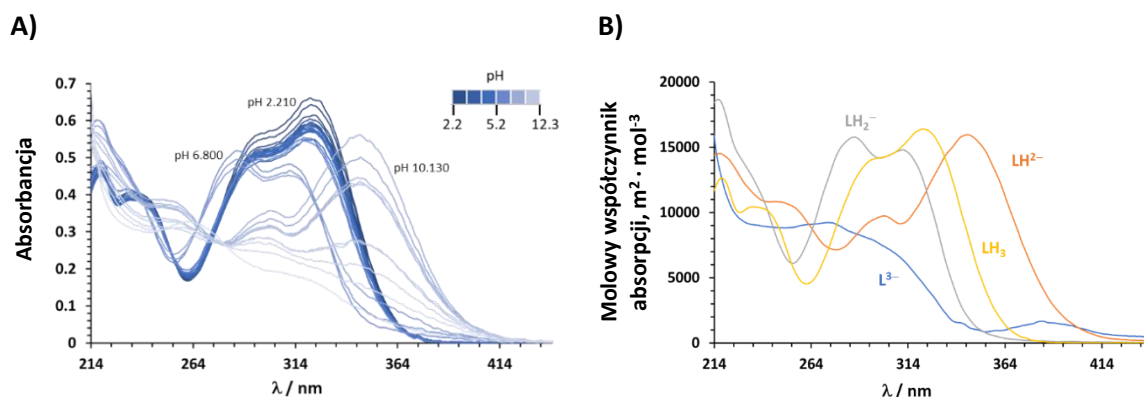
Na podstawie wyznaczonych stałych protonowania sporządzono diagram form specjacyjnych kwasu kawowego, który przedstawiono na rysunku 11. W pełni sprotonowana postać kwasu kawowego [H_3L] jest główną formą występującą przy $pH < 4$. Deprotonowanie grupy karboksylowej prowadzi do powstania formy H_2L^- , która jest głównym składnikiem przy pH obojętnym. Przy $pH > 8$ rozpoczyna się stopniowe deprotonowanie grupy katecholowej, będącej formą w pełni zdeprotonowaną w bardzo zasadowym środowisku ($pH > 11$).



Rysunek 11. Diagram dystrybucyjny form specjacyjnych kwasu kawowego (L) w funkcji pH ($c = 1 \text{ mmol/L}$, $I = 0,2 \text{ mol/L}$, $T = 298,15 \text{ K}$) [201].

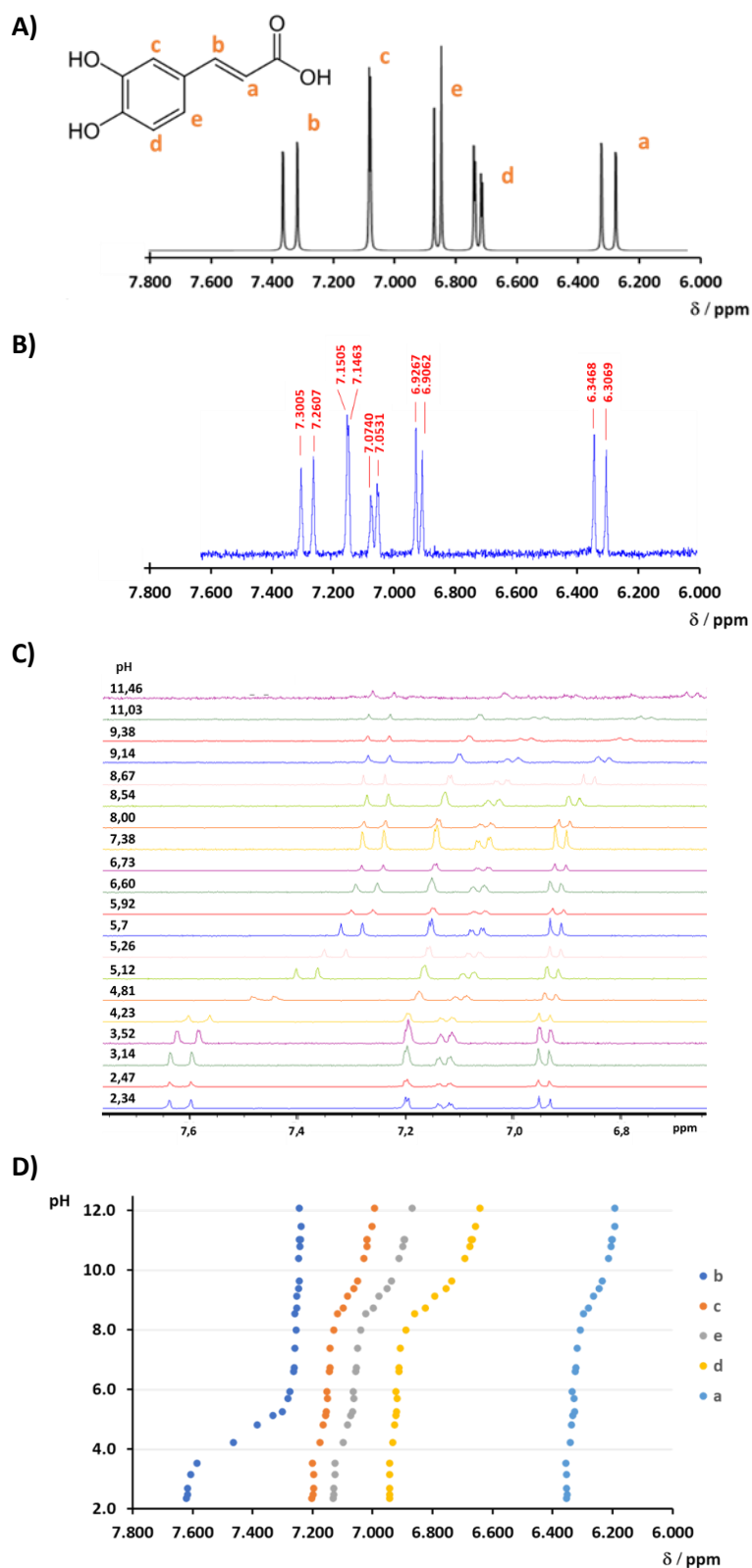
W celu potwierdzenia stałych protonowania kwasu kawowego otrzymanych techniką miareczkowania potencjometrycznego, zarejestrowano widma UV-Vis kwasu kawowego w funkcji pH (Rysunek 12A). Dane eksperymentalne opracowano za pomocą programu HypSpec2014 [173]. Uzyskane wyniki pozwoliły na potwierdzenie stałych protonowania obliczonych metodą miareczkowania potencjometrycznego (Tabela 7). Zastosowanie programu HypSpec2014 umożliwia również dokonanie charakterystyki występowania poszczególnych form specjacyjnych poprzez obliczenie molowej absorpcji każdej formy kwasu kawowego (Rysunek 12B). W środowisku kwasowym ($pH 2$) charakterystyczne pasma pojawiają się przy długości fali 295 nm

i 332 nm, odpowiadają one występowaniu kwasowej formy kwasu kawowego, całkowicie sprotonowanej $[H_3L]$. W środowisku obojętnym zaobserwować można przesunięcie hipsochromowe podwójnego pasma do 286 i 313 nm, a pasma te przypisywane są zdeprotonowanej grupie karboksylowej kwasu kawowego $[H_2L]^-$. Natomiast przesunięcie batochromowe podwójnego pasma do 291 i 342 nm przypisuje się deprotonacji grupy katecholowej $[HL]^-$ kwasu kawowego w środowisku zasadowym (pH 9).



Rysunek 12. A) Przykładowe widma UV-VIS kwasu kawowego ($c = 5 \cdot 10^{-2}$ mmol/L) w funkcji pH, B) widma absorpcji molowej uzyskane metodami obliczeniowymi dla poszczególnych form kwasu kawowego (L). (Supplementary materials [201])

W celu potwierdzenia kolejności protonowania określonych grup funkcyjnych kwasu kawowego przeprowadzono pomiary techniką 1H -NMR. Zarejestrowano poszczególne widma 1H -NMR wodnych roztworów kwasu kawowego przy różnych wartościach pH (Rysunek 13C).



Rysunek 13. Widmo ^1H -NMR kwasu kawowego: A) obliczone za pomocą oprogramowania ChemDraw wraz z przypisaniem odpowiednich pików; B) eksperymentalne ($c = 1 \text{ mmol/L}$, $\text{pH} = 5,7$); C) w funkcji pH ($2,34 < \text{pH} < 11,46$, $c = 1 \text{ mmol/L}$) D) graficzne przedstawienie przesunięć chemicznych przypisanych pików uzyskanych z widm eksperymentalnych zarejestrowanych przy różnych wartościach pH . Oznaczenia literowe a, b, c, d i e są przypisane protonom przyłączonym do odpowiedniego atomu węgla w cząsteczce kwasu kawowego.

Indywidualne przesunięcie chemiczne każdego protonu z grup funkcyjnych i ich zmiany na różnych etapach protonowania przedstawione zostały na rysunku 13D. Badania te pozwalają na przypisanie etapów protonowania do określonych grup funkcyjnych. W szczególności zmienność przesunięcia chemicznego protonu Hb potwierdza deprotonowanie kwasu karboksylowego przy $\text{pH} \approx 4$ (przy obliczonym pK_a $4,4 \pm 0,1$) oraz deprotonowanie grupy katecholowej, które zachodzi przy $\text{pH} > 8$, o czym świadczy zmiana przesunięcia chemicznego Hc, Hd i He.

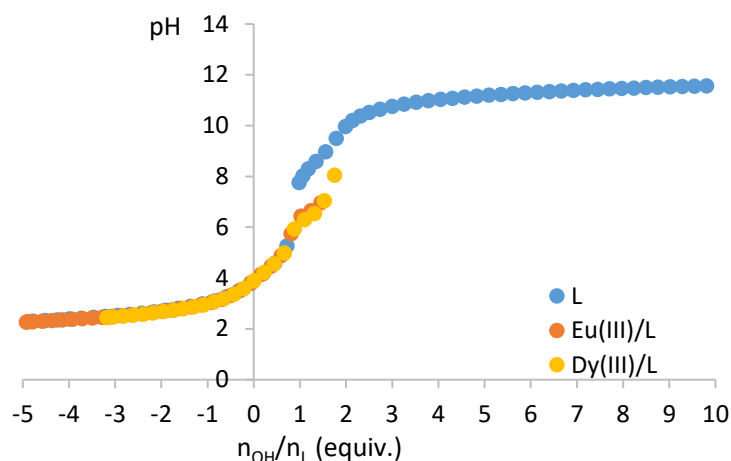
Tabela 7. Stałe protonowania kwasu kawowego (L) w wodnym roztworze KCl ($I = 0,2 \text{ mol/L}$, $T = 298,15 \text{ K}$) uzyskane za pomocą miareczkowania potencjometrycznego (^a), pomiarów techniką UV-Vis (^b) i pomiarów techniką ¹H-NMR (^c) [201].

Forma specjacyjna	(p:q:r)	$\log \beta_{pqr}$	$\log K_{01r}$	Literaturowe wartości $\log K$ ($I = 0.2 \text{ mol/dm}^3$, $T = 298.15 \text{ K}$) [203]
LH	0:1:1	-	$11,93 \pm 0,08^a$	12,5
LH ₂	0:1:2	$20,59 \pm 0,08^a$ $20,47 \pm 0,06^b$ $20,9 \pm 0,3^c$	$8,66 \pm 0,08^a$	8,65
LH ₃	0:1:3	$24,92 \pm 0,01^a$ $24,97 \pm 0,03^b$ $25,3 \pm 0,3^c$	$4,33 \pm 0,01^a$	4,37

Dane przedstawione w Tabeli 7 wskazują dobrą zgodność między wartościami $\log \beta_{pqr}$ otrzymanymi z pomiarów potencjometrycznych, spektrofotometrycznych i NMR. Mimo, że wartości $\log \beta$ uzyskane z danych NMR nieznacznie różnią się od wartości uzyskanych z pomiarów potencjometrycznych i spektrofotometrycznych (ok. 0,5 jednostki logarytmicznej), to jednak zgadzają się w granicach niepewności. Różnice te mogą być spowodowane mniejszą liczbą danych eksperymentalnych, które otrzymano techniką NMR.

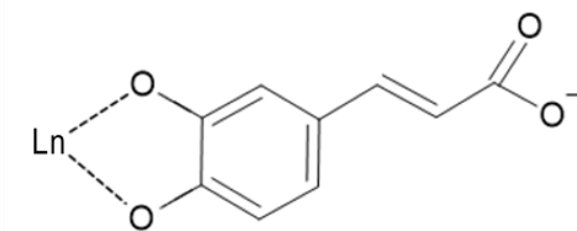
4.3.4. Wyznaczanie składu i stałych trwałości związków kompleksowych wybranych jonów Ln(III) z kwasem kawowym

W celu określenia stałych trwałości kompleksów jonów Eu(III), Gd(III) i Dy(III) z kwasem kawowym przeprowadzono kilka niezależnych miareczkowań potencjometrycznych i pomiarów spektrofotometrycznych UV-Vis, przy stosunkach stężenia jonów Ln(III) do stężeń kwasu kawowego wynoszących 1:1, 1:2 i 1:3. Z analizy uzyskanych danych wynika, że w roztworze tworzą się jedynie formy o stosunku stężenia jonów Ln(III) do stężenia kwasu kawowego wynoszącym 1:1.



Rysunek 14. Krzywe miareczkowania potencjometrycznego kwasu kawowego (L) oraz układów Eu(III)/L i Dy(III)/L.

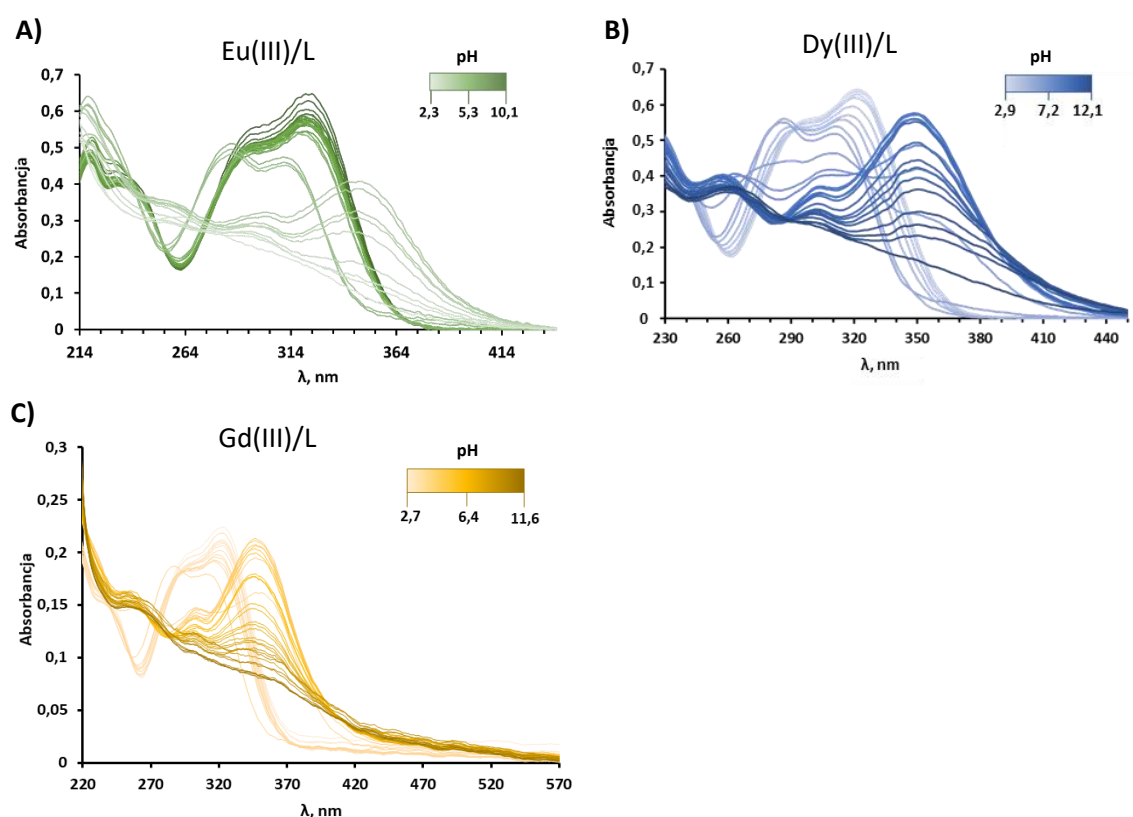
Porównując krzywe potencjometryczne układów Ln(III)/L z krzywymi wolnego ligandu przedstawione na rysunku 14, wywnioskować można, że koordynacja jonów Ln(III) przez kwas kawowy rozpoczyna się przy $\text{pH} > 6$, kiedy rozpoczyna się deprotonowanie pierwszej grupy hydroksylowej ugrupowania katecholowego. Jest to częściowy dowód na to, że grupa karboksylowa, która jako pierwsza ulega deprotonowaniu, nie bierze znaczącego udziału w koordynacji kationu lantanowca. Wzrost pH prowadzi do wypierania protonów z grupy katecholowej umożliwiając tworzenie kompleksu typu ML, co jest zgodne z wcześniejszymi badaniami tworzenia związków chelatowych przez kwas kawowy [203,204]. Na podstawie opisanych wyników badań zaproponowano wzór strukturalny kompleksu Ln(III)-kwas kawowy, który przedstawiono na rysunku 15.



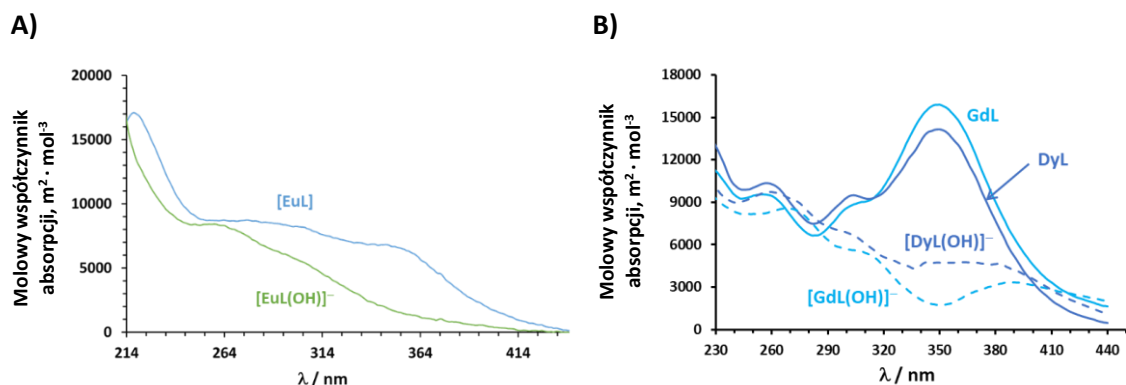
Rysunek 15. Wzór strukturalny kompleksu Ln(III)-kwas kawowy.

Z danych potencjometrycznych obliczono jedynie stałe trwałości $\log \beta_{110}$ kompleksów [EuL], [GdL] i [DyL], które wynosiły odpowiednio 10,52, 10,57 i 11,03. Wyznaczenie tylko jednej formy kompleksu LnL było związane z tworzeniem się związków trudno rozpuszczalnych w $\text{pH} \approx 7,0 - 7,5$. Problem ten rozwiązano prowadząc pomiary za pomocą spektroskopii UV-Vis, co dało możliwość pracy stosując niższe stężenia ligandu i metalu oraz w wyższym zakresie $\text{pH} \approx 10,5 - 12$ bez

wytrącania się osadów. Przeprowadzono pomiary spektrofotometryczne przy różnych stosunkach stężenia Ln do stężenia L (przykład miareczkowania przeprowadzonego dla stosunku molowego 1:1 przedstawiono na rysunku 16). Na widmach UV-Vis układu Ln(III)/L nie ma określonego pasma wynikającego z koordynacji jonów Ln(III), z tego powodu obserwowano jedynie zmiany w pasmach ligandów. Analiza widm UV-Vis wszystkich badanych układów Ln(III)/L wykazała, że wzrost pH prowadzi do batochromowego przesunięcia pasma absorpcji liganda. Jednak ten sam efekt zaobserwowano również podczas miareczkowania samego kwasu kawowego, co wynikało z deprotonowania grup katecholowej i karboksylowej. Niemniej jednak, w obecności jonu Eu(III), wraz z przesunięciem batochromowym pasma absorpcji układu Eu(III)/L następuje spadek jego intensywności, co można przypisać koordynacji ugrupowania katecholowego. Wykorzystując program HypSpec2014 [50] przeliczono uzyskane dane pomiarowe jako zależność wartości molowego współczynnika absorpcji tych związków w funkcji długości fali, co zostało przedstawione na rysunku 17. Pozwoliło to na potwierdzenie powstawania formy LnL, a dzięki możliwości przeprowadzenia pomiarów w wyższym zakresie pH stwierdzono powstawanie również form hydroksylowych $[LnL(OH)]^-$. Formy te powstają w wyniku deprotonowania jednej cząsteczki wody z cząsteczki kompleksu LnL.



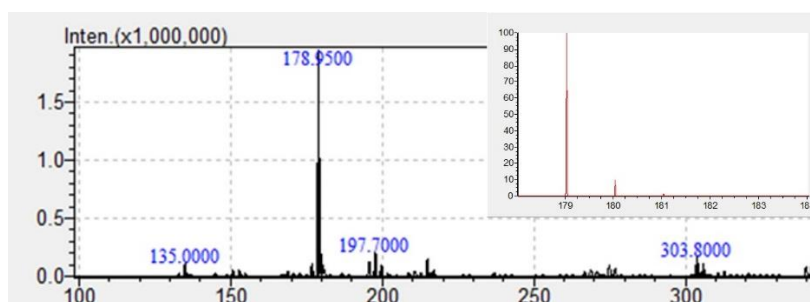
Rysunek 16. Doświadczalne widma absorpcyjne, mierzone przy różnych wartościach pH: A) układ Eu(III)/L o stosunku molowym 1:1, $C_L = 4 \cdot 10^{-2}$ mmol/L, B) układ Dy(III)/L o stosunku molowym 1:1, $C_L = 3,95 \cdot 10^{-2}$ mmol/L, C) układ Gd(III)/L o stosunku molowym 1:1, $C_L = 1 \cdot 10^{-2}$ mmol/L. W warunkach $I = 0,2$ mol/L $KCl_{(aq)}$, $T = 298,15$ K.



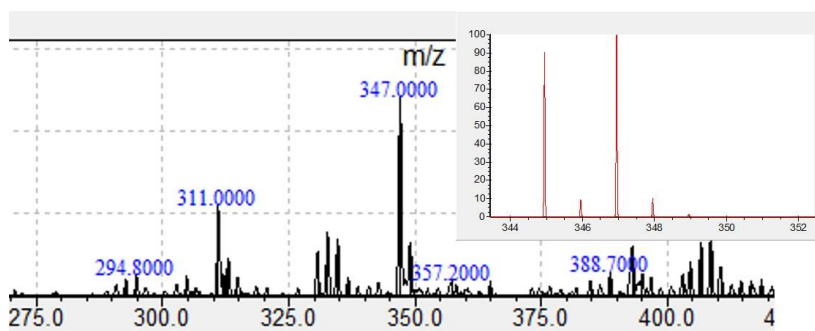
Rysunek 17. Widma absorpcji form A) EuL i $[\text{EuL}(\text{OH})]^-$, B) GdL i $[\text{GdL}(\text{OH})]^-$ oraz DyL i $[\text{DyL}(\text{OH})]^-$.

Powstawanie kompleksów LnL i $[\text{Ln}(\text{L})\text{OH}]^-$ potwierdzono także stosując technikę ESI-MS. W tym celu zbadano roztwory kwasu kawowego z jonami Eu(III) o różnych stosunkach molowych. Na widmach w trybie monitorowania jonów ujemnych zaobserwowano pik przy m/z wynoszącym 178,95 (rysunek 18A), który przypisano mononależdowanej formie LH_2^- ($\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4^-$, $m/z = 179,16$) oraz pik przy m/z wynoszący 347,00 (Rysunek 18B) przypisany formie $[\text{EuL}(\text{OH})]^-$ ($\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_5\text{Eu}^-$, $m/z = 346,11$). Natomiast powstawanie formy EuL w roztworze wodnym potwierdzono w trybie monitorowania jonów dodatnich jako pik o wartości m/z równej 370,90 (Rysunek 18C), który odpowiada adduktowi z jonem K^+ ($[\text{EuL}] + \text{K}^+$, $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_4\text{EuK}^+$, $m/z = 368,20$). Na podstawie widm masowych kompleksów Eu(III)-kwas kawowy potwierdzono tworzenie się wyłącznie kompleksów o stosunku molowym metalu do liganda 1:1.

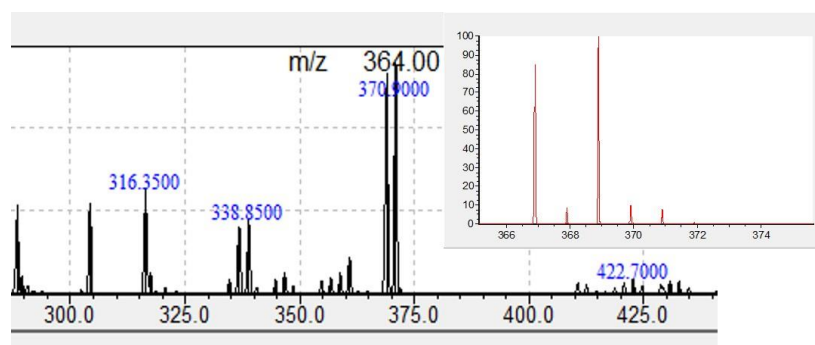
A) LH_2^- , $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4^-$, $m/z = 179,16$



B) $[\text{EuL}(\text{OH})]^-$, $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_5\text{Eu}^-$, $m/z = 346,11$



C) $[\text{EuL}] + \text{K}^+$, $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_4\text{EuK}^+$, $m/z = 368,20$



Rysunek 18. Eksperymentalne i teoretyczne (rysunki wstawione po prawej stronie) widma masowe uzyskane techniką ESI-MS w roztworze wodnym: A) kwas kawowy, LH_2^- , B) kompleks $[\text{EuL}(\text{OH})]^-$, C) addukt $[\text{EuL}] + \text{K}^+$ [201].

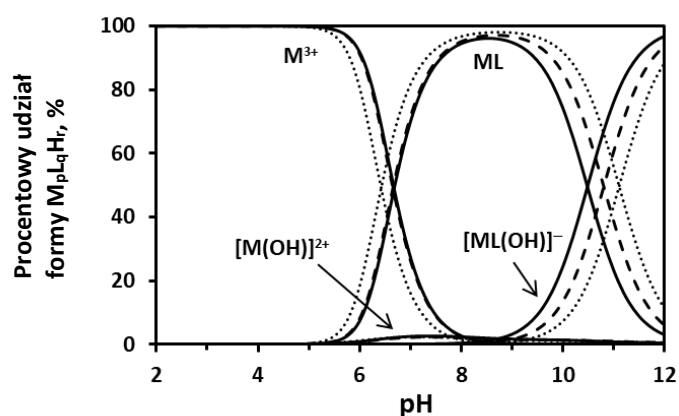
Tabela 8. Stałe trwałości kompleksów kwasu kawowego z jonami Eu(III), Gd(III) i Dy(III) ($\text{Ln}_p\text{L}_q\text{H}_r$) w obecności $\text{KCl}_{(\text{aq})}$ ($I = 0,2 \text{ mol/L}$ i $T = 298,15 \text{ K}$).

Równowaga	Forma specjacyjna	(p:q:r)	$\log\beta_{\text{pqr}}^{\text{a}}$		
			Eu(III)	Gd(III)	Dy(III)
$\text{Ln} + \text{L} = \text{LnL}$	LnL	1:1:0	$10,52 \pm 0,02^{\text{b}}$ $10,57 \pm 0,03^{\text{c}}$	$10,57 \pm 0,01^{\text{b}}$	$11,03 \pm 0,01^{\text{b}}$
$\text{Ln} + \text{L} = \text{LnLOH} + \text{H}$	$\text{LnL}(\text{OH})$	1:1:-1	$0,03 \pm 0,05^{\text{c}}$	$-0,24 \pm 0,01^{\text{c}}$	$-0,083 \pm 0,002^{\text{c}}$

^a $\log\beta_{\text{pqr}}$ odpowiada równaniu: $p\text{M} + q\text{L} + r\text{H}^+ = \text{M}_p\text{L}_q\text{H}_r \pm \text{SD}$; ^b wartości otrzymane na podstawie pomiarów potencjometrycznych; ^c wartości otrzymane na podstawie pomiarów spektrofotometrycznych

Stałe trwałości kompleksów LnL i $[\text{LnL}(\text{OH})]^-$ przedstawiono w tabeli 8. Uzyskane wartości $\log\beta_{\text{pqr}}$ są zgodne z wynikami przedstawionymi w literaturze dla katecholu, który jest strukturalnie

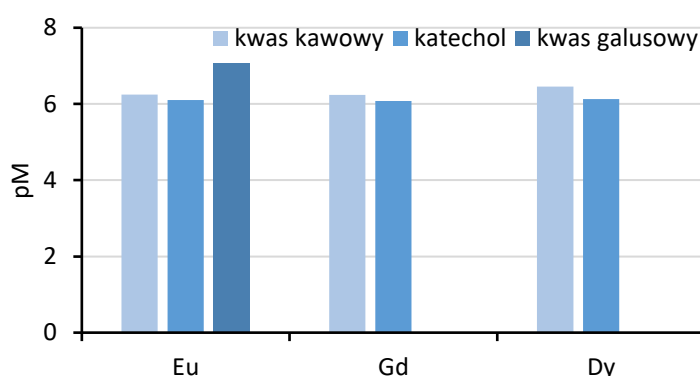
podobnym ligandem do kwasu kawowego ($\log\beta_{110} = 10,88$ dla Eu(III), $\log\beta_{110} = 10,74$ dla Gd(III) i $\log\beta_{110} = 10,60$ dla Dy(III) [205]. Wyznaczone stałe trwałości kompleksów kwasu kawowego z Gd(III) są porównywalne ze stałymi trwałości kompleksów Eu(III), ale są niższe od Dy(III). Efekt ten lepiej widać na diagramie form specjacyjnych (Rysunek 18), na którym można zaobserwować, że większa trwałość formy DyL skutkuje jego powstawaniem przy nieco niższych wartościach pH ($\text{pH} \approx 5,5$) niż form EuL i GdL ($\text{pH} \approx 6$). Forma DyL znajduje się również w roztworze w większym procencie w szerszym zakresie pH, w konsekwencji prowadzi to do powstawania form hydroksylowych $[\text{DyL}(\text{OH})]^-$ w bardziej zasadowym pH ($\text{pH} \approx 10$), niż ma to miejsce dla form $[\text{EuL}(\text{OH})]^-$ i $[\text{GdL}(\text{OH})]^-$ ($\text{pH} \approx 9$). W związku z tym, że przebadano tylko trzy kationy lantanowców, nie można wnioskować o ewentualnych prawidłowościach w trwałości kompleksów wzdłuż szeregu lantanowców. Niemniej jednak można potwierdzić, że niewielkie różnice zaobserwowane w stałych trwałości kompleksów jonów Ln(III) z kwasem kawowym są zgodne z tym, co zaobserwowano w innych badaniach zdolności różnych ligandów do sekwestracji jonów Ln(III) w których stabilność kompleksów lantanowców jest związana z tzw. efektem „tetradowym” lub „podwójnie-podwójnym” [206,207]. Efekt ten mówi o okresowości zmian właściwości fizycznych i chemicznych Ln jako zależności związanej ze zmieniającą się konfiguracją elektronową podpowłoki f [206,207]. Biorąc pod uwagę ten efekt Sinha [208] zaproponował badanie zmian właściwości związków Ln jako funkcję liczby kwantowej (I), zmieniającej się okresowo, która wpływa na okresową zmianę właściwości związków w szeregu Ln.



Rysunek 19. Diagram dystrybucyjny form specjacyjnych występowania lantanowca i jego kompleksu w funkcji pH, gdzie M to Eu(III) (linia ciągła), Gd(III) (linia przerywana) i Dy(III) (linia kropkowana) ($c_L = c_M = 1 \text{ mmol/L}$).

Na podstawie przedstawionego diagramu form specjacyjnych można stwierdzić, że kwas kawowy jest silnym związkiem chelatującym jony Ln(III) w zakresie pH 7 - 10 dla Eu, 7 - 10,5 dla Gd oraz 6,5 - 11 dla Dy. W celu oceny zdolności sekwestracji kwasu kawowego w stosunku do trzech

badanych lantanowców, obliczono wartości pM wolnego metalu. Zastosowanie tego parametru jest przydatne do porównań między ligandami o różnych właściwościach kwasowo-zasadowych i zdolnościach wiązania jonów metali. Zdolność kwasu kawowego do sekwestracji kationów lantanowców nie jest zbyt duża, co wykazała analiza obliczonych wartości pM ($6,2 \leq pM \leq 6,5$). Na rysunku 20 przedstawiono porównanie wartości pM obliczonych dla kwasu kawowego uzyskanych podczas tych badań oraz danych literaturowych dla katecholu [209] i kwasu galusowego [178] w stosunku do badanych jonów Ln(III). Kwas kawowy spośród badanych jonów miał największe powinowactwo do jonu Dy(III) (6,46), a w stosunku do jonów Eu(III) i Gd(III) powinowactwo było porównywalne (odpowiednio 6,25 i 6,24).



Rysunek 20. Obliczone wartości pM w warunkach: pH = 7,4; $c_M = c_L = 1$ mmol/L przy użyciu danych dotyczących kwasu kawowego przedstawionych w niniejszej rozprawie oraz danych literaturowych: katecholu [209] i kwasu galusowego [178].

Podsumowując w tej części zbadano specjację chemiczną kwasu kawowego z jonami Eu(III), Gd(III) i Dy(III) w obecności $KCl_{(aq)} I = 0,2$ mol/L i $T = 298,15$ K. Trzy badane jony Ln(III) tworzą dwie formy kompleksów LnL i $[LnL(OH)]^-$. Uzyskane wyniki pozwoliły na stwierdzenie, że koordynacja badanych jonów Ln(III) przez kwas kawowy zachodzi poprzez grupę katecholową. Stałe trwałości kompleksów kwasu kawowego z badanymi Ln są porównywalne. Przy czym najwyższą stałą trwałości wykazywał kompleks kwasu kawowego z jonami Dy(III), a najniższą z jonami Eu(III). Stwierdzono również, że kwas kawowy wykazywał najwyższą zdolność sekwestracji w stosunku do jonów Dy(III).

W literaturze nie ma dostępnych danych dotyczących stałych trwałości kompleksów kwasu kawowego z lantanowcami, ale jest kilka publikacji na temat kompleksów kwasu kawowego z metalami przejściowymi. Kiss i in. [203] wyznaczyli stałe trwałości kompleksu kwasu kawowego z jonami Cu(II). W tych samych warunkach co prowadzony przez nas eksperyment (w obecności $KCl_{(aq)} I = 0,2$ mol/L i $T = 298,15$ K) $\log \beta$ wynosiła 12,7 dla formy ML. De Stefano i in. [204] w obecności $NaCl_{(aq)} I = 0,1$ mol/L i $T = 298,15$ K wyznaczyli stałą trwałości kompleksu Cu(II)-kwas kawowy wynoszącą 13,05. Ci sami autorzy wyznaczyli również stałe trwałości kompleksów kwasu

kawowego z jonami Zn(II), Cd(II) i jonu $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}^{2+}$ wynoszące odpowiednio 8,53, 7,28 i 16,76. Porównując uzyskane przez mnie wartości $\log\beta$ z wartościami literaturowymi można stwierdzić, że lantanowce z kwasem kawowym tworzą średniej mocy kompleksy.

Warto dodać, że w naszej publikacji [201] wykazano, że kompleks Eu(III)/kwas kawowy posiadał wyższą aktywność przeciwdrobnoustrojową wobec wybranych bakterii Gram(+) i Gram(-) w porównaniu z wolnym ligandem. Badania prowadzone w ramach realizowanego grantu we współpracy z grupą badawczą dr hab. Moniki Kalinowskiej, prof. PB z Politechniki Białostockiej wykazały, że z pośród trzech badanych kompleksów lantanowców, to kompleksy Eu(III)/kwas kawowy i Gd(III)/kwas kawowy wykazywały najwyższą aktywność przeciwdrobnoustrojową, natomiast aktywność przeciwutleniająca kompleksów Ln(III) była porównywalna z kwasem kawowym [210]. W związku z tym, kompleksy Ln(III)/kwas kawowy mogą być zastosowane jako potencjalne substancje przeciwdrobnoustrojowe.

5. Oznaczanie lantanowców w próbkach środowiskowych i żywności

Oznaczanie lantanowców w próbkach środowiskowych i żywności, ze względu na niskie poziomy stężeń metali, obecność skomplikowanej matrycy oraz duże podobieństwo chemiczne Ln jest często wyzwaniem analitycznym [211]. W zależności od zawartości Ln w próbkach oraz rodzaju matrycy próbek do oznaczania Ln stosuje się różne techniki pomiarowe, takie jak: neutronową analizę aktywacyjną (NAA), fluorescencyjną spektrometrię rentgenowską (XRF), atomową spektrometrię absorpcyjną (AAS), optyczną spektrometrię emisyjną ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES) oraz spektrometrię mas ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS) [211–213]. Granice wykrywalności uzyskiwane tymi technikami dość znacznie się różnią (Tabela 9), najniższymi granicami wykrywalności charakteryzuje się technika ICP-MS, która jest obecnie najczęściej stosowana w analizie lantanowców

Tabela 9. Porównanie granic wykrywalności technik analitycznych stosowanych w oznaczaniu Ln [212]

Technika	Postać próbki	Granica wykrywalności, mg/g
INAA	Ciało stałe	0,0001 – 1
ED XRF	Ciało stałe	0,1 – 100
FAAS ETAAS	Roztwór, zawiesina	0,01 – 0,1 0,1 – 1
ICP-OES	Roztwór	0,001 – 10
ICP-MS	Roztwór	0,000001 – 0,0001

INAA: instrumentalna neutronowa analiza aktywacyjna; ED XRF: fluorescencja rentgenowska z dyspersją energii; FAAS: atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją w płomieniu; ETAAS: atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją elektrotermiczną; ICP-OES: optyczna spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej; ICP-MS: spektrometria mas ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej

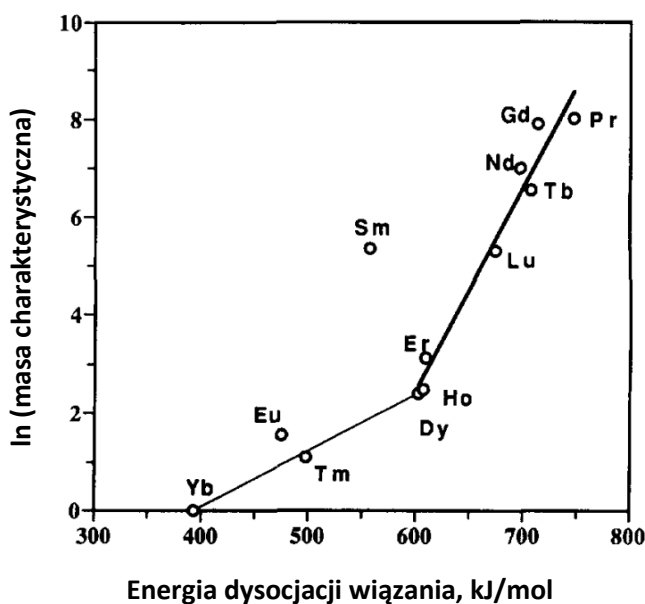
5.1. Metody oznaczania lantanowców

5.1.1. Atomowa spektrometria absorpcyjna

Technika atomowej spektrometrii absorpcyjnej polega na pomiarze absorpcji charakterystycznego promieniowania elektromagnetycznego przez atomy w fazie gazowej. Atomizacja próbki może zachodzić w płomieniu (ang. *flame atomic absorption spectrometry*, FAAS) lub w atomizerze elektrotermicznym (ang. *electrothermal atomic absorption spectrometry*, ETAAS) grafitowym lub dawniej również stosowano atomizery np. wolframowe [214]. Technika ETAAS pozwala na uzyskanie znacznie większej czułości oznaczania, co przedkłada się na niższe granice wykrywalności i oznaczalności w porównaniu z techniką FAAS [215]. Podstawową wadą klasycznej techniki AAS z liniowym źródłem promieniowania jest możliwość oznaczania w tym samym czasie tylko jednego pierwiastka, co znacznie wpływa na czas i koszt analizy.

Wprowadzenie na rynek wysokorozdzielczego absorpcyjnego spektrometru z ciągłym źródłem promieniowania (ang. *high resolution continuum-source atomic absorption spectrometry*, HR-CS AAS) prowadziło do wielu ulepszeń klasycznej atomowej spektrometrii absorpcyjnej. W tej technice wykorzystano krótkożukową lampę ksenonową jako ciągłe źródło promieniowania, umożliwiając w ten sposób prowadzenie analiz przy dowolnej długości fali. Pozwala to na stosowanie sekwencyjnych metod oznaczania wielu pierwiastków. Ponadto możliwe stało się wykorzystanie mniej czułych linii analitycznych, na przykład w celu analizy wysokich stężeń analitów bez konieczności rozcieńczania próbki. Dzięki monochromatorowi Echelle o wysokiej rozdzielczości i detektorowi CCD możliwa jest rejestracja widma w otoczeniu linii analitycznej oznaczanego pierwiastka, co daje możliwość oceny występujących interferencji spektralnych.

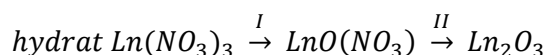
Czułość oznaczeń określona przez masę charakterystyczną Ln w technice ETAAS jest bardzo zróżnicowana. Najwyższą czułość oznaczeń uzyskano dla Yb, Tm i Eu, których monotlenki mają najniższe energie dysocjacji. La, Gd i Lu, które posiadają niewypełnione, wypełnione w połowie oraz całkowicie wypełnione podpowłoki 4f, wykazują największe energie dysocjacji i tym samym czułość ich oznaczeń jest bardzo niska [216], a zależności te ilustruje rysunek 21. Masy charakterystyczne wynoszą od 1 pg dla Yb do 3000 pg dla Pr [217], co może wynikać z tworzenia trudnolotnych tlenków.



Rysunek 21. Porównanie wartości logarytmu masy charakterystycznej lantanowców uzyskanych w technice ETAAS z energiami dysocjacji wiązania (Ln-O) monotlenku odpowiedniego lantanowca [216].

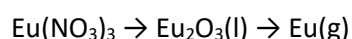
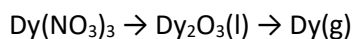
Technika ETAAS jest dość rzadko stosowana do oznaczania Ln, ze względu na ich bardzo wysokie temperatury atomizacji (2700-2800 °C) oraz silny efekt pamięci, wynikający z tworzenia trwałych termicznie form [216,218]. Kluczowe do zrozumienia problemów występujących podczas oznaczania Ln techniką ETAAS jest poznanie mechanizmu ich atomizacji. Przedstawione w pracy [182] badania mechanizmu atomizacji Ln metodami ETAAS i ETV ICP-MS (odparowanie elektrotermiczne w technice spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej) sugerują, że odparowuje tylko jedna forma chemiczna Ln, co wskazuje, że Ln oznaczany obiema technikami ma wspólny prekursor [219].

Wskazują na to również badania dotyczące rozkładu termicznego azotanów Ln, w tym Eu [220,221], Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu [221]. Na podstawie tych badań ustalono schemat pirolizy, który składał się z następującej sekwencji:

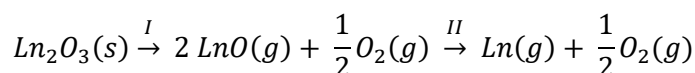


Minimalne temperatury rozkładu dla etapu I wynosiły od 75°C do 80°C, podczas gdy dla etapu II wynosiły od 455°C do 480°C. Minimalne temperatury rozkładu tlenków mieściły się w zakresie temperatur 730°C - 760°C [221].

Gupta i in. [222] stwierdzili, że proces atomizacji Eu i Dy jest taki sam w całym zakresie temperatur. Wyznaczyli oni wartości energii aktywacji (E_a) tlenków Eu i Dy, które wyniosły odpowiednio $160,0 \pm 8$ kcal/mol i $145,0 \pm 7$ kcal/mol i są one zbliżone do wartości podanych przez Ames i in. [223] ($E_{a\text{Eu}_2\text{O}_3} = 134,7 \pm 1,3$ kcal/mol i $E_{a\text{Dy}_2\text{O}_3} = 150,4 \pm 0,6$ kcal/mol). Z wartości E_a wynika, że dysocjacja cząsteczki tlenku metalu (Eu_2O_3 i Dy_2O_3) jest jedynym sposobem atomizacji, dlatego też autorzy zaproponowali następującą sekwencję powstawania chmury atomowej:

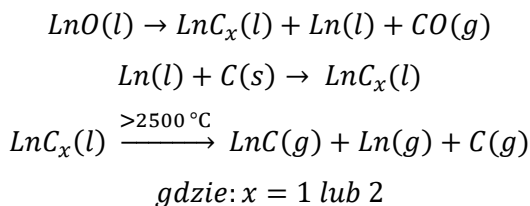


W środowisku redukującym (gorąca powierzchnia grafitu) oraz w wysokich temperaturach (powyżej 2000 °C) prawdopodobny jest także rozkład Ln_2O_3 (lub LnO_2) do LnO . Wówczas mechanizm powstawania chmury atomowej Ln można opisać jako proces dwuetapowy, gdzie w I etapie następuje odparowanie tlenku, a forma atomowa prawdopodobnie powstaje w wyniku dysocjacji monotlenku (etap II) [219].



Redukcja LnO w wyższych temperaturach w obecności grafitu może prowadzić jednak nie tylko do powstania formy atomowej, ale również powstania trwałych węglików, które ulegają

rozkładowi dopiero powyżej temperatury 2500 °C [219,224]. Reakcje obrazujące ten mechanizm zostały przedstawione przez Goltz i in. [219] i mają następujący przebieg:



Goltz i in. [219] wykazali silny efekt pamięci w przypadku większości Ln oraz tzw. ogonowanie sygnału La, Ce, Gd, Tb i Lu podczas oznaczania ich techniką ETV ICP-MS. Badania nie wyjaśniły, czy ogonowanie sygnału jest spowodowane powolnym rozkładem trwałych termicznie tlenków $\text{La}_2\text{O}_3/\text{LaO}_2$ czy węglików LnC/LnC_2 . Natomiast inne badania, w których rurki grafitowe po oznaczeniu Nd i La (Ln wykazującymi najsilniejszy efekt pamięci) zostały poddane badaniom metodą dyfrakcji rentgenowskiej, nie wykazały obecności węglików tych metali. Pozwoliło to na przypuszczenie, że efekt pamięci spowodowany był przez powstawanie trwałych termicznie tlenków Ln. Ponadto, silniejszy efekt pamięci występował w obecności utleniających kwasów (m.in. HNO_3 , H_2SO_4), niż w kwasie solnym [218].

W celu zmniejszenia oddziaływań między Ln a grafitem zastosowano rurki z grafitu pirolitycznego [218,225,226]. Uzyskano w ten sposób poprawę czułości oznaczeń od 3 do 18 razy w zależności od rodzaju Ln, w porównaniu z użyciem zwykłej rurki grafitowej. Lantanowce, których czułość oznaczeń techniką ETAAS była najniższa, wykazywały najmniejszy wzrost czułości [218]. Innym sposobem zminimalizowania oddziaływań La, Eu i Yb z powierzchnią rurki grafitowej jest zabezpieczenie jej folią wolframową [227,228]. Podczas atomizacji tych pierwiastków z powierzchni wolframu obserwowano tylko niewielki efekt pamięci. Silva i in. [214] zastosowali AAS z elektrotermicznym atomizerem z drucikiem wolframowym (ang. *tungsten coil atomizer*, TC) oraz z atomizacją w piecu grafitowym (GF) do oznaczenia zawartości Dy i Eu w odchodach owiec. Granice wykrywalności Dy i Eu wynosiły odpowiednio 6,9 i 2,1 $\mu\text{g/L}$ metodą TCAAS oraz 2,2 i 5,2 $\mu\text{g/L}$ metodą ETAAS. Względne odchylenia standardowe (RSD, %; $n=5$) wynosiły odpowiednio 0,7–3,8 % i 0,8–5,6% dla Dy i Eu w TCAAS oraz 0,8–5,4% i 0,3–3,8% dla Dy i Eu w ETAAS. W tym przypadku zaobserwowano, że czas życia atomizera wolframowego jest trzykrotnie dłuższy niż rurki grafitowej. Z kolei Liang i in. [229] zastosowali rurkę grafitową z łódeczką tantalową do oznaczenia zawartości Gd w materiale biologicznym. W zoptymalizowanych warunkach uzyskano poprawę czułości oznaczeń Gd w porównaniu ze stosowaniem rurek z grafitu pirolitycznego, a także brak efektu pamięci. Masa charakterystyczna i granica wykrywalności Gd wynosiły

odpowiednio 1000 i 2060 pg. Precyzja wynosiła poniżej 10%, a odzysk analitu wahał się od 92,0% do 99,3%.

Innym rozwiązaniem pozwalającym na poprawę czułości oznaczeń Ln techniką ETAAS jest zastosowanie modyfikatorów chemicznych. Jie i Sixuan [230] zastosowali Eu(III) jako modyfikator chemiczny podczas oznaczania Yb techniką ETAAS. Roztwór Eu (100 mg/mL) przygotowany w 0,2% HNO₃ był wprowadzany do rurki grafitowej wraz z roztworem analitu. Zastosowanie Eu poprawiało sygnał atomizacji Yb, którego kształt stał się ostry i symetryczny. Umożliwiło to również obniżenie temperatury atomizacji o 500 °C. Wprowadzony został dodatkowy etap chłodzenia atomizera przed etapem atomizacji, który szczególnie poprawił selektywność metody w obecności żelaza i krzemu. W celu wyjaśnienia mechanizmu działania Eu jako modyfikatora autorzy wykonali badania techniką dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Zaobserwowali, że na etapie pirolizy występuje zarówno Yb₂O₃ i Eu₂O₃. Autorzy założyli, że istnieją dwa możliwe mechanizmy działania Eu na oznaczanie Yb. **Mechanizm (I)** Eu łatwiej tworzy węgliki niż Yb, czego potwierdzeniem mogą być entalpie tworzenia ($\Delta_{Hf(298)}$) węglików EuC₂ i YbC₂ wynoszące odpowiednio –22,4 i –25,1 kJ/mol [231]. Ponadto wraz z tworzeniem się Eu₂C₃ zmniejsza się ilość wolnego węgla na powierzchni rurki grafitowej, co ogranicza tworzenie się Yb₂C₃. **Mechanizm (II)** Eu₂C₃ może być szybko utleniany, w wyniku czego tworzy się duża ilość CO, tworzącego silną atmosferę redukującą.

Sastry i in. [232] zbadali wpływ Ta, Y i La na oznaczanie Eu, Dy oraz Ta na oznaczanie Er i Sm w rurce z grafitu pirolitycznego. Roztwór modyfikatora przygotowany w 4 mol/L H₂SO₄ osadzano na rurce grafitowej, masa modyfikatora wynosiła 100 ng. Podczas oznaczeń Eu i Dy na rurkach grafitowych modyfikowanych La wzrastała czułość ich oznaczania, a zakres liniowości wynosił odpowiednio 0,05 – 0,6 mg/mL i 0,05 – 0,8 mg/mL. Zaobserwowano, że Y i La miały podobny wpływ, natomiast zastosowanie Ta obniżało czułość oznaczeń Dy i Sm, ale nie wpływało na czułość oznaczeń Eu i Er.

Ponadto Gupta i in. [222] zaobserwowali degradację powierzchni atomizera grafitowego, która mogła wynikać z formowania trwałych termicznie węglików Eu i Dy. Autorzy oparli to założenie na wynikach badań układu grafit – dysproz, które wykazały, że w zakresie temperatur 1897 – 2317 °C w fazie gazowej obecne są głównie atomy dysprozu i cząsteczki DyC₂. W celu wydłużenia czasu życia atomizera zabezpieczano jego powierzchnię roztworami Zr i Hf, które po naniesieniu poddano wstępnemu przygotowaniu termicznemu, jednak nie przyniosło to pozytywnego rezultatu.

Niekorzystne efekty pojawiające się podczas oznaczania Ln techniką ETAAS nie zostały wyeliminowane nawet w spektrometrach absorpcji atomowej z ciągłym źródłem promieniowania (HR-CS AAS). Opisane trudności spowodowały, że w literaturze znaleźć można jedynie trzy prace

poświęcone wykorzystaniu HR-CS AAS z atomizacją w piecu grafitowym do oznaczania Sm, Yb i Lu [233], Yb [234] oraz Er [235].

Veigna i in. [233] oznaczanie Sm, Yb i Lu techniką HR-CS ETAAS prowadzili w rurce grafitowej zabezpieczonej roztworem Zr (0,5 g/L) o masie 500 µg. Tak przygotowana powierzchnia wystarczała na około 80 cykli pomiarowych, po czym konieczne było jej ponowne zabezpieczenie. Optymalne temperatury rozkładu termicznego i atomizacji podczas oznaczania Sm wynosiły odpowiednio 1700 °C i 2600 °C, Yb - 1250 °C i 2150 °C, a Lu – 1400 °C i 2600 °C. Wykazano również, że zastosowanie mieszaniny modyfikatorów CaCl_2 i $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ wprowadzanych do roztworu spowodowało zmniejszenie czułości pomiaru Sm i Yb, ale praktycznie nie miało wpływu na czułość oznaczania Lu. Masy charakterystyczne wyniosły 15,8 pg dla Yb, 194,4 dla Sm i 561,5 pg dla Lu. Metodę zastosowano do oznaczeń tych pierwiastków w gadolinowych środkach kontrastujących (GBCA). W celu sprawdzenia dokładności metody próbkę środka kontrastującego Dotarem® wzbogacono Yb (4 µg/L), Sm (20 µg/L) i Lu (60 µg/L). Odzyski wynosiły 110,2% dla Yb, 118,44% dla Sm i 76,13% dla Lu. Jednak opracowana metoda nie pozwoliła na oznaczenie stężeń Yb, Sm i Lu w badanych GBCA, nawet po ich zatężeniu. Stwierdzono, że prawdopodobną przyczyną trudności w oznaczeniu tych analitów było wysokie stężenie Gd wynoszące 15 g/L oraz duże podobieństwo chemiczne i fizyczne pierwiastków, co sprawia, że atomizacja wszystkich Ln przebiega praktycznie w tej samej temperaturze. W związku z tym chmura atomowa utworzona przez atomy Gd wewnątrz rurki grafitowej zakłócała oznaczenie analitów, których stężenie było znacznie niższe.

Technikę dozowania zawiesiny HR-CS ETAAS zastosowano do oznaczania Yb w próbkach pyłu drogowego. Oznaczenia przeprowadzono dla głównej linii spektralnej Yb (398,799 nm), a temperatury rozkładu termicznego i atomizacji wynosiły odpowiednio 1200°C i 2700°C. W badaniach stosowano wolfram o masie 250 µg jako trwały modyfikator powierzchni rurki grafitowej. Dodatek Pd do roztworu Yb nie poprawił kształtu sygnałów analitycznych. Granice wykrywalności i oznaczalności Tb wynosiły odpowiednio 22 i 72 ng/g, a masa charakterystyczna wynosiła 6 pg. Dokładność metody została potwierdzona poprzez analizę trzech certyfikowanych materiałów referencyjnych (CRM): pierwiastków śladowych w glebie zawierającej ołów z farby (NIST 2586), skały (NCS DC 73301) i gleby (TILL-1). Uzyskano dobrą zgodność pomiędzy wartościami oznaczonymi i certyfikowanymi (od 99 ± 4 do $104 \pm 2\%$). Precyzja pomiarów (dla trzech powtórzeń) była mniejsza lub równa 10,0% [234].

Aghabalazadeh in. [235] przebadali roztwory Pd, Ru, Ir, Zr, Nb, Ta, W, Ce, La, Nd, Gd, Pr, Lu, Sm i Eu jako modyfikatory podczas oznaczania Er techniką HR-CS ETAAS. Roztwór modyfikatora (5 ng) wstrzykiwano razem z roztworem analitu bezpośrednio do atomizera. Obecność metali z grupy platynowców, Zr, Nb, Ta i W, powodowała obniżenie czułości oznaczeń Er, zaś obecność lantanowców, szczególnie La, prowadziła do wzrostu czułości oznaczania. Granice wykrywalności

i oznaczalności metody oznaczania Er z La jako modyfikatorem wynosiły odpowiednio 0,71 µg/L i 2,4 µg/L. Precyzja metody, oszacowana jako względne odchylenie standardowe dla 10 powtórzeń pomiarów 50 µg/L Er wyniosła 1,8%. Masa charakterystyczna Er wynosiła 29 pg. Metoda została zastosowana do oznaczenia zawartości Er w próbkach osadów i skał, uzyskano odzysk od 100 do 104%.

Podsumowując, oznaczanie Ln techniką ETAAS związane jest z występowaniem kilku problemów analitycznych, przede wszystkim z niską czułością oraz efektem pamięci. Problemy te związane są z tworzeniem się trwałych termicznie form poprzez m.in. oddziaływanie Ln z grafitem atomizera. W celu zapobiegnięcia tym oddziaływaniom możliwe jest zabezpieczanie powierzchni atomizera grafitowego modyfikatorami permanentnymi lub zastosowanie modyfikatorów chemicznych, które łatwiej tworzą węgliki niż analit.

5.1.2. Spektrometria mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej

Technika ICP-MS jest obecnie jedną z najważniejszych technik analizy elementarnej. ICP-MS wykorzystuje plazmę argonową do generowania jonów elementarnych w fazie gazowej; jony transportowane są z plazmy pod ciśnieniem atmosferycznym do środowiska o wysokiej próżni i następnie ulegają rozdzielaniu w analizatorze mas ze względu na wartość stosunku masy do ładunku (m/z) [236]. Charakteryzuje się niskimi granicami wykrywalności, szerokim zakresem liniowości oraz możliwością wykonywania analiz wielopierwiastkowych i izotopowych. Technika ICP-MS jest szeroko stosowana do oznaczania Ln w próbkach geologicznych [237,238] i środowiskowych [239,240].

Oznaczanie Ln w próbkach środowiskowych i żywności za pomocą ICP-MS nadal stanowi wyzwanie analityczne ze względu na ich niskie zawartości oraz obecność substancji przeszkadzających. Bulska i in. [241] sprawdzili dokładność oznaczania Ln techniką ICP-MS w certyfikowanych materiałach odniesienia pochodzenia botanicznego: BCR-670 (roślina wodna), NCS DC73349 (gałęzie i liście krzewów), CTA-OTL-1 (orientalne liście tytoniu), INCT TL-1 (liście herbaty) i INCT MPH-2 (mieszanka polskich ziół). Granice wykrywalności Ln techniką ICP-MS wynosiły od 0,1 do 0,3 ng/g. Otrzymane wyniki porównano z wynikami uzyskanymi za pomocą metod NAA i IC UV-VIS (chromatografia jonowa z detekcją UV-VIS). Autorzy stwierdzili, że: (1) w próbkach mineralizowanych w kwasach bez dodatku HF oznaczono niższe zawartości Ln za pomocą techniki ICP-MS niż wartości certyfikowane; (2) po zastosowaniu rozdzielania chromatograficznego uzyskano dobrą zgodność oznaczonych zawartości Ln z certyfikowanymi wartościami odniesienia (zakresy niepewności obu wartości pokrywają się) dla La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er i Lu. Wyniki oznaczeń Pr, Ho, Tm i Yb w materiale odniesienia BCR-670 uzyskane

techniką ICP-MS znacznie odbiegają od certyfikowanych wartości (stężenia Pr, Ho i Yb są zbyt niskie, a Tm, zbyt wysoka), chociaż nie udało się zidentyfikować żadnych znanych zakłóceń spektralnych. Badania te pokazują, że w technice ICP-MS podczas oznaczania Ln, istotnym problemem są zakłócenia spowodowane obecnością substancji przeszkadzających (interferentów).

Wyróżnia się dwa typy interferencji fizyczne i spektralne. Interferencje fizyczne należące do grupy interferencji niespektralnych, uzależnione są od właściwości fizycznych roztworu: dużej gęstości, lepkości, zawartości soli. Mogą one powodować wzmocnienie lub obniżanie sygnału analitu poprzez doprowadzanie do nierównomiernego rozpylenia próbki, zmniejszenie efektywności jonizacji w plazmie oraz krystalizację soli i osadzanie węgla na ściankach palnika oraz w otworach stożków [242,243].

Interferencje spektralne związane są z niedostateczną rozdzielczością spektrometrów mas, a spowodowane są tworzeniem jonów wieloatomowych, izobarycznych i podwójnie naładowanych o stosunku masy do ładunku (m/z) pokrywającym się ze stosunkiem m/z badanego pierwiastka, przez co nie są rozróżniane przez analizator mas [244]. Interferencje izobaryczne wynikają z posiadania przez większość pierwiastków więcej niż jednego stabilnego izotopu, co skutkuje nakładaniem sygnału izotopu innego pierwiastka na sygnał analitu. Interferencje te są łatwe do przewidzenia i eliminowane są poprzez wybór alternatywnego izotopu analitu. Wadą tego rozwiązania jest zazwyczaj zmniejszenie czułości spowodowane niższą zawartością naturalną alternatywnego izotopu [242]. Kolejnym źródłem interferencji są jony wieloatomowe, tworzące się z pierwiastków pochodzących z gazu plazmowego i gazu nośnego (Ar), matrycy (O, H i często C, N, S i P) oraz z powietrza otaczającego plazmę (C, N i O) [242]. Podczas oznaczania lantanowców interferencje wieloatomowe powstają głównie w wyniku reakcji Ba, Ru i Sn z tlenem. Ponadto obserwuje się wzajemny wpływ jonów Ln(III) na siebie, a mianowicie lantanowce o niższych masach atomowych reagując ze składnikami gazu plazmowego, powietrza i wody tworzą specja, które interferują podczas oznaczania lantanowców o wyższych masach atomowych. Może to stwarzać problemy podczas jednoczesnego oznaczania wszystkich lantanowców w danej matrycy [245]. W tabeli 10 zostały przedstawione możliwe interferencje spektralne pojawiające się podczas oznaczania Ln techniką ICP-MS. Wyeliminowanie tego typu interferencji możliwe jest przy użyciu spektrometrów mas o wyższej rozdzielczości, takich jak z podwójnym ogniskowaniem (SF-ICP-MS) lub w połączeniu z analizatorem czasu przelotu (TOF-ICP-MS).

Tabela 10. Przykłady jonów interferujących podczas oznaczania lantanowców techniką ICP-MS [243,245,246]

Izotop	Rozpowszechnienie, %	Interferencje	
		wieloatomowe	izobaryczne
¹³⁹ La	99,91	¹²² Sn ¹⁶ O ¹ H ⁺ , ¹²³ Sb ¹⁶ O ⁺ , ¹²² Sb ¹⁶ O ¹ H ⁺ , ¹²³ Te ¹⁶ O ⁺	
¹⁴⁰ Ce	88,45	¹²⁴ Sn ¹⁶ O ⁺ , ¹²⁴ Te ¹⁶ O ⁺	
¹⁴¹ Pr	100	¹²⁴ Sn ¹⁶ OH ⁺ , ¹²⁵ Te ¹⁶ O ⁺	
¹⁴⁴ Nd	23,80	⁹⁶ Ru ¹⁶ O ₃ ⁺	¹⁴⁴ Sm ⁺
¹⁴⁶ Nd	17,19	⁹⁸ Ru ¹⁶ O ₃ ⁺ , ¹³⁰ Ba ¹⁶ O ⁺ , ¹³⁰ Te ¹⁶ O ⁺	
¹⁴⁸ Nd	5,76	¹⁰⁰ Ru ¹⁶ O ₃ ⁺ , ¹³² Ba ¹⁶ O ⁺	¹⁴⁸ Sm ⁺
¹⁴⁴ Sm	3,1	⁹⁶ Ru ¹⁶ O ₃ ⁺	¹⁴⁴ Nd ⁺
¹⁴⁷ Sm	15,0	⁹⁹ Ru ¹⁶ O ₃ ⁺ , ¹³⁰ Ba ¹⁶ O ¹ H ⁺	
¹⁴⁹ Sm	13,8	¹⁰¹ Ru ¹⁶ O ₃ ⁺ , ¹³² Ba ¹⁶ O ¹ H ⁺ , ¹³³ Cs ¹⁶ O ⁺	
¹⁵² Sm	26,70	¹⁰⁴ Ru ¹⁶ O ₃ ⁺ , ¹³⁶ Ba ¹⁶ O ⁺ , ¹³⁵ Ba ¹⁶ OH ⁺ , ¹³⁶ Ce ¹⁶ O ⁺	¹⁵² Gd ⁺
¹⁵¹ Eu	47,82	¹³⁵ Ba ¹⁶ O ⁺ , ¹³⁴ Ba ¹⁶ O ¹ H ⁺	
¹⁵³ Eu	52,2	¹³⁷ Ba ¹⁶ O ⁺ , ¹³⁶ Ba ¹⁶ O ¹ H ⁺	
¹⁵⁵ Gd	14,8	¹³⁹ La ¹⁶ O ⁺ , ¹³⁸ Ba ¹⁶ O ¹ H ⁺	
¹⁵⁶ Gd	20,47	¹⁴⁰ Ce ¹⁶ O ⁺	¹⁵⁶ Dy ⁺
¹⁵⁷ Gd	15,68	¹³⁸ B ¹⁹ F ⁺ , ¹⁴¹ Pr ¹⁶ O ⁺ , ¹⁴⁰ Ce ¹⁶ O ¹ H ⁺	
¹⁵⁸ Gd	24,84	¹⁴² Nd ¹⁶ O ⁺ , ¹⁴² Ce ¹⁶ O ⁺	¹⁵⁸ Dy ⁺
¹⁵⁹ Tb	100	¹⁴³ Nd ¹⁶ O ⁺ , ¹⁴² Ce ¹⁶ OH ⁺	
¹⁶² Dy	25,48	¹⁴⁶ Nd ¹⁶ O ⁺	¹⁶² Er ⁺
¹⁶³ Dy	24,97	¹⁴⁷ Sm ¹⁶ O ⁺ , ¹⁴⁶ Nd ¹⁶ O ¹ H ⁺	
¹⁶⁵ Ho	100	¹⁴⁹ Sm ¹⁶ O ⁺ , ¹⁴⁸ Nd ¹⁶ OH ⁺ , ¹³⁰ Ba ³⁵ Cl ⁺	
¹⁶⁶ Er	33,6	¹⁵⁰ Nd ¹⁶ O ⁺ , ¹⁵⁰ Sm ¹⁶ O ⁺	
¹⁶⁷ Er	22,94	¹⁵¹ Eu ¹⁶ O ⁺ , ¹³⁰ Ba ³⁷ Cl ⁺ , ¹³² Ba ³⁵ Cl ⁺	
¹⁶⁹ Tm	100	¹⁵³ Eu ¹⁶ O ⁺ , ¹⁵³ Gd ¹⁶ O ⁺ , ¹⁵² Sm ¹⁶ OH ⁺ , ¹³² Ba ³⁷ Cl ⁺ , ¹³⁴ Ba ³⁵ Cl ⁺	
¹⁷² Yb	21,90	¹⁵⁶ Gd ¹⁶ O ⁺ , ¹⁵⁶ Dy ¹⁶ O ⁺ , ¹³⁷ Ba ³⁵ Cl ⁺ , ¹³² Ba ⁴⁰ Ar ⁺	
¹⁷⁴ Yb	32,03	¹⁵⁸ Gd ¹⁶ O ⁺ , ¹⁵⁸ Dy ¹⁶ O ⁺ , ¹³⁷ Ba ³⁷ Cl ⁺ , ¹³⁴ Ba ⁴⁰ Ar ⁺	¹⁷⁴ Hf
¹⁷⁵ Lu	97,41	¹⁵⁹ Tb ¹⁶ O ⁺ , ¹³⁸ Ba ³⁷ Cl ⁺ , ¹³⁵ Ba ⁴⁰ Ar ⁺	

W praktyce dostępnych jest wiele innych technik i/lub procedur eliminowania lub korygowania zakłóceń pojawiających się w technice ICP-MS. Eliminowanie zakłóceń spektralnych, takich jak tlenki i podwójnie naładowane jony, można wykonać poprzez optymalizację warunków pracy aparatury: mocy generatora, szybkości przepływu gazu rozpylającego, położenia palnika. Zastosowanie niskiej mocy generatora oraz wysokiego natężenia przepływu gazu rozpylającego pozwala na znaczne zmniejszenie energii plazmy i wytworzenie tak zwanej zimnej plazmy. Podczas oznaczania Ln wiele interferencji pochodzących od tlenków można skorygować za pomocą równań matematycznych [237], jednak jest to często bardzo skomplikowane. Innym sposobem jest dobór odpowiedniej procedury kalibracyjnej. Na przykład Ebihara i in. [238] wykorzystali metodę rozcieńczeń izotopowych do oznaczania Ln w próbkach geologicznych. Ponadto w tych badaniach w celu skorygowania interferencji niespektralnych jako wzorzec wewnętrzny do oznaczania Ln

o niższej liczbie masowej zastosowano In, a do oznaczania Ln o wyższej liczbie masowej zastosowano Tl.

Przełomową innowacją w budowie spektrometrów ICP-MS wprowadzoną pod koniec lat 80. XX wieku była komora kolizyjno/reakcyjna. Obecnie jest ona jednym z najczęściej stosowanych rozwiązań do eliminacji interferencji. Rozwiązanie to jest stosunkowo proste, a zarazem skuteczne i niedrogie [247]. Komora kolizyjno/reakcyjna zbudowana jest z kwadrupola, heksapola lub oktapola, a umieszczona jest bezpośrednio przed kwadrupolem analizatora mas. Komora pracuje w polu o wysokiej częstotliwości radiowej (RF), które powoduje skupienie jonów. Jony te następnie oddziałują z cząsteczkami gazu komorowego. W zależności od rodzaju oddziaływań, gazy te dzielimy na kolizyjne i reakcyjne [244,248]:

- do gazów kolizyjnych zaliczamy He, Ar i Xe. Działanie komory kolizyjnej wypełnionej gazem kolizyjnym polega na indukowaniu zderzeń pomiędzy atomami gazu a wieloatomowymi jonami interferującymi, a skutkiem kolizji jest przeniesienie energii pomiędzy molekułami. Kiedy wymieniana energia jest wystarczająco duża może dojść do fragmentacji jonu wieloatomowego. Proces fragmentacji jonów determinowany jest przez liczbę kolizji, dlatego niezbędne jest przeprowadzenie optymalizacji prędkości przepływu gazu kolizyjnego w komorze. Aby uniknąć tworzenia nowych specjów interferujących w komorze kolizyjno/reakcyjnej gazom kolizyjnym stawiane są określone wymagania. Gaz kolizyjny powinien posiadać masę nieco mniejszą od masy interferenta, musi być obojętny i pozbawiony zanieczyszczeń.
- do gazów reakcyjnych zaliczamy między innymi NH_3 , O_2 , CH_4 , CH_3F , N_2O . Eliminacja interferencji spektralnych przy zastosowaniu gazów reakcyjnych zachodzi w wyniku reakcji analitu z cząsteczką gazu reakcyjnego, co prowadzi do przekształcenia analitu w formę wolną od interferencji, lub w wyniku oddziaływań interferenta z cząsteczką gazu, co prowadzi do przekształcenia jonów interferujących w nowe jony, nie zakłócające oznaczeń analitu. W tabeli 11 przedstawiono procesy, które mogą zachodzić podczas reakcji analitu/interferenta z gazem reakcyjnym.

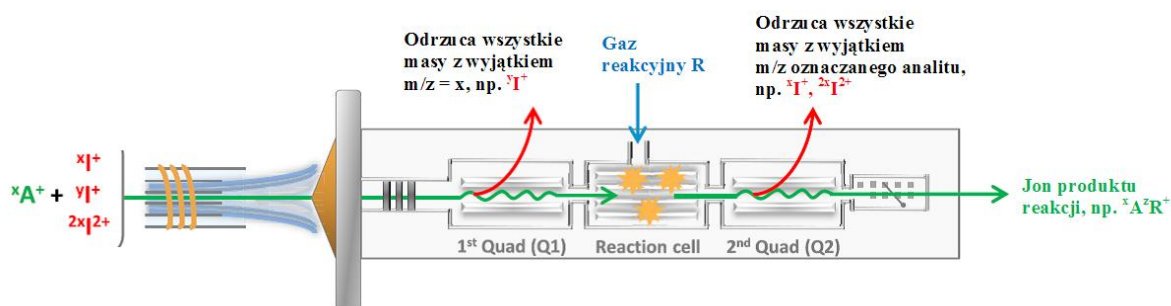
Tabela 11. Procesy przebiegające w komorze w obecności gazu reakcyjnego [249].

Proces	Schemat reakcji	Mechanizm
Przeniesienie ładunku	$\text{A}^+ + \text{B} \rightarrow \text{A} + \text{B}^+$	Jon analitu oddaje ładunek i staje się niewidoczny dla analizatora mas.
Addycja	$\text{A}^+ + \text{B} \rightarrow \text{AB}^+$	Jon analitu łączy się z cząsteczką gazu i powstaje nowy jon o znanej masie.
Wymiana	$\text{A}^+ + \text{B} \rightarrow \text{C}^+ + \text{D}$	W wyniku reakcji wymiany powstają nowe specje o innym stosunku m/z.

Przykładem zastosowania komory kolizyjno/reakcyjnej są badania dotyczące usuwania interferencji w komorze DRC z zastosowaniem tlenu podczas oznaczania Ln przy $m/z + 16$. W zoptymalizowanych warunkach (stosując przepływ tlenu 0,4 mL/min) efektywność konwersji jonów Ln^+ do jonów monotlenku LnO^+ była prawie ilościowa ($> 96\%$), z wyjątkiem Tm (78 %), Eu (11 %) i Yb (6 %). W tych warunkach tworzenie jonów ditlenku LnO_2^+ było niższe niż 1%, co pozwoliło na dokładne oznaczenie Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Dy, Ho, Er i Tm zarówno w certyfikowanych materiałach odniesienia BCR-667 (osady), ERM-CC690 (gleba wapienna), MURST-ISS-A1 (osad pochodzący z Antarktydy) i GBW 07313 (osad morski), jak i w próbkach osadów morskich z Antarktydy. Natomiast ta metoda nie pozwoliła na dokładne oznaczenie Eu, Gd, Yb i Lu. Instrumentalne granice wykrywalności wahały się od 0,8 ng/L (Tm) do 39 ng/L (La). Precyzja metody wahała się od 1,6 % do 6,4 % [250].

Rousis i in. [245] opracowali i zwalidowali metodę jednoczesnego oznaczania La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, W, Th i U w gumie mastyksowej Chios techniką ICP-MS z komorą kolizyjno-reakcyjną. Porównali efektywność gazów He i H_2 w usuwaniu interferencji pochodzących od tlenków (MO^+ , MO^{2+}) i wodorotlenków (MOH^+). Stwierdzono, że H_2 zapewniał niższe wartości BEC (ang. *background equivalent concentration*) niż He, a intensywności sygnałów (liczba zliczeń na sekundę, ang. *counts per second*, cps) badanych pierwiastków były wyższe. Zastosowanie H_2 pozwalało na uzyskanie 405 razy wyższych intensywności sygnałów analitów w porównaniu z zastosowaniem He. W związku z tym do dalszych oznaczeń zastosowano H_2 o prędkości przepływu 4,5 mL/min. Odzyski mieściły się w zakresie od 70% do 104%, a względne odchylenia standardowe (precyzja pośrednia) wynosiły poniżej 16%. Granice wykrywalności wynosiły od 0,07 ng/g (Dy, Th) do 1,4 ng/g (Ce).

Kolejnym ważnym rozwiązaniem instrumentalnym stosowanym do poprawy wydajności usuwania interferencji jest rozwiązanie wprowadzone przez firmę Agilent Technologies, która opracowała spektrometr mas z potrójnym kwadrupolem (ICP-QQQ) [251]. Na rysunku 22 przedstawiono schemat budowy spektrometru ICP-QQQ, który posiada dwa kwadrupole, jeden przed, a drugi za komorą zderzeniowo/reakcją. Pierwszy kwadrupol selekcjonuje jony, pełniąc funkcję filtra mas, w ten sposób do drugiego kwadrupola trafiają tylko jony o wybranym stosunku m/z . Prowadzi to do znacznie lepszej kontroli nad reakcjami zachodzącymi w komorze.



Rysunek 22. Schemat budowy i działania spektrometru ICP-QQQ [252].

Zhu i in. [240] zoptymalizowali metodę oznaczania Ln techniką ICP-QQQ stosując tlen w komorze reakcyjnej w celu uzyskania jonów LnO^+ . Poprawę czułości oznaczeń Eu i Yb, których jony LnO^+ powstają również w wyniku reakcji endotermicznych uzyskano stosując napięcie polaryzacji kwadropolu wynoszące -15 V. Czułości oznaczeń mierzone jako intensywność sygnału odpowiadająca 1 ng/mL Ln(III) w 0,3 mol/L roztworze HNO_3 wynosiły od 30 000 (Yb) do 356 000 (Ho) CPS. Zoptymalizowane warunki pracy zapewniły instrumentalne granice wykrywalności od 0,004 pg/mL (Er) do 0,26 pg/mL (Nd), co umożliwiło bezpośrednie oznaczenie Ln w próbkach wody rzecznej i jeziornej. Oznaczone zawartości Ln w próbkach wody rzecznej i jeziornej wynosiły od 0,24 pg/mL (Tm) do 130,9 pg/mL (Ce). Autorzy przeprowadzili również normalizację zawartości Ln w próbkach wody naturalnej do stężeń Ln w australijskich łupkach (PAAS), która pozwoliła na określenie anomalii Ce, Eu i Gd w tych próbkach naturalnej wody.

Ding i in. [253] badali przydatność helu jako gazu kolizyjnego i tlenu jako gazu reakcyjnego do eliminacji interferencji pochodzących od jonów wieloatomowych podczas oznaczania Ln w rudach uranowych z zastosowaniem spektrometru ICP-QQQ. Zastosowanie helu nie pozwoliło na eliminację interferencji podczas oznaczania Ln. Oceniono, że użycie 20% tlenu pozwalało na dobrą dokładność oznaczeń wszystkich Ln w rudach uranowych z odzyskiem wynoszącym >95%. Wydajności tworzenia większości tlenków Ln przekraczały 80%, z wyjątkiem Eu (21%) i Yb (15%). Granice wykrywalności wynosiły od 0,10 pg/mL (Tb) do 0,98 pg/mL (Eu).

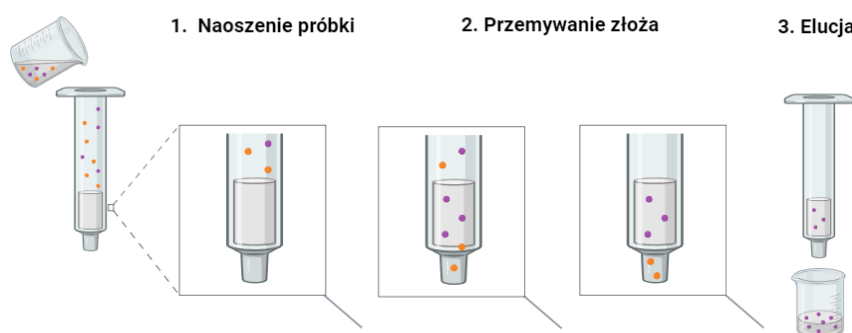
Na podstawie przeglądu literatury można stwierdzić, że oznaczanie Ln techniką ICP-MS obarczone jest występowaniem licznych interferencji wieloatomowych i izobarycznych pochodzących od tlenków (MO^+ , MO^{2+}) i wodorotlenków (MOH^+) baru podczas oznaczania europu oraz lekkich lantanowców podczas oznaczania lantanowców ciężkich. W celu eliminacji interferencji obecnie jednym z częściej stosowanych rozwiązań jest zastosowanie komór kolizyjno/reakcyjnych, które daje możliwość bezpośredniego oznaczania Ln w złożonych próbkach rzeczywistych. W związku z tym, że Ln łatwo tworzą tlenki, najczęściej stosowanym gazem

komorowym jest tlen i wówczas mierzony jest sygnał jonów LnO^+ z przesunięciem $m/z +16$. Takie podejście pozwalało na dokładne oznaczenie Ln w próbkach środowiskowych i geologicznych.

Jednak w wielu przypadkach ze względu na skomplikowaną matrycę próbek środowiskowych, biologicznych, a także żywności oraz bardzo niskie zawartości Ln w tego typu próbkach (tabela 3) należy zastosować chemiczne metody oddzielania i/lub zatężania analizowanych pierwiastków od matrycy próbek [254,255]. W przypadku próbek biologicznych i środowiskowych do najpowszechniej stosowanych technik separacji i/lub zatężania Ln należą wytrącanie/współstrącanie, ekstrakcja ciecz-ciecz, mikroekstrakcja do fazy ciekłej, ekstrakcja do fazy stałej i mikroekstrakcja do fazy stałej [254,256].

5.2. Metody wydzielania i zatężania lantanowców techniką ekstrakcji do fazy stałej

Technika ekstrakcji do fazy stałej jest obecnie jedną z najczęściej stosowanych technik wstępnego przygotowania próbek przed ich analizą. Charakteryzuje się ona wysokimi współczynnikami podziału, dużą szybkością, niskim zużyciem rozpuszczalników organicznych, prostą obsługą, a także łatwą automatyzacją. Technikę SPE stosuje się w celu wzbogacenia analitu (zatężenia), uproszczenia matrycy (oczyszczenie próbki), a także do przeniesienia próbki z matrycy do innego rozpuszczalnika. Zwykle anality przenoszone są z fazy ruchomej (gazu lub cieczy) do fazy stałej, gdzie są zatrzymywane na czas procesu. Następnie analit z fazy stałej można wyeluować określonym rozpuszczalnikiem [254]. Etapy w procedurze ekstrakcji do fazy stałej zostały przedstawione na rysunku 23.

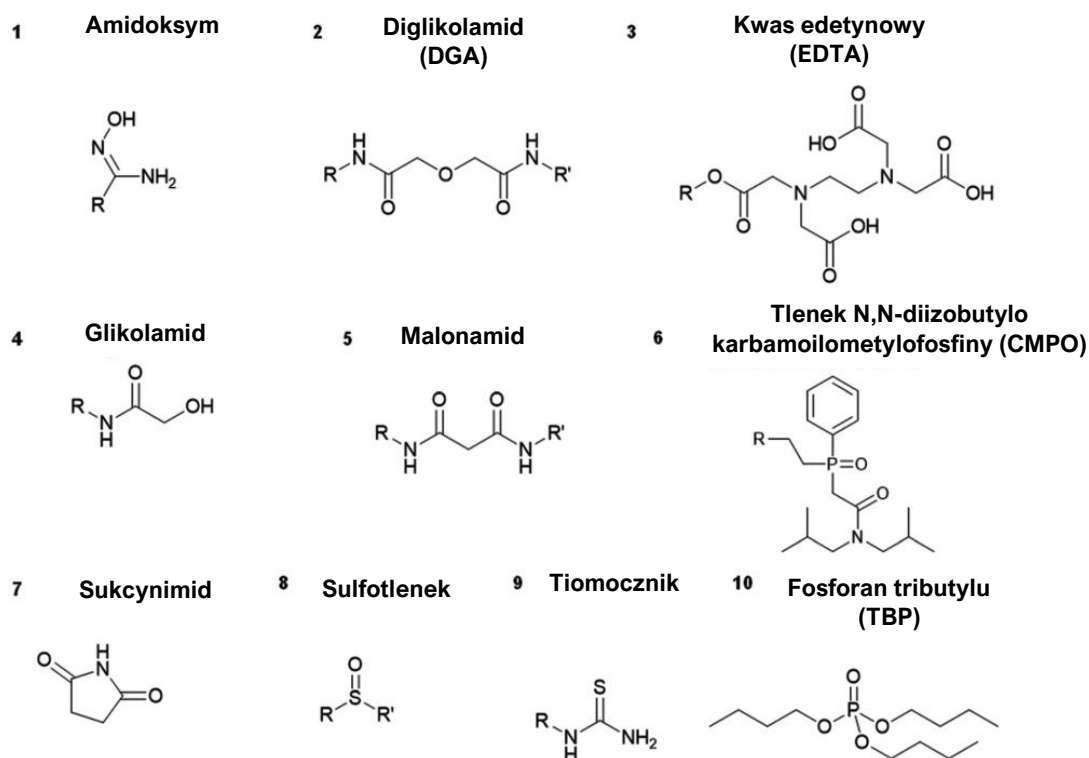


Rysunek 23. Schemat ekstrakcji do fazy stałej.

Proces adsorpcji analitów na stałych sorbentach zależy od fizycznej i chemicznej postaci analitu oraz specyficznych właściwości powierzchni adsorbentu. Adsorpcja polega na oddziaływaniach fizycznych lub chemicznych analitu z grupami funkcyjnymi sorbenta lub na procesie wymiany jonowej. Oddziaływania fizyczne obejmują słabe siły van der Waalsa pomiędzy analitem i adsorbentem w procesie odwracalnym. Oddziaływania te są odpowiedzialne za

adsorpcję jednowarstwową lub wielowarstwową i są mało specyficzne. Natomiast oddziaływania chemiczne (chemisorpcja) związane są z powstawaniem wiązań jonowych lub kowalencyjnych, co sprawia, że proces jest wysoce specyficzny, a adsorpcja jest jednowarstwowa [257].

Zastosowanie odpowiedniego liganda w procesie ekstrakcji odpowiada zarówno za rodzaj oddziaływania między analitem a ekstrahentem oraz za selektywność i ilościowe wydzielanie analitu. Florek i in. [258] w pracy przeglądowej przedstawili najczęściej stosowane ligandy do wydzielania lantanowców i aktynowców, które zostały przedstawione na rysunku 24. Jak zauważyć można przeważają ligandy z atomami N i O, ponieważ lantanowce mają liczby koordynacyjne w zakresie od 6 do 9 i mają tendencję do koordynowania z twardymi zasadami tworzącymi stabilne kompleksy. Wykorzystuje się również ligandy z atomami S, które są słabszymi zasadami Lewisa i są mniej specyficzne dla lantanowców, a bardziej specyficzne dla aktynowców [259].



Rysunek 24. Wzory strukturalne ligandów najczęściej stosowanych do wydzielania lantanowców i aktynowców [258].

W przypadku dynamicznych układów ekstrakcyjnych sorbent powinien charakteryzować się dobrze rozwiniętą strukturą porów z możliwością regulacji wielkości porów i właściwości powierzchniowych podczas syntezy. Kluczową cechą jest możliwość regeneracji sorbentu w sposób opłacalny i przyjazny dla środowiska.

Do wydzielania Ln techniką SPE najczęściej wykorzystywane są zeolity, sorbenty węglowe, polimerowe, magnetyczne i krzemionkowe, biosorbenty oraz sorbenty na bazie porowatych

metaloorganicznych polimerów koordynacyjnych (MOF). Obecnie dużo publikacji poświęconych jest hybrydowym sorbentom na bazie nanomateriałów [260]. Zgodnie z klasyfikacją sorbentów przedstawioną w tabeli 12 przedstawiono kilka przykładów wykorzystania tych sorbentów do wydzielania jonów Ln, które zostały opublikowane w ostatnich dziesięciu latach. Na podstawie tej tabeli zauważyć można, że najczęściej stosowana jest ekstrakcja statyczna, ponadto w części prac nie został zbadany aspekt praktycznego wykorzystania tych materiałów sorpcyjnych do próbek rzeczywistych.

Tabela 12. Przykłady procedur wydzielania lantanowców z wykorzystaniem techniki SPE przed ich końcowym oznaczeniem.

Analit	Sorbent	Warunki wydzielania i ogólne uwagi	Pojemność sorpcyjna, mg/g	Technika detekcji, LOD, µg/L	Analizowana próbka	Lit.
Sorbenty polimerowe						
Ln(III)	Żywica Amberlit XAD-4 funkcjonalizowana 8-hydroksy-2-chinolino-karboksyaldehydem	Rodzaj ekstrakcji: dynamiczna Masa sorbentu: 20 mg pH próbki: 7 FR próbki: 1 mL/min Eluent: 1 mol/L HNO ₃ FR eluenta: 3 mL/min PF: 12,5	8,6 (Yb) – 15,8 (Pr)	ICP-OES 0,010 – 0,420	Woda kranowa, woda morska	[261]
Nd(III), La(III), Ce(III), Sm(III), Gd(III), Dy(III), Er(III), Lu(III)	IIP: Nd ³⁺ , MAA, EGDMA i AIBN jako odpowiednio jon matrycowy, monomer, środek sieciujący i inicjator w acetronitrylu	Rodzaj ekstrakcji: dynamiczna Masa sorbentu: 30 mg pH próbki: 6,5 FR próbki: 0,4 mL/min V maksymalna: 30 mL Eluent: 1 mol/L HCl	8,8 (dla Nd)	ICP-MS	woda kranowa, woda rzeczna	[262]
Gd(III)	IIP: Gd ³⁺ , chitozan, kwas paraaminobenzoowy i aldehyd glutarowy jako odpowiednio jon matrycowy, monomer kompleksujący, czynnik sieciujący	Rodzaj ekstrakcji: statyczna Masa sorbentu: 10 mg pH próbki: 7 V próbki: 10 mL C _{analitu} : 50 mg/L Czas: 90 min	58,70	b.d.	roztwory modelowe	[263]
La(III), Ce(III), Y(III)	żywica poli(kwasu 6-akryloiloamino-heksylohydroksamowego)	Rodzaj ekstrakcji: statyczna Masa sorbentu: 100 mg pH próbki: 1,5 (La), 3,0 (Ce) Eluent: 2 mol/L HNO ₃	b.d.	UV-VIS	roztwory modelowe	[264]

Sorbenty węglowe						
Ln(III)	utleniony tlenek grafenu	Rodzaj ekstrakcji: dyspersyjna SPE Masa sorbenta: 40 mg Vpróbki: 50 mL Dyspersja ultradźwiękowa: 15 min Eluent: 1,2 mol/L HNO ₃ (1,5 mL) Dobrą selektywność w stosunku do jonów: K ⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , Zn ²⁺ , Al ³⁺ , Cu ⁺ , Cu ²⁺ , Fe ²⁺ i Fe ³⁺ .	6,5 (Er, Ho) - 12,2 (Yb)	ICP-MS 30 - 1080	migdały, orzechy arachidowe i włoskie, woda kranowa i mineralna	[265]
Sorbenty na bazie nanomateriałów						
Gd(III) Eu(III)	Mn ₂ O ₃ NPs	Rodzaj ekstrakcji: statyczna Masa sorbentu: 100 mg pH próbki: 5 Czas mieszania: 300 min (Gd), 420 min (Eu) Eluent: 2 mol/L HNO ₃ PF: 70 (Gd), 20 (Eu) Adsorpcja analitów rosła wraz ze wzrostem temperatury w zakresie 25 – 65 °C.	26,8 12,6	ICP-OES	roztwory modelowe	[266]
Biosorbenty						
Eu(III)	skórka granatu (PG) skórka granatu poddana działaniu 1 mol/L NaOH przez 24h (PG-B)	Rodzaj ekstrakcji: statyczna Masa sorbentu: 30 mg pH: 5 Eluent: 0,5% CH ₃ COOH Model izotermy Freundlicha dał lepsze wyniki dla PG, natomiast model Langmuira lepiej pasuje do modyfikowanych materiałów PG-B.	61,5 (PG) 83,3 (PG-B)	XRF	roztwory modelowe	[267]
IIP – polimery z odwzorowaniem jonowym; MAA - kwas metakrylowy; EGDMA - dimetakrylan glikolu etylenowego; AIBN - 2,2'-azobis(2-metylopropionitryl); PF – współczynnik zateżenia; FR – prędkość przepływu; b.d – brak danych; NPs - nanocząstki						

5.2.1. Uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe

Materiały mezoporowate według definicji IUPAC to materiały nanoporowate zawierające pory o średnicy od 2 do 50 nm. Synteza nieorganicznych i organicznych materiałów o kontrolowanym rozmiarze porów jest istotnym zagadnieniem w nauce i przemyśle, ze względu na wiele potencjalnych zastosowań [268]. Uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe (*ang. Ordered Mesoporous Silica, OMS*) stanowią grupę nieorganicznych materiałów nanoporowatych otrzymanych na bazie krzemionki. Strukturę, skład i wielkość porów materiałów OMS można dostosować podczas syntezy przez zmianę stechiometrii reagentów, charakter środka powierzchniowo czynnego, pomocnicze reagenty, warunki reakcji oraz modyfikację ich powierzchni poprzez przyłączenie organicznych lub nieorganicznych grup funkcyjnych. Pory tych materiałów charakteryzują się uporządkowanym układem oraz wąskim rozkładem ich wielkości zwykle wahającym się w zakresie od 2 do 30 nm. Materiały OMS mają duże powierzchnie właściwe zwykle wynoszące $>800\text{--}1000\text{ m}^2/\text{g}$ [268,269].

Mezoporowate materiały krzemionkowe ze względu na wyjątkowe właściwości, takie jak wysoka porowatość, duże powierzchnie właściwe i duże objętości porów oraz łatwość modyfikacji znalazły zastosowanie w katalizie [270–273]. Dotychczas badano również ich potencjalne zastosowanie jako sensorów [274] i magazynów energii [275]. Biorąc pod uwagę ich biokompatybilność uważane są za dobrą alternatywę dla nanocząstek polimerowych w innowacyjnych systemach dostarczania leków [276]. Wspomniane wcześniej cechy czynią te materiały również doskonałymi sorbentami zarówno substancji organicznych, jak i nieorganicznych. Szczegółowe zastosowanie tych materiałów jako sorbentów używanych w ekstrakcji SPE zostało przedstawione w pracach przeglądowych [258,277].

5.2.2. Historia, podział i charakterystyka materiałów OMS

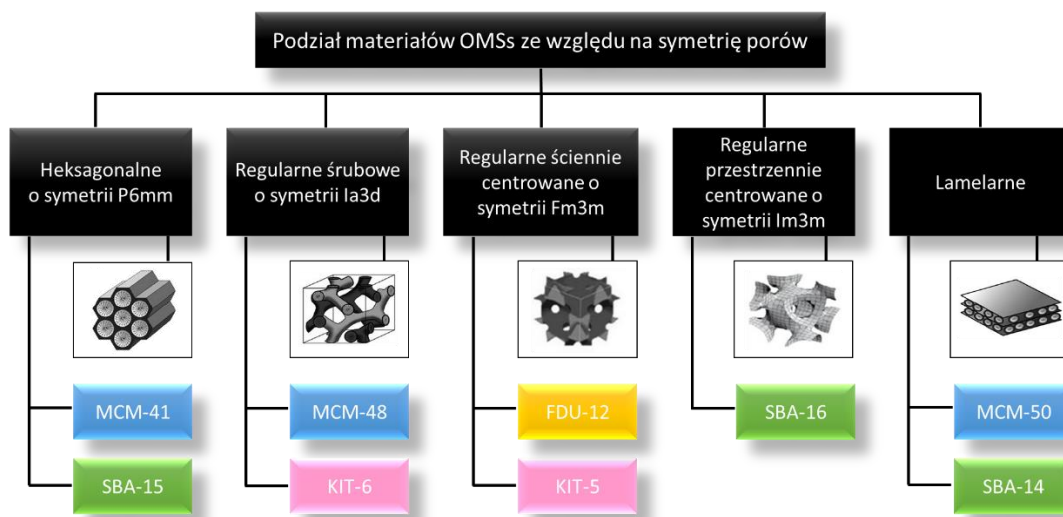
Pierwsze materiały OMS uzyskano w roku 1990 przez dwa niezależne zespoły pochodzące z Japonii i Stanów Zjednoczonych. Yanagisawa i in. [278] otrzymali materiał mezoporowaty na bazie uwodnionego krzemianu sodu, inaczej kanemitu. Pomiędzy warstwy kanemitu wprowadzono kationowy środek powierzchniowy, co pozwoliło na uzyskanie materiału o regularnej budowie. Otrzymany materiał o nazwie FSM-16 (*ang. Folder Sheets Material*) charakteryzował się heksagonalnym ułożeniem porów o rozmiarach około 3 nm oraz dużą powierzchnią właściwą wynoszącą $900\text{ m}^2/\text{g}$.

Jednocześnie grupa naukowców z firmy Mobil Oil zsyntezowała inny materiał mezoporowaty, podobny do materiału FSM-16, jednak publikacja dotycząca tych materiałów ukazała się dopiero w 1992 roku po uzyskaniu przez firmę patentu. Przedstawiono wówczas grupę materiałów określonych symbolem M41S, obejmującą materiały o strukturze

heksagonalnej MCM-41, regularnej MCM-48 oraz lamelarnej MCM-50 [279,280]. Strukturę takich materiałów przedstawiono na rysunku 25. Materiał MCM-41 (ang. *Mobile Composition of Matter*) jest jednym z najczęściej badanych materiałów należącym do rodziny M41S. Materiały MCM-41 charakteryzują się dwuwymiarowym heksagonalnym ułożeniem mezoporów o symetrii $p6mm$ i powierzchni właściwej powyżej $700 \text{ m}^2/\text{g}$. W zależności od warunków prowadzenia syntezy, rozmiary porów mogą wahać się od 1,5 do 20 nm. Ściany tego materiału zbudowane są z amorficznej krzemionki o grubości od 1 do 1,5 nm. Konsekwencją tak cienkich ścian tego materiału jest jego niska stabilność chemiczna i hydrotermalna [279,281].

W roku 1998 grupa naukowców ze Stanów Zjednoczonych zsyntetyzowała nową rodzinę wysoce uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych przy użyciu dostępnych w handlu niejonowych trójblokowych kopolimerów. Otrzymane materiały oznaczono jako SBA (ang. *Santa Barbara Amorphous*) [282]. W literaturze opisano wiele materiałów SBA, takich jak na przykład lamelarny SBA-14, heksagonalny SBA-15 i trójwymiarowy o uporządkowaniu sześciennym SBA-16 (rysunek 25). Jednak do najbardziej przebadanych materiałów z tej grupy należy materiał SBA-15 o heksagonalnym uporządkowaniu mezoporów o rozmiarach od 4 do 14 nm. Materiał ten posiada grube ściany porów od 3 do 6 nm, szczególnie w porównaniu z materiałem MCM-41, którego grubość ścian porów wynosi ok. 1 nm. Wpływa to na wysoką stabilność hydrotermalną materiału SBA-15 [281]. W zależności od zastosowanych warunków syntezy powierzchnia właściwa materiałów SBA-15 przyjmuje wartości od 630 do $1040 \text{ m}^2/\text{g}$ [282].

Kolejną grupą materiałów należącą do rodziny OMS są materiały typu KIT (ang. *Korea Advanced Institute of Science and Technology*), które zostały po raz pierwszy zsyntetyzowane w 2003 roku przez grupę badawczą Ryoo pochodzącą z Korei. Wśród tych materiałów wyróżniamy materiał KIT-6 o regularnej strukturze oraz trójwymiarowym przenikającym się układem cylindrycznych mezoporów o symetrii $Ia3d$ (rysunek 25) i rozmiarach od 4 do 12 nm [283,284]. Grubość ścian (1,7 – 2,4 nm) tego materiału jest odwrotnie proporcjonalna do jego powierzchni właściwej ($821 - 853 \text{ m}^2/\text{g}$) [285]. Drugim materiałem otrzymanym przez tę samą grupę badawczą jest materiał KIT-5. Materiał ten charakteryzuje się trójwymiarową, sześcienną strukturą o symetrii $Fm3m$. W materiale KIT-5 rozmiary porów wynoszą 6,5 - 9,3 nm, a powierzchnia właściwa tego materiału wynosi $715 \text{ m}^2/\text{g}$ [286]. W materiale KIT-5 każda „klatka” połączona jest z 12 sąsiednimi „klatkami” za pomocą wejść o znacznie mniejszych rozmiarach. Taki trójwymiarowy układ połączonych ze sobą porów w mezoporowatych materiałach krzemionkowych jest uważany za korzystniejszy niż inne układy ponieważ prowadzi do szybszej dyfuzji reagentów do centrów aktywnych, zapobiegając ich blokowaniu [273].

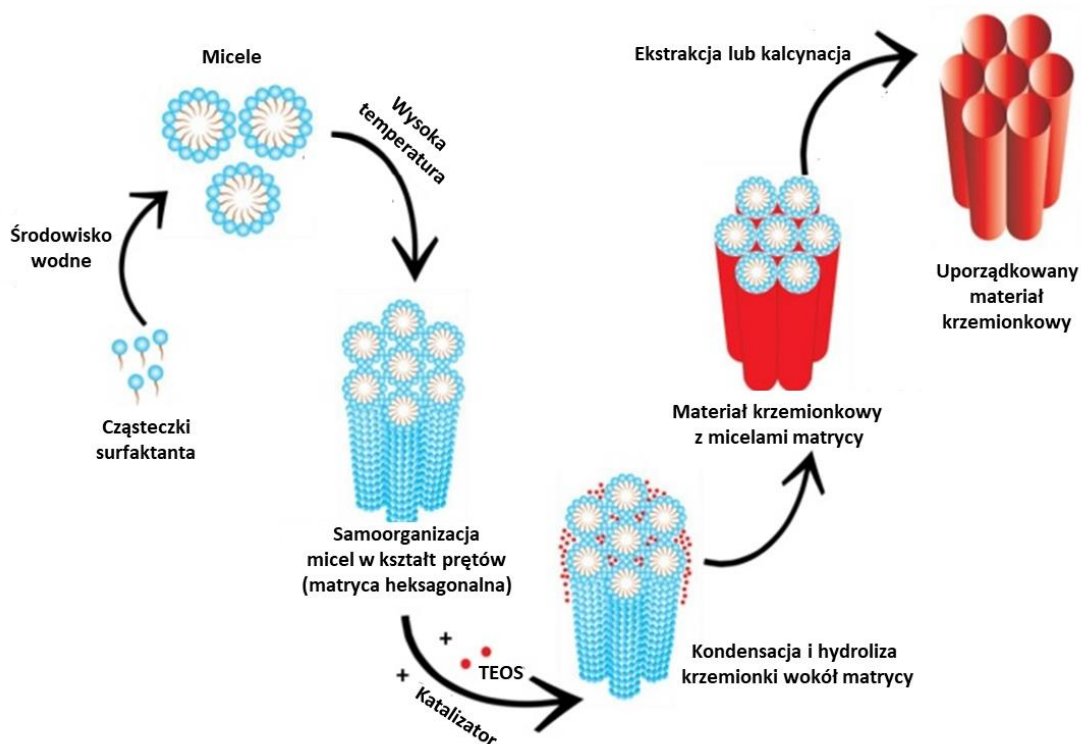


Rysunek 25. Podział uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych ze względu na symetrię porów. Rysunek powstał na podstawie publikacji [287,288].

5.2.3. Synteza i modyfikacja uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych

Najczęściej synteza materiałów OMS jest prowadzona zmodyfikowaną metodą Strobera, potocznie nazywaną procesem zol-żel, która jest połączona z metodą odwzorowania. Podczas tego procesu zachodzi samoorganizacja miceli *in situ*, jednocześnie z tworzeniem otaczającej je sieci nieorganicznej, prowadząc do powstania wysoce zorganizowanej mezofazy hybrydowej. Rysunek 26 przedstawia samoorganizację środka powierzchniowo czynnego w obecności źródła krzemionki prowadzącą do utworzenia mezoporowatej krzemionki. Zazwyczaj środek powierzchniowo czynny (np. bromek cetylotrimetyloamoniowy, CTAB) samoorganizuje się, tworząc micelę, a następnie tworzy micelę w kształcie pręcików. Taka micela pręcikowa w określonym stężeniu (krytyczne stężenie miceli) może samoorganizować się, tworząc strukturę o geometrii sześciokątnej. W obecności organicznej matrycy ten proces może zachodzić poprzez oligomeryzację źródła krzemionki (np. tetraetoksysilan, TEOS) do upakowania sześciokątnego, który może przebiegać w warunkach kwasowych lub zasadowych. Następnie wytworzona zostaje mezostrukturalna krzemionka zawierająca w nanoporach cząsteczki środka powierzchniowo czynnego. W ostatnim etapie, w celu uzyskania materiału o regularnych porach, których rozmiary odpowiadają rozmiarowi usuniętej matrycy, należy usunąć środek powierzchniowo czynny użyty w syntezie [289–291]. Do tego celu wykorzystuje się głównie dwie metody: kalcynację i ekstrakcję. Podczas kalcynacji środek powierzchniowo czynny ulega rozkładowi termicznemu w zakresie temperatur 200–700 °C. Jednak zastosowanie tej metody ogranicza się do materiałów krzemionkowych, które wykazują odporność na działanie wysokich

temperatur, ponieważ w trakcie ogrzewania może dojść do kurczenia się struktury lub jej zniszczenia. Natomiast ekstrakcja pozwala na usunięcie surfaktantu w niskiej temperaturze. Ekstrakcja rozpuszczalnikowa jest jedną z bardziej użytecznych metod usuwania reagentów, ze względu na to, że nie powoduje całkowitej degradacji mostków siloksanowych [292].

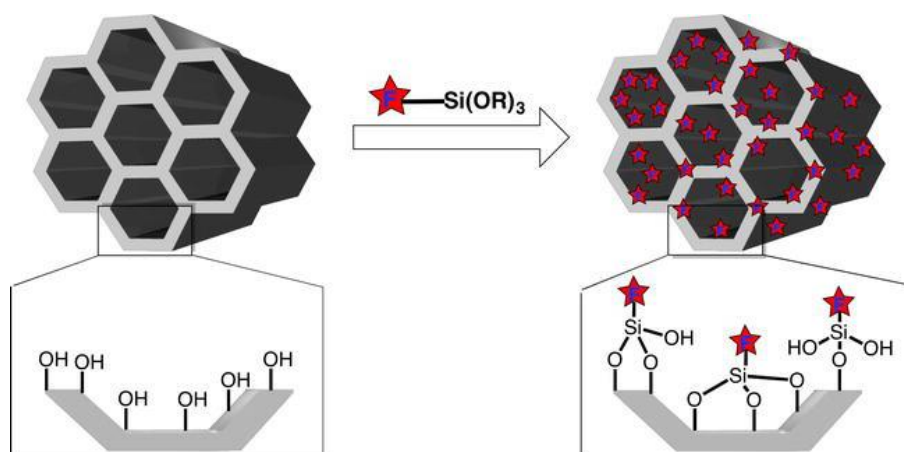


Rysunek 26. Etapy syntezy uporządkowanego materiału krzemionkowego na przykładzie materiału typu MCM-41 [290].

W celu poprawy właściwości oraz zwiększenia potencjalnych zastosowań materiałów OMS w wielu różnych obszarach przeprowadza się ich modyfikację polegającą na wbudowywaniu w strukturę tych materiałów odpowiednich grup funkcyjnych. Daje to możliwość zaprojektowania materiałów o określonych właściwościach, takich jak hydrofobowość, hydrofilowość, polarność, miejsca aktywne katalityczne oraz aktywność optyczną i elektroniczną, dzięki czemu można zwiększyć liczbę ich zastosowań. Poniżej omówione zostaną dwie główne metody funkcjonalizacji OMS, a mianowicie szczepienie (ang. *grafting*) i współkondensacja (ang. *co-condensation*) [287,289].

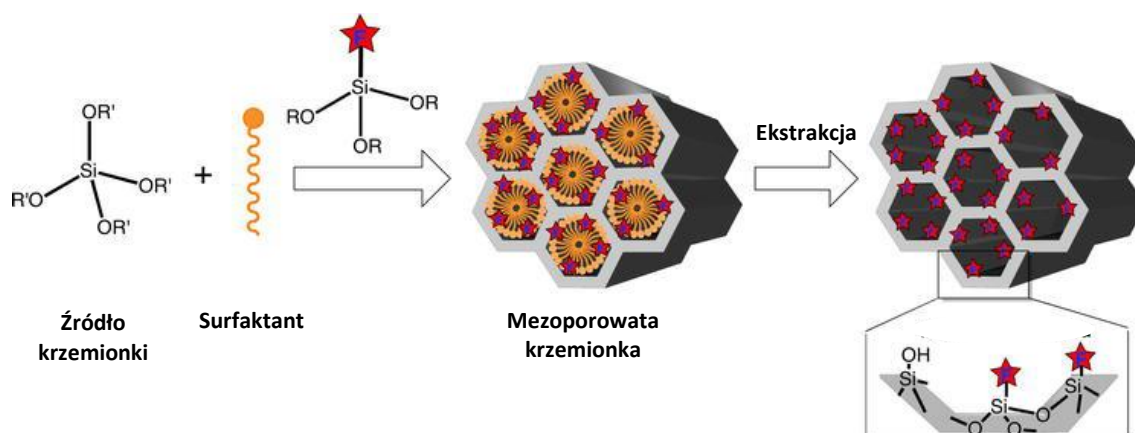
Szczepienie jest metodą postsynteową, która polega na wprowadzeniu grup silanolowych składających się z funkcjonalnych ugrupowań organicznych (na rysunku 27 oznaczonych jako gwiazdki) na powierzchnię zsyntezowanego materiału OMS. Na rysunku 27 pokazano tworzenie wiązania kowalencyjnego pomiędzy grupami funkcyjnymi organosilanów a

silanolem OMS. Metodę tę zastosowano po raz pierwszy do wprowadzenia chlorku trimetylosililu i heksametylodisiloksanu na powierzchnię OMS [289]. Metoda ta ma niedegeneracyjny wpływ na mezostrukturę, co jest niewątpliwą jej zaletą. Ponadto modyfikacji poddawany jest materiał całkowicie oczyszczony z surfaktantu. Trzeba jednak wziąć pod uwagę, że rodzaj zastosowanego sposobu usunięcia środka powierzchniowo-czynnego ma wpływ na stopień funkcjonalizacji, zatem w przypadku gdy materiał OMS został poddany procesowi kalcynacji, a nie ekstrakcji rozpuszczalnikiem, to na powierzchni posiada mniej grup silanowych. Oznacza to mniejszą zdolność reagowania z organosilanami, a w konsekwencji mniejszą gęstość grup funkcyjnych na powierzchni materiału. Niemniej jednak, główne problemy tej metody to blokowanie porów powodujące zmniejszenie ich objętości oraz niejednorodne rozmieszczenie grup funkcyjnych na powierzchni materiału [289].



Rysunek 27. Funkcjonalizacja materiałów OMS metodą szczepienia (gwiazdka przedstawia funkcjonalne ugrupowania organiczne) [289].

Współkondensacja to jednoetapowa metoda funkcjonalizacji materiałów OMS opierająca się na jednoczesnym wprowadzeniu organosilanów ze źródłem krzemionki w obecności środka powierzchniowo czynnego (rysunek 28). Metoda ta zapewnia jednorodne rozłożenie związanych kowalencyjnie grup funkcyjnych w strukturze krzemionki. W tym jednak przypadku organosilany użyte do funkcjonalizacji mogą wpływać na końcowe właściwości materiału OMS, szczególnie na uporządkowanie struktury, rozmiary porów i porowatość [289].



Rysunek 28. Funkcjonalizacja materiałów OMS na drodze współkondensacji (gwiazdka przedstawia funkcjonalne ugrupowania organiczne) [289].

5.2.4. Zastosowanie uporządkowanych materiałów mezoporowatych do wydzielania lantanowców

Dotychczas dużo uwagi poświęcono żywicy diglikolamidowej (DGA) unieruchomionej na materiałach MCM-41, SBA-15 i SBA-16 [293] oraz KIT-6 [294]. Stwierdzono, że funkcjonalizacja ligandem DGA znacząco zwiększa zdolność sorpcyjną materiałów w porównaniu z materiałem niemodyfikowanym. Wartości K_d (współczynnik podziału) dla wszystkich niemodyfikowanych materiałów krzemionkowych były 75 razy niższe niż w przypadku sorbentów sfunkcjonalizowanych. Spośród badanych struktur modyfikowanych materiałów, sorbent SBA-16(100)-DGA (liczba w nawiasie odnosi się do temperatury starzenia stosowanej podczas syntezy materiału) wykazywał najniższą zdolność adsorpcyjną wobec jonów Ln(III) . Należy podkreślić, że ligand ten posiadał podobną zawartość grup funkcyjnych co funkcjonalizowane materiały MCM-41 i SBA-15. Autorzy zauważyli, że takie zachowanie podkreśla znaczenie stosowania materiału krzemionkowego o dobrze uporządkowanej strukturze i porach, które są łatwo dostępne dla analitów, co zapewnia łatwy dostęp do centrów grup funkcyjnych wpływając na właściwości ekstrakcyjne sorbentów. Ponadto zasugerowali, że porowatość to jedna z istotniejszych właściwości wpływająca na zdolność ekstrakcyjną materiału, a zawartość ligandów ma jedynie drugorzędne znaczenie. Dzieje się tak dlatego, że struktura klatkowa materiału SBA-16 jest bardziej podatna na blokowanie porów ze względu na obecność wąskich porów w porównaniu z SBA-15. Wyższą wydajność ekstrakcji zaobserwowano zarówno w warunkach statycznych, jak i dynamicznych dla materiału SBA-15(80)-DGA (rozmiar porów 5,2 nm) w porównaniu z jego odpowiednikiem SBA-15(130)-DGA (rozmiar porów 8,2 nm) o większych porach. Biorąc pod uwagę fakt, że rudy REE występujące w naturze zawierają zwykle znaczne ilości innych metali, takich jak pierwiastki trójwartościowe (np. Al i Fe) oraz

naturalnie występujące pierwiastki promieniotwórcze (np. Th i U) przeprowadzono badania ekstrakcji Ln w obecności tych pierwiastków. Badane materiały wykazały niską zdolność ekstrakcji konkurencyjnych pierwiastków, znacznie poniżej wartości K_d uzyskanej dla pierwiastków docelowych. Na przykład wartości K_d wyznaczone dla pierwiastków od Tb do Ho, wynosiły średnio około 19600 mL/g, co stanowi 9 razy więcej niż średnie wartości K_d wyznaczone dla Al, Fe i U, które wynosiły około 2100 mL/g [293]. Ta sama grupa badawcza zmodyfikowała materiał KIT-6 ligandem DGA, 3,6-dioksaoktanodiamidopropylotrietoksylanem (DOODA) i furan-2,4-diamidopropylotrietoksylanem (FDGA). Porównano pojemność sorpcyjną względem jonów Eu(III) komercyjnie dostępnej żywicy DGA z modyfikowanym materiałem KIT-6, pojemność sorpcyjna materiału KIT-6/DGA była ponad 5 razy wyższa od pojemności komercyjnej żywicy DGA. Zbadana została selektywność (K_d) trzech sorbentów z roztworów mieszaniny jonów lantanowców(III), uranu(VI), toru(IV) i jonów Al(III), Fe(III), które powszechnie występują w odpadach środowiskowych i górniczych. Wszystkie funkcjonalizowane materiały KIT-6 wykazywały wyższe wartości K_d dla lantanowców w porównaniu z innymi konkurencyjnymi jonami [294].

Mezoporowate materiały typu MCM-41 funkcjonalizowane 3-merkaptopropylotrimetoksylanem (MCM-41/SH) metodą szczepienia przebadano pod względem ich właściwości sorpcyjnych w stosunku do jonów La(III), Gd(III) i Yb(III). Badania prowadzono w układzie statycznym z wykorzystaniem 5-40 mg sorbentu. Optymalne pH wynosiło 5 dla jonów La(III) i Yb(III) oraz 6 dla jonów Gd(III). Pojemność sorpcyjna badanego materiału względem jonów La(III), Gd(III) i Yb(III) wynosiła odpowiednio 560,6 mg/g, 467,6 mg/g i 540,7 mg/g. Zaobserwowano, że na badanym sorbencie efektywniej zachodziła adsorpcja jonów La(III) i Yb(III) niż Gd(III). Wynika to głównie z różnych zdolności koordynacyjnych między atomami S a jonami metali ziem rzadkich. La i Yb przyjmują najczęściej liczbę koordynacyjną równą 8, a zatem mogą one być efektywniej koordynowane przez atomy S. Natomiast liczba koordynacyjna Gd wynosi 9, a więc efektywność koordynowania przez atomy S jest niższa. Ponadto jony Gd(III) potrzebują większej liczby atomów S, aby utworzyć stabilne kompleksy [295].

Dousti i in. [296] przeprowadzili badania adsorpcji jonów Eu(III) i Th(IV) na materiale SBA-15 modyfikowanym kwasem propylosulfonowym (SBA-15/SO₃H). Najwyższą efektywność zatrzymywania uzyskano w zakresie pH 2-5. Stwierdzono, że wzrost adsorpcji Eu(III) i Th(IV) na SBA-15/SO₃H wraz z obniżaniem wartości pH był spowodowany mechanizmem wymiany kationowej i deprotonowaniem grup kwasu sulfonowego w tym zakresie pH. Maksymalna pojemność sorpcyjna wynosiła 9 mg/g dla Eu(III) i 106,7 mg/g dla Th(IV). Sprawdzono użyteczność badanego materiału do wydzielania Eu(III) i Th(IV) ze wzbogaconych wód

naturalnych. Efektywność wydzielania analitów z wód kranowej, mineralnej, rzecznej i morskiej wynosiła 3,5 – 6,9 % dla Eu(III) i 61,9 – 89,2 % dla Th(IV), przy czym najniższe wartości uzyskano z wody morskiej.

Dudarko i in. [297] przebadali użyteczność materiałów typu SBA-15 funkcjonalizowanych EDTA oraz grupami fosfonowymi (POOH) i amonowymi do wydzielania Nd(III) i Dy(III) oraz metali z bloku d (Fe(III), Ni(II), Cu(II), Pb(II)). Wykazali, że niezależnie od ilości przyłączonych grup funkcyjnych materiały SBA-15 wykazywały istotnie większe zdolności adsorpcyjne w stosunku do badanych jonów niż materiały nie zawierające dodatkowych grup funkcyjnych. Sorbent (50 mg) zawieszony był w 20 mL wodnych roztworów analitów o pH 2,2. Jony metali wymywane były z sorbentu roztworem 0,5 – 1 mol/L HNO_3 w czasie 6-12 h, przy czym wzrost stężenia kwasu sprzyjał szybszej desorpcji jonów. Największą pojemność sorpcyjną, wynoszącą 238,1 mg/g dla Nd(III) i 243,9 mg/g dla Dy(III), uzyskano dla materiału SBA-15 (SBA/EDTA/POOH), zawierającego dwie grupy funkcyjne EDTA i grupę fosfonową (POOH). Na podstawie izoterm Langumira i Freundlicha stwierdzono, że podczas procesu sorpcji zachodziła jednowarstwowa chemisorpcja Ln na badanych sorbentach. Sorbent SBA/EDTA/POOH zastosowano do wydzielania jonów Nd(III) i Dy(III) z próbki modelowej zawierającej Fe(III), Ni(II), Al(III). Zaobserwowano, że w kwasowym roztworze jony Fe(III) wiążą się na badanym sorbencie z większą efektywnością niż jony Ln, które mają zwiększone powinowactwo do grup fosfonowych.

Dwa materiały SBA-15 zmodyfikowane zasadami Schiffa: N-propylosalicyloaldehydem (SBA-15/SA) oraz etylenodiaminopropylosalicyloaldehydem (SBA-15/EnSA) zastosowano do wydzielania Eu(III). Ekstrakcję prowadzono w układzie dynamicznym. W optymalnych warunkach na kolumny zawierające 100 mg sorbenta, którego wysokość w kolumnie wynosiła 2,5 cm, nanoszono 50 mL roztworu Eu(III) o stężeniu 10 mg/L i pH 4. Efektywność zatrzymywania jonów Eu(III) z roztworu na sorbentach SBA-15/SA i SBA-15/EnSA wynosiła odpowiednio 73% i 85%. Wyższą zdolność adsorpcyjną sorbentu SBA-15/EnSA niż SBA-15/SA tłumaczono obecnością większej liczby atomów N. Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem prędkości przepływu próbki i zmniejszeniem wysokości sorbentu w kolumnie, efektywność zatrzymywania jonów Eu(III) spadała. Zatrzymany analit eluowano roztworem kwasu azotowego (V) o stężeniu 2 mol/L z efektywnością 63% z sorbentu SBA-15/SA oraz 67% z sorbentu SBA-15/EnSA. Pojemność sorpcyjna tych materiałów wynosiła 6,3 mg/g dla SBA-15/SA i 6,8 mg/g dla SBA-15/EnSA. Opracowaną metodę zastosowano do wydzielania jonów Eu(III) ze wzbogaconych próbek wody wodociągowej oraz morskiej. Efektywność usuwania jonów Eu(III) z wody wodociągowej na SBA-15/SA i SBA-15/EnSA wynosiła odpowiednio 43% i 50%, zaś z wody morskiej 41% i 46% [298].

Chemisorpcję jonów Eu(III) i Tb(III) na materiale SBA-15 funkcjonalizowanym kwasem bursztynowym (SBA-15/MSA) badano metodą spektroskopii fluorescencyjnej z rozdzielczością czasową. Wykazano, że obecność grup karboksylowych kwasu bursztynowego powoduje znaczącą modyfikację pierwszej sfery koordynacyjnej jonów Tb(III) i Eu(III). Oba jony adsorbowały się na SBA-15/MSA, tworząc kompleksy z grupami karboksylowymi. Adsorpcja Eu(III) i Tb(III) na powierzchni sorbentu była procesem szybkim, który osiągał równowagę w ciągu około 5 minut. Przy pH 4,5 maksymalne pojemności adsorpcyjne wynosiły 77,5 mg/g dla Eu i 83,1 mg/g dla Tb. Autorzy porównali adsorpcję badanych Ln z innymi funkcjonalizowanymi mezoporowatymi materiałami krzemionkowymi, gdzie wykazali, że kwas bursztynowy był bardzo skuteczny w usuwaniu jonów lantanowców z roztworów wodnych [299].

Mezoporowatą krzemionkę funkcjonalizowaną kwasem 3-(((5-etoksybenzenotio)imino)metylo) salicylowym (EBMS) zastosowano do wydzielania jonów Tm(III). Sorbent wykazywał najwyższą zdolność adsorpcyjną przy pH 3,50, a maksymalna pojemność sorpcyjna w stosunku do jonów Tm(III) wynosiła 168,6 mg/g. Sorbent charakteryzował się szybką kinetyką, a obecność jonów K(I), Na(I), Zn(II), Mg(II) i Ca(II) nie wpływała na efektywność adsorpcji Tm(III). Całkowitą desorpcję jonów Tm(III) z krzemionki uzyskano stosując 0,25 mol/L HNO₃, a proces ten jednocześnie wpływał na regenerację sorbentu. Wykazano, że jony Tm(III) były silnie związane wiązaniem koordynacyjnym z EBMS, a długość wiązania pomiędzy Tm(III) a atomami N była krótsza niż długość wiązania pomiędzy Tm(III) a atomami S [300].

W tabeli 13 przedstawiono skrócony przegląd opisanych w literaturze procedur wydzielania jonów Ln(III) techniką SPE na modyfikowanych mezoporowatych materiałach krzemionkowych. Podsumowując, najczęściej badaniom poddawano modyfikowaną mezoporowatą krzemionkę typu SBA-15. Ze względu na to, że materiał ten ma budowę liniową, pory tego materiału tworzą łatwo dostępne centra aktywne wiązania analitu w stosunku do materiałów o budowie trójwymiarowej (np. SBA-15). Podobną budowę charakteryzuje się również materiał MCM-41, jednak jego właściwości sorpcyjne w stosunku do jonów Ln(III) były badane znacznie rzadziej. Natomiast trójwymiarowe materiały KIT-6 są najrzadziej stosowanymi materiałami z grupy mezoporowatych materiałów krzemionkowych. Modyfikację materiałów OMS prowadzono najczęściej ligandami zawierającymi atomy N, rzadziej atomami P i S, co jest zgodne z wcześniejszymi doniesieniami literaturowymi dotyczącymi innych typów sorbentów.

Tabela 13. Przykłady procedur wydzielania lantanowców z wykorzystaniem mezoporowatych materiałów krzemionkowych techniką SPE.

Analit	Sorbent	Warunki wydzielania	Pojemność sorpcyjna, mg/g	Technika detekcji, LOD	Analizowana próbka	Lit.
Eu(III)	KIT-6/DGA KIT-6/DOODA KIT-6/FDA	Rodzaj ekstrakcji: dynamiczna Masa sorbentu: 30 mg Kondycjonowanie: 10 mL H ₂ O i HNO ₃ o pH 4 Próbka: pH 4, FR: 1 mL/min Eluent: b.d.	167,2 150,4 74,5	ICP-MS	Roztwory modelowe	[294]
Gd(III)	SBA-15/kwas fosforowy	Rodzaj ekstrakcji: statyczna Masa sorbentu: 10 mg Próbka: pH 4 (20 mL) Czas mieszania próbki: 120 min Eluent: 0,2 mol/L HCl	204,5	UV VIS, 0,02 mg/L	Roztwory modelowe	[54]
La(III)	SBA-15/HESI	Rodzaj ekstrakcji: statyczna Masa sorbentu: 50 mg Próbka: pH 7 (30 mL) Czas mieszania próbki: 150 min Eluent: b.d.	8,2	ICP-OES, 1,08 µg/mL	Roztwory modelowe	[301]
La(III)	SBA-15/HESI SBA-15/HESI/Fe ₃ O ₄ NPs	Rodzaj ekstrakcji: statyczna Masa sorbentu: 80 mg Próbka: pH 6 (50 mL) Czas mieszania próbki: 60 min Eluent: 0,1 mol/L HCl (2 mL, 5 min)	1,3 2,8	ICP-OES, 2 µg/L 1 µg/L	Woda: kranowa, studzienna, morska, mineralna	[302]
Ce(III)	SBA-15/BSEA/Fe ₃ O ₄ NPs	Rodzaj ekstrakcji: statyczna Masa sorbentu: 50 mg Próbka: pH 5 (25mL) Czas mieszania próbki: 80 min Eluent: b.d.	49	ICP-OES	Woda: mineralna, wodociągowa, studzienna	[303]
Nd(III)	SBA-15/BTATPA	Rodzaj ekstrakcji: statyczna Masa sorbentu: 10 mg	129,8	-	Roztwory modelowe	[304]

		Próbka: pH 6 (10 mL) Czas mieszania próbki: 60 min Eluent: 0,5 mol/L HCl				
Eu(III)	SBA-15/SA SBA-15/EnSA	Rodzaj ekstrakcji: dynamiczna Masa sorbentu: 100 mg Kondycjonowanie: 5 mL etanolu, 20 mL H ₂ O Próbka: pH 4 (50 mL), FR: 0,4 mL/min Eluent: 2 mol/L HNO ₃ (8 mL), FR: 0,25 mL/min	6,3 6,8	ICP-OES	Woda wodociągowa, woda morska	[298]
Tm(III)	MS/EBMS	Rodzaj ekstrakcji: statyczna Masa sorbentu: 30 mg Próbki: pH 3,5 (10 mL), C = 5 mg/L, czas: 50 min Eluent: 0,25 mol/L HNO ₃	168,6	ICP-OES	Roztwory modelowe	[300]
Gd(III)	SBA-15–30%CsMVP	Rodzaj ekstrakcji: statyczna Masa sorbentu: 100 mg Próbki: pH 4 (20 mL), C = 10 mg/L, czas: 180 min	10,9	-	Roztwory modelowe	[305]
Eu(III)	SBA-15/SO ₃ H	Rodzaj ekstrakcji: statyczna Masa sorbentu: 20 mg Próbki: pH 4 (20 mL), C = 10 mg/L, czas: 15 min PF: 2,5	9,0	ICP-OES	Woda kranowa, mineralna, rzeczna, morska	[296]
La(III) Eu(III) Lu(III)	MCM-41/C272	Rodzaj ekstrakcji: statyczna Masa sorbentu: 100 mg Próbki: pH 2 dla La, 2,5 dla Eu i 3 dla Lu C = 50 mg/L, czas: 5 min dla Eu i Lu, 60 min dla La	38,2 43,0 44,3	ICP-OES	Roztwory modelowe	[306]

PF - współczynnik zatężania; FR - prędkość przepływu; DGA - żywica diglikolamidowa; DOODA - 3,6-dioksaoktanodiamidopropylotrietoksylan; FDGA - furan-2,4-diamidopropylotrietoksylan; SA - N-propylosalicyloaldehyd; EnSA - etylenodiaminopropylsalicyloaldehyd; BSEA - N,N'-bis(salicylideno)-1,3-etylenodiamina; HESI - N-(2-hydroksyetylo)salicyloaldehyd; BTATPA - kwas benzeno-1,3,5-triamido-tetrafosfonowy; EBMS - kwas 3-(((5-etoksybenzenotio)imino)metylo)salicylowy; CsMVP - fosforan cezowo-molibdowo-wanadowy; C272 - kwasowy ligand organofosfinowy (Cyanex 272); b.d. – brak danych

5.3. Metodyka badań

5.3.1. Odczynniki, roztwory i certyfikowane materiały odniesienia

Roztwory robocze kwasu solnego (37%, Trace Select, Fluka™, Honeywell Chemicals, Sigma-Aldrich, Francja) i kwasu azotowego(V) (69%, Trace Select, Fluka™, Honeywell Chemicals, Sigma-Aldrich, Francja) sporządzano przez rozcieńczenie roztworów stężonych wodą Milli-Q. Roztwory wodorotlenku sodu (cz.d.a., POCH S.A., Gliwice, Polska) sporządzono przez rozpuszczenie odpowiednich odważek w wodzie Milli-Q.

Robocze roztwory wzorcowe przygotowywano poprzez odpowiednie rozcieńczenie roztworów wzorcowych do ICP-MS zawierających jony Eu(III) (996 µg/mL w 7% HNO₃, InorganicVenture, USA), Gd(III) (1002 µg/mL w 2% HNO₃, Sigma-Aldrich, USA), Dy(III) (1000 µg/mL w 2-5% HNO₃, VWR International, Belgia), Nd(III) (998 µg/mL w 2% HNO₃, Sigma-Aldrich, USA), La(III) (1002 µg/mL w 2% HNO₃, Sigma-Aldrich, USA), Ce(III) (1000 µg/mL w 2% HNO₃, Sigma-Aldrich, USA), Ir(III) (1000 µg/mL w 7% HCl, Merck, Niemcy), Ru(III) (1000 µg/mL w 7% HCl, Merck, Niemcy), Rh(III) (1000 µg/mL w 2-3% HNO₃, Merck, Niemcy), Pd(II) (1000 µg/mL w 10% HCl, InorganicVenture, USA), Pt(IV) (1000 µg/mL w 10% HCl, InorganicVenture, USA), Hf(IV) (998 µg/mL w 2% HNO₃, InorganicVenture, USA), Zr(IV) (1000 µg/mL w 1% HNO₃, ULTRA Analytical Solutions, USA), Y(III) (1005 µg/mL w 2% HNO₃, InorganicVenture, USA), Ta (10 µg/mL w 2% HNO₃ i 0,5% HF, VWR International, Belgia), Na(I) (1000 µg/mL w 0,5 mol/L HNO₃, Merck, Niemcy), Ca(II) (1000 µg/mL w 2% HNO₃, AccuStandard, USA), Mg(II) (1000 µg/mL w 2% HNO₃, AccuStandard, USA), Fe(III) (1000 µg/mL w 0,5 mol/L HNO₃, Merck, Niemcy), Zn(II) (1000 µg/mL w 0,5 mol/L HNO₃, Merck, Niemcy), Cu(II) (1000 µg/mL w 0,5 mol/L HNO₃, Merck, Niemcy), Al(III) (1000 µg/mL w 0,5 mol/L HNO₃, Merck, Niemcy), Ba(II) (1000 µg/mL w 2% HNO₃, Sigma-Aldrich, USA) i In (1000 µg/mL w 2% HNO₃, Sigma-Aldrich, USA) .

Robocze roztwory wzorcowe odpowiednich jonów o stężeniach 10 µg/mL sporządzano w 2% HNO₃. W dniu analizy z roztworu o stężeniu 10 µg/mL sporządzano wzorzec o stężeniu 1 µg/mL w 2% HNO₃, a następnie wzorce o niższych stężeniach w odpowiednim rozpuszczalniku. Każdy roztwór wzorcowy sporządzano wagowo używając wagi analitycznej firmy Radwag AS 2020.R2 o dokładności 0,0001 g.

W celu zbadania odzysku Eu zastosowano dwa rodzaje certyfikowanych materiałów odniesienia wód pitnych POT15.1 (ielab, Hiszpania) oraz CRM water 3 (CPAchem, Bułgaria). Oba materiały nie zawierały europu. W przypadku materiału POT15.1 certyfikowane były zawartości Pb (31 µg/L), Cu (746 µg/L), Ni (23,9 µg/L) i Cr (55,9 µg/L). W certyfikacie materiału CRM water 3 podane zostały zawartości Ca (100 mg/L), Mg (20 mg/L), Na (50 mg/L), K (50 mg/L), P (50 mg/L),

S (200 mg/L), Si (100 mg/L), Al (0,5 mg/L), Ag (0,5 mg/L), As (1 mg/L), B (5 mg/L), Ba (0,5mg/L), Be (0,2 mg/L), Bi (1 mg/L), Cd (0,05mg/L), Co 0,2 mg/L, Cr (0,2 mg/L), Cu (0,5mg/L), Fe (1 mg/L), Li (5 mg/L), Mn (0,2 mg/L), Mo (0,5 mg/L), Ni (0,5 mg/L), Pb (0,5 mg/L), Sb (1 mg/L), Se (1 mg/L), Sr (0,5mg/L), Ti (0,2 mg/L), Tl (1 mg/L), V (0,5 mg/L) i Zn (1 mg/L).

Do badań wybrano również dwa certyfikowane materiały roślinne INCT-TL-1 (liście herbaty, IChTJ) oraz INCT-MPH-2 (mieszanka ziół polskich, IChTJ). Zawartość certyfikowana Eu w materiale INCT-TL-1 wynosiła $0,050 \pm 0,009$ mg/g i Ba - $43,2 \pm 3,9$ mg/g, a w materiale INCT-MPH-2 wynosiła $0,016 \pm 0,002$ mg/g, Ba - $32,5 \pm 2,5$ mg/g.

Materiał do badań stanowiła również źródłana woda butelkowana (firma: Saguaro, kraj pochodzenia: Francja, Pireneje). Zawartości składników mineralnych w wodzie podane na etykiecie: 49 mg/L Ca, 12 mg/L Mg, 35mg/L Na, 1 mg/L K, 186 mg/L wodorowęglany, 17 mg/L siarczany(VI), 5 mg/L azotany(V), 54 mg/L chlorki. pH po otwarciu wody wynosiło 7,8. Materiał roślinny użyty do badań to czystek (firma: Lompart, kraj pochodzenia: Turcja), yerba mate (firma: Lauro Raatz S.A., kraj pochodzenia: Paragwaj) oraz grzyby mun (firma: Vershold Poland Sp. Z o.o, kraj pochodzenia: Chiny

5.3.2. Procedury przygotowania próbek do analizy

Procedura przygotowania wody źródlanej oraz certyfikowanych materiałów odniesienia wód pitnych do analizy

Przed analizą próbki wód nierozcieńczonych lub rozcieńczonych (200 lub 25 razy) wzbogacono jonami Eu(III) bądź mieszaniną jonów Eu(III), Gd(III) i Dy(III) i pozostawiono na 2 godziny w celu ustalenia równowagi. Następnie próbki doprowadzano do odpowiedniego pH za pomocą kwasu azotowego lub wodorotlenku sodu.

Procedury rozkładu i przygotowania próbek roślinnych do analizy

Przygotowanie certyfikowanych materiałów odniesienia liści herbaty INCT-TL-1, mieszaniny polskich ziół INCT-MPH-2 oraz próbek roślinnych (czystka, Yerba Mate, Grzyby Mun) rozpoczęto od zhomogenizowania próbek poprzez wytrząsanie przez 5 minut, a w przypadku grzybów zmielono je w moździerzu. Następnie odważano około 100 mg próbek bezpośrednio do naczyń teflonowych. Roztworzenie próbek przeprowadzono przy użyciu 3 mL HNO_3 i 0,5 mL H_2O_2 w układzie wspomagany promieniowaniem mikrofalowym ETHOS LEAN (Milestone Srl, Włochy). Program temperaturowy obejmował trzy etapy: pierwszy trwał 8 minut przy temperaturze 160°C , drugi 5 minut przy temperaturze 200°C i trzeci etap trwał 10 minut przy temperaturze 200°C .

Energia mikrofal wynosiła 850 W. Po mineralizacji roztwory przenoszono ilościowo do czystych polietylenowych naczyń o pojemności 20 mL.

5.3.3. Terminy i wzory stosowane w pracy

Granica oznaczalności (ang. *Limit of Quantification, LOQ*) to najmniejsza ilość lub najmniejsze stężenie analitu zawarte w próbce, które może być dokładnie oznaczone za pomocą danej metody analitycznej z założoną dokładnością i precyzją, wyrażona jest wzorem:

$$LOQ = \frac{10 \cdot SD}{a} \quad \text{Równanie 6}$$

gdzie:

SD - odchylenie standardowe absorpcji ślepej próby

a – współczynnik kierunkowy opisujący nachylenie krzywej wzorcowej

Granica wykrywalności (ang. *Limit of Detection, LOD*) to najmniejsza ilość lub najmniejsze stężenie analitu w próbce, które może być wykryte za pomocą danej procedury analitycznej z określonym prawdopodobieństwem, wyrażona jest wzorem:

$$LOD = \frac{3,3 \cdot SD}{a} \quad \text{Równanie 7}$$

gdzie:

SD – odchylenie standardowe absorpcji ślepej próby

a – współczynnik kierunkowy opisujący nachylenie krzywej wzorcowej

Masa charakterystyczna to masa analitu powodująca 1% absorpcji dla której wartość absorpcji jest równa 0,0044, wyrażona jest wzorem:

$$m_0 = \frac{C_{wzorca} \cdot V_{wzorca} \cdot 0,0044}{A_{wzorca}} \quad \text{Równanie 8}$$

gdzie:

m_0 – masa charakterystyczna, pg

C_{wzorca} – stężenie wzorca, pg/L

V_{wzorca} – objętość wzorca, L

A_{wzorca} – wartość średnia absorpcji dla wzorca.

5.3.4. Aparaturowe warunki pomiarowe spektrometrów HR-CS ETAAS i ICP-MS

HR-CS ETAAS: Oznaczanie całkowitej zawartości europu, gadolinu i dysprozu w roztworach wzorcowych prowadzono z zastosowaniem wysokorozdzielczego spektrometru absorpcji atomowej z atomizacją elektrotermiczną (HR-CS ETAAS) contrAA 700 (Analytik Jena AG, Jena, Niemcy) z wysokociśnieniową lampą ksenonową krótkoświatową XBO 301 (GLE, Berlin, Niemcy) pracującą w trybie „hot-spot”. Atomizację prowadzono z powierzchni dwóch rodzajów rurek grafitowych pokrytych warstwą grafitu pirolitycznego o grubości 30 µm dozując każdorazowo 20 µL próbki:

- rurka grafitowa, IC-standard tube, nr partii: 104061611-61/16, Analytik Jena, Niemcy (Rysunek 29A),
- rurka grafitowa z platformą typu „PIN-platfom”, która jest modyfikacją platformy Lwowa (IC-tube PIN-platform, nr partii: 103074348-46/13, AnalytikJena, Niemcy). Platforma ma zaokrąglony kształt, a ze ścianą rurki połączona jest w jednym punkcie (Rysunek 29B).

A)



B)



Rysunek 29. Zdjęcia przedstawiające rodzaje stosowanych rurek grafitowych: A) zwykła rurka grafitowa i B) rurka grafitowa z platformą.

Do badań wybrano najczulsze linie analityczne pierwiastków wynoszące 459,402 nm dla Eu, 378,305 nm dla Gd oraz 421,1719 nm dla Dy.

W tabeli 14 przedstawiono program wzrostu temperatury w optymalnych warunkach oznaczania europu techniką HR-CS ETAAS.

Tabela 14. Program wzrostu temperatury w rurce grafitowej z platformą podczas oznaczania europu techniką HR-CS ETAAS.

Etap	Temp., °C	Szybkość wzrostu temperatury, °C/s	Czas utrzymania temperatury, s
Suszenie modyfikatora*	80	6	30
Suszenie modyfikatora*	90	3	19
Suszenie modyfikatora*	110	5	10
Przygotowanie termiczne modyfikatora*	1000	200	10
Suszenie	80	-	15
Suszenie	90	5	22
Suszenie	110	5	10
Rozkład termiczny	1300	300	10
Auto zero	1300	0	5
Atomizacja	2650	1500	6
Czyszczenie	2700	500	3

* Program wzrostu temperatury w rurce grafitowej z platformą w obecności modyfikatora: La (10 µg) lub Hf (20 µg).

ICP-MS: Oznaczenia całkowitej zawartości europu, gadolinu i dysprozu w wodzie i próbkach roślinnych prowadzono za pomocą spektrometru mas ICP-MS 8800 z automatycznym podajnikiem próbek SPS4 (Agilent Technologies, USA) wyposażonym w dwa kwadrupole - Q1 i Q2, pomiędzy którymi znajduje się komora kolizyjno-reakcyjna ORS³. W celu eliminacji interferencji spektralnych pomiary prowadzono w trybie MS/MS przy użyciu komory ORS³ wypełnionej helem jako gazem kolizyjnym oraz tlenem jako gazem reakcyjnym. Oznaczenia prowadzono przy ustalonej masie analitów (*on - mass*) oraz z przesunięciem masy dla produktu reakcji analitu z gazem reakcyjnym (*shift – mass*). Pomiary prowadzono również w trybie standardowym w układzie pojedynczego kwadrupola (no gas).

Warunki pomiarowe były optymalizowane bezpośrednio przed rozpoczęciem pomiarów. W tym celu stosowano roztwór zawierający: Li, Mg, Co, Y i Tl o stężeniu 1 µg/L w 2% HNO₃. Jako wzorzec wewnętrzny stosowano roztwór ¹¹⁵In o stężeniu 100 ng/mL. Warunki oznaczania całkowitej zawartości Eu, Gd i Dy techniką ICP-MS przedstawiono w tabeli 15.

Tabela 15. Warunki pomiarowe stosowane podczas oznaczania Eu, Gd i Dy metodą ICP-MS (8800 ICP-QQQ Agilent Technologies).

Parametr	Wartość
Interfejs	próbnik i zbieracz z Ni
Nebulizer	pneumatyczny Meinhardta
Komora mgielna	typu Scotta o podwójnym przepływie, stabilizowana temperaturowo za pomocą układu Peltier
Moc generatora plazmy, RF	1550 W
Przepływ gazu plazmowego, Ar	15,0 L/min
Przepływ gazu pomocniczego, Ar	0,9 L/min
Przepływ gazu rozpylającego, Ar	1,0 L/min
Przepływ gazu kolizyjnego He	5 mL/min
Przepływ gazu reakcyjnego O ₂	0,35 mL/min
Energia dyskryminacji	He: 0 V; O ₂ : -10 V
Tryb pomiarowy	Skanowanie elektryczne
Czas zliczania (dwell time)	100 ms
Liczba skanowań próbki	100
Liczba powtórzeń	3
Oznaczane izotopy	¹⁵¹ Eu, ¹⁵³ Eu, ¹⁵⁶ Gd, ¹⁵⁷ Gd, ¹⁵⁸ Gd, ¹⁶² Dy, ¹⁶³ Dy (<i>on - mass</i>) ¹⁵¹⁻¹⁶⁸ EuO ⁺ , ¹⁵³⁻¹⁶⁹ EuO ⁺ , ¹⁵⁶⁻¹⁷² GdO ⁺ , ¹⁵⁷⁻¹⁷³ GdO ⁺ , ¹⁵⁸⁻¹⁷⁴ GdO ⁺ , ¹⁶²⁻¹⁷⁸ DyO ⁺ , ¹⁶³⁻¹⁷⁹ DyO ⁺ (<i>shift – mass</i>)

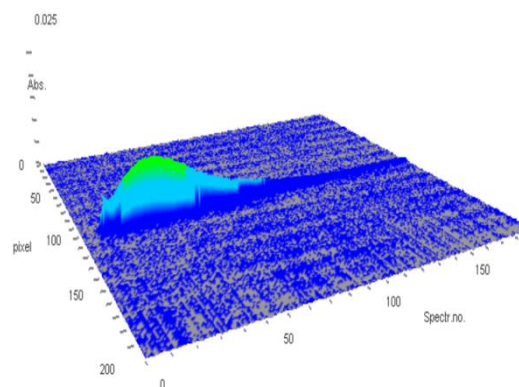
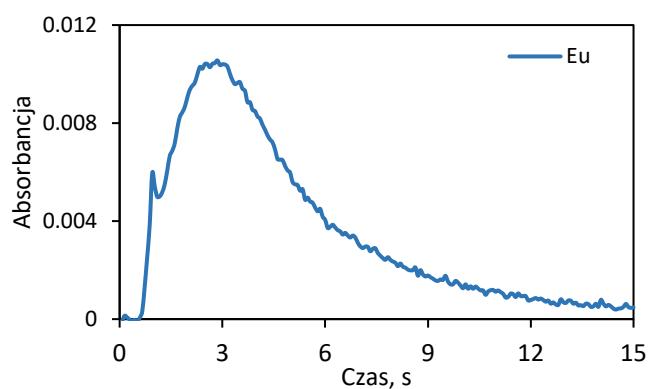
5.4. Opracowanie metody oznaczania wybranych lantanowców techniką wysokorozdzielczej atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją elektrotermiczną

Z przeglądu literatury wynika, że do tej pory technika wysokorozdzielczej atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją elektrotermiczną nie była wykorzystywana do oznaczania Eu, Gd i Dy. W związku z tym podjęto próbę opracowania metody oznaczania Eu, Gd i Dy w wodach i próbkach roślinnych techniką HR-CS ETAAS.

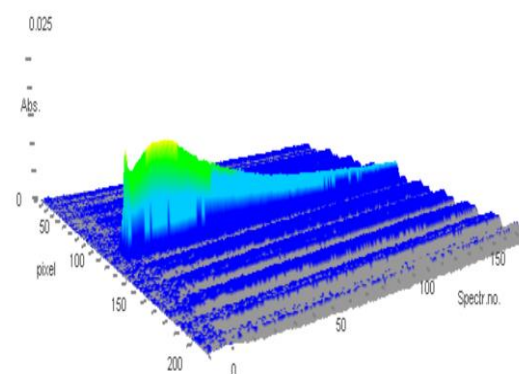
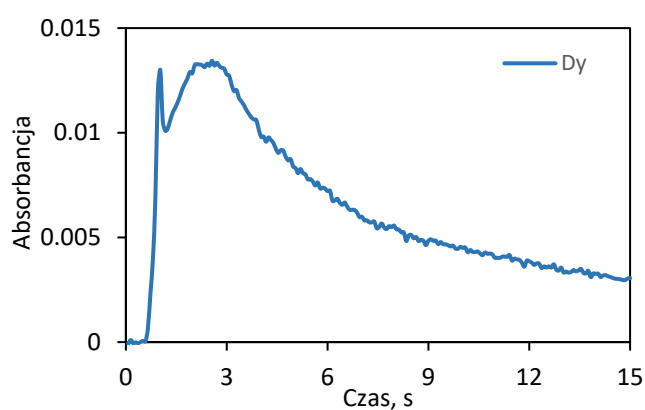
Badania wstępne rozpoczęto od zarejestrowania sygnałów roztworów wzorcowych Eu, Gd i Dy sporządzonych w 0,05 mol/L HNO_3 w warunkach polecanych w literaturze (temperatura atomizacji 2600°C). Do rurki grafitowej pokrytej warstwą grafitu pirolitycznego wprowadzano po 20 μL roztworu wzorcowego badanych Ln.

Na rysunku 30 przedstawiono sygnały atomizacji wzorców Eu (10 ng/mL), Dy (20 ng/mL) i Gd (5 $\mu\text{g/mL}$) z rurki pokrytej grafitem pirolitycznym. Zauważyć można, że sygnał atomizacji wzorca Eu jest dosyć symetryczny, ale widoczne jest tzw. „ogonowanie” sygnału. Sygnały atomizacji Dy i Gd wykazują silne „ogonowanie” oraz brak symetrii. Wszystkie sygnały rozpoczynają się od ostrego piku, stąd można przypuszczać, że mechanizm atomizacji badanych Ln jest podobny. Prawdopodobnie pojawianie się ostrego piku na początku sygnału jest konsekwencją utworzenia w etapie rozkładu termicznego specjów lantanowców o różnej trwałości termicznej (LnO , Ln_2O_3) [219–221]. Ogonowanie natomiast jest prawdopodobnie wynikiem tego, że podczas procesu atomizacji w temperaturze powyżej 2000°C, oprócz wolnych atomów metalu tworzone są również ich trwałe węgliki. Pomimo, że w celem mojej pracy nie były badania mechanizmu atomizacji badanych Ln, to wnioski takie nasuwają się po przeprowadzeniu serii badań i analizy danych literaturowych [220]. Jak widać z przedstawionych sygnałów (Rysunek 30), tworzenie trwałych termicznie węglików ma największy wpływ na proces atomizacji Dy.

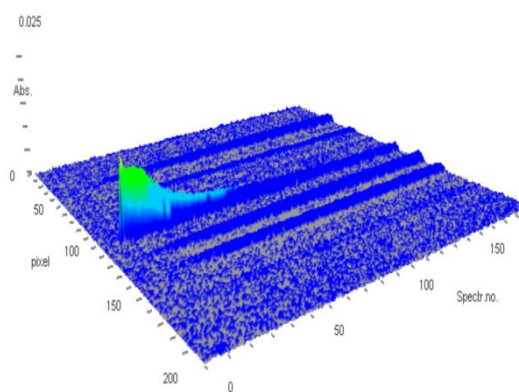
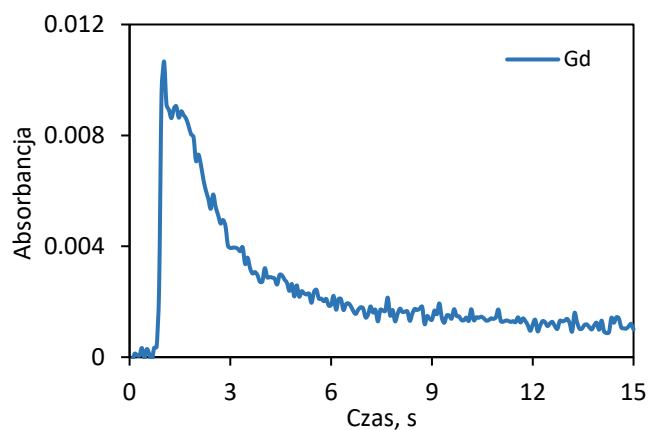
A)



B)



C)



Rysunek 30. Sygnały absorpcji wzorców Ln zarejestrowane z rurki grafitowej bez platformy (temperatura atomizacji 2600 °C) w projekcji 2D i 3D: A) Eu (10 ng/mL), B) Dy (20 ng/mL) i C) Gd (5 µg/mL).

W tabeli 16 przedstawiono stężenia analitów, dla których zarejestrowano sygnały A_{int} oraz obliczone masy charakterystyczne zgodnie z równaniem 8.

Tabela 16. Wartości absorbancji integralnej roztworów wzorcowych Eu, Gd i Dy oraz obliczone masy charakterystyczne badanych metali.

Analit	Stężenie	A_{int}	Masa charakterystyczna (m_0), pg
Eu	10 ng/mL	0,12071	7
Dy	20 ng/mL	0,11084	16
Gd	5 µg/mL	0,10195	4316

Absorbancję integralną wynoszącą ok. 0,1 zarejestrowano dla roztworów wzorcowych Eu i Dy o stężeniach 10 i 20 ng/mL oraz dla roztworu wzorcowego Gd o stężeniu 5 µg/mL. Masy charakterystyczne Eu, Dy i Gd wynoszą odpowiednio 7, 16 i 4316 pg i są niższe od wartości literaturowych uzyskanych w atomizerach grafitowych pokrytych grafitem pirolitycznym, które wynosiły 14,5 pg [226] i 60 pg dla Eu, 200 pg dla Dy oraz 14000 pg dla Gd [218]. Najlepszą czułość otrzymano dla Eu, co spowodowane jest tym, że entalpia dysocjacji EuC_2 (136,7 kJ/mol [231]) oraz entalpia tworzenia monoatomowego gazu Eu (178 kJ/mol, Tabela 1) jest najniższa spośród badanych pierwiastków. Masa charakterystyczna Gd jest nadal duża w porównaniu z Eu i Dy, co wskazuje, że technika HR-CS ETAAS nie jest odpowiednia do oznaczania jego zawartości w próbkach żywności (zakres stężeń Ln w żywności podano w Tabeli 3). W związku z tym Gd wykluczono z dalszych badań techniką HR-CS ETAAS.

Z uwagi na fakt, że zaobserwowano silne oddziaływanie Eu i Dy z powierzchnią rurki grafitowej, to w dalszej części pracy przeprowadzono badania dotyczące opracowania sposobów ograniczenia tego zjawiska. Jak przedstawiono w rozdziale 5.1.1, w literaturze polecane jest zabezpieczanie powierzchni atomizera modyfikatorami [233,235] lub stosowanie atomizerów elektrotermicznych metalowych [214,229].

5.4.1. Dobór modyfikatora powierzchni rurki grafitowej podczas oznaczania Eu i Dy

Modyfikacja powierzchni rurki grafitowej ma na celu zapobieganie oddziaływaniom analitu z grafitem, co jest szczególnie istotne w przypadku metali, które mogą łatwo tworzyć trwałe termicznie węgliki. Do takich metali należą lantanowce. W celu modyfikacji powierzchni atomizera grafitowego można zastosować 1) metale z grupy platynowców (PGE) oraz 2) metale tworzące trwałe termicznie węgliki.

Działanie modyfikatorów PGE opiera się na tworzeniu połączeń interkalacyjnych z węglem i późniejszej aktywacji tych interkalowanych atomów metali, które mogą tworzyć silne wiązania kowalencyjne z łatwo lotnymi pierwiastkami analitu, co prowadzi do ich stabilizacji w wysokich temperaturach [307]. PGE mogą być zastosowane jako modyfikatory jednorazowe lub permanentne (ang. *permanent modifiers*) [308]. Jako trwałe modyfikatory stosuje się najczęściej metale o wysokich temperaturach topnienia (Pt: 1772°C, Rh: 1966°C, Ru: 2310°C, Ir: 2410°C)

[308,309]. Literatura wskazuje, że ogólny mechanizm działania metali PGE jest taki sam dla wszystkich metali tej grupy [310]. Drugą grupę modyfikatorów stanowią metale tworzące stabilne termicznie węgliki (np. Zr i W) oraz metale tworzące węgliki o charakterze kowalencyjnym B i Si [308,309]. Najlepsze właściwości wykazują metale z grupy IV (Zr, Hf), V (Nb, Ta) oraz VI (Mo, W), które przedłużają trwałość atomizera grafitowego. Spowodowane jest to wysoką odpornością węglików tych metali na działanie wielu kwasów [310], a także wysokimi temperaturami topnienia tych węglików. Temperatury topnienia i entalpie tworzenia węglików badanych metali zostały przedstawione w tabeli 17.

Tabela 17. Temperatury topnienia i entalpie tworzenia węglików badanych metali.

Nazwa związku	Temperatura topnienia, °C	Entalpia tworzenia węglików, kJ/mol	Entalpia dysocjacji, kJ/mol	Lit.
Węglik cyrkonu, ZrC	3535	-184,5	b.d.	[308]
Węglik itru, YC ₂	2415	-91,0	634	[311]
Węglik tantalu, TaC	3780	-161,1	b.d.	[308]
Węglik hafnu, HfC	3890	-338,9	b.d.	[308]
Węglik lantanu, LaC ₂	2360	-28,4	223,1	[231]
Węglik europu, EuC ₂	b.d.	-22,4	136,7	[231]
Węglik dysprozu, DyC ₂	b.d.	-31,4	185,5	[231]

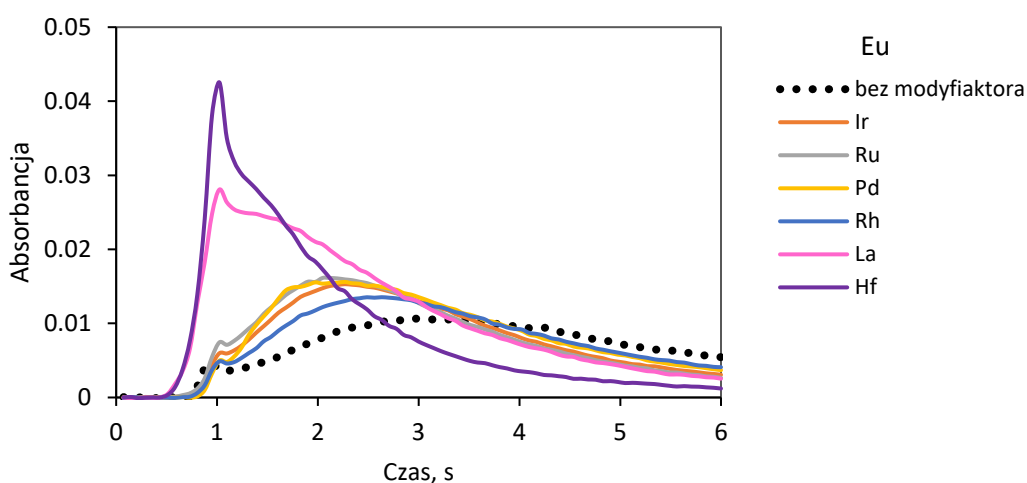
b.d. – brak danych

Do opracowania metody zabezpieczania powierzchni rurki grafitowej przed oznaczaniem Eu i Dy techniką HR-CS ETAAS wybrano Ir, Ru, Pd, Rh należące do PGE oraz Hf, Ta, Zr i La, czyli metale tworzące stabilne węgliki. W tym celu sporządzono roztwory modyfikatorów o stężeniu 0,5 g/L w wodzie MQ. Do rurki grafitowej wprowadzano po 40 µL permanentnego modyfikatora (20 µg) i utrwalano termicznie ogrzewając w 1000°C przez 10 s bezpośrednio przed nanoszeniem roztworu analitu. Następnie wstrzykiwano 20 µL roztworów wzorcowych europu (15 ng/mL w 0,05 mol/L HNO₃) lub dysprozu (100 ng/mL w 0,05 mol/L HNO₃). Temperatura atomizacji Eu i Dy wynosiła 2650 °C.

Oceniono wpływ modyfikatora na zmianę położenia oraz kształt sygnału atomizacji europu z rurki grafitowej pokrytej grafitem pirolitycznym bez i z platformą. Celem stosowania platformy jest opóźnienie atomizacji analitu do czasu ustabilizowania się temperatury atomizera i atmosfery gazowej. W rezultacie próbka jest odparowywana w środowisku izotermicznym.

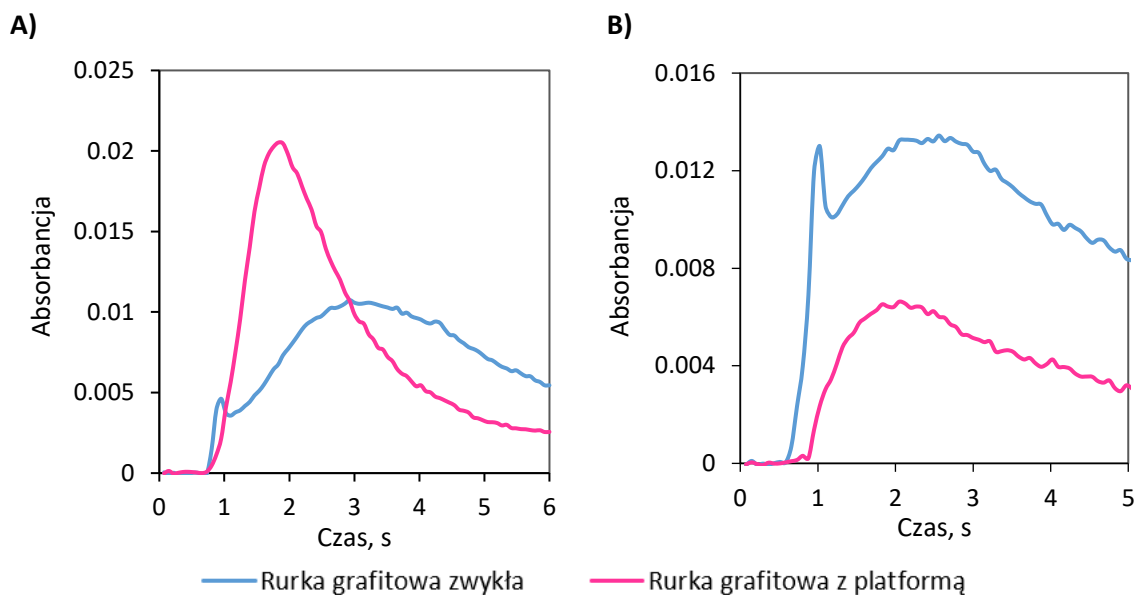
Na rysunku 31 przedstawiono sygnały atomizacji Eu z rurki grafitowej bez platformy w obecności różnych modyfikatorów. Zastosowanie Ir, Ru, Pd, Rh jako modyfikatorów powodowało nieznaczny zmianę kształtu sygnału atomizacji Eu. Można też zauważyć, że sygnały w obecności badanych modyfikatorów z grupy PGE wyglądały bardzo podobnie. Obecność PGE

powodowała przesunięcie położenia maksimum sygnału atomizacji Eu o ok. 1,5 s w kierunku niższych temperatur, co wskazuje, że nie było tak silnego oddziaływania analitu z grafitem i atomizacja zachodziła łatwiej, również „ogonowanie” sygnału było mniejsze. Zastosowanie La i Hf jako modyfikatorów powierzchni rurki grafitowej spowodowało zmianę położenia oraz kształtu sygnału Eu. Maksima obu sygnałów położone są w 1 s, czyli są o ok. 2,5 s przesunięte w stosunku do sygnału wzorca otrzymanego z niemodyfikowanej rurki. Zauważyć można również, że atomizacja Eu z powierzchni rurki grafitowej modyfikowanej La i Hf rozpoczyna się szybciej w porównaniu do niemodyfikowanej powierzchni rurki grafitowej. Jednak sygnały te nadal nie są symetryczne i widoczne są dwa piki, pochodzące prawdopodobnie od dwóch tworzących się form tlenkowych (LnO , Ln_2O_3) o różnej trwałości termicznej.



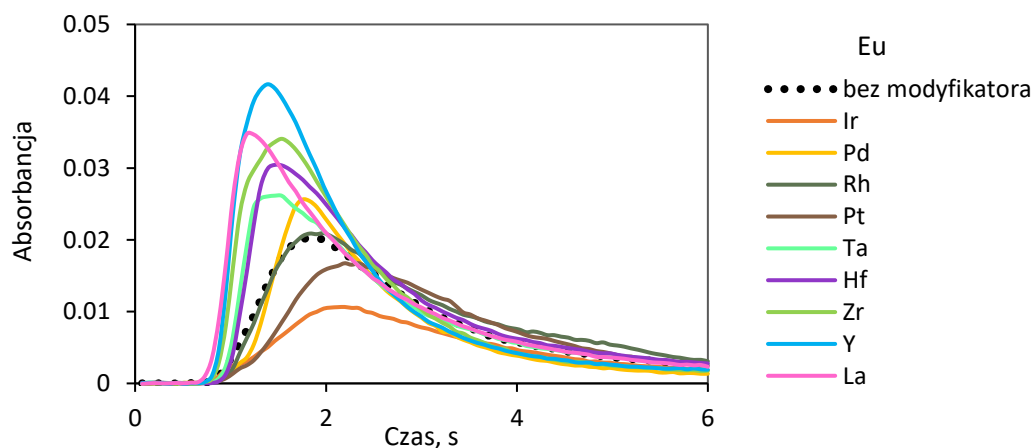
Rysunek 31. Sygnały atomizacji europu ($m_{\text{Eu}} = 0,3 \text{ ng}$) w obecności $20 \text{ }\mu\text{g}$ różnych modyfikatorów zarejestrowane z rurki grafitowej bez platformy (temperatura atomizacji 2650°C).

Na rysunku 32 przedstawiono sygnały atomizacji europu i dysprozu z dwóch niemodyfikowanych rodzajów rurek grafitowych. Sygnały atomizacji Eu i Dy otrzymane z rurki grafitowej z platformą są sygnałami z widocznym jednym pikiem, warto zauważyć, że sygnał atomizacji Eu jest prawie symetryczny. Obecność tylko jednego piku wskazuje na to, że obie tworzące się formy odparowują jednocześnie. Jednak zauważyć można, że niezależnie od zastosowanego rodzaju rurki grafitowej występuje silne „ogonowanie” sygnału. „Ogonowanie” sygnału europu jest mniejsze w przypadku atomizacji z rurki grafitowej z platformą.



Rysunek 32. Sygnały atomizacji A) europu ($m_{Eu} = 0,3 \text{ ng}$) i B) dysprozu ($m_{Dy} = 1 \text{ ng}$) z niezmodyfikowanych rurek grafitowych: bez i z platformą (temperatura rozkładu termicznego 1300°C ; temperatura atomizacji 2650°C).

Kolejnym krokiem było zbadanie wpływu modyfikatorów powierzchni rurki grafitowej z platformą na zmianę położenia oraz kształt sygnału analitycznego wzorca europu na krzywej atomizacji. Procedura modyfikacji była analogiczna jak w przypadku modyfikacji powierzchni zwykłej rurki grafitowej. Przebadano Hf, Ir, Y, Ta, Pt, Rh, Pd, Zr i La jako modyfikatory powierzchni platformy rurki grafitowej.



Rysunek 33. Sygnały atomizacji wzorca europu ($m_{Eu} = 0,3 \text{ ng}$) z rurki grafitowej z platformą w obecności modyfikatora powierzchni o masie $20 \mu\text{g}$.

Zaobserwowano, że metale z grupy platynowców (Ir, Pt, Rh, Pd) nie powodują znacznej zmiany kształtu sygnału atomizacji europu z rurki grafitowej z platformą, chociaż Ir i Pt powodują przesunięcie maksimum sygnału o ok. $0,5 \text{ s}$ w kierunku wyższych temperatur. Rh i Pd nie wpływają na położenie maksimum sygnału atomizacji europu.

Sygnał atomizacji Eu w obecności Hf i Ta pojawia się po upływie ok. 1 s, podobnie jak podczas atomizacji bez modyfikatora powierzchni, natomiast maksimum sygnału występuje ponad 0,5 s wcześniej. Sygnał atomizacji Eu w obecności Hf i Ta przebiega w podobny sposób, co może wskazywać na podobny wpływ tych metali na atomizację Eu. Natomiast w obecności Zr, Y i La rozpoczęcie atomizacji Eu następuje szybciej (w 0,8 s) w porównaniu z atomizacją bez modyfikatora. Maksimum sygnału występuje o ok. 0,5 s wcześniej w obecności Zr i Y oraz o ok. 0,9 s wcześniej w obecności La. Wskazuje to, że obecność tych metali zmniejsza oddziaływanie Eu z powierzchnią grafitu i ułatwia zachodzenie atomizacji analitu. Sygnały atomizacji Eu w obecności Y i La w początkowej fazie przebiegają podobnie, przy czym sygnał w obecności Y jest wyższy i szerszy. Absorbancja maksymalna jest wyższa o ok. 110% w obecności Y, ok. 65% - La i Zr i ok. 45% - Hf. Jednak bez względu na rodzaj zastosowanego modyfikatora obserwuje się „ogonowanie” sygnału atomizacji europu. Na podstawie analizy otrzymanych sygnałów atomizacji europu do dalszych badań wybrano Zr, Y, La i Hf jako modyfikatory powierzchni rurki grafitowej z platformą. Spośród wymienionych modyfikatorów tylko La był wcześniej stosowany w oznaczeniach Eu. Komárek i Gánóczy [226] zaobserwowali, że La (200 ng) jako modyfikator matrycy powodował wzrost sygnału Eu otrzymanego z atomizera grafitowego pokrytego grafitem pirolitycznym, ponadto krzywa atomizacji była przesunięta w kierunku niższych temperatur w porównaniu do krzywej bez dodatku chlorku lantanu(III).

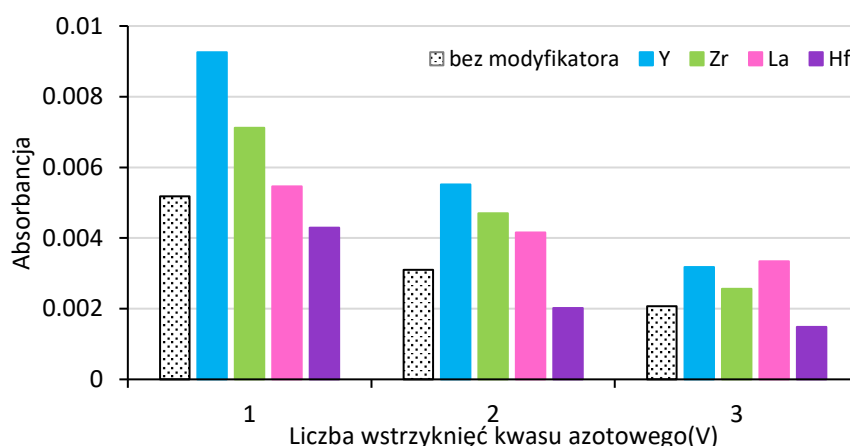
Kolejnym krokiem było porównanie wpływu modyfikatorów powierzchni rurki grafitowej z platformą na absorbancję integralną oraz maksymalną Eu. W tabeli 18 zestawiono wartości absorbancji integralnej i maksymalnej roztworu Eu ($m_{Eu} = 0,3$ ng) oraz masy charakterystyczne Eu w obecności 20 μ g Y, Zr, La i Hf.

Tabela 18. Wartości absorbancji integralnej (A_{int}) i maksymalnej (A_h) europu ($m_{Eu} = 0,3$ ng) oraz masy charakterystyczne Eu (m_0) w obecności wybranych modyfikatorów (20 μ g) powierzchni platformy rurki grafitowej.

Modyfikator	$A_{int} \pm SD$ (RSD, %)	Zmiana sygnału, %	$A_h \pm SD$ (RSD, %)	Zmiana sygnału, %	m_0 , pg
—	$0,11413 \pm 0,00243$ (2,1%)	—	$0,05280 \pm 0,00243$ (2,7%)	—	11,6
Y	$0,17942 \pm 0,01294$ (7,2%)	+ 57	$0,11289 \pm 0,00250$ (2,2%)	+ 114	7,4
Zr	$0,16624 \pm 0,00208$ (1,3%)	+ 46	$0,09401 \pm 0,00064$ (0,7%)	+ 78	7,9
La	$0,15164 \pm 0,00358$ (2,4%)	+ 33	$0,07218 \pm 0,00155$ (2,1%)	+ 37	8,7
Hf	$0,12592 \pm 0,00309$ (2,5%)	+ 10	$0,06044 \pm 0,00026$ (0,4%)	+ 14	10,5

Na podstawie mas charakterystycznych przedstawionych w powyższej tabeli zauważyć można, że wszystkie badane modyfikatory zwiększają czułość oznaczeń Eu. Wzrost czułości następuje w szeregu $\text{Hf} < \text{La} < \text{Zr} < \text{Y}$.

W literaturze można znaleźć doniesienia, że podczas oznaczania lantanowców techniką ETAAS występuje silny efekt pamięci [219]. W związku z tym zarejestrowano kolejne sygnały ślepej próby (0,05 mol/L HNO_3) po atomizacji wzorca europu o stężeniu 15 ng/mL z rurki grafitowej z platformą zmodyfikowanej Y, Zr, La i Hf (20 μg) (Rysunek 34).



Rysunek 34. Wpływ modyfikatora na sygnał ślepej próby - 0,05 mol/L HNO_3 (temperatura atomizacji 2650 °C).

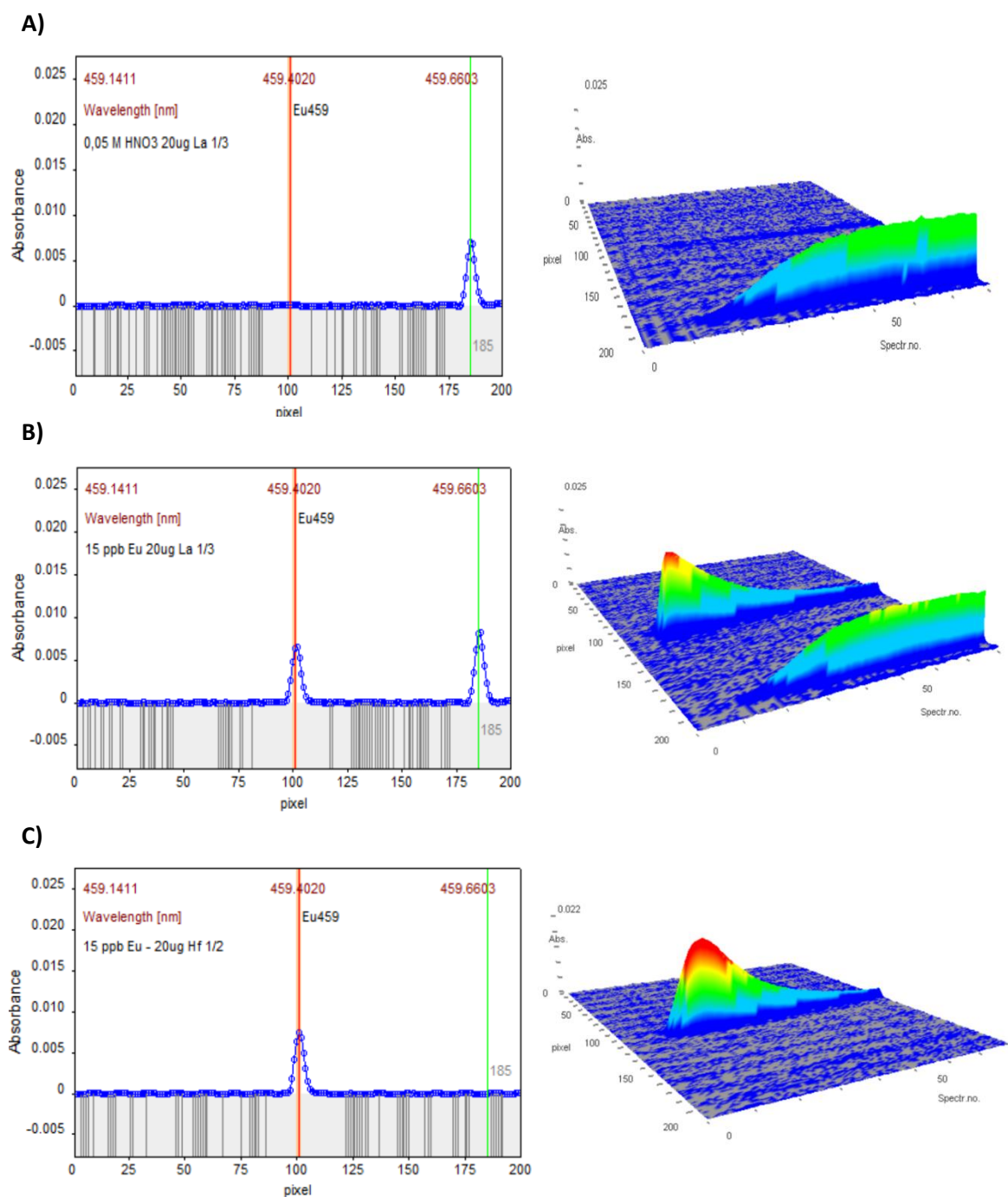
Porównując efekt pamięci w obecności modyfikatorów powierzchni platformy rurki grafitowej, zaobserwować można, że w obecności Y i Zr znacznie wzrasta sygnał ślepej próby w porównaniu z sygnałem bez modyfikatora. Obecność La powoduje tylko nieznaczny wzrost sygnału (o ok. 5%) ślepej próby. W kolejnych powtórzeniach sygnał ślepej próby jest wyższy w obecności La w porównaniu do sygnału ślepej próby otrzymanego bez modyfikatora. Jedynie Hf powoduje obniżenie sygnału ślepej próby w kolejnych trzech wstrzyknięciach HNO_3 . Wskazuje to, że Hf zabezpiecza powierzchnię platformy rurki grafitowej zmniejszając oddziaływanie Eu z grafitem. Dzięki temu Eu odparowuje całkowicie z zabezpieczonego atomizera i obserwujemy mniejszy efekt pamięci. Natomiast Y, Zr i La nie zabezpieczają powierzchni atomizera tak efektywnie, przez co Eu oddziałuje z grafitem, a w konsekwencji pojawia się efekt pamięci. Temperatury topnienia węglików itru i lantanu (tabela 17) są niższe od stosowanej temperatury atomizacji Eu. W tej temperaturze węgliki tych modyfikatorów odparowują, zmniejszając ilość węgla w środowisku atomizacji, a tym samym zmniejszając oddziaływanie Eu z węglem i ilość tworzących się węglików. To przekłada się na mniejsze ogonowanie sygnału atomizacji Eu. Odparowywanie węglików lantanu i itru poniżej temperatury atomizacji analitu wiąże się z ich niekorzystnym wpływem na atomizer grafitowy, powodując jego erozję. Węgliki lantanu, który może odparowywać szybciej niż Eu

z powierzchni atomizera nie zabezpiecza go całkowicie przed wnikaniem europu w strukturę atomizera grafitowego, dlatego obserwujemy niewielki spadek absorbancji ślepej próby. Te obserwacje są zgodne z doniesieniami literaturowymi opisującymi, że obecność La w próbkach zmieniała właściwości atomizera grafitowego i pojawiał się efekt pamięci. Wykazano także, że warstwa powierzchniowa atomizera miała wpływ na oznaczanie analitu, ponieważ na używanym atomizerze grafitowym roztwory niezawierające lantanu dawały sygnały podobne do tych w obecności lantanu [226].

Sprawdzono również wpływ masy permanentnego modyfikatora oraz temperatury przygotowania termicznego modyfikatora na sygnał atomizacji Eu. Rurkę grafitową z platformą zmodyfikowano Hf o masie 20 µg i 96 µg. Zwiększenie masy Hf spowodowało spadek absorbancji integralnej o ok. 29%, ale nie wpłynęło na czas pojawiania się sygnału atomizacji Eu oraz na położenie jego maksimum. W przypadku La i Y sprawdzono wpływ modyfikacji powierzchni platformy atomizera stosując 10 µg i 20 µg modyfikatora. Zmniejszenie masy La i Y praktycznie nie zmieniało kształtu sygnału i położenia jego maksimum, a absorbancja integralna zmalała odpowiednio o 0,6% i 1,6%. Zastosowano również dwie temperatury przygotowania termicznego (1000°C i 2000°C) modyfikatorów (La, Y i Hf o masie 20 µg). W przypadku La wzrost temperatury nie wpływał na zmianę kształtu i położenie maksimum sygnału atomizacji Eu, jednak wpływał niekorzystnie na absorbancję integralną powodując jej zmniejszenie o ok. 8%. Modyfikacja atomizera grafitowego Y przygotowanego termicznie w temperaturze 2000°C powodowała przyśpieszenie atomizacji Eu o 0,1 s oraz wzrost absorbancji integralnej o ok. 6%, a kształt sygnału był bardziej symetryczny w stosunku do sygnału atomizacji Eu otrzymanego z atomizera modyfikowanego Y w temperaturze 1000°C. Zastosowanie wyższej temperatury przygotowania modyfikatora Hf wpływało na przesunięcie maksimum sygnału atomizacji Eu o 0,1 s w kierunku wyższych temperatur, ale jego kształt pozostawał niezmienny. Podczas przygotowania termicznego Hf w temperaturze 2000°C absorbancja integralna wzrastała o ok. 3% w porównaniu do zastosowania temperatury 1000°C. Na podstawie tych badań można stwierdzić, że masa 10 µg modyfikatorów La i Y jest wystarczająca do zabezpieczenia powierzchni platformy rurki grafitowej. Natomiast zastosowanie wyższej temperatury przygotowania termicznego modyfikatora wpływa korzystnie jedynie na sygnał atomizacji Eu otrzymanego z platformy rurki grafitowej modyfikowanej Y i Hf.

Podczas badań prowadzonych w obecności La zaobserwowano sygnał pojawiający się przy 185 pikselu przy długości fali 459,6603 nm, przedstawiony na rysunku 35A i 35B. Ta długość fali nie pokrywa się z liniami analitycznymi La (550,134 nm; 418,782 nm; 494,977 nm; 357,443 nm; 392,756 nm i 403,721 nm) podanymi w programie ASpect CS (Analytic Jena, Niemcy), co

sugerowałoby, że nie jest to sygnał typowy dla La. W bazie NIST można znaleźć linię analityczną 459,6184 nm wskazaną dla jonu La(I) obliczoną metodami numerycznymi [312] i jest to najbardziej zbliżona linia analityczna do pojawiającego się sygnału. Sygnał pojawiał się tylko w przypadku naniesienia roztworu La (20 μg) na atomizer grafitowy, co przedstawiono na rysunkach 35A i 35B. Dla porównania przedstawiono sygnał Eu (0,3 ng) otrzymany z atomizera zmodyfikowanego Hf (20 μg) na którym nie obserwujemy dodatkowego sygnału (Rysunek 35C). Zauważono również, że A_h sygnału przy 185 pikselu zwiększała się z każdym kolejnym wstrzykiem roztworu La do atomizera, a po 9 wstrzykach wzrastała o ok. 2 razy w porównaniu do wartości A_h po pierwszym wstrzyku. Wskazuje to, że część La pozostała po odparowaniu węglików ulega atomizacji w tych samych warunkach co analizowany Eu.

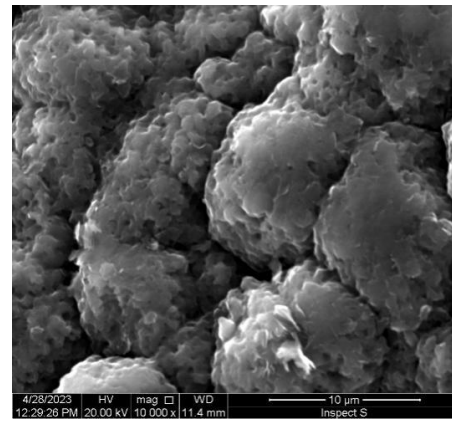
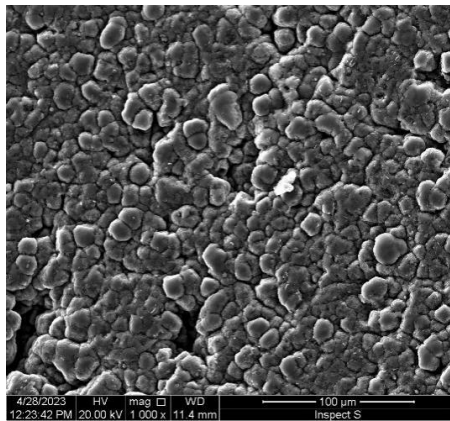


Rysunek 35. Sygnał Eu zarejestrowany dla: A) roztworu 0,05 mol/L HNO₃ z rurki grafitowej zmodyfikowanej La (20 µg), B) roztworu wzorcowego Eu ($m_{Eu} = 0,3$ ng) z rurki grafitowej zmodyfikowanej La (20 µg) oraz C) roztworu wzorcowego Eu ($m_{Eu} = 0,3$ ng) z rurki grafitowej zmodyfikowanej Hf (20 µg).

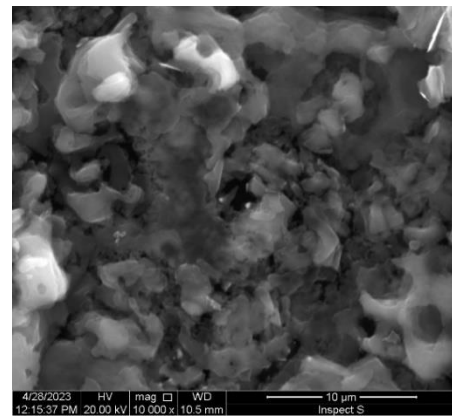
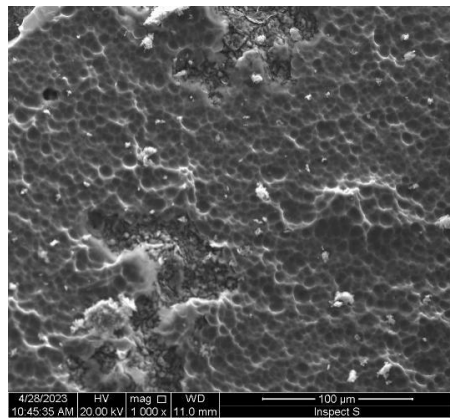
Do zbadania morfologii powierzchni platformy rurki grafitowej zastosowano technikę skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM, Inspect S50, FEI Company, Hillsboro, Oregon, USA). Do badań wykorzystano rurkę grafitową z platformą, na której wykonano 6 cykli pomiarowych po naniesieniu przed każdym cyklem Zr i Hf (20 μ g) oraz ok. 350 cykli pomiarowych po naniesieniu przed każdym cyklem La (20 μ g). Części zużytego atomizera grafitowego nanoszono na adhezyjną taśmę węglową przyklejoną do aluminiowego stolika mikroskopowego.

Analiza wykonanych fotografii części niemodyfikowanej rurki grafitowej z platformą (Rysunek 36A) wykazała, że jej morfologia jest identyczna z morfologią powierzchni rurki grafitowej pokrytej grafitem pirolitycznym i ma typową strukturę powierzchni „kalafiora”, która została pokazana wcześniej w literaturze [313]. Na fotografiach środka i brzegu (rysunki 36B i 36C) platformy rurki grafitowej zaobserwować można jej korozję, widoczne są ubytki w strukturze grafitu. Ponadto ubytki na brzegu platformy mają kształt okrągły i są głębokie. Na brzegach tych ubytków widać jaśniejsze miejsca, przyjmujące kształt kulistych nacieków. Miejsca te zbadano z wykorzystaniem spektrometru rentgenowskiego (ang. *energy dispersive X-ray spectrometer*, EDX), które jest dodatkowym wyposażeniem SEM.

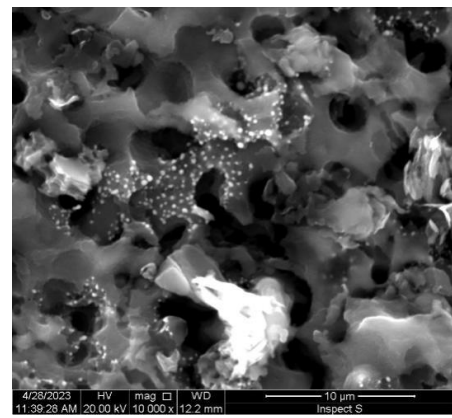
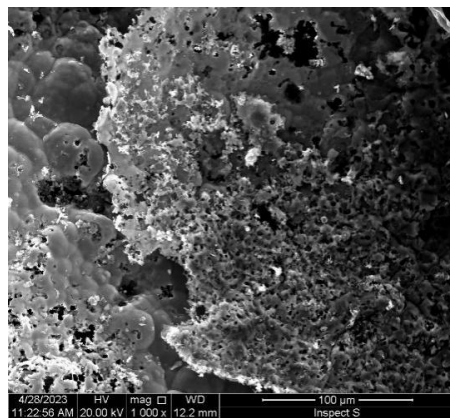
A) Część niezmodyfikowana



B) Środek platformy po zmodyfikowaniu La, Zr i Hf



C) Brzeg platformy po zmodyfikowaniu La, Zr i Hf



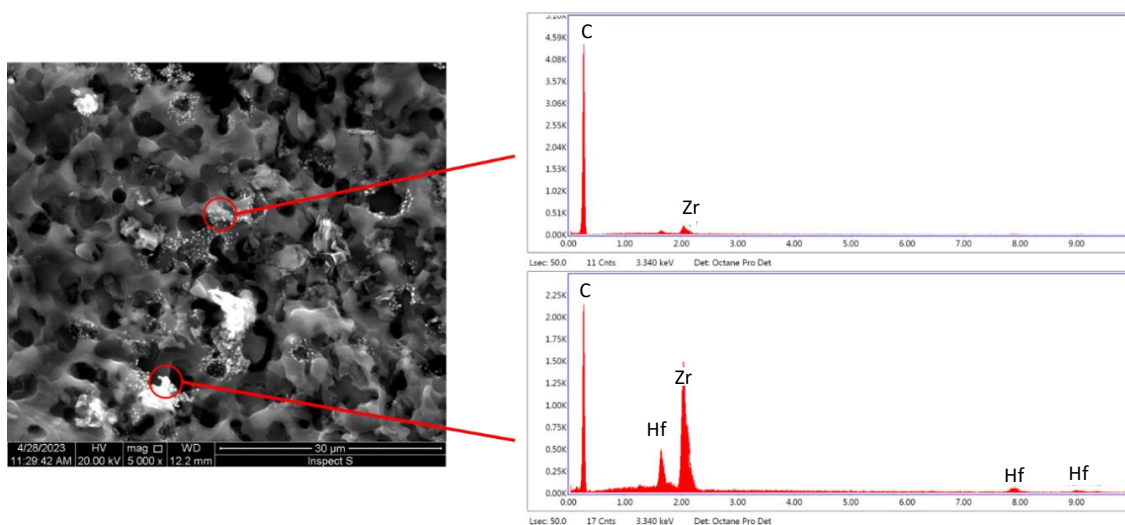
1000x

10 000x

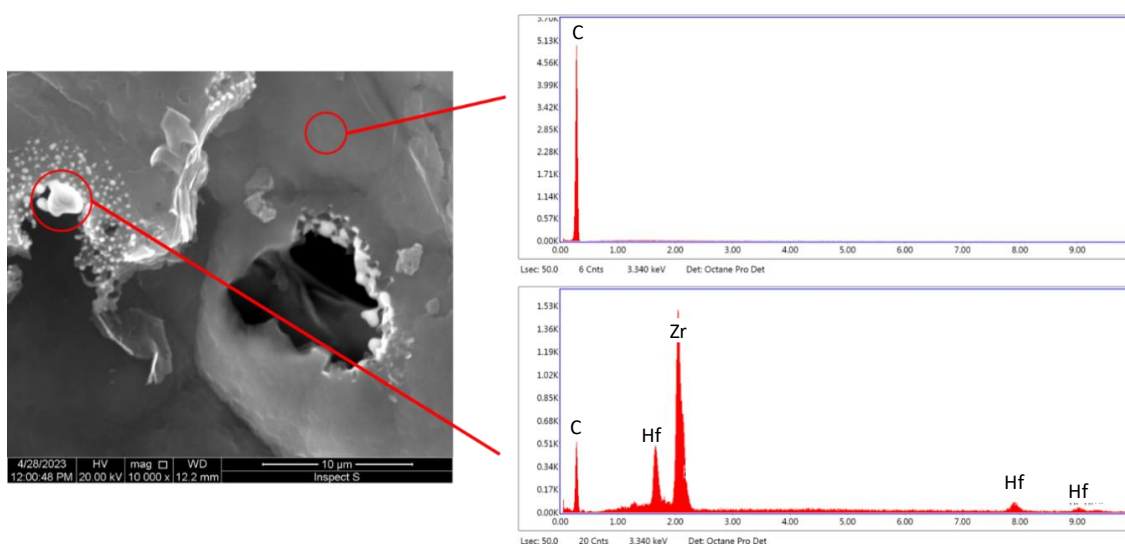
Powiększenie

Rysunek 36. Fotografie SEM różnych części powierzchni platformy rurki grafitowej zmodyfikowanej Zr (6 cykli pomiarowych), Hf (6 cykli pomiarowych) i La (ok. 350 cykli pomiarowych) w powiększeniu 1000- i 10000-krotnym.

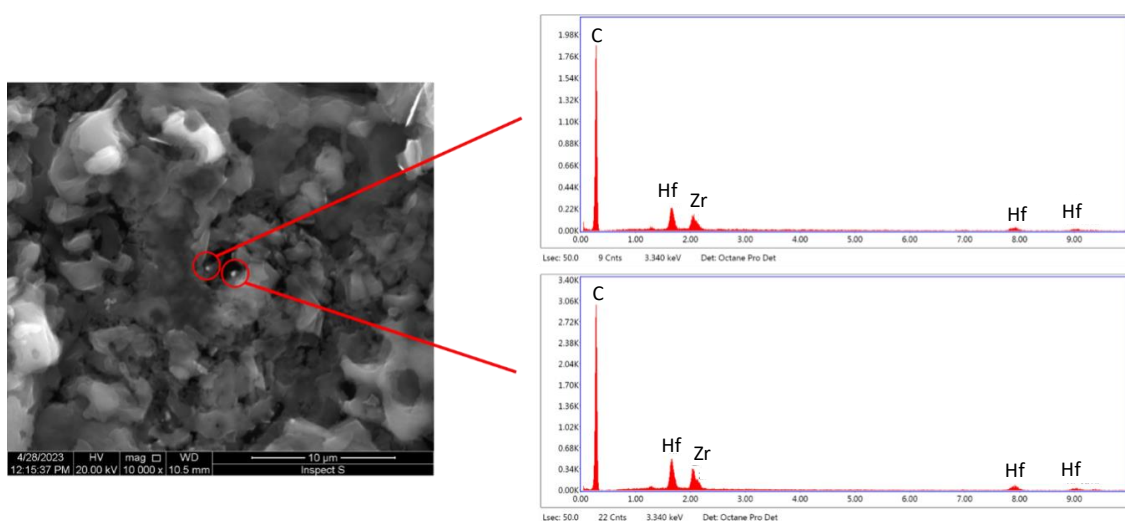
A) Brzeg platformy po zmodyfikowaniu (powiększenie 5000x)



B) Brzeg platformy po zmodyfikowaniu La, Zr i Hf (powiększenie 10000x)



C) Środek platformy po zmodyfikowaniu La, Zr i Hf (powiększenie 10000x)

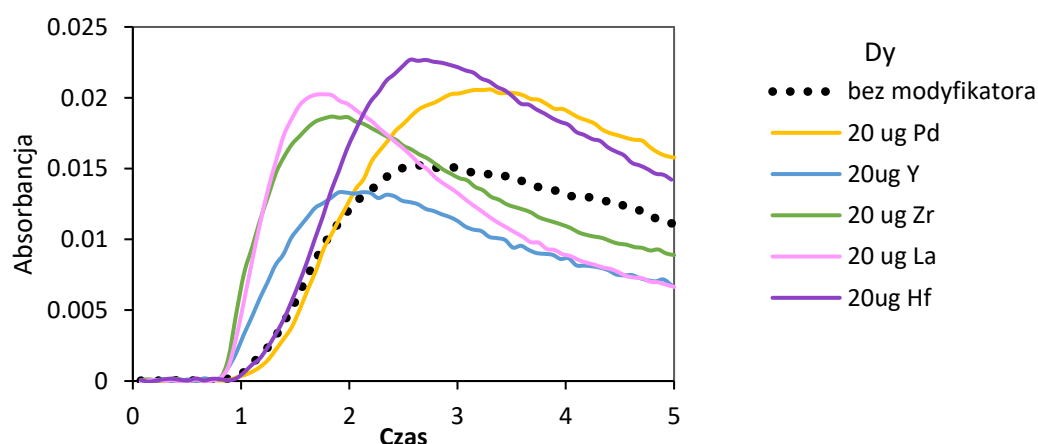


Rysunek 37. Fotografie SEM wraz z analizą EDX różnych części platformy rurki grafitowej modyfikowanej Zr (6 cykli pomiarowych), Hf (6 cykli pomiarowych) i La (ok. 350 cykli pomiarowych).

Analiza danych przedstawionych na rysunku 37, wskazuje, że w miejscach jaśniejszych na fotografiach SEM obecne są atomy Hf i Zr. Zauważyć można, że im większy jest naciek, tym występuje w nim większa zawartość Zr i Hf. Ponadto na brzegach platformy zlokalizowanych jest więcej nacieków niż na środku platformy. Jest to zgodne z literaturowymi doniesieniami o tym, że zawartość cyrkonu jest dwa razy mniejsza w środkowej części rurki grafitowej niż na jej brzegach, których temperatura jest zazwyczaj niższa [314]. Pomimo, że rurka grafitowa była w dużej mierze zmodyfikowana La, podczas analizy EDS nie wykryto tego pierwiastka. Jeśli w wyniku oddziaływania La z powierzchnią rurki grafitowej tworzy się węglík lantanu (temperatura topnienia wynosi 2360°C) w stosowanej temperaturze atomizacji zostaje on usunięty z powierzchni grafitu. Ortner i in. [315] zbadali wpływ lantanu na powierzchnię rurki pokrytej grafitem pirolitycznym. Zaobserwowali, że cząstki tlenku lantanu były redukowane przez węgiel i tworzyły się węglíki. Jednakże znaczna część zredukowanego lantanu wnikała głęboko w warstwę pirolitycznego grafitu i tworzyła interkalowane węglíki. Po każdym cyklu atomizacji obserwowano, że w graficie pozostawało ok. 5 – 20% zastosowanego La. Pierwiastek ten w krótkim czasie (po 11 cyklach atomizacji) przenikał w głębsze warstwy atomizera prowadząc do zmian strukturalnych, a w konsekwencji do utraty wytrzymałości mechanicznej atomizera.

Podsumowując tą część badań jako efektywne modyfikatory powierzchni platformy rurki grafitowej podczas oznaczania Eu techniką HR-CS ETAAS wybrano La o masie 10 µg i Hf o masie 20 µg.

Zbadano również wpływ Pd, Y, Hf, Zr i La na sygnał atomizacji dysprozu na rurce grafitowej z platformą. Procedura przygotowania i nanoszenia modyfikatora była taka jak w przypadku Eu. Tutaj również oceniono wpływ modyfikatora na zmianę położenia oraz kształt sygnału analitycznego dysprozu podczas atomizacji z rurki grafitowej z platformą.



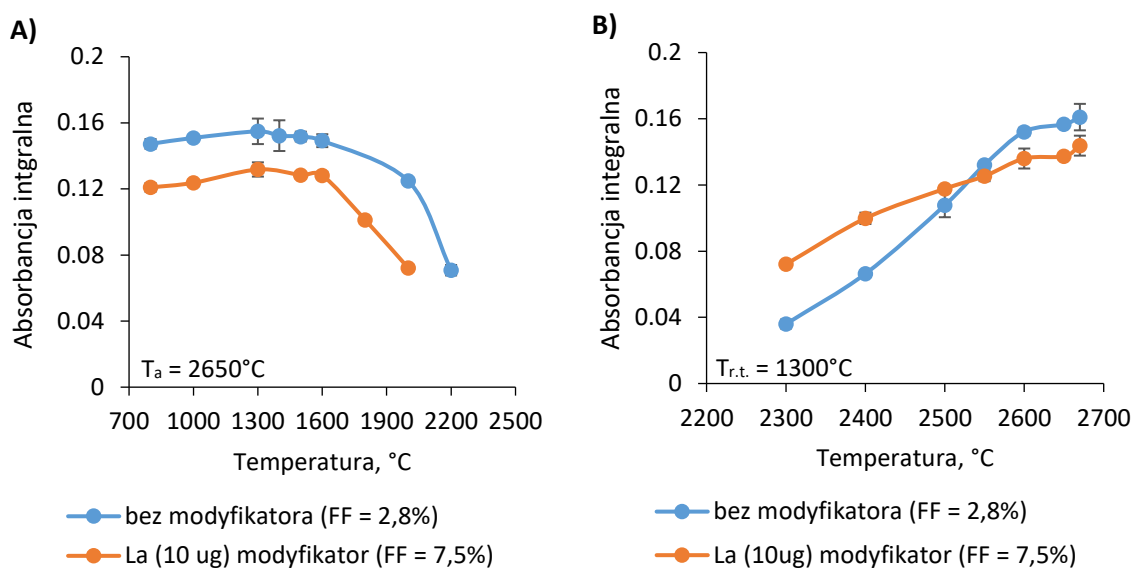
Rysunek 38. Sygnały atomizacji wzorca dysprozu ($m_{Dy} = 2 \text{ ng}$) w obecności 20 µg różnych od zastosowanego modyfikatora powierzchni platformy rurki grafitowej (temperatura atomizacji 2650°C).

W przypadku oznaczania Dy techniką HR-CS ETAAS zmodyfikowanie powierzchni platformy rurki grafitowej Pd nie wpłynęło na czas pojawiania się sygnału, ale spowodowało przesunięcie maksimum sygnału o ok. 1 s w kierunku wyższych temperatur, co zaobserwować można na rysunku 38. Obecność Hf nie wpłynęła na rozpoczęcie atomizacji i położenie maksimum, jedynie zwiększyła się wartość $A_{\max}$. Ogonowanie sygnału jest również duże w obecności Pd i Hf. Natomiast zastosowanie Y, Zr i La wpłynęło na przesunięcie rozpoczęcia atomizacji, które przy tych modyfikatorach rozpoczyna się w 0,8 s, więc atomizacja rozpoczyna się szybciej o ok. 1,7 s. La i Zr zwiększają również wartość $A_{\max}$. Ponadto sygnał jest węższy, bardziej symetryczny, jednak dalej występuje „ogonowanie”, co wskazuje, że Dy nie atomizuje całkowicie. Może to być spowodowane dalszym oddziaływaniem z powierzchnią grafitu albo zbyt niską temperaturą atomizacji, która wynosiła 2650°C. Była to jednak maksymalnie wysoka temperatura zastosowana zgodnie z zaleceniami producenta, aby atomizer grafitowy nie ulegał degradacji. Jednak w literaturze prowadzono oznaczenia Dy w różnych temperaturach 2600°C [316], 2627°C [232] i 2900°C [317] uzyskując dobre wyniki, ale w żadnej z tych publikacji nie zostały przedstawione sygnały atomizacji Dy, niemożliwe jest więc porównanie otrzymanych sygnałów atomizacji Dy. Jedynie Gupta i in. [222] przedstawili profil sygnału atomizacji Dy w roztworze wodnym w temperaturze 2700°C oraz w matrycy uranowej w temperaturze 2850°C. Sygnały uzyskane w tych temperaturach nie są symetryczne, ale nie „ogonują”. W związku z tym, że nie udało się dobrać modyfikatora tak aby istotnie zmniejszyć „ogonowanie” sygnału atomizacji Dy nie prowadzono dalszych badań z tym metalem.

5.4.2. Optymalizacja parametrów pomiarowych stosowanych podczas oznaczania europu techniką HR-CS ETAAS

Optymalizacja programu temperaturowego

W celu zoptymalizowania programu wzrostu temperatury do oznaczania europu techniką HR-CS ETAAS zarejestrowano krzywe rozkładu termicznego i atomizacji analitu o stężeniu 15 ng/mL w roztworze 0,05 mol/L HNO_3 bez modyfikatora powierzchni rurki grafitowej oraz w obecności La jako modyfikatora. Krzywe rozkładu termicznego zarejestrowano w temperaturze atomizacji (T_a) wynoszącej 2650 °C, natomiast krzywe atomizacji wyznaczono w temperaturze rozkładu termicznego ($T_{r,t}$) równej 1300 °C. Otrzymane wyniki przedstawiono na rysunku 39.



Rysunek 39. Krzywe rozkładu termicznego (A) i krzywe atomizacji (B) roztworu wzorcowego europu o stężeniu 15 ng/mL w 0,05 mol/L HNO_3 otrzymane bez zastosowania modyfikatora powierzchni platformy rurki grafitowej oraz w obecności modyfikatora La (10 µg). FF oznacza współczynnik formatowania atomizera grafitowego.

Krzywe rozkładu termicznego europu otrzymane bez modyfikatora powierzchni platformy rurki grafitowej oraz w obecności modyfikatora La (10 µg) mają podobny przebieg. Jako optymalną temperaturę rozkładu termicznego wybrano temperaturę 1300°C. Krzywe atomizacji europu otrzymane bez modyfikatora i w obecności 10 µg La jako modyfikatora powierzchni platformy rurki grafitowej nieco różnią się przebiegiem. W temperaturach powyżej 2550°C zaobserwować można spadek czułości na modyfikowanej rurce grafitowej. Najwyższą czułość osiągnięto stosując temperaturę 2700°C, jednak tak wysoka temperatura może wpływać na szybką degradację rurki grafitowej. Ponadto w zaleceniach producenta ta temperatura jest maksymalną temperaturą, którą można zastosować. Biorąc pod uwagę te czynniki postanowiono do dalszych badań zastosować temperaturę atomizacji 2650°C. Optymalne warunki temperaturowe oznaczania europu techniką HR-CS ETAAS zestawiono w tabeli 14.

Badanie wpływu substancji towarzyszących na sygnał analityczny europu

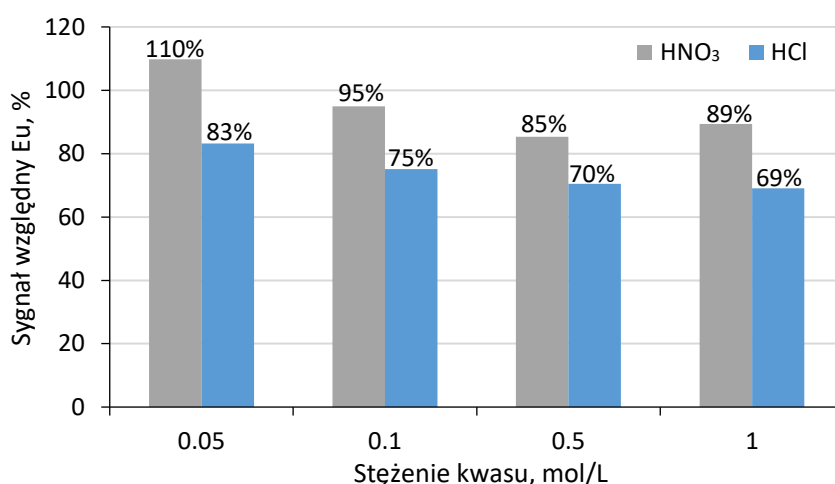
Próbki rzeczywiste poddawane analizom bardzo często zawierają skomplikowaną matrycę. Ponadto w procesie przygotowania próbek do analizy do roztworu zawierającego analit często wprowadzane są różne substancje chemiczne, które mogą wpływać na sygnał analitu. Z tego powodu do badań wybrano kwasy mineralne stosowane w procesie chemicznego przygotowania próbek oraz jonów metali, które są obecne w rzeczywistych próbkach.

W celu zbadania wpływu substancji towarzyszących na sygnał analityczny europu zarejestrowano sygnały atomizacji roztworu wzorcowego o stężeniu 30 ng/mL i porównano go z sygnałami zarejestrowanymi dla roztworów europu w:

- kwasie solnym i azotowym (V) o stężeniach 0,05; 0,5 i 1 mol/L
- roztworach jonów Cu(II), Fe(II), Zn(II) i Al(III) w 500-krotnym nadmiarze oraz jonów Na(I), Ca(II), Mg(II) i Ba(II) w 1000-krotnym nadmiarze.

Oceniono wpływ substancji towarzyszących na absorbancję integralną, a także na zmianę położenia oraz kształt sygnału analitycznego wzorca na krzywej atomizacji.

Kwas solny i kwas azotowy(V): W procesie przygotowania próbek przed ich analizą techniką ETAAS bardzo często stosuje się kwasy mineralne. W literaturze można znaleźć zalecenia stosowania kwasu solnego podczas oznaczeń lantanowców techniką AAS [218]. Biorąc to pod uwagę sprawdzono wpływ rodzaju i stężenia kwasu na sygnał analityczny europu.



Rysunek 40. Wpływ stężenia kwasu azotowego(V) i kwasu solnego na sygnał analityczny europu ($C_{Eu} = 30 \text{ ng/mL}$) (rurka grafitowa z platformą modyfikowana La o masie 10 μg).

Kwas azotowy(V) o stężeniu 0,05 mol/L powoduje podwyższenie sygnału analitycznego o ok. 10 % w stosunku do wzorca wodnego. Wraz ze wzrostem stężenia tego kwasu sygnał ulega obniżeniu. Obecność kwasu azotowego(V) o stężeniu 0,1 mol/L obniża sygnał Eu o 5%, a o stężeniach 0,5 i 1 mol/L odpowiednio o 15% i 11% w stosunku do wzorca wodnego. Natomiast kwas solny w zakresie stężeń 0,05 – 1 mol/L powoduje obniżenie sygnału Eu w stosunku do wzorca wodnego. Największe obniżenie sygnału wynoszące $\approx 30\%$ wywołuje kwas solny o stężeniach 0,5 i 1 mol/L.

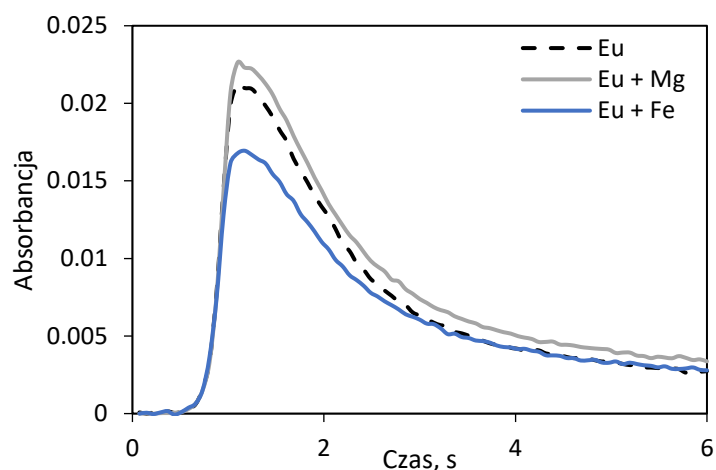
Dalszą optymalizację warunków oznaczania Eu techniką HR-CS ETAAS prowadzono stosując roztwory wzorcowe przygotowane w 0,05 mol/L HNO₃.

Metale towarzyszące: Metale w wodach i żywności występują jako makro- i mikrośladniki w stężeniach znacznie przekraczających stężenia europu. W związku z tym, że długość linii analitycznej europu wynosi 459,4 nm, nie przewiduje się interferencji związanych z nakładaniem się profili linii atomowej z linią absorpcyjną innego pierwiastka. Jednak obecność innych metali może wpływać na przebieg atomizacji analitu. W literaturze można znaleźć doniesienia o interferencjach pochodzących od Fe i Al [226,228] oraz Ca [226]. Linie analityczne tych pierwiastków nie nakładają się z liniami analitycznymi europu, więc były to interferencje niespektralne. W celu sprawdzenia, jak na sygnał analityczny europu wpływa obecność innych metali w roztworze zbadano wpływ następujących jonów: Na, Ca, Mg, Ba, Cu, Fe, Zn i Al.

Tabela 19. Wpływ metali towarzyszących na sygnał absorpcji europu (30 ng/mL) (rurka grafitowa z platformą modyfikowaną La o masie 10 µg).

Analit	Metal towarzyszący	Stosunek stężenia analitu do metalu	Sygnał względny Eu ± SD, %
Eu	Na	1:1000	100,2 ± 1,2
	Ca	1:1000	98,3 ± 2,3
	Mg	1:1000	110,8 ± 0,0
	Ba	1:1000	102,9 ± 2,0
	Cu	1:500	96,3 ± 1,9
	Fe	1:500	89,0 ± 1,9
	Zn	1:500	99,0 ± 1,3
	Al	1:500	99,9 ± 0,1

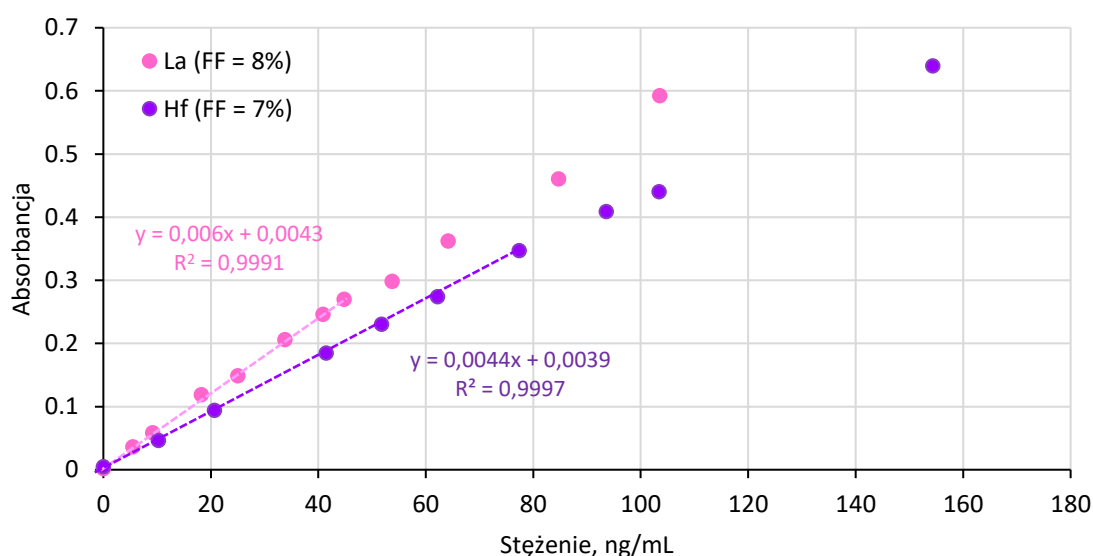
Na podstawie wyników przedstawionych w tabeli 19 zauważyć można, że Na, Ca, Ba, Zn i Al nie wpływają na sygnał europu. Największy wzrost sygnału o ok. 11% powoduje Mg w 1000-krotnym nadmiarze, natomiast obniżenie sygnału o 11% spowodowane jest przez Fe w 500-krotnym nadmiarze. Kształt i położenie krzywej atomizacji europu w obecności Fe jest niemal identyczny jak w przypadku atomizacji roztworu wzorcowego Eu, natomiast w obecności Mg pojawia się niewielki pik na początku sygnału atomizacji Eu, co widać na rysunku 41. W stosowanej temperaturze rozkładu termicznego magnez może ulegać częściowej atomizacji, przez co mogą zmieniać się warunki w atomizerze wpływające na powstawanie i atomizację specjów lantanowców, co skutkuje pojawieniem się ostrego piku na początku sygnału.



Rysunek 41. Sygnały atomizacji wzorca europu ($C_{Eu} = 30 \text{ ng/mL}$) w obecności Mg w 1000-krotnym nadmiarze oraz Fe w 500-krotnym nadmiarze.

5.4.3. Charakterystyka analityczna metody oznaczania europu techniką HR-CS ETAAS

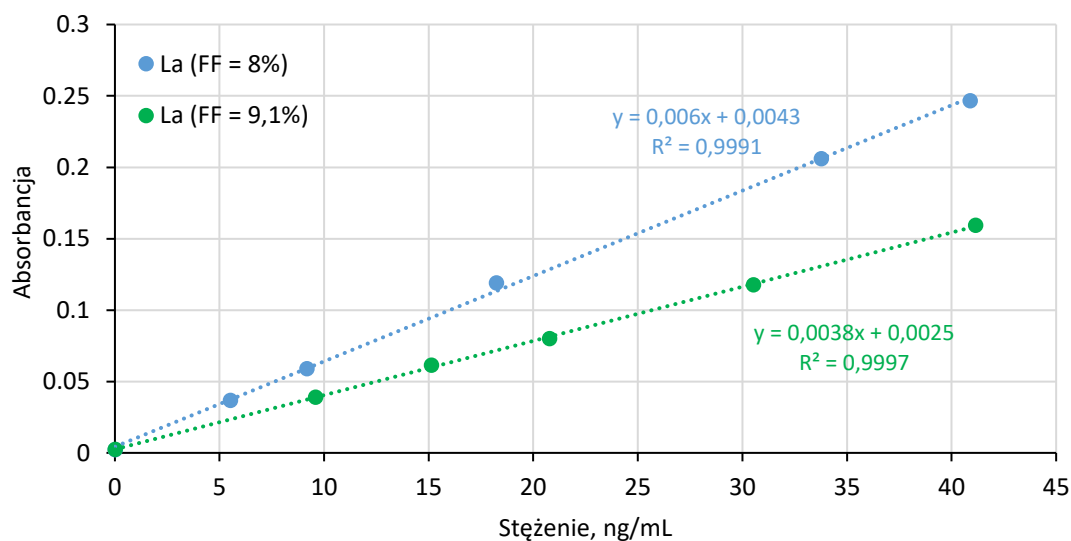
Dokonano charakterystyki analitycznej metody oznaczania europu w roztworach $0,05 \text{ mol/L HNO}_3$ techniką HR-CS ETAAS z zastosowaniem modyfikowanej rurki grafitowej z platformą. W tym celu zmierzono wartości absorbancji roztworów europu o stężeniach w zakresie $0 - 104 \text{ ng/mL}$ stosując atomizer grafitowy modyfikowany La oraz w zakresie $0 - 154 \text{ ng/mL}$ stosując atomizer grafitowy modyfikowany Hf. Wartość absorbancji ślepej próby oraz roztworów wzorcowych europu zmierzono trzykrotnie, na ich podstawie wyznaczono wykresy kalibracyjne (Rysunek 42). Równanie liniowe wykresów kalibracyjnych europu wyznaczono metodą najmniejszych kwadratów.



Rysunek 42. Zależność wartości absorbancji integralnej od stężenia europu w $0,05 \text{ mol/L HNO}_3$ (rurka grafitowa z platformą modyfikowaną La ($10 \mu\text{g}$) lub Hf ($20 \mu\text{g}$)). FF oznacza współczynnik formatowania atomizera.

Porównując nachylenie wykresów kalibracyjnych zauważyć można, że wyższą czułość oznaczania europu uzyskano z atomizera grafitowego modyfikowanego lantanem. Jednakże szerszy zakres liniowości otrzymano z rurki grafitowej modyfikowanej Hf.

Na podstawie naszych wcześniejszych doświadczeń zauważyliśmy, że wraz ze zużyciem atomizera grafitowego spada czułość oznaczeń. W technice HR-CS ETAAS zużycie atomizera grafitowego charakteryzuje współczynnik formatowania atomizera (ang. *furnace factor*, FF). Na rysunku 43 przedstawiono wykresy kalibracyjne europu otrzymane na rurce grafitowej z platformą modyfikowaną La o współczynnikach formatowania 8% i 9,1%.



Rysunek 43. Zależność wartości absorbancji integralnej od stężenia europu w 0,05 mol/L HNO₃ dla używanej rurki grafitowej z platformą o współczynnikach formatowania atomizera (FF) wynoszących 8% i 9,1% (modyfikator powierzchni: 10 µg La).

Porównując nachylenie wykresów kalibracyjnych europu otrzymanych w rurce grafitowej z platformą modyfikowaną La zauważyć można, współczynnik formatowania atomizera wpływa na czułość oznaczeń. Wyższą czułość oznaczeń uzyskano na atomizerze o niższym współczynniku formatowania.

Na podstawie otrzymanych wykresów kalibracyjnych oraz wartości absorbancji ślepej próby wyznaczono zakres liniowości, granice wykrywalności (LOD) zgodnie z równaniem 7 i oznaczalności (LOQ) zgodnie z równaniem 6 europu techniką HR-CS ETAAS (tabela 20).

Tabela 20. Wartości absorbancji ślepej próby (0,05 mol/L HNO₃), zakresy liniowości oraz granice wykrywalności i oznaczalności europu w 0,05 mol/L HNO₃ na rurkach grafitowych z platformą zmodyfikowanych La (10 µg) i Hf (20 µg).

Parametr \ Modyfikator	La (10 µg)		Hf (20 µg)
Współczynnik formatowania atomizera, %	8	9,1	7
Wartość średnia absorbancji ślepej próby	0,00208	0,00238	0,00343
Odchylenie standardowe ślepej próby	0,00006	0,00016	0,00038
Równanie krzywej kalibracyjnej	$y = 0,0059x + 0,0042$	$y = 0,0038x + 0,0025$	$y = 0,0044x + 0,0039$
Zakres liniowości, ng/mL	0,1 – 44,8	0,4 – 41,1	0,9 – 93,6
Granica wykrywalności, ng/mL	0,03	0,13	0,25
Granica oznaczalności, ng/mL	0,10	0,43	0,86
Powtarzalność (n=6), %	3,8	3,5	3,1

Wykresy kalibracyjne europu wyznaczone na podstawie absorbancji integralnej są liniowe w zakresie 0,1 – 45 ng/mL (FF = 8%) i 0,4 – 41 ng/mL (FF= 9,1%) dla atomizera grafitowego modyfikowanego La oraz w zakresie 0,9 – 94 ng/mL dla atomizera grafitowego modyfikowanego Hf. Względne odchylenie standardowe 10 pomiarów ślepej próby z wykorzystaniem atomizera grafitowego modyfikowanego La wynosi 2,9% dla FF = 8% i 6,7% dla FF = 9,1%, natomiast z atomizera grafitowego modyfikowanego Hf wynosi 10,9%. Wskazuje to, że pomiary ślepej próby są bardziej powtarzalne z wykorzystaniem atomizera grafitowego modyfikowanego La. Natomiast powtarzalność pomiarów roztworów wzorcowych jest na porównywalnym poziomie w przypadku stosowania obu modyfikatorów i waha się w zakresie od 3,1 do 3,8%. Niższe granice wykrywalności i oznaczalności europu uzyskano dla atomizera grafitowego modyfikowanego La niż w przypadku modyfikowanego Hf. W literaturze można znaleźć wartość LOD otrzymaną dla atomizera elektrotermicznego (wolframowego), gdzie jony La(III) wprowadzano w postaci roztworu do atomizera razem z wzorcem jonów Eu(III), która wynosiła 1,9 ng/mL. W tej samej pracy autorzy wyznaczyli wartość LOD oznaczeń europu na atomizerze grafitowym pokrytym grafitem pirolitycznym bez dodatku La, która wynosiła 6,7 ng/mL [226].

5.4.4. Zastosowanie opracowanej metody do analizy próbek wody i roślin

Opracowaną metodę oznaczania Eu z modyfikacją atomizera grafitowego lantanem (10 µg) i hafnem (20 µg) zastosowano do oznaczania tego metalu we wzbogaconych w analit próbkach wody i roślin, ponieważ w posiadanych przez nas certyfikowanych materiałach odniesienia INCT-TL-1 i INCT-MPH-2 zawartość analitu była poniżej granicy wykrywalności zastosowanej procedury analitycznej. Próbkę wód pitnych zakwaszono stężonym kwasem azotowym(V) do pH = 1,5 i następnie wzbogacono jonami Eu(III) (od 10 do 50 ng). Dodatek Eu w próbkach i CRM podczas

zastosowania oznaczenia Eu w atomizerze modyfikowanym La wynosił 10 ng i 20 ng, natomiast w przypadku oznaczeń Eu w atomizerze modyfikowanym Hf dodatek wносił 30 ng i 50 ng. Prowadzono badania odzysku w certyfikowanych materiałach odniesienia, ponieważ są to materiały dobrze zdefiniowane o stałym składzie, co daje możliwość wielokrotnego powtarzania badań bez zmiany składu matrycy. Odzysk analitu stanowił stosunek zmierzonej zawartości analitu w próbce (obliczonej na podstawie wykresu wzorcowego) zastosowaną techniką analityczną do zawartości analitu dodanej do próbki. Wszystkie próbki zostały zmierzone trzykrotnie. Otrzymane wyniki odzysku Eu przedstawiono w tabeli 21.

Tabela 21. Odzysk Eu w obecności matrycy próbek rzeczywistych.

Modyfikator atomizera	La (10 µg)		Hf (20 µg)	
	Dodatek Eu,ng	Odzysk ± SD, % (RSD, %)	Dodatek Eu,ng	Odzysk ± SD, % (RSD, %)
Woda pitna (POT15.1, ieLab)	10	115,8 ± 3,4 (2,9)	30	100,8 ± 0,4 (0,4)
CRM water 3 (CPAchem)	–	–	50	93,3 ± 3,6 (3,8)
Woda źródlana butelkowana Saguaro	10	125,5 ± 1,2 (1,2)	–	–
Czystek (liście, roślina zielarska)	20	99,7 ± 0,3 (0,3)	30	86,2 ± 3,8 (4,4)
Yerba mate (liście, roślina zielarska)	20	122,4 ± 1,9 (1,6)	–	–

Podczas oznaczania Eu techniką HR-CS ETAAS z Hf jako modyfikatorem powierzchni platformy rurki grafitowej odzyski Eu wynosiły od 93 do 101% z wód pitnych oraz 86% z czystka. Natomiast uzyskano przeszacowane wyniki odzysku Eu (116 – 126%) z wód pitnych oraz próbek roślinnych podczas oznaczeń techniką HR-CS ETAAS z La jako modyfikatorem powierzchni rurki grafitowej.

Obliczono również granice wykrywalności Eu (korzystając z równania 7) w badanych wodach. W tym celu wyznaczono odchylenia standardowe 6 pomiarów absorbancji próbek wód niewzbogaconych w analit, oraz współczynnik kierunkowy prostej a wyznaczony na podstawie wykresu zależności absorbancji od stężenia analitu dodanego do badanej próbki wody. Wartości LOD wynosiły odpowiednio 0,1 ng/mL i 0,2 ng/mL podczas oznaczania Eu w rurce grafitowej z platformą modyfikowanej La i Hf. Uzyskane wartości LOD nie pozwalają na oznaczanie Eu w wodach z terenów Europy. Zgodnie z literaturą, stężenia Eu w wodach kranowych w różnych miastach Niemiec wahały się od 0,04 do 0,15 pg/mL [53], natomiast w wodach gruntowych na terenie elektrowni ciepłej opalanej węglem w Serbii średnie stężenia Eu były wyższe (11,9 pg/mL [318], lecz nadal zbyt niskie aby móc oznaczyć Eu techniką HR-CS ETAAS. Potencjalnie opracowaną

metodę oznaczania Eu techniką HR-CS ETAAS zastosować można do oznaczania Eu w wodach z terenów górniczych i wydobywczych, gdzie wartości Ln są podwyższone, np. w wodach z terenów górniczych w Brazylii zawartości Eu wynosiły od 0,30 do 0,38 $\mu\text{g/mL}$ [319].

Wartości LOD uzyskane dla próbek roślinnych były wyznaczone w analogiczny sposób jak w przypadku wód. Wartości te były znacznie wyższe i odpowiednio wynosiły 15,3 ng/g i 15,8 ng/g podczas oznaczania Eu z zastosowaniem atomizera grafitowego modyfikowanego La i Hf. W próbkach roślinnych (algach i grzybach) zawartości Eu zawierają się w zakresie od 0,5 ng/g do 6,6 ng/g [90] w związku z tym opracowana metoda nie pozwala na oznaczenie zawartości Eu w tego typu próbkach.

Podsumowanie

W celu opracowania metody oznaczania europu techniką HR-CS ETAAS z atomizacją w piecu grafitowym dobrano rodzaj rurki grafitowej i modyfikator jej powierzchni. Wprowadzenie tego etapu było niezbędne ze względu na to, że Ln mają tendencję do oddziaływania z grafitem. Najlepsze rezultaty uzyskano stosując La o masie 10 μg i Hf o masie 20 μg , które tworzą trwałe termicznie węgliki. Zastosowane modyfikatory różniły się mechanizmem działania. Badania wykazały, że Hf zabezpieczał powierzchnię platformy rurki grafitowej zmniejszając oddziaływanie Eu z grafitem. W konsekwencji obserwowany efekt pamięci był mniejszy, co pozwala wnioskować, że Eu odparowuje całkowicie z zabezpieczonego atomizera. Natomiast La tworzy węgliki o temperaturze topnienia niższej od stosowanej temperatury atomizacji Eu, więc mogły one odparowywać szybciej niż Eu z powierzchni atomizera. Zaobserwowano również łuszczenie się powierzchni platformy grafitowej po zastosowaniu La jako modyfikatora. W literaturze wykazano, że węgliki lantanowców łatwo hydrolizują pod wpływem wody lub rozcieńczonych kwasów, co powoduje korozję powierzchni grafitu, zużycie powłoki grafitu pirolitycznego, zmienną czułość oznaczeń i pogorszenie precyzji [309,314]. W związku z tym nasuwają się wnioski, że La wpływa na uszkodzenie powierzchni atomizera grafitowego oraz nie zabezpiecza całkowicie przed wnikaniem Eu w strukturę atomizera grafitowego, dlatego obserwujemy efekt pamięci.

Dokonano charakterystyki analitycznej opracowanych metod, które obejmowały wyznaczenie zakresu roboczego wykresu kalibracyjnego, granicy wykrywalności i oznaczalności oraz powtarzalności pomiarów. Granica wykrywalności opracowanej metody analitycznej wynosiła 0,03 ng/mL stosując La jako modyfikator oraz 0,25 ng/mL stosując Hf jako modyfikator. Opracowana metoda charakteryzowała się dobrą powtarzalnością (wyrażoną jako RSD) wynoszącą odpowiednio 3,8% i 3,1% dla oznaczeń w atomizerze modyfikowanym La i Hf. Masy charakterystyczne Eu podczas oznaczania techniką HR-CS ETAAS wynosiły odpowiednio 8,7 pg i 10,5 pg dla oznaczeń w atomizerze grafitowym modyfikowanym La i Hf. Podczas oznaczeń Eu we

wzbogaconych próbkach wód pitych i roślinnych otrzymano ilościowe odzyski analitu z atomizera grafitowego modyfikowanego Hf, natomiast z atomizera modyfikowanego La uzyskano przeszacowane odzyski analitu.

Podsumowując tę część badań można stwierdzić, że Hf jest efektywniejszym modyfikatorem powierzchni platformy rurki grafitowej niż La. Pomimo, że uzyskano wyższą masę charakterystyczną i granicę wykrywalności z atomizera modyfikowanego Hf to zakres roboczy wykresu kalibracyjnego był szerszy w porównaniu z atomizerem grafitowym modyfikowanym La. Ponadto ilościowe oznaczenie Eu w próbkach rzeczywistych uzyskano na atomizerze grafitowym modyfikowanym Hf. Jednakże wysokie wartości granic wykrywalności Eu uzyskane techniką HR-CS ETAAS nie pozwalają na jego bezpośrednią analizę w wodach i zmineralizowanych próbkach roślinnych.

Aby móc oznaczyć zawartości Eu techniką HR-CS ETAAS w tego typu próbkach do procedury analitycznej należy wprowadzić dodatkowy etap, którym jest załężanie analitu np. z zastosowaniem ekstrakcji do fazy stałej. Innym rozwiązaniem, aby oznaczyć Eu w próbkach o tak niskich zawartościach jest zastosowanie innej techniki pozwalającej na bezpośrednie oznaczanie analitu np. spektrometrię mas z plazmą indukcyjnie wzbudzoną. W kolejnych częściach pracy zastosowano oba podejścia podejmując próbę opracowania metod wydzielania i załężania Eu, Gd i Dy z wód i próbek roślinnych techniką ekstrakcji do fazy stałej oraz oznaczania Eu, Gd i Dy w wodach i próbkach roślinnych techniką spektrometrii mas z plazmą indukcyjnie wzbudzoną.

5.5. Opracowanie metody oznaczania Eu, Gd i Dy techniką spektrometrii mas z plazmą indukcyjnie wzbudzoną

5.5.1. Optymalizacja warunków oznaczania wybranych lantanowców metodą ICP-MS/MS

Oznaczanie Eu, Gd i Dy techniką ICP-MS obarczone jest wstępowaniem interferencji spektralnych, które zostały przedstawione w tabeli 10. W przypadku oznaczania izotopów ^{151}Eu i ^{153}Eu w próbkach rzeczywistych interferencje pochodzą od jonów wieloatomowych $^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$, $^{134}\text{Ba}^{16}\text{OH}^+$ oraz $^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$. Podczas oznaczania izotopów ^{156}Gd i ^{158}Gd występują interferencje wielotomowe pochodzące od lantanowców o niższej masie cząsteczkowej $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}^+$, $^{142}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$, $^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}^+$ oraz interferencje izobaryczne $^{156}\text{Dy}^+$ i $^{158}\text{Dy}^+$. Izotop ^{157}Gd obarczony jest jedynie interferencjami wieloatomowymi $^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}^+$, $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$. Podczas oznaczania izotopów ^{162}Dy i ^{163}Dy występują interferencje wielotomowe pochodzące od $^{146}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$, $^{147}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$ i $^{146}\text{Nd}^{16}\text{OH}^+$.

W pracy podjęto próbę wyeliminowania potencjalnie występujących interferencji spektralnych przy wykorzystaniu komory ORS³ z zastosowaniem helu jako gazu kolizyjnego i tlenu jako gazu reakcyjnego. W pierwszym etapie badań zoptymalizowano przepływ gazów komorowych helu i tlenu. Następnie zoptymalizowano potencjał dyskryminacji energii kinetycznej (KED), który jest jednym ze sposobów kontrolowania interferencji powstających w komorze kolizyjno/reakcyjnej. Jest to możliwe, gdyż jony interferentów mają niższą energię kinetyczną niż jony analitu, zatem jony interferentów mogą być selektywnie zatrzymane przez barierę energetyczną znajdującą się za komorą kolizyjno/reakcyjną [320].

Optymalizacja warunków pracy komory kolizyjno/reakcyjnej podczas oznaczania Eu

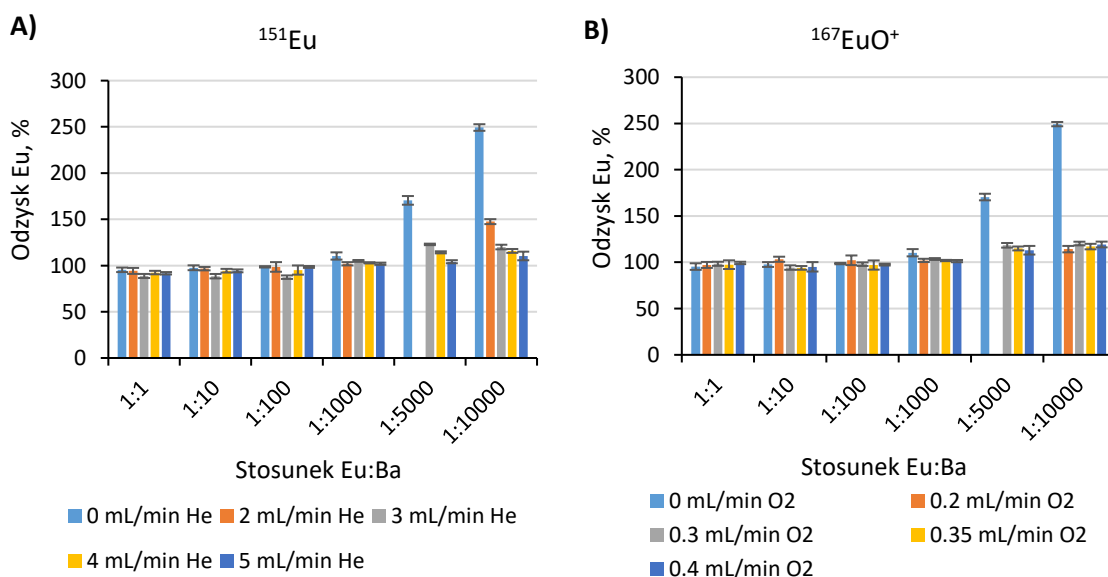
Zbadano wpływ baru jako interferenta na odzysk Eu mierzony w trybie standardowym ICP-MS (tryb no gas). W tym celu zarejestrowano sygnały Eu i na podstawie krzywej wzorcowej obliczono stężenia roztworu wzorcowego Eu o stężeniu 1 ng/mL w 2% HNO_3 oraz roztworów Eu (1 ng/mL) z dodatkiem różnych stężeń Ba (1 ng/mL - 10 $\mu\text{g/mL}$). W tabeli 22 zostały zestawione odzyski Eu w obecności różnych stężeń baru.

Tabela 22. Wpływ Ba na odzysk Eu (1 ng/mL), pomiary ICP-MS prowadzone w trybie standardowym (no gas).

Stężenie interferenta, ng/mL		Odzysk Eu, %	
		¹⁵¹ Eu	¹⁵³ Eu
Ba	1	95,4 ± 0,8	95,8 ± 2,4
	10	97,6 ± 2,6	93,2 ± 2,9
	100	98,6 ± 1,9	99,2 ± 2,0
	1000	110,3 ± 3,1	122,6 ± 5,4
	10 000	196,8 ± 6,5	350,0 ± 13,6

Obecność Ba w zakresie stężeń 1 – 100 ng/mL nie powoduje interferencji podczas oznaczania izotopów ¹⁵¹Eu i ¹⁵³Eu. Bar o stężeniu 1000 ng/mL powoduje podwyższenie odzysku Eu mierzonego dla izotopu ¹⁵¹Eu o 10%, a dla izotopu ¹⁵³Eu o ok. 23%. Natomiast w obecności baru o stężeniu 10 000 ng/mL (10 µg/mL) uzyskano odzysk Eu wynoszący ok. 197% dla izotopu ¹⁵¹Eu oraz 350% dla izotopu ¹⁵³Eu. Świadczy to o tym, że obecność Ba o stężeniu >1000 ng/mL ma istotny wpływ na sygnały izotopów ¹⁵¹Eu i ¹⁵¹Eu.

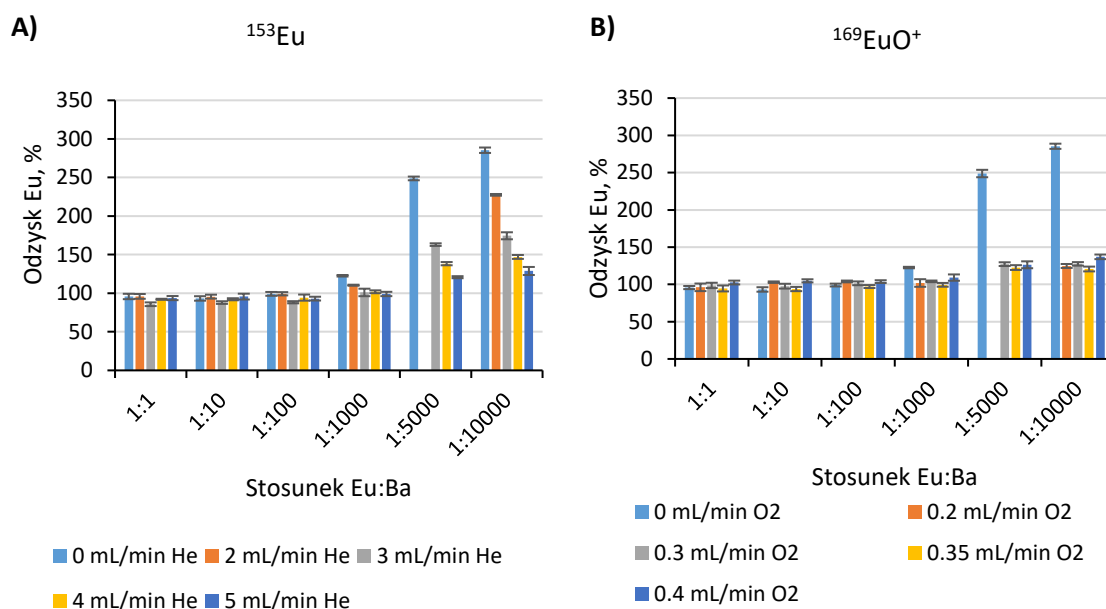
W celu eliminacji interferencji wieloatomowych pochodzących od Ba podczas oznaczania Eu (1 ng/mL) przeprowadzono optymalizację parametrów pracy komory ORS³. W tym celu zbadano wpływ prędkości przepływu gazów na efektywność usuwania interferencji pochodzących od Ba: He w zakresie 2-5 mL/min oraz O₂ w zakresie 0,2-0,4 mL/min. Otrzymane zależności przedstawiono na rysunku 44.



Rysunek 44. Wpływ prędkości przepływu gazów w komorze ORS³ na odzysk Eu (1 ng/mL) w obecności różnych stężeń Ba: A) gaz komorowy: hel, mierzony izotop ¹⁵¹Eu i B) gaz komorowy: tlen, monitorowany jon ¹⁶⁷EuO⁺.

Jak widać na rysunku 44 wraz ze wzrostem prędkości przepływu helu rosta efektywność usuwania interferencji pochodzących od Ba podczas oznaczania izotopu ^{151}Eu . Zastosowanie helu o prędkości przepływu 5 mL/min pozwoliło na usunięcie interferencji pochodzących od Ba o stężeniu 1000 i 5000 ng/mL. Odzysk Eu w obecności 10 000 ng/mL baru wraz ze wzrostem prędkości przepływu helu obniżał się, jednak przy zastosowaniu maksymalnej prędkości przepływu wynosił nadal 110%.

Zastosowanie tlenu o prędkości przepływu w zakresie 0,2 - 0,4 mL/min w trybie *shift – mass* ($^{167}\text{EuO}^+$) pozwoliło na usunięcie interferencji pochodzących od Ba o stężeniu 1000 ng/mL. W roztworach, w których stężenia Ba wynosiły 5000 ng/mL i 10 000 ng/mL odzysk Eu wynosił od 113% do 135%.

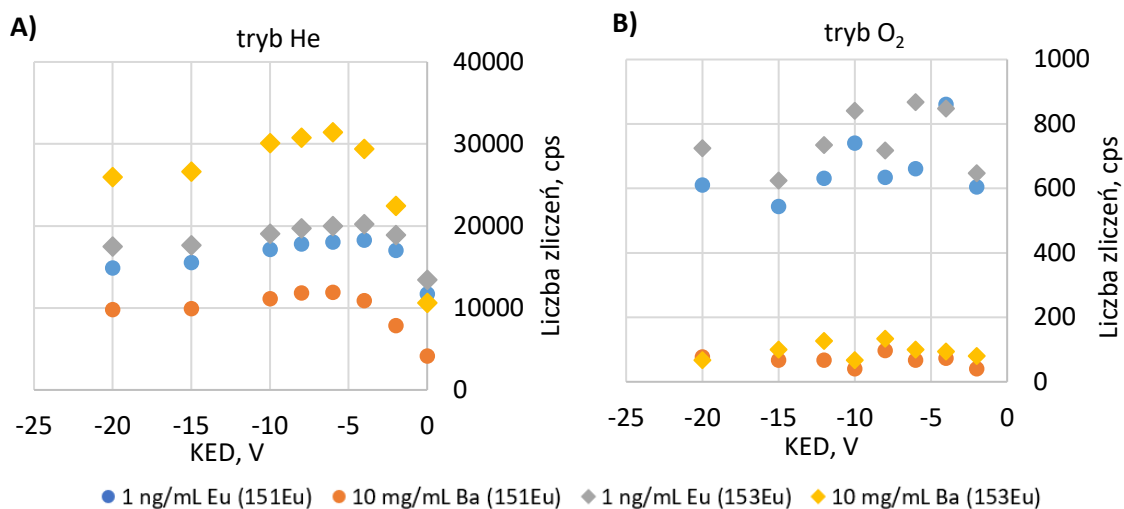


Rysunek 45. Wpływ prędkości przepływu gazów w komorze ORS³ na odzysk Eu (1 ng/mL) w obecności różnych stężeń Ba: A) gaz komorowy: hel, mierzony izotop ^{153}Eu i B) gaz komorowy: tlen, monitorowany jon $^{169}\text{EuO}^+$.

Wpływ baru na oznaczanie izotopu ^{153}Eu jest większy niż na oznaczanie izotopu ^{151}Eu , jednak w obu przypadkach zaobserwowano, że wzrost prędkości przepływu helu w zakresie 2 – 5 mL/min zwiększał efektywność usuwania interferencji pochodzących od baru. Podczas oznaczania izotopu ^{153}Eu zastosowanie helu (3 – 5) mL/min i tlenu (0,2 – 0,4 mL/min) pozwoliło na usunięcie interferencji z roztworów, w których stężenie baru wynosiło 1000 ng/mL. Zastosowanie tych gazów w komorze ORS³ spowodowało znaczne obniżenie odzysku Eu w obecności Ba o stężeniach 5000 i 10 000 ng/mL, jednak nie pozwoliło na całkowite usunięcie interferencji.

Kolejnym krokiem było przeprowadzenie optymalizacji potencjału dyskryminacji energii kinetycznej. W tym celu przygotowano pojedyncze roztwory Eu (1 ng/mL) oraz Ba (10 mg/mL).

W przygotowanych roztworach zmierzono intensywności sygnałów izotopów ^{151}Eu i ^{153}Eu w trybie *on-mass* z zastosowaniem helu (5 mL/min) oraz w trybie *shift-mass* z zastosowaniem tlenu (0,35 mL/min) w komorze ORS³. Otrzymane wyniki przedstawiono na rysunku 46.



Rysunek 46. Optymalizacja potencjału dyskryminacji energii kinetycznej w trybie helowym (5 mL/min) (A) i tlenowym (0,35 mL/min) (B) podczas pomiarów izotopów ^{151}Eu i ^{153}Eu w roztworze wzorcowym Eu o stężeniu 1 ng/mL oraz Ba o stężeniu 10 $\mu\text{g/mL}$.

W trybie helowym liczba zliczeń dla obu izotopów Eu była podobna. Zauważyć można, że liczba zliczeń izotopu ^{153}Eu w roztworze Ba jest wyższa niż w roztworze wzorca, co jest kolejnym dowodem na występujące interferencje podczas oznaczania tego izotopu. Natomiast w trybie tlenowym zaobserwowano spadek czułości dla mierzonych izotopów Eu.

Optymalne warunki potencjału dyskryminacji energii kinetycznej wybierano w taki sposób, aby liczba zliczeń w roztworze wzorca europu była największa, zaś w roztworze interferenta najmniejsza. W tym celu policzono stosunek zliczeń badanego izotopu w roztworze analitu do zliczeń w roztworze interferenta. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 23.

Tabela 23. Stosunek zliczeń izotopów ^{151}Eu i ^{153}Eu w roztworach Eu (1 ng/mL) do zliczeń w roztworze interferenta Ba (10 $\mu\text{g/mL}$) przy różnych potencjałach dyskryminacji energii kinetycznej.

Potencjał dyskryminacji energii kinetycznej, V	Stosunek liczby zliczeń w roztworze Eu do liczby zliczeń w roztworze Ba	
	^{151}Eu	^{153}Eu
tryb helowy		
-20	1,5	0,7
-15	1,6	0,7
-10	1,5	0,6
-8	1,5	0,6
-6	1,5	0,6
-4	1,7	0,7
-2	2,2	0,8
0	2,8	1,3
tryb tlenowy		
-20	7,9	10,89
-15	8,2	6,23
-12	9,5	5,8
-10	18,5	12,6
-8	6,6	5,4
-6	5,4	8,7
-4	11,7	9,1
-2	15,4	8,1

Wyniki pomiarów przedstawione na rysunku 46 i w tabeli 23 wskazują, że największy stosunek liczby zliczeń dla izotopów ^{151}Eu i ^{153}Eu w roztworze wzorca do liczby zliczeń w roztworze interferenta występuje przy energii dyskryminacji równej 0 V w trybie helowym oraz -10 V w trybie tlenowym.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że zastosowanie helu (2-5 mL/min) i tlenu (0,2 – 0,4 mL/min) w komorze ORS³ pozwala na eliminację interferencji spektralnych pochodzących od baru podczas oznaczania obu izotopów Eu w roztworach o maksymalnie 1000-krotnym nadmiarze Ba.

Optymalizacja warunków pracy komory kolizyjno/reakcyjnej podczas oznaczania Gd

Analogicznie jak w przypadku oznaczeń europu w pierwszym etapie zbadano wpływ interferentów (Ce, Nd i Dy) wybranych na podstawie tabeli 10 na odzysk gadolinu mierzony w trybie standardowym ICP-MS (tryb no gas). W tym celu przygotowano roztwór wzorcowy Gd o stężeniu 10 ng/mL w 2 % HNO_3 oraz roztwory Gd w obecności jonów ceru, neodymu i dysprozu

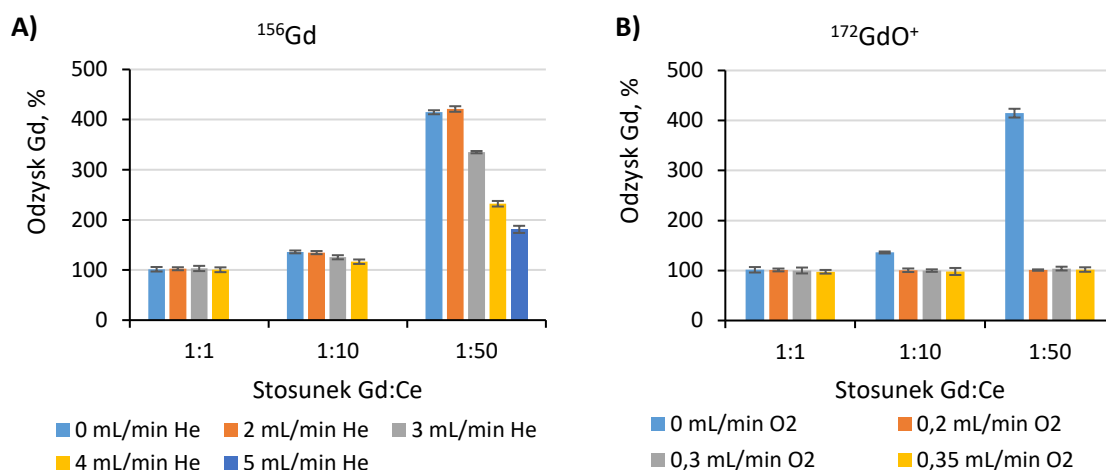
w zakresie stężeń 10 - 500 ng/mL. Zmierzono sygnały analitu w przygotowanych roztworach i obliczono odzyski, które zestawiono w tabeli 24.

Tabela 24. Wpływ Ce, Nd i Dy na odzysk Gd (10 ng/mL), pomiary ICP-MS prowadzone w trybie standardowym (no gas).

Stężenie interferenta, ng/mL		Odzysk Gd, %		
		¹⁵⁶ Gd	¹⁵⁷ Gd	¹⁵⁸ Gd
Ce	10	101,5 ± 1,4	98,7 ± 1,8	98,9 ± 2,6
	100	136,1 ± 1,9	110,2 ± 1,4	104,0 ± 4,0
	500	414,7 ± 13,7	194,9 ± 7,0	131,3 ± 2,1
Nd	10	96,4 ± 3,1	96,6 ± 2,7	97,0 ± 4,6
	100	103,8 ± 1,8	103,3 ± 1,8	113,6 ± 3,9
	500	103,6 ± 2,2	102,0 ± 3,7	158,0 ± 2,0
Dy	10	100,2 ± 2,1	99,5 ± 2,1	100,5 ± 4,1
	100	98,0 ± 2,5	95,8 ± 2,6	98,8 ± 4,3
	500	105,7 ± 2,5	90,3 ± 0,4	110,6 ± 1,9

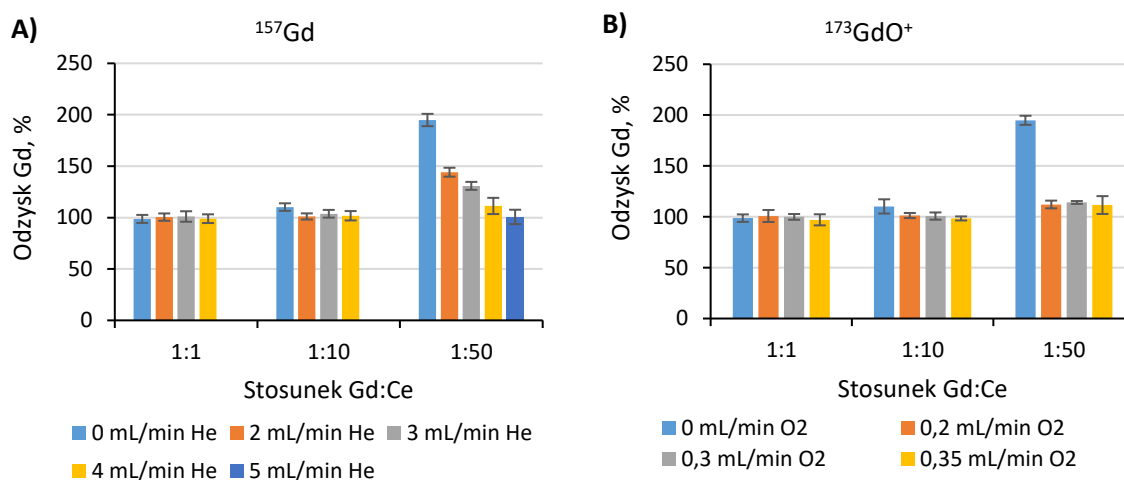
Na podstawie danych z tabeli 24 stwierdzono, że cer o stężeniu 100 i 500 ng/mL ma istotny wpływ na oznaczanie trzech monitorowanych izotopów gadolinu, przy czym najmniejszy wpływ zaobserwowano na izotop ¹⁵⁸Gd. W obecności Nd o stężeniu 100 i 500 ng/mL oraz Dy o stężeniu 500 ng/mL odzysk wynosi odpowiednio ok. 114%, 158% oraz 111%. Nie zaobserwowano wpływu Nd na oznaczanie izotopu ¹⁵⁶Gd i ¹⁵⁷Gd. Badania wykazały, że podczas oznaczania Gd techniką ICP-MS występują interferencje spowodowane tworzeniem jonów wieloatomowych pochodzących od innych lantanowców. Największy wpływ interferentów zaobserwowano dla izotopu ¹⁵⁶Gd, a najmniejszy dla izotopu ¹⁵⁷Gd.

W celu eliminacji interferencji pochodzących od Ce, Nd, Dy podczas oznaczania izotopów ¹⁵⁶Gd, ¹⁵⁷Gd i ¹⁵⁸Gd, podobnie jak poprzednio, zbadano możliwość zastosowania komory kolizyjno/reakcyjnej ORS³ z użyciem helu i tlenu. Zbadano wpływ prędkości przepływu gazów (He: 2 – 5 mL/min, O₂: 0,2 – 0,35 mL/min) na odzysk jonów Gd(III) (10 ng/mL) w obecności różnych stężeń interferentów. Otrzymane zależności przedstawiono na rysunkach 47-49.



Rysunek 47. Wpływ prędkości przepływu gazów w komorze ORS³ na odzysk Gd (10 ng/mL) w obecności różnych stężeń Ce: A) gaz komorowy: hel, mierzony izotop ^{156}Gd i B) gaz komorowy: tlen, monitorowany jon $^{172}\text{GdO}^+$.

Na podstawie wyników przedstawionych na rysunku 47 zauważyć można, że podczas oznaczania izotopu ^{156}Gd wzrost prędkości przepływu helu zwiększał efektywność usuwania interferencji pochodzących od ceru. Zastosowanie helu o prędkości przepływu 4 mL/min pozwoliło na całkowite usunięcie interferencji pochodzących od 100 ng/mL Ce. Natomiast odzysk Gd w obecności 500 ng/mL Ce był za wysoki (180%), nawet stosując prędkość przepływu helu wynoszącą 5 mL/min. Podczas oznaczania izotopu ^{156}Gd zastosowanie tlenu w trybie shift-mass ($^{172}\text{GdO}^+$) pozwoliło na całkowite usunięcie interferencji pochodzących od Ce o stężeniu 100 i 500 ng/mL. Do całkowitej eliminacji interferencji wystarczająca jest prędkość przepływu tlenu wynosząca 0,2 mL/min.

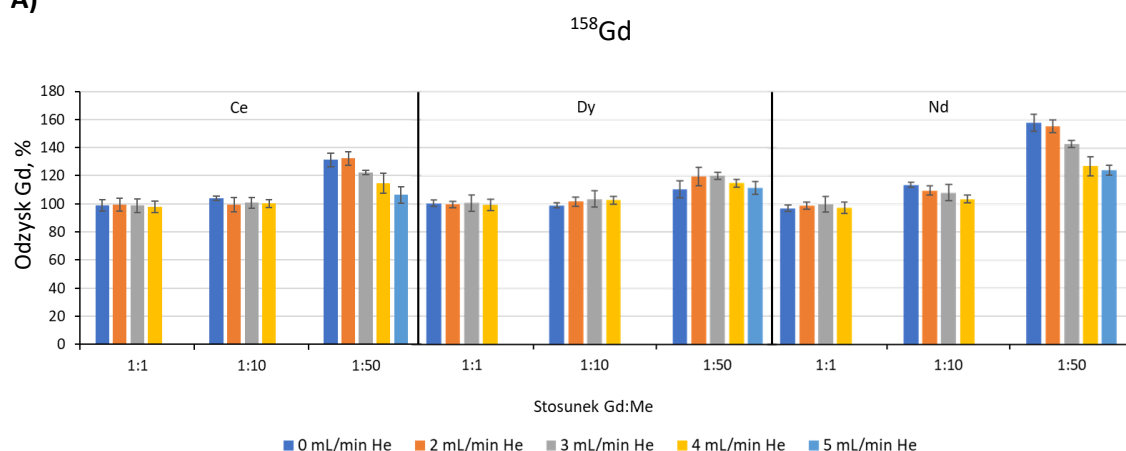


Rysunek 48. Wpływ prędkości przepływu gazów w komorze ORS³ na odzysk Gd (10 ng/mL) w obecności różnych stężeń Ce: A) gaz komorowy: hel, mierzony izotop ^{157}Gd i B) gaz komorowy: tlen, monitorowany jon $^{173}\text{GdO}^+$.

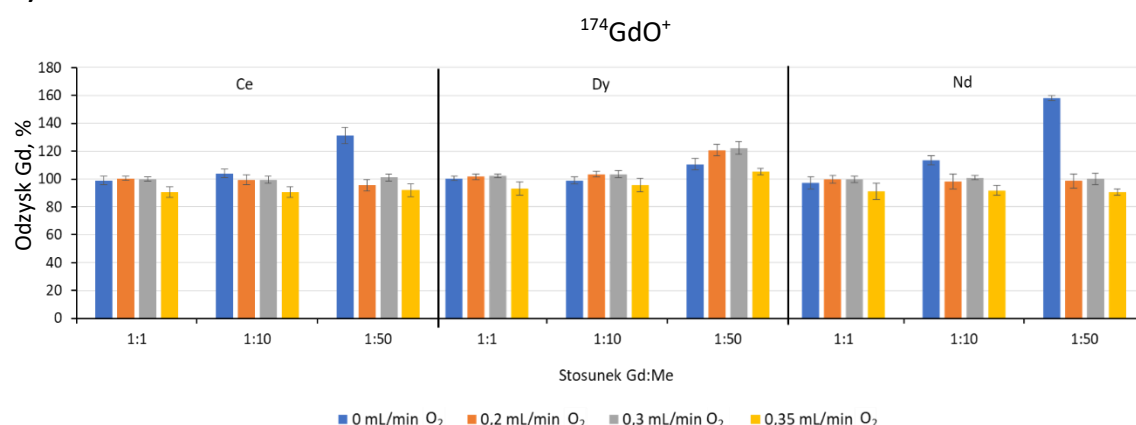
Wpływ ceru na oznaczanie izotopu ^{157}Gd jest mniejszy niż w przypadku izotopu ^{156}Gd , dlatego zastosowanie komory kolizyjno/reakcyjnej przyniosło większą efektywność eliminacji interferencji wieloatomowych. Zastosowanie helu o przepływie 2 mL/min pozwoliło na usunięcie interferencji od 100 ng/mL Ce, natomiast interferencje od 500 ng/mL Ce usunięto przy przepływie 5 mL/min helu.

Całkowite usunięcie interferencji pochodzących od 100 ng/mL Ce podczas oznaczania ^{157}Gd w trybie *shift-mass* ($^{173}\text{GdO}^+$) uzyskano stosując tlen o prędkości przepływu w zakresie 0,2 – 0,35 mL/min. W badanym zakresie prędkości przepływu tlenu nie uzyskano całkowitej eliminacji interferencji pochodzących od 500 ng/mL Ce.

A)



B)



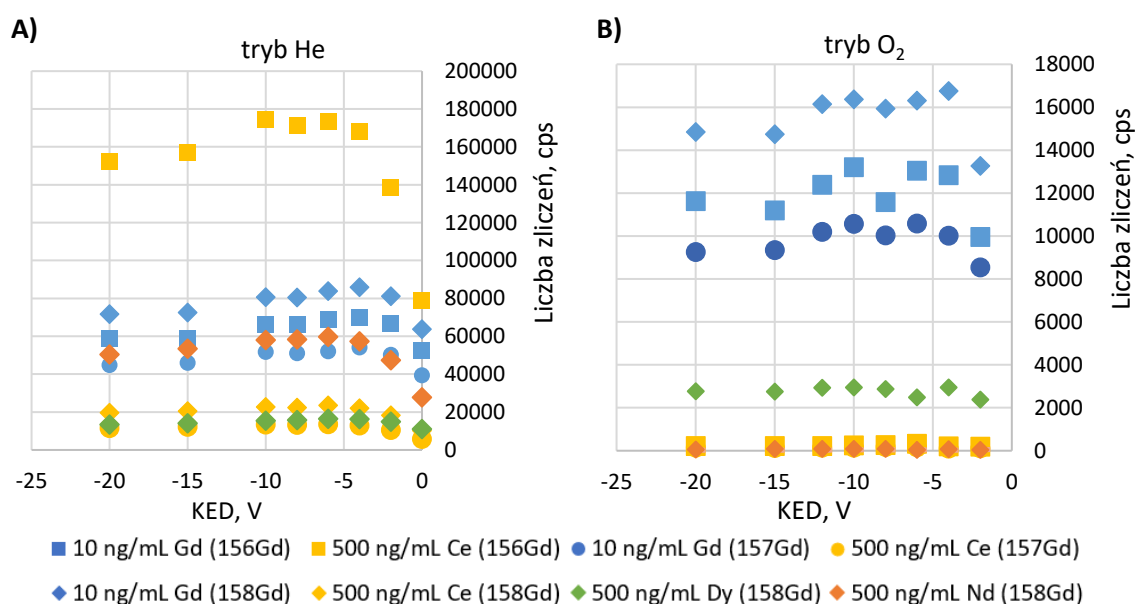
Rysunek 49. Wpływ prędkości przepływu gazów w komorze ORS³ na odysk Gd (10 ng/mL) w obecności różnych stężeń Ce, Dy i Nd: A) gaz komorowy: hel, mierzony izotop ^{158}Gd i B) gaz komorowy: tlen, monitorowany jon $^{174}\text{GdO}^+$.

Na podstawie wyników przedstawionych na rysunku 49 stwierdzono, że izotop ^{158}Gd jest obciążony interferencjami pochodzącymi od Ce, Dy i Nd. Wzrost prędkości przepływu helu

w zakresie 2 – 5 mL/min korzystnie wpływał na eliminację interferencji pochodzących od Ce, Dy i Nd. Zastosowanie maksymalnej badanej prędkości przepływu helu pozwoliło na usunięcie interferencji pochodzących od 100 ng/mL Ce i Nd oraz 500 ng/mL Ce i Dy. Natomiast odzysk Gd dla izotopu ^{158}Gd w obecności 500 ng/mL Nd był za wysoki (124 %) nawet przy tej prędkości przepływu helu.

Podczas oznaczania izotopu ^{158}Gd zastosowanie tlenu o prędkości przepływu w zakresie 0,2 – 0,3 mL/min pozwoliło na całkowitą eliminację interferencji pochodzących od Ce i Nd o stężeniach 100 i 500 ng/mL oraz Dy o stężeniu 100 ng/mL. Wyższy przepływ tlenu powodował obniżenie sygnału monitorowanego izotopu w obecności wszystkich badanych interferentów.

W celu optymalizacji potencjału dyskryminacji energii kinetycznej zmierzono intensywności sygnałów izotopów ^{156}Gd , ^{157}Gd i ^{158}Gd w roztworze wzorca Gd (10 ng/mL) oraz w roztworze interferentów Ce, Dy i Nd (500 ng/mL) z zastosowaniem helu (5 mL/min) oraz tlenu (0,35 mL/min) w komorze ORS³, otrzymane wyniki przedstawiono na rysunku 50.



Rysunek 50. Optymalizacja potencjału dyskryminacji energii kinetycznej w trybie helowym (5 mL/min) (A) i tlenowym (0,35 mL/min) (B) podczas pomiarów izotopów ^{156}Gd , ^{157}Gd i ^{158}Gd w roztworze wzorcowym Gd o stężeniu 10 ng/mL oraz roztworach Ce, Dy i Nd o stężeniu 500 ng/mL.

Optymalne warunki wybierano w taki sposób, aby ilość zliczeń w roztworze wzorca Gd była największa, zaś w roztworze interferenta najmniejsza. W tym celu policzono stosunek zliczeń badanego izotopu gadolinu w roztworze analitu do zliczeń w roztworze interferenta, wyniki przedstawiono w tabeli 25.

Tabela 25. Stosunek zliczeń dla izotopów ^{156}Gd , ^{157}Gd i ^{158}Gd (w roztworze Gd o stężeniu 10 ng/mL) do zliczeń w roztworach interferentów Ce, Dy i Nd o stężeniach 500 ng/mL przy różnym potencjale dyskryminacji energii kinetycznej.

Potencjał dyskryminacji energii kinetycznej, V	Stosunek zliczeń w roztworze Gd do zliczeń w roztworze interferenta				
	^{156}Gd	^{157}Gd	^{158}Gd		
	Ce	Ce	Ce	Dy	Nd
tryb helowy					
-20	0,4	3,9	6,3	5,8	2,3
-15	0,4	3,8	4,5	5,4	1,7
-10	0,4	3,9	3,9	5,3	1,5
-8	0,4	3,9	3,6	5,1	1,4
-6	0,40	3,9	3,6	5,1	1,4
-4	0,4	4,2	3,6	5,3	1,4
-2	0,5	4,8	3,6	5,2	1,4
0	0,7	6,8	3,7	5,4	1,4
tryb tlenowy					
-20	53,6	67,7	741,3	5,4	247,1
-15	50,8	75,7	552,3	5,4	192,1
-12	55,4	74,5	537,3	5,5	186,0
-10	54,9	75,4	377,2	5,6	204,4
-8	44,5	57,8	477,3	5,5	183,6
-6	40,3	64,7	407,2	6,6	375,8
-4	62,0	96,8	627,9	5,7	239,2
-2	52,4	71,1	284,0	5,6	305,9

Na podstawie wyników przedstawionych na rysunku 50 zaobserwowano, że w trybie helowym intensywność sygnałów Ce jest wyższa od intensywności izotopu ^{156}Gd . Ponadto zauważyć można, że intensywność sygnałów dla wszystkich mierzonych izotopów jest 5-krotnie wyższa w trybie helowym w porównaniu z trybem tlenowym. W trybie helowym najwyższy stosunek liczby zliczeń dla izotopów ^{156}Gd i ^{157}Gd w roztworze wzorca do liczby zliczeń w roztworze Ce występuje przy potencjale dyskryminacji energii kinetycznej równym 0 V, a dla izotopu ^{158}Gd przy -20 V. Jednak dane z tabeli 25 wskazują, że w trybie tlenowym uzyskano największy stosunek liczby zliczeń dla wszystkich izotopów Gd w roztworze wzorca do liczby zliczeń w roztworze interferenta, co pozwala wnioskować, że tlen jako gaz reakcyjny jest skuteczniejszy w usuwaniu interferencji podczas oznaczania Gd. W trybie tlenowym najwyższe stosunki liczby zliczeń uzyskano przy potencjale dyskryminacji energii kinetycznej równym -4 V dla izotopów ^{156}Gd i ^{157}Gd . Natomiast dla izotopu ^{158}Gd najwyższe stosunki zliczeń uzyskano przy potencjałach dyskryminacji energii kinetycznej wynoszących -6 i -20 V w zależności od rodzaju interferenta.

Optimalizacja warunków pracy komory kolizyjno/reakcyjnej podczas oznaczania Dy

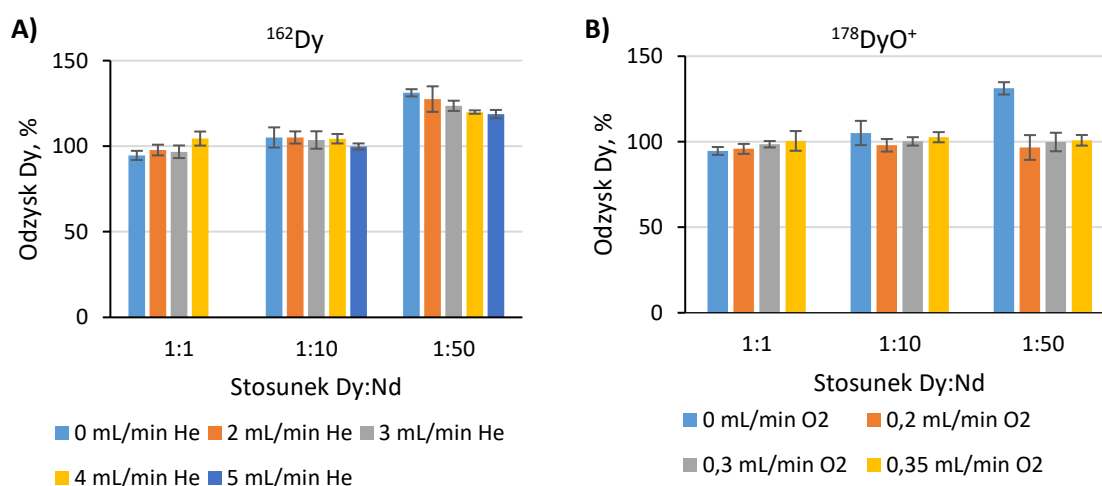
W sposób analogiczny do poprzednich oznaczeń zbadano wpływ interferenta Nd (10 ng/mL - 500 ng/mL) na sygnał dysprozu (10 ng/mL w 2% HNO₃) mierzony w trybie standardowym ICP-MS (tryb no gas).

Tabela 26. Odzysk Dy (10 ng/mL) w obecności różnych stężeń Nd (pomiar ICP-MS w trybie standardowym (no gas)).

Stężenie interferenta, ng/mL		Odzysk Dy, %	
		¹⁶² Dy	¹⁶³ Dy
Nd	10	94,6 ± 0,5	92,7 ± 1,8
	100	105,1 ± 1,3	99,6 ± 1,7
	500	131,2 ± 2,4	102,4 ± 1,2

Na podstawie wyników z tabeli 26 można stwierdzić, że tylko izotop ¹⁶²Dy obciążony jest interferencjami pochodzącymi od Nd o stężeniu 500 ng/mL. W roztworach, w których stężenie Nd wynosiło 10 i 100 ng/mL nie zaobserwowano interferencji.

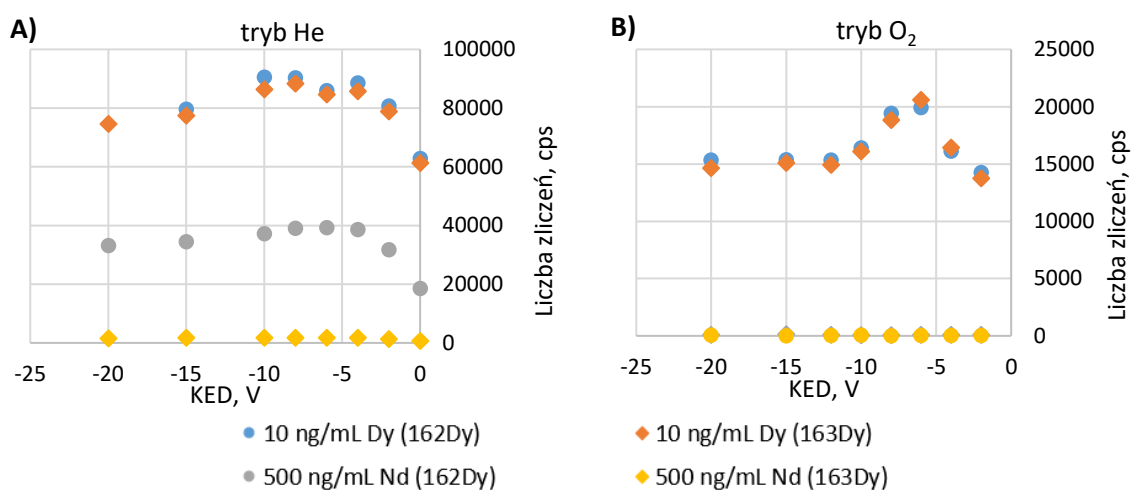
W celu eliminacji tych interferencji postępowano zgodnie z procedurą zastosowaną do innych badanych Ln. Zbadano wpływ prędkości przepływu gazów w komorze ORS³ (He: 2 – 4 mL/min i O₂: 0,2 - 0,35 mL/min) na efektywność eliminacji interferencji spektralnych pochodzących od Nd podczas oznaczania Dy o stężeniu 10 ng/mL. Optymalne prędkości gazów wybrano na podstawie porównania obliczonych stężeń Dy w obecności Nd do stężenia roztworu wzorcowego Dy (10 ng/mL w 2% HNO₃), które przyjęto jako 100%. Wyniki przedstawiono na rysunku 51.



Rysunek 51. Wpływ prędkości przepływu gazów w komorze ORS³ na odzysk Dy (10 ng/mL) w obecności różnych stężeń Nd: A) gaz komorowy: hel, mierzony izotop ¹⁶²Dy i B) gaz komorowy: tlen, monitorowany jon ¹⁷⁸DyO⁺.

Wraz ze wzrostem przepływu helu rosta efektywność usuwania interferencji pochodzących od Nd podczas oznaczania izotopu ^{162}Dy . Jednak zastosowanie helu przy przepływie 4 mL/min nie pozwoliło na usunięcie interferencji od 500 ng/mL Nd. Natomiast zastosowanie tlenu już przy najniższej stosowanej prędkości przepływu (0,2 mL/min) w trybie *shift – mass* ($^{178}\text{DyO}^+$) pozwoliło na usunięcie interferencji pochodzących od Nd o stężeniach 100 i 500 ng/mL.

W celu optymalizacji potencjału dyskryminacji energii kinetycznej zmierzono intensywności sygnałów izotopów ^{162}Dy i ^{163}Dy w roztworze wzorca Dy (10 ng/mL) oraz w roztworze interferentów Nd (500 ng/mL) z zastosowaniem helu (5 mL/min) oraz tlenu (0,35 mL/min) w komorze ORS³.



Rysunek 52. Optymalizacja potencjału dyskryminacji energii kinetycznej w trybie helowym (5 mL/min) (A) i tlenowym (0,35 mL/min) (B) podczas pomiarów izotopów ^{162}Dy i ^{163}Dy w roztworze wzorcowym Dy o stężeniu 10 ng/mL oraz roztworach Nd o stężeniu 500 ng/mL.

Optymalną wartość potencjału dyskryminacji energii kinetycznej wybierano, analogicznie do poprzednich badań, na podstawie stosunku ilości zliczeń w roztworze wzorca Dy do zliczeń w roztworze Nd. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 27.

Tabela 27. Stosunek zliczeń dla izotopów ^{161}Dy i ^{163}Dy (w roztworze Dy o stężeniu 10 ng/mL) do zliczeń w roztworach interferentów Nd o stężeniach 500 ng/mL.

Potencjał dyskryminacji energii kinetycznej, V	Stosunek zliczeń w roztworze Dy do zliczeń w roztworze Nd	
	^{162}Dy	^{163}Dy
tryb helowy		
-20	2,3	48,3
-15	2,3	42,5
-10	2,4	49,5
-8	2,3	49,9
-6	2,2	46,8
-4	2,3	47,4
-2	2,5	57,8
0	3,4	83,5
tryb tlenowy		
-20	183,9	243,9
-15	107,2	646,8
-12	143,6	406,9
-10	273,1	283,8
-8	306,5	1412,8
-6	213,2	441,2
-4	151,0	307,7
-2	170,9	257,5

Na podstawie danych przedstawionych na rysunku 52 i w tabeli 27 stwierdzono, że największy stosunek zliczeń dla izotopów ^{162}Dy i ^{163}Dy w roztworze wzorca do zliczeń w roztworze interferenta w przypadku helu jest przy potencjale dyskryminacji energii kinetycznej równej 0 V, zaś w przypadku tlenu -8 V. Ponadto zauważyć można, że intensywność sygnałów Dy jest od 4 do 6 razy wyższa w trybie helowym w porównaniu z trybem tlenowym. Interferencje spektralne pochodzące od neodymu podczas oznaczania izotopu ^{162}Dy można eliminować stosując tlen o prędkości przepływu 0,2 mL/min w komorze ORS³ i potencjał dyskryminacji energii kinetycznej o wartości -8 V.

W związku z tym, że prowadzono badania jednoczesnego oznaczania Eu, Gd i Dy należało wybrać optymalne warunki oznaczania tych metali, w dalszych badaniach w komorze ORS³ stosowano hel o prędkości przepływu 5 mL/min i potencjał dyskryminacji energii kinetycznej wynoszący 0 V oraz tlen o prędkości przepływu 0,35 mL/min w komorze ORS³ i potencjał dyskryminacji energii kinetycznej wynoszący -10 V. W literaturze polecane jest stosowanie obu tych gazów. Ding i in. [253] porównując oba te gazy stwierdzili, że tylko zastosowanie tlenu pozwalało na ilościowe oznaczenie Ln techniką ICP-QQQ w rudach. Podczas oznaczania Ln techniką ICP-QQQ w próbkach wód Trommether i in. [321] zastosowali He o prędkości przepływu 5 mL/min i KED 7 V. Natomiast Zhu i in. [240] zastosowali O₂ o prędkości przepływu 0,3 mL/min i KED -9 V, a dodatkowo

podczas stosowania tlenu w komorze ORS³ zoptymalizowali wartości napięcia na oktapolu (-15 V), co pozwoliło na uzyskanie wysokich czułości oznaczeń Ln techniką ICP-QQQ.

5.5.2. Charakterystyka analityczna oznaczania Eu, Gd i Dy techniką ICP-MS z zastosowaniem komory kolizyjno/reakcyjnej

Wykonano walidację opracowanej metody oznaczania Eu, Gd i Dy techniką ICP-QQQ wyznaczając m.in. granice wykrywalności i oznaczalności, powtarzalność oraz dokładność. Krzywe kalibracyjne zarejestrowano ze wspólnego wzorca Eu, Gd i Dy w 2% HNO₃ w zakresie stężeń 0,05 – 50 ng/mL.

Tabela 28. Charakterystyka metody oznaczania Eu, Gd i Dy techniką ICP-QQQ.

Parametr walidacyjny	¹⁵³ Eu	¹⁵⁷ Gd	¹⁶³ Dy
He (5 mL/min)			
Równanie wykresu kalibracyjnego	$y = 0,1289x$	$y = 0,0349x + 0,0001$	$y = 0,0632x + 0,0008$
SD współczynnika a	0,0150	0,0058	0,0064
Współczynniki korelacji, R	0,9995	0,9993	0,9995
LOD, pg/mL	8,3	9,2	23,3
LOQ, pg/mL	25,1	27,9	70,3
Powtarzalność (n=3), % 20 ng/mL	2,0	5,8	6,4
O₂ (0,35 mL/min)			
Równanie wykresu kalibracyjnego	$y = 0,0225x$	$y = 0,0318x$	$y = 0,0538x + 0,0009$
SD współczynnika a	0,0011	0,0031	0,0021
Współczynniki korelacji, R	1,0000	1,0000	1,0000
LOD, pg/mL	3,3	2,0	0,9
LOQ, pg/mL	10,0	6,2	2,7
Powtarzalność (n=3), % 20 ng/mL	0,8	0,4	1,5

Granice wykrywalności Eu, Gd i Dy podczas ich oznaczania techniką ICP-QQQ wynosiły odpowiednio 8,3 pg/mL, 9,2 pg/mL i 23,3 pg/mL kiedy w komorze ORS³ stosowano hel (5 mL/min). W przypadku gdy w komorze ORS³ stosowano tlen uzyskano niższe wartości LOD Eu, Gd i Dy wynoszące odpowiednio 3,3 pg/mL, 2,0 pg/mL i 0,9 pg/mL. Do wyznaczenia powtarzalności metody zastosowano wzorce wykorzystane do kalibracji. Powtarzalność metody była lepsza dla metody z zastosowaniem tlenu w komorze ORS³ i wynosiła 0,4 – 1,5% dla wzorca o stężeniu 20 ng/mL (tabela 28).

W porównaniu z literaturą uzyskane wartości instrumentalnych LOD są dość wysokie, Zhu [322] otrzymał wartości LOD Eu, Gd i Dy wynoszące 0,19 pg/mL, 0,08 pg/mL i 0,21 pg/mL podczas

oznaczania tych metali techniką ICP-QQQ z zastosowaniem tlenu (FR: 0,3 mL/min, KED: -7 V). Natomiast Zhu i in. [240] uzyskali bardzo niskie instrumentalne granice wykrywalności z zastosowaniem tlenu (FR: 0,3 mL/min, KED: -9 V) w komorze ORS³ podczas oznaczania Ln techniką ICP-QQQ wynoszące 0,007 pg/mL dla Eu, 0,009 pg/mL dla Gd i 0,005 pg/mL dla Dy.

Wyznaczono również wartości granic wykrywalności Eu, Gd i Dy (korzystając z równania 7) z próbek roślinnych (Grzyby Mun). W tym celu wyznaczono odchylenia standardowe 6 pomiarów zliczeń (cps) próbek grzybów niewzbogaconych w analit oraz współczynnik kierunkowy prostej a wyznaczony na podstawie wykresu zależności ilości zliczeń od stężenia analitu dodanego do badanej próbki grzybów. Wartości LOD Eu, Gd i Dy z grzybów Mun wynosiły odpowiednio 0,4 ng/g, 1,6 ng/g i 0,9 ng/g podczas stosowania helu w komorze ORS³ oraz 0,4 ng/g, 1,6 ng/g i 1,2 ng/g podczas stosowania tlenu w komorze ORS³. Jednak nie możliwe jest porównanie wyników na tle literaturowym, ponieważ nie znalazłam w literaturze wartości LOD wyznaczonych dla próbek grzybów techniką ICP-MS. Natomiast w literaturze można znaleźć bardzo rozbieżne zawartości Ln w grzybach w zależności od rodzaju grzybów i ich pochodzenia. Zocher i in. [323] oznaczyli zawartości Eu, Gd i Dy w podgrzybkach rosnących w okolicach Bremen (Niemcy). Zawartość Eu w tych grzybach wynosiła 0,07 – 0,45 ng/g, a zawartości Gd i Dy wynosiły 0,3 – 1,95 ng/g [323].

W celu oceny dokładności opracowanej metody oznaczania Eu, Gd i Dy w pierwszym etapie wyznaczono odzysk analitów z roztworów zawierających mieszaninę różnych pierwiastków.

W optymalnych warunkach pracy komory zbadano dokładność oznaczania Eu, Gd i Dy o stężeniu 1 ng/mL w obecności mieszaniny interferentów oraz innych pierwiastków towarzyszących o stężeniach przedstawionych w tabeli 29. Otrzymane wartości odzysku Eu, Gd i Dy z roztworów modelowych zamieszczono w tabeli 30.

Tabela 29. Skład roztworów modelowych użytych do badania dokładności oznaczania Eu, Gd i Dy techniką ICP-MS.

	Stężenie	Pierwiastki
Roztwór I	1 ng/mL	Eu, Gd, Dy
	50 ng/mL	Nd, Ce
	1000 ng/mL	Ba
Roztwór II	1 ng/mL	Eu, Gd, Dy
	1000 ng/mL	Al, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Se, Sr, Te, Tl, Zn
Roztwór III	1 ng/mL	Eu, Gd, Dy
	10 000 ng/mL	Al, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Se, Sr, Te, Tl, Zn

Tabela 30. Odzysk Eu, Gd i Dy (1 ng/mL) w roztworach zawierających mieszaninę pierwiastków.

	Odzysk $\pm$ SD, %					
	¹⁵³ Eu		¹⁵⁷ Gd		¹⁶³ Dy	
	He	O ₂	He	O ₂	He	O ₂
Roztwór I	97,1 $\pm$ 1,7	99,0 $\pm$ 2,2	104,7 $\pm$ 1,5	110,6 $\pm$ 2,2	92,7 $\pm$ 2,9	100,7 $\pm$ 2,0
Roztwór II	91,0 $\pm$ 4,6	98,5 $\pm$ 4,9	86,9 $\pm$ 3,8	104,1 $\pm$ 5,1	88,4 $\pm$ 3,3	99,7 $\pm$ 1,9
Roztwór III	149,3 $\pm$ 4,7	116,6 $\pm$ 1,1	88,9 $\pm$ 0,2	103,0 $\pm$ 0,6	89,4 $\pm$ 0,8	101,4 $\pm$ 0,9

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że oznaczanie Eu może być prowadzone w obecności Ba o stężeniu 1000 ng/mL z zastosowaniem helu i tlenu w komorze ORS³. Potwierdzono, że zastosowanie helu nie pozwoliło na ilościowe oznaczenie Eu, odzysku Eu wynosił 149,3 $\pm$ 4,7% w obecności Ba o stężeniu 10 000 ng/mL. Uzyskano nieco mniejszy odzysk Eu (116,6 $\pm$ 1,1%) z zastosowaniem tlenu.

Podczas oznaczania Gd w roztworze I zawierającym interferujące pierwiastki uzyskano lepszy odzysk przy zastosowaniu helu niż tlenu, uzyskując odpowiednio odzysk 105% i 111%. W obecności innych pierwiastków (roztwory II i III) zastosowanie tlenu pozwoliło na uzyskanie dobrego odzysku Gd ok. 104%. Zastosowanie helu podczas analizy roztworów II i III nie pozwoliło na ilościowe oznaczenie Gd.

Zauważono, że ilościowy odzysk dysprozu podczas oznaczeń uzyskano we wszystkich roztworach z zastosowaniem tlenu w komorze ORS³. Podczas oznaczeń z zastosowaniem helu, w przypadku roztworów II i III odzysk Dy(III) wynosił 88 - 89%, co podobnie jak w przypadku Gd, nie pozwoliło na jego dokładne oznaczenie..

W następnym etapie, w takich samych warunkach pracy komory ORS³ zbadano odzysk analitów w obecności bardziej złożonej matrycy. W tym celu do próbki wody źródlanej rozcieńczonej 25-krotnie i zmineralizowanych próbek roślinnych (Yerba Mate i Grzybów Mun) dodano mieszaninę wzorców Eu, Gd i Dy o stężeniu 1 ng/mL. W próbkach rzeczywistych nie wykryto obecności badanych lantanowców. Otrzymane wyniki odzysku Eu, Gd i Dy w obecności matrycy próbek rzeczywistych przedstawiono w tabeli 31.

Tabela 31. Odzysk Eu, Gd i Dy (1 ng/mL) w obecności matrycy próbek rzeczywistych.

Próbka	Odzysk $\pm$ SD, %					
	¹⁵³ Eu		¹⁵⁷ Gd		¹⁶³ Dy	
	He	O ₂	He	O ₂	He	O ₂
Woda źródlana	100,7 $\pm$ 3,2	97,2 $\pm$ 1,0	99,2 $\pm$ 3,5	94,1 $\pm$ 2,3	100,4 $\pm$ 4,3	93,7 $\pm$ 2,2
Yerba Mate	–	95,4 $\pm$ 3,7	–	92,3 $\pm$ 4,1	–	99,5 $\pm$ 1,2
Grzyby Mun	102,3 $\pm$ 3,1	117,9 $\pm$ 4,1	93,2 $\pm$ 4,6	103,1 $\pm$ 4,0	101,9 $\pm$ 4,8	110,8 $\pm$ 6,2

Ilościowy odzysk (ok. 100%) wybranych lantanowców z próbki wody uzyskano podczas pomiarów z zastosowaniem komory kolizyjno/reakcyjnej z helem potwierdzając skuteczność eliminacji interferencji. W przypadku zastosowania tlenu w komorze kolizyjno/reakcyjnej odzyski badanych Ln są nieco niższe i wynoszą 97% dla Eu, ok. 94 % dla Gd i Dy.

W próbkach grzybów *m. mun* zastosowanie helu pozwoliło na ilościowy odzysk wszystkich badanych Ln. Natomiast w tlenie uzyskano ilościowy odzysk Gd, a odzyski Eu i Dy wynosiły odpowiednio 118% i 111%, co wskazuje na nieskuteczną eliminację interferencji.

Opracowaną metodę zastosowano do oznaczenia Eu, Gd i Dy w certyfikowanych materiałach odniesienia liści herbaty INCT-TL-1 oraz mieszaninie polskich ziół INCT-MPH-2. W certyfikatach wymienionych materiałów podane zostały certyfikowane zawartości Eu i Ba (Tabela 33), natomiast nie podano zawartości Dy i Gd.

Przygotowane wg procedury podanej w podrozdziale 5.3.2. próbki materiałów odniesienia INCT-TL-1 oraz INCT-MPH-2 poddano analizie metodą ICP-MS, stosując tryb *no gas* oraz optymalne warunki pracy komory kolizyjno/reakcyjnej.

Tabela 32. Odzysk Eu z certyfikowanych materiałów odniesienia INCT-TL-1 i INCT-MPH-2.

Odzysk $\pm$ SD, %		
Tryb	Certyfikowany materiał odniesienia	
	INCT-TL-1	INCT-MPH-2
no gas	135,7 $\pm$ 4,6	136,1 $\pm$ 11,5
He	98,1 $\pm$ 2,2	91,5 $\pm$ 3,1
O ₂	99,1 $\pm$ 6,2	92,0 $\pm$ 4,2

Zawartość certyfikowana w materiale:

INCT-TL-1 Eu - 0,050 $\pm$ 0,009 mg/g i Ba - 43,2 $\pm$ 3,9 mg/g

INCT-MPH-2 Eu - 0,016 $\pm$ 0,002 mg/g, Ba - 32,5 $\pm$ 2,5 mg/g.

W tabeli 32 przedstawiono odzyski europu z certyfikowanych materiałów odniesienia INCT-TL-1 i INCT-MPH-2 mierzone w trzech trybach pomiarowych. W trybie *no gas* odzyski wynoszą 136% dla obu materiałów, co wskazuje na to, że podczas oznaczania Eu w tych materiałach występują interferencje. W materiale INCT-TL-1, w którym stosunek zawartości europu do baru wynosił 1:864 uzyskano dobrą wartość odzysku Eu z zastosowaniem tlenu jako gazu reakcyjnego, nieco niższy odzysk uzyskano z zastosowaniem helu jako gazu kolizyjnego. Materiał INCT-MPH-2 charakteryzuje się wyższym stosunkiem zawartości europu do baru, który wynosi 1:2031.

W certyfikatach materiałów INCT-TL-1 i INCT-MPH-2 podano jedynie zawartości Eu, natomiast w publikacji [241] podane zostały dodatkowo zawartości innych Ln w tym Gd i Dy. Porównanie zawartości literaturowych i eksperymentalnych przedstawiono w tabeli 33.

Tabela 33. Oznaczone zawartości Eu, Gd i Dy techniką ICP-QQQ z zastosowaniem tlenu oraz zawartości literaturowe i certyfikowane Eu, Gd i Dy w certyfikowanych materiałach odniesienia INCT-TL-1 i INCT-MPH-2.

Pierwiastek	Oznaczona zawartość ± SD, ng/g	Literaturowa zawartość ± niepewność, ng/g [241]	Certyfikowana zawartość ± niepewność, ng/g
INCT-TL-1			
Eu	52 ± 5	51 ± 4	50 ± 9
Gd	192 ± 16	185 ± 14	-
Dy	162 ± 4	156 ± 5	-
INCT-MPH-2			
Eu	14 ± 1	18 ± 3	16 ± 2
Gd	62 ± 11	88 ± 11	-
Dy	41 ± 5	47 ± 11	-

Otrzymane zawartości Eu w materiałach INCT-TL-1 i INCT-MPH-2 są zgodne z wartościami certyfikowanymi oraz podanymi przez Bulską i in. [241]. Dobrą zgodność wyników z wartościami literaturowymi uzyskano również dla oznaczeń Dy i Gd w badanych materiałach. Zauważyć można, że niepewność wyników jest największa w przypadku zawartości Gd.

Podsumowanie

W tej części badań przeprowadzono optymalizację warunków pracy komory kolizyjno/reakcyjnej w celu opracowania ilościowej metody oznaczania Ln techniką ICP-MS w wodach i żywności. W optymalnych warunkach pracy komory ORS³ stosowano hel o prędkości przepływu 5 mL/min i potencjał dyskryminacji energii kinetycznej wynoszącej 0 V oraz tlen o prędkości przepływu 0,35 mL/min w komorze ORS³ i potencjał dyskryminacji energii kinetycznej wynoszący -10 V. W certyfikowanym materiale odniesienia liści herbaty INCT-TL-1 otrzymano ilościowy odzysk Eu (98,1 ± 2,2% w trybie helowym). Natomiast w materiale odniesienia z mieszanką ziół, która zawierała duże zawartości Ba uzyskano niski odzysk Eu (91,5 ± 3,1% w trybie helowym i 92,0 ± 4,2% w trybie tlenowym). We wzbogaconych wodach i próbkach roślinnych otrzymano ilościowe odzyski Eu, Gd i Dy podczas stosowania helu. Zastosowanie tlenu nie pozwoliło na całkowitą eliminację interferencji podczas oznaczania Eu i Dy w próbkach grzybów *mun*, co wskazuje, że zastosowanie komory kolizyjno/reakcyjnej nie jest wystarczające do usunięcia interferencji spektralnych podczas ich oznaczania w tych próbkach. W takich przypadkach konieczne staje się wprowadzenie do procedury analitycznej etapu wydzielania i/lub zateżniania analitu albo usuwania pierwiastków przeszkadzających przed końcowym oznaczaniem analitu. Dlatego w dalszej części pracy podjęte zostały badania nad możliwością wykorzystania modyfikowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych do wydzielania jonów Eu(III), Gd(III) i Dy(III) metodą ekstrakcji do fazy stałej (ang. *solid phase extraction*, SPE) przed ich oznaczaniem techniką ICP-MS.

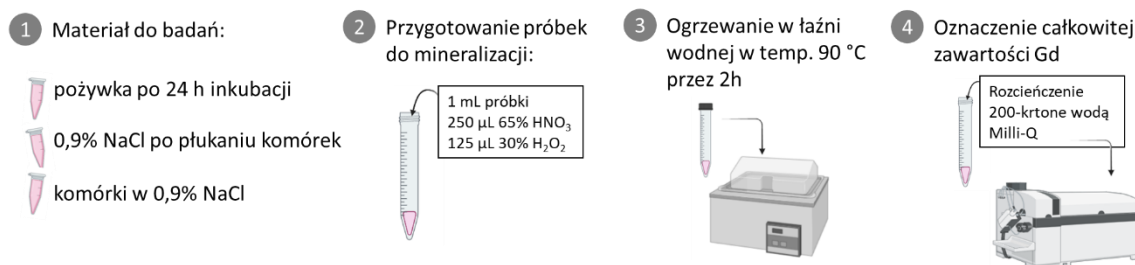
5.5.3. Zastosowanie techniki ICP-QQQ w badaniach akumulacji gadolinu w ludzkich liniach komórkowych

W tej części badań zastosowano technikę ICP-QQQ do bezpośredniego oznaczenia gadolinu w celu zbadania akumulacji jego związków w ludzkich komórkach raka jelita grubego. Motywacją do podjęcia tych badań stanowił fakt, że lantanowce pochodzące ze źródeł antropogenicznych w coraz większym stopniu są uwalniane do środowiska, a wiedza o ich zachowaniu w układach biologicznych jest niezbędna do oceny i zapobiegania niekorzystnym skutkom na zdrowie człowieka. Badania te łączą zastosowanie klasycznych technik analitycznych stosowanych do całkowitego oznaczania stężenia metali z badaniami modelowania specjacji metali i ich kompleksów w roztworach wodnych przedstawionym w rozdziale 4.3.4.

Badaniom poddano dwa związki gadolinu, a mianowicie chlorek gadolinu(III) oraz kompleks Gd(III)/kwas kawowy. Podczas planowania eksperymentu kierowano się wynikami badań dotyczących tworzenia się kompleksu Gd(III)/kwas kawowy (podrozdział 4.3.4), w których wykazano, że w roztworze wodnym ten kompleks powstaje w $\text{pH} > 6$, a maksimum jego występowania występuje przy pH równym 9 (Rysunek 19).

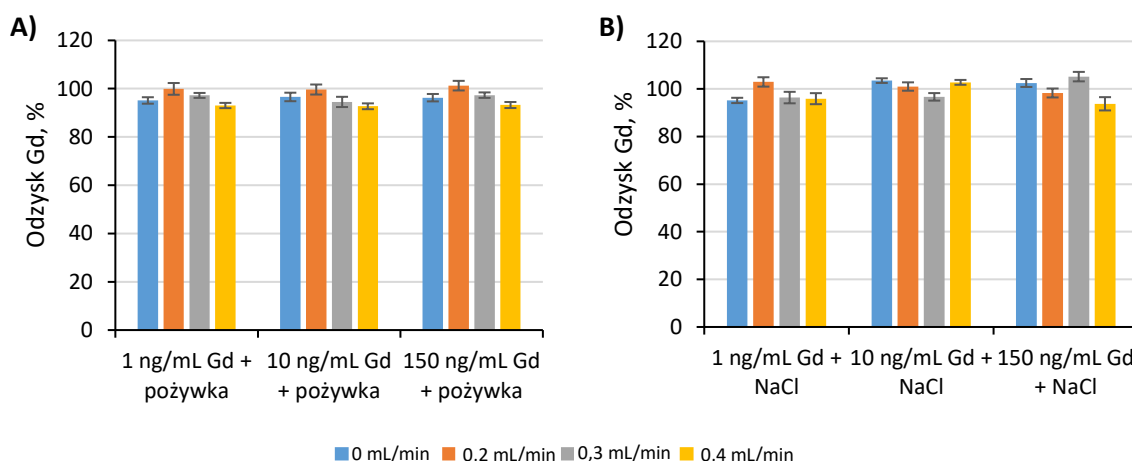
Komórki ludzkiego raka jelita grubego DLD-1 (American Type Culture Collection) hodowano w pożywce (RPMI 1640) o pH 7,2 zawierającej L-glutaminę (2 mmol/L), pirogronian sodu (1 mmol/L), bufor HEPES (10 mmol/L), glukozę (4,5 g/L) oraz NaHCO_3 (1,5 g/L) na szalkach hodowlanych Falcon (BD Pharmingen™, San Diego, Kalifornia, USA). Tak przygotowane komórki umieszczano w inkubatorze Galaxy 170R (Eppendorf Inc., Hamburg, Niemcy) w atmosferze zawierającej 5% CO_2 , w temperaturze 37°C przez 24h. Po tym czasie pożywkę wzrostową wymieniono na pożywkę wzbogaconą w chlorek gadolinu (III) oraz kompleks Gd(III)/kwas kawowy o stężeniach 200 $\mu\text{mol/L}$ i następnie komórki DLD-1 ponownie inkubowano przez 24 h w tych samych warunkach w których wzrastały. Po tym czasie komórki przemywano jednokrotnie 0,9% NaCl, a następnie je zawieszano w tym samym roztworze.

Próbki do badań stanowiły pożywka wzbogacona w związki Gd zebrana znad komórek, roztwór 0,9% NaCl po płukaniu komórek oraz komórki zawieszone w 0,9% NaCl. Próbkę do badań akumulacji Gd techniką ICP-QQQ przygotowywano zgodnie z procedurą przedstawioną na rysunku 53.



Rysunek 53. Schemat procedury przygotowania próbek pożywki po 24h inkubacji, 0,9% NaCl po płukaniu komórek i komórek zawieszonych w 0,9% NaCl do oznaczenia całkowitej zawartości Gd techniką ICP-QQQ.

Próbki otrzymane z hodowli komórkowej posiadały bogatą matrycę, ponieważ hodowla komórek odbywała się w pożywce (RPMI 1640), a komórki do badań zawieszano w 0,9% NaCl. W związku z tym, w pierwszym etapie zbadano wpływ matrycy próbek na oznaczanie gadolinu techniką ICP-QQQ. Roztwory pożywki i 0,9% NaCl poddano rozkładowi w ten sam sposób co próbki komórek, wg procedury przedstawionej na rysunku 53. Przygotowane mineralizaty rozcieńczono 200-krotnie i wzbogacono jonami Gd(III) o różnych stężeniach. Wcześniejsze badania (podrozdział 5.5.1 pokazały), że w przypadku izotopu ¹⁵⁷Gd, który monitorowano w tym doświadczeniu, tlen najefektywniej usuwał interferencje. W związku z tym podczas tych badań przeprowadzono optymalizację prędkości przepływu tylko tego gazu w komorze ORS³. Oznaczono stężenie izotopu ¹⁵⁷Gd w przygotowanych roztworach i porównano ze stężeniem Gd oznaczonym w roztworze wzorcowym w 2% HNO₃. Wyniki badań przedstawiono na rysunku 54.



Rysunek 54. Wpływ prędkości przepływu tlenu w komorze ORS³ na odzysk Gd (monitorowany jon ¹⁷³GdO⁺) w obecności A) pożywki i B) chlorku sodu o stężeniu 0,9%.

Podczas oznaczania izotopu ¹⁵⁷Gd w zmineralizowanej pożywce (w trybie *no gas*) występują niewielkie interferencje, ponieważ odzysk analitu wynosi 95 – 97% (Rysunek 54). W obecności pożywki odzysk analitu na poziomie 100% uzyskano stosując tlen o prędkości przepływu

0,2 mL/min. W tych samych warunkach oznaczania, w obecności chlorku sodu również uzyskano ilościowy odzysk analitu. W związku z tym do dalszych badań zastosowano tlen w komorze ORS³ o prędkości przepływu 0,2 mL/min.

W wybranych warunkach dokonano charakterystyki metody oznaczania Gd w pożywce, roztworze NaCl oraz komórkach, które zestawiono w tabeli 34.

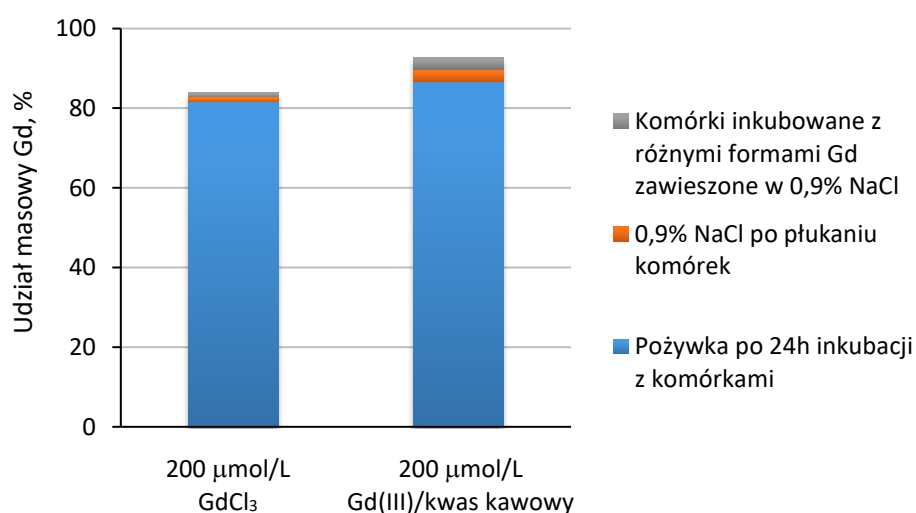
Tabela 34. Charakterystyka analityczna oznaczania Gd w pożywce, roztworze NaCl i komórkach techniką ICP-QQQ.

Parametr	Wartość
Równanie krzywej kalibracyjnej Gd w 2% HNO ₃	$y = 0,0215x + 4,69 \cdot 10^{-5}$
R ²	0,9998
LOD	2,11 pg/mL
Powtarzalność*, % (n=3): pożywka do hodowli komórek	0,97 %
roztwór 0,9% NaCl	1,75 %
komórki DLD-1	1,55 %

*Powtarzalność pomiarów wyrażona jako względne odchylenie standardowe (RSD).

Metoda charakteryzowała się dobrą powtarzalnością (0,97 – 1,75%) oznaczeń Gd w pożywce, roztworze NaCl i komórkach. Powtarzalność eksperymentu (n = 3) prowadzonego *in vitro* w przypadku chlorku gadolinu(III) była również dobra i wynosiła od 1,87% w pożywce do 7,5% w komórkach. Natomiast w przypadku kompleksu Gd(III)/kwas kawowy powtarzalność była gorsza, ponieważ wynosiła od 6% w pożywce do 14,5% w komórkach.

Aby sprawdzić, czy w trakcie procedury nie występowały straty analitu sporządzono bilans masy. W tym celu zsumowano masę gadolinu oznaczoną w poszczególnych frakcjach i porównano ją z masą gadolinu dodaną do pożywki nanoszonej na komórki.



Rysunek 55. Udział masowy Gd oznaczony w poszczególnych frakcjach: pożywka po 24 h inkubowania z komórkami, 0,9% NaCl po płukaniu komórek i komórki inkubowane z Gd zawieszone w 0,9% NaCl.

Sumy procentowych udziałów mas gadolinu w poszczególnych frakcjach wynosiły odpowiednio 84% i 93% w przypadku eksperymentu z chlorkiem gadolinem i kompleksem Gd(III)/kwas kawowy (Rysunek 55). Uzyskane wyniki świadczą o niewielkich stratach analitu w trakcie prowadzenia eksperymentu.

W celu oceny akumulacji różnych form Gd przez komórki ludzkiego raka okrężnicy (DLD-1) oznaczono stężenia Gd w poszczególnych frakcjach, wyniki zestawiono w tabeli 35.

Tabela 35. Zawartość Gd(III) w komórkach i otaczających je mediach po 24 h procesie inkubacji.

Próbka (n = 4)	Zawartość Gd $\pm$ SD, $\mu\text{g/g}$ (RSD, %)	
	Forma Gd(III)	
	GdCl ₃	Gd(III)/kwas kawowy
Stężenie początkowe	33,43	
Pożywka	29,13 $\pm$ 0,54 (1,9%)	30,44 $\pm$ 1,83 (6,0%)
Roztwór NaCl po płukaniu komórek (0,9 % NaCl)	0,971 $\pm$ 0,051 (5,3%)	2,40 $\pm$ 0,02 (10,5 %)
Komórki w 0,9% NaCl	0,756 $\pm$ 0,057 (7,5%)	2,158 $\pm$ 0,314 (14,5%)

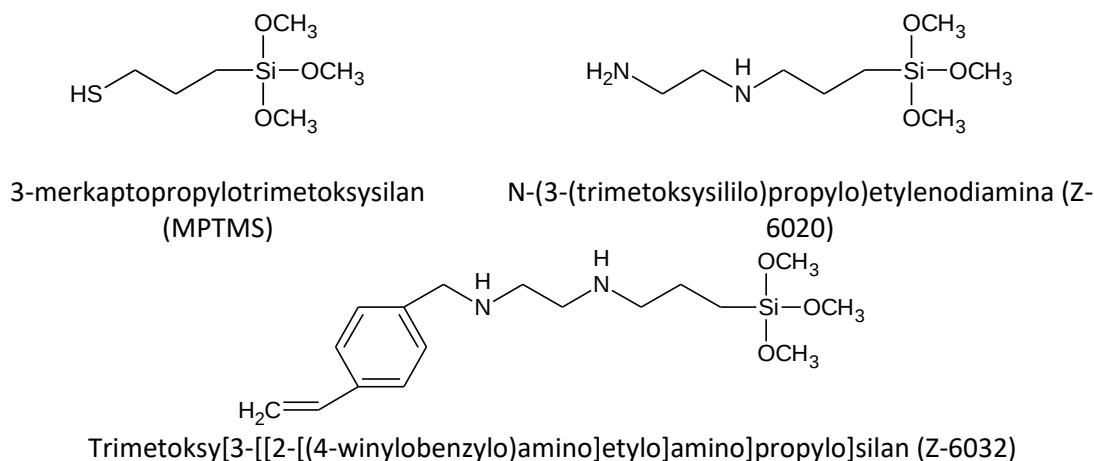
Na podstawie wyników przedstawionych w tabeli 35 zauważyć można, że wyższe zawartości Gd oznaczono w komórkach, które inkubowano z kompleksem Gd(III)/kwas kawowy niż z chlorkiem gadolinu(III). Związek Gd(III)/kwas kawowy akumulował się w 6,5%, a GdCl₃ w 2,3%. W związku z tym, że komórki poddano rozkładowi niemożliwa jest ocena czy związki Gd(III) przenikały do wnętrza komórek, czy były związane z błoną komórkową. Jednak w literaturze można znaleźć informacje, że kwas kawowy jest związkiem o niskiej polarności dzięki czemu wykazuje większą lipofilowość, która może przyczyniać się do zwiększenia przepuszczalności błon komórkowych [194]. Sugeruje to, że kompleks Gd(III)/kwas kawowy mógł przenikać do wnętrza komórek. Wyniki tych badań wskazują na kluczową rolę specjacji lantanowców na ich akumulację w ludzkich komórkach nowotworowych.

5.6. Wydzielanie wybranych lantanowców na modyfikowanych mezoporowatych materiałach krzemionkowych techniką ekstrakcji do fazy stałej

W związku z tym, że zastosowanie komory ORS³ z helem jako gazem reakcyjnym i tlenem jako gazem reakcyjnym w pewnych przypadkach nie pozwoliło na całkowite usunięcie interferencji pochodzących od Ba podczas oznaczania Eu, postanowiono zastosować chemiczną metodę eliminacji interferencji. Badania wydzielania jonów Eu(III) techniką SPE prowadzono na mezoporowatych materiałach krzemionkowych typu MCM-41, KIT-5 oraz KIT-6.

Materiały zsyntezowane zgodnie z procedurami przedstawionymi w publikacjach [324] dla MCM-41, [273] dla KIT-5 oraz [272] dla KIT-6 otrzymano od grupy badawczej prof. dr. hab. Izabeli Nowak z Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu.

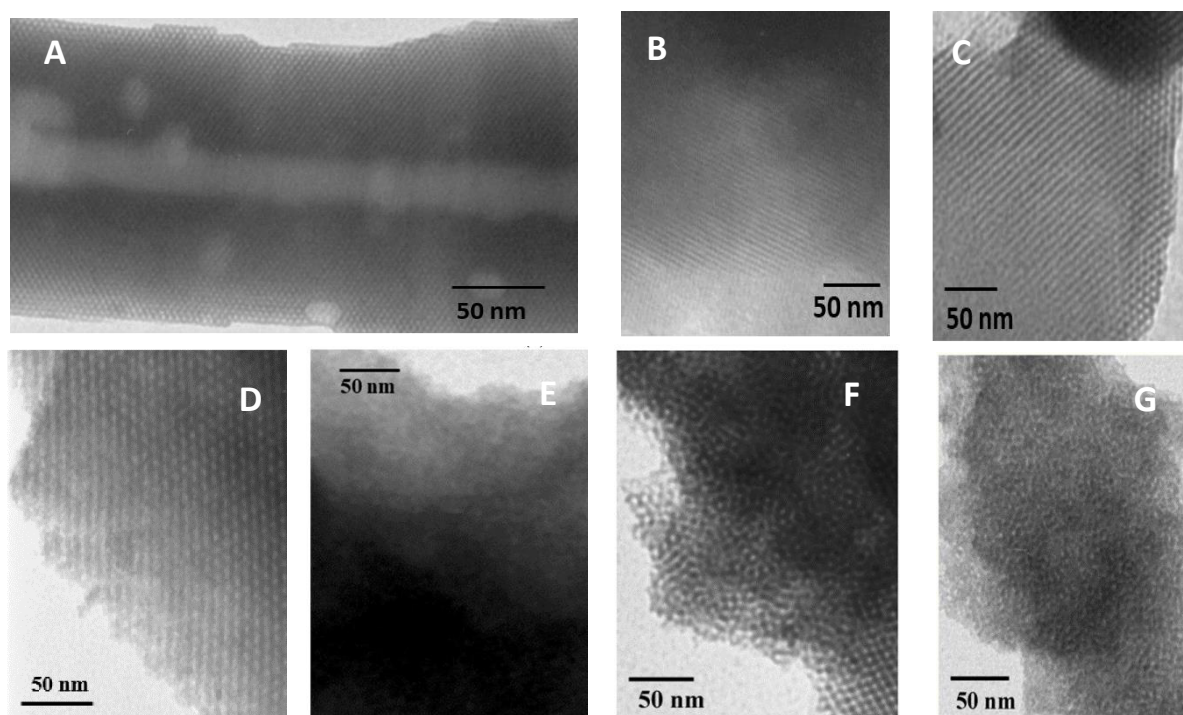
Materiały typu MCM-41 zostały zmodyfikowane odczynnikami zawierającymi grupy aminowe: N-(3-(trimetoksylilo)propylo)etylenodiaminą (Z-6020), trimetoksy[3-[[2-[(4-winylobenzyl)amino]etylo]amino]propylo]silanem (Z-6032) oraz grupy tiolowe: 3-merkaptopropylotrimetoksylan (MPTMS). Materiały KIT-5 i KIT-6 zmodyfikowano tym samym odczynnikiem zawierającym grupy tiolowe - MPTMS. Wzory strukturalne wszystkich ligandów przedstawiono na rysunku 56. Materiały sorpcyjne użyte w badaniach różniły się metodą modyfikacji ich powierzchni oraz stosunkiem molowym źródła krzemionki (tetraetoksylan, TEOS) do grupy funkcyjnej (tabela 36).



Rysunek 56. Wzory strukturalne odczynników zastosowanych do zmodyfikowania mezoporowatych materiałów krzemionkowych.

Tabela 36. Charakterystyka zastosowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych.

Symbol sorbentu	Odczynnik modyfikujący	Stosunek TEOS: odczynnik modyfikujący	Metoda otrzymywania
N-MCM 1	Z-6032	1:20	współstrącanie
N-MCM 2	Z-6020		
N-MCM 3	Z-6032	1:0,3	zaszczepianie
N-MCM 4	Z-6020		
S-MCM 1	MPTMS	1:0,005	współstrącanie
S-MCM 2		1:0,100	
S-MCM 3		1:0,500	
S-MCM 4		1:0,005	zaszczepianie
S-MCM 5		1:0,100	
S-KIT 5-1	MPTMS	1:0,100	zaszczepianie
S-KIT 5-3			współstrącanie
S-KIT 6-1			zaszczepianie
S-KIT 6-3			współstrącanie



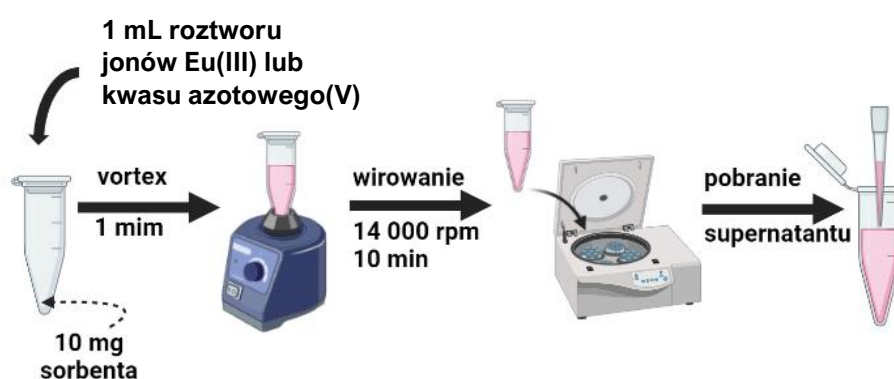
Rysunek 57. Fotografie TEM mezoporowatych materiałów krzemionkowych modyfikowanych grupami tiolowymi: A) S-MCM 1 [324], B) S-MCM 4 [324], C) S-MCM 5 [324], D) S-KIT 5-1 [273], E) S-KIT 5-3 [273], F) S-KIT 6-1 [272], G) S-KIT 6-3 [272].

Zaprezentowane na rysunku 57 fotografie z transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) mezoporowatych materiałów krzemionkowych modyfikowanych grupami tiolowymi potwierdzają obecność uporządkowanego układu mezoporów we wszystkich materiałach. W przypadku materiałów MCM-41 funkcjonalizacja grupami $-SH$ zarówno podczas współkondensacji, jak i szczepienia, nie powoduje zmiany uporządkowanej struktury materiałów.

Również ilość wprowadzonych grup funkcyjnych nie wpływa znacząco na strukturę materiałów MCM-41 (Rysunek 57A-C). Modyfikacja metodą szczepienia materiałów KIT-5 (Rysunek 57D) i KIT-6 (Rysunek 57F) nie wpływa na stopień uporządkowania struktury mezoporowatej krzemionki. Jednakże, gdy do modyfikacji KIT-5 zastosowano metodę współkondensacji, zmiany w strukturze były zauważalne z widocznym zanikiem uporządkowanej struktury (Rysunek 57E). Materiał KIT-6 modyfikowany metodą współkondensacji zachowuje strukturę typową dla tego materiał, można jednak zaobserwować zmniejszenie średnicy porów i pogrubienie ścian porów. Świadczy to o większym wpływie metody współkondensacji na stopień uporządkowania struktury materiałów KIT-5 i KIT-6.

5.6.1. Optymalizacja warunków wydzielania Eu(III) na modyfikowanych mezoporowatych materiałach krzemionkowych techniką d-SPE

Optymalizację warunków zatrzymywania i elucji jonów Eu(III) na modyfikowanych materiałach MCM-41, KIT-5 i KIT-6 prowadzono metodą dyspersyjnej ekstrakcji do fazy stałej (d-SPE). W tym celu w probówkach umieszczano $10,0 \pm 0,3$ mg sorbenta dodawano 1 mL badanego roztworu jonów Eu(III), a następnie eluowano 1 mL roztworu kwasu azotowego(V). Próbkę mieszano na mieszadzie typu vortex przez 1 min, a następnie odwirowywano (14 000 rpm, 10 min) (Rysunek 58). Supernatant pobierano i oznaczano w nim stężenie Eu techniką atomowej spektrometrii absorpcyjną z atomizacją elektrotermiczną (ETAAS). Wynikało to z niższych kosztów analizy techniką ETAAS w porównaniu z techniką ICP-MS. Oznaczenia Eu techniką ETAAS prowadzono przy długości fali 459,4 nm i na podstawie krzywej wzorcowej obliczano stężenia Eu w poszczególnych supernatantach.

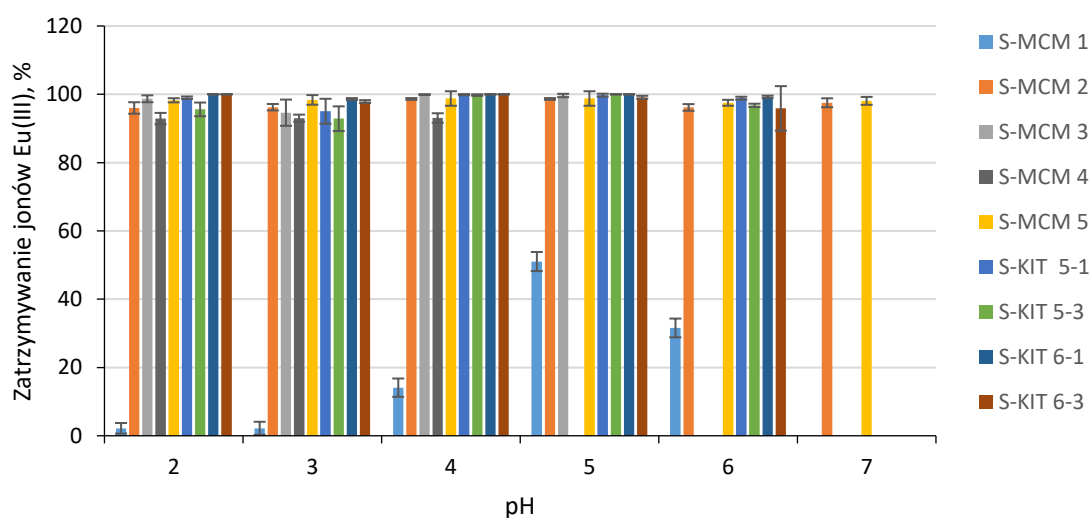


Rysunek 58. Schemat procedury wydzielania jonów Eu(III) techniką dyspersyjnej ekstrakcji do fazy stałej.

W celu zbadania wpływu pH próbki nanoszonej na zatrzymywanie Eu na badanych materiałach sporządzono roztwory wzorcowe analitu w zakresie pH 2 - 7 (pH próbki stabilizowano za pomocą dodatku roztworu HNO_3 lub NaOH o różnych stężeniach). Ze względu na ograniczoną trwałość materiałów krzemio-organicznych i możliwe wytrącanie się form wodorotlenkowych europu w środowisku zasadowym nie prowadzono badań dla roztworów o $\text{pH} > 7,0$. Do badanych materiałów krzemionkowych dodawano po 1 mL roztworu wzorcowego jonów Eu(III) o stężeniu 50 ng/mL o różnym pH i postępowano zgodnie z procedurą przedstawioną na rysunku 58.

Efektywność zatrzymywania Eu(III) na materiałach MCM-41 modyfikowanych grupami aminowymi (Z-6032, Z-6020) wynosiła od 0 do maksymalnie 31%. Najlepsze zatrzymywanie jonów Eu(III) (31%) otrzymano na materiale N-MCM-2 modyfikowanym związkiem Z-6020 z roztworu o pH 2. Natomiast w pH 3, 4 i 5 zatrzymywanie mało i wynosiło ok. 7%, a w pH 6 i 7 jony Eu(III) nie zatrzymywały się na materiale N-MCM-2. W związku z tym, że zatrzymywanie na materiałach MCM-41 modyfikowanych grupami aminowymi było małe to nie prowadzono dalszych badań tych materiałów.

Dane dotyczące zatrzymywania Eu(III) na materiałach MCM-41, KIT-5 i KIT-6 modyfikowanych grupami siarkowymi zostały przedstawione na rysunku 59.



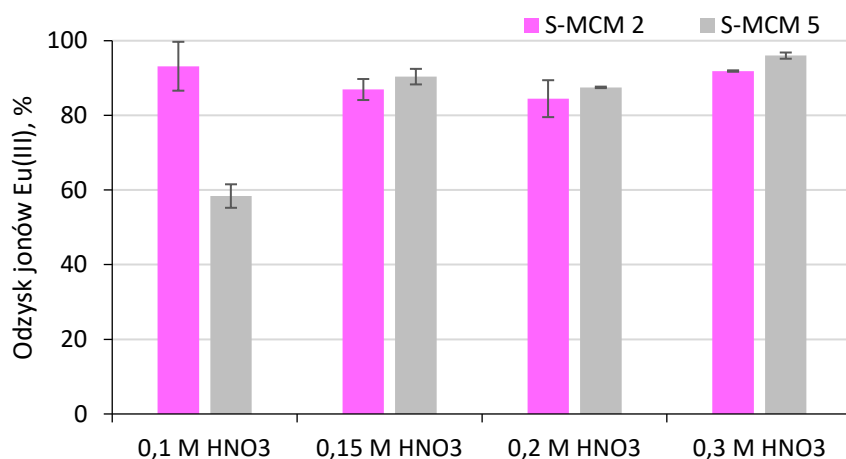
Rysunek 59. Wpływ pH roztworu próbki na efektywność zatrzymywania 50 ng jonów Eu(III) na materiałach MCM-41, KIT-5 i KIT-6. ($m_{\text{sorbata}} = 10 \text{ mg}$, $n=3$).

Na materiale S-MCM 1, który charakteryzował się najniższą ilością grup funkcyjnych uzyskano najniższą efektywność zatrzymywania, materiał ten wykluczono z dalszych badań. Na materiałach S-MCM 2, S-MCM 3 i S-MCM 5 uzyskano wysoką efektywność zatrzymywania (> 95%) w zakresie pH od 2 do 5. Niższą efektywność zatrzymywania jonów Eu(III) (ok. 93%) zaobserwowano na materiale S-MCM 4 w zbadanym zakresie pH wynoszącym 2 - 4.

Na materiałach KIT-5 i KIT-6 modyfikowanych grupami siarkowymi również uzyskano wysoką efektywność zatrzymywania Eu(III) (> 93%) w całym badanym zakresie pH.

Najwyższe efektywności zatrzymywania jonów Eu(III) na materiałach S-MCM 2, S-MCM 3, S-MCM 4, S-MCM 5, S-KIT 5-1, S-KIT 5-3, S-KIT 6-1 i S-KIT 6-3 uzyskano z roztworów o pH 4, jednakże w dalszych badaniach planowane jest zastosowanie tych materiałów do wydzielania jonów Eu(III) z mineralizatów próbek żywności, które będą miały niskie pH. Przygotowanie próbek mineralizatów tak, aby miały pH 4 wymagałoby wprowadzenia dodatkowego etapu, odparowywania próbki i rozpuszczania w rozpuszczalniku o odpowiednim pH, mogłoby to powodować straty analitu. W związku z tym postanowiono do dalszych badań wybrać $\text{pH } 2 \pm 0,2$, w którym efektywność zatrzymywania była nieco gorsza niż w pH 4, lecz nadal była wysoka (> 93%).

Kolejnym krokiem, po wykonaniu optymalizacji procesu zatrzymywania Eu(III) na sorbentach było przeprowadzenie optymalizacji procesu jego elucji za pomocą roztworów kwasu azotowego (V) o różnym stężeniu. Zatrzymane jony Eu (III) (50 ng/mL) zgodnie z powyższą procedurą eluowano dodając 1 mL roztworów HNO_3 o stężeniu 0,1; 0,15; 0,2 oraz 0,3 mol/L. Eluent z sorbentem mieszano na mieszadle typu vortex przez 1 min, a następnie odwirowywano (14 000 rpm, 10 min). W tak otrzymanych eluatach oznaczano stężenie europu na podstawie wykresów wzorcowych sporządzonych w kwasie azotowym(V) o odpowiednim stężeniu. Następnie obliczono odzysk analitu, który stanowił stosunek masy analitu w eluacie do masy analitu naniesionego na kolumnę. Optymalizację elucji jonów Eu(III) przeprowadzono na materiałach S-MCM-2 oraz S-MCM-5.



Rysunek 60. Wpływ stężenia eluenta na odzysk jonów Eu(III) z modyfikowanych materiałów MCM-41.

Na rysunku 60 zauważyć można, że ilościowy odzysk jonów Eu(III) z materiału S-MCM 2 wynoszący od 85 do 93% uzyskano stosując kwas azotowy(V) w zakresie stężeń 0,1 – 0,3 mol/L. Natomiast na materiale S-MCM 5 uzyskano odzysk jonów Eu(III) wynoszący 58% stosując 0,1 mol/L

HNO₃. Ilościowy odzysk analitu (88 – 96%) z sorbenta S-MCM 5 uzyskano stosując do elucji kwas azotowy(V) o stężeniach 0,15 – 0,3 mol/L. Z otrzymanych danych eksperymentalnych wynika, że najwyższy odzysk jonów Eu(III) (> 90%) z badanych sorbentów uzyskano stosując jako eluent roztwór 0,3 mol/L HNO₃. W związku z tym sprawdzono wpływ tego eluenta na odzysk jonów Eu(III) z pozostałych sorbentów. Przedstawione wyniki w tabeli 37, wskazują, że zastosowanie 0,3 mol/L HNO₃ pozwala na uzyskanie ilościowego odzysku (>92%) z badanych sorbentów, z wyjątkiem sorbentów S-MCM 4 i S-KIT 6-3.

Tabela 37. Odzysk jonów Eu(III) (50 ng/mL) podczas elucji za pomocą 1 mL 0,3 mol/L HNO₃.

Sorbent	Odzysk Eu(III) ± SD, % (RSD, %)	Sorbent	Odzysk Eu(III) ± SD, % (RSD, %)
S-MCM 2	91,88 ± 0,19 (0,2)	S-KIT 5-1	99,10 ± 2,99 (3,0)
S-MCM 3	93,25 ± 2,17 (2,3)	S-KIT 5-3	104,31 ± 4,51 (4,3)
S-MCM 4	87,57 ± 3,06 (3,5)	S-KIT 6-1	98,43 ± 2,12 (2,2)
S-MCM 5	96,01 ± 0,83 (0,9)	S-KIT 6-3	75,71 ± 6,94 (7,85)

W celu określenia trwałości sorbentów przeprowadzono kilka cykli zatrzymywania-elucji jonów Eu(III). Zaobserwowano, że następował stopniowy spadek efektywności zatrzymywania Eu(III) wraz ze wzrostem liczby cykli. Po 6 cyklach zatrzymywanie jonów Eu(III) obniżało się o ok. 2,5% na sorbentach S-MCM 2, S-MCM 3 i S-MCM 5, ok. 17% na sorbencie S-MCM 4 i ok. 6% na sorbentach S-KIT 5 i S-KIT 6. Natomiast po 14 cyklach zatrzymywanie jonów Eu(III) obniżało się o ok. 10% na sorbentach S-MCM 2 i S-MCM 5, ok. 7% na sorbencie S-MCM 3, ok. 48% na sorbencie S-MCM 4 i ok. 13% na sorbentach S-KIT 5 i S-KIT 6. Na podstawie tych wyników stwierdzić można, że najwyższą trwałością charakteryzuje się sorbent S-MCM 3, który ma największą ilość grup funkcyjnych.

W optymalnych warunkach wydzielania jonów Eu(III) techniką d-SPE na materiałach MCM-41, KIT-5 i KIT-6 modyfikowanych grupami tiolowymi sorbent ($m_{\text{sorbenta}} = 10 \text{ mg}$) kondycjonowano 1 mL 0,3 mol/L HNO₃ oraz 3 mL H₂O. Optymalne warunki wydzielania jonów Eu(III) na badanych sorbentach były następujące: pH próbki równe $2,0 \pm 0,2$, rodzaj eluenta i jego objętość: 1 mL 0,3 mol/L HNO₃.

Jednakże w trakcie prowadzenia badań techniką d-SPE wg procedury przedstawionej na rysunku 58, zaobserwowano straty sorbenta podczas pobierania supernatantu pomimo zastosowania najwyższych dopuszczalnych obrotów wirówki podczas wirowania. Ponadto czas przeprowadzenia jednego cyklu nanoszenia i elucji był bardzo długi, ponieważ wynosił ponad 22 min. Wobec tego postanowiono sprawdzić możliwość zastosowania techniki SPE w kolumnach.

5.6.2. Badanie warunków wydzielania Eu(III) na modyfikowanych mezoporowatych materiałach krzemionkowych techniką SPE w kolumnach (technika dynamiczna)

W kolumnach sorpcyjnych niezbędnym elementem jest spiek. W związku z tym istotnym elementem badań właściwości sorpcyjnych sorbentów w układzie dynamicznym wydaje się dobór odpowiedniego materiału z którego wykonany jest spiek w kolumnie SPE. Spiek powinien wykazywać jak najmniejszą sorpcję analitu. Zbadano zatrzymywanie Eu(III) na różnych rodzajach spieków stosowanych w kolumnach sorpcyjnych. W tym celu spieki umieszczono w plastikowych kolumnach sorpcyjnych i nanoszono 1 mL roztworu jonów Eu(III) o stężeniu 50 ng/mL o pH równym 2. Wyniki przedstawiono tabeli 38.

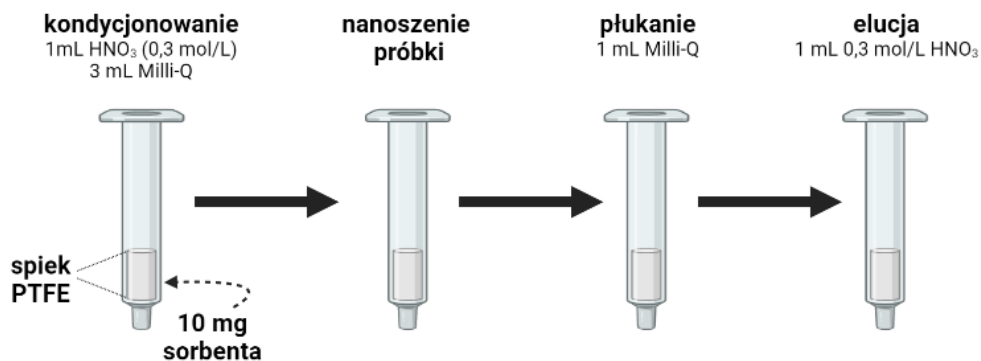
Tabela 38. Zatrzymywanie jonów Eu(III) (50 ng/mL) na różnych rodzajach spieków umieszczonych w kolumnach sorpcyjnych.

Typ spieku	Zatrzymywanie Eu(III) $\pm$ SD, %
z włókna szklanego	36,5 $\pm$ 4,3
z polietylenu	17,7 $\pm$ 0,3
z teflonu (PTFE), średnica porów 20 μ m	17,5 $\pm$ 0,6
z teflonu (PTFE), Omnifit, średnica porów 5 μ m	3,9 $\pm$ 0,1

Zaobserwowano stosunkowo wysokie zatrzymywanie jonów Eu(III) ok. 37% na spieku wykonanym z włókna szklanego. Potwierdzeniem dobrego zatrzymywania Ln na włóknie szklanym są badania Yu-Jun i Xian-Hua [325], którzy zauważyli, że lantanowce są adsorbowane na powierzchni włókna szklanego w wyniku wiązań chemicznych, a także adsorpcji fizycznej. Na spiekach wykonanych z polietylenu i teflonu o średnicy porów 20 μ m zatrzymywanie Eu(III) wynosiło ok. 18%. Natomiast najniższe zatrzymywanie ok. 4% uzyskano na spiekach wykonanych z teflonu o średnicy porów 5 μ m, które wybrano do dalszych badań.

Następnie zoptymalizowaną metodę wydzielania jonów Eu(III) techniką d-SPE zastosowano do ekstrakcji do fazy stałej prowadzonej w kolumnach. W tym celu w plastikowych kolumnach SPE o średnicy 9 mm umieszczono spiek PTFE o średnicy porów 5 μ m i 10 mg sorbentów. Zastosowano komorę próżniową do metody SPE, jednak wytwarzana próżnia była zbyt niska, aby umożliwić przepływ roztworu przez kolumnę SPE. Kolejne kolumny ekstrakcyjne przygotowano w strzykawkach o długości 5 cm i średnicy 9 mm w których umieszczono spiek PTFE o średnicy porów 5 μ m i 10 mg sorbentów. Tak przygotowane kolumny umożliwiały przepływ roztworu, jednak ich wadą był brak możliwości automatyzacji procesu wydzielania materiałów.

Procedura wydzielania jonów Eu(III) na mezoporowatych materiałach krzemionkowych techniką SPE prowadzona w kolumnach przygotowanych w strzykawkach została przedstawiona na rysunku 61.



Rysunek 61. Schematy procedur wydzielania jonów Eu(III) techniką ekstrakcji do fazy stałej w kolumnie sorpcyjnej (strzykawce).

Następnie zgodnie z procedurą przedstawioną na rysunku 61 sprawdzono odzysk jonów Eu(III) techniką SPE w kolumnach. W optymalnych warunkach wydzielania uzyskano ilościowe odzyski jonów Eu(III) (> 91%) ze wszystkich badanych sorbentów techniką SPE w kolumnach. Powtarzalność procesu wydzielania jonów Eu(III) na badanych sorbentach była bardzo dobra i zawierała się w zakresie 1 - 2%.

W związku z tym, że kolumnami ekstrakcyjnymi były strzykawki, nie możliwa była precyzyjna kontrola prędkości przepływu próbki. Obliczona została średnia prędkość przepływu próbki przez strzykawkowe kolumny SPE dla 5 cykli, która wynosiła $\approx 0,27$ ml/min.

W kolejnym etapie badań sprawdzono możliwość zateżnienia Eu(III) na badanych sorbentach. W tym celu na kolumny nanoszono objętości 20 mL i 10 mL roztworów wzorcowych Eu(III) o stężeniach 0,5 ng/mL i 1 ng/mL o pH 2. Zatrzymany analit eluowano 1 mL roztworu 0,3 mol/L HNO₃.

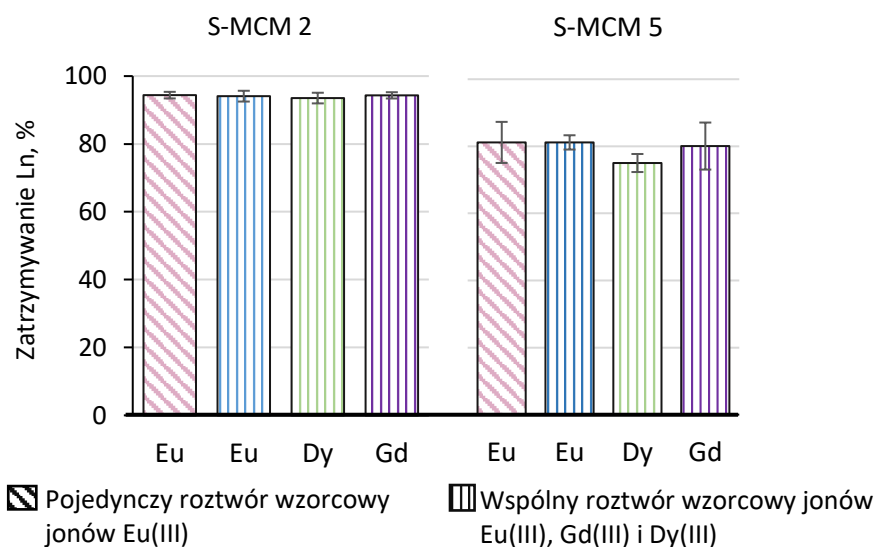
Tabela 39. Wpływ objętości roztworu wzorcowego Eu(III) nanoszonego na sorbent na odzysk analitu.

Stężenie Eu(III), ng/mL	Objętość, mL	Odzysk $\pm$ SD, %			Współczynnik zateżnienia
		S-MCM 2	S-MCM 3	S-MCM 5	
1	20	91,9 $\pm$ 2,3	85,2 $\pm$ 5,2	87,5 $\pm$ 2,0	20
0,5	10	105,0 $\pm$ 1,8	94,9 $\pm$ 2,2	96,1 $\pm$ 1,4	10
1	10	S-KIT 5-1	S-KIT 5-3	S-KIT 6-1	10
		98,6 $\pm$ 1,4	98,8 $\pm$ 0,8	97,1 $\pm$ 2,0	

Na podstawie wyników przedstawionych w tabeli 39, zauważyć można, że uzyskano ilościowy odzysk jonów Eu(III) z badanych sorbentów podczas zatężania 10 mL roztworu wzorcowego o stężeniu 0,5 ng/mL dla sorbentów MCM-41 oraz 1 ng/mL dla sorbentów KIT-5 i KIT-6. Podczas zatężania 20 mL roztworu wzorcowego o stężeniu 1 ng/mL uzyskano odzysk powyżej 90% tylko z sorbenta S-MCM-2. W związku z tym stwierdzono, że maksymalny współczynnik zatężania Eu(III) na badanych sorbentach wynosił 10.

5.6.3. Zastosowanie opracowanej metody do wydzielania Eu, Gd i Dy z próbek żywności i wody

Opracowaną procedurę wydzielania Eu(III) zastosowano do wydzielania trzech wybranych jonów Ln(III): Eu(III), Gd(III) i Dy(III) na modyfikowanych materiałach MCM-41, KIT-5 i KIT-6 przed ich końcowym oznaczeniem techniką ICP-MS. W pierwszym etapie sprawdzono efektywność zatrzymywania jonów Eu(III), Gd(III) i Dy(III) ze wspólnego roztworu wzorcowego o stężeniu 10 ng/mL. Na rysunku 62 przedstawiono przykładowy wykres zatrzymywania wybranych Ln na materiałach S-MCM 2 i S-MCM 5. Na wszystkich badanych sorbentach zatrzymywanie trzech jonów Ln(III) wynosiło od 82% do 96%. Nie zauważono różnic w efektywności zatrzymywania pomiędzy trzema badanymi jonami Ln(III).



Rysunek 62. Zatrzymywanie jonów Ln(III) na materiałach S-MCM 2 i S-MCM 5 modyfikowanych grupami tiolowymi.

Użyteczność uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych typu MCM-41, KIT-5 i KIT-6 modyfikowanych 3-merkapropropylotrimetoksylanem zbadano stosując je do wydzielania małych stężeń analitu (1 ng/mL) z wody źródlanej Saguaro oraz próbek roślinnych

(Yerba Mate). W tym celu zastosowano procedurę przedstawioną na rysunku 61, stosując optymalne warunki ustalone na roztworach wzorcowych.

Na podstawie wyników przedstawionych w tabeli 40 zaobserwowano, że odzyski jonów Eu(III), Gd(III) i Dy(III) z wody źródlanej i próbki roślinnej na wszystkich sorbentach były na podobnym poziomie. Najlepsze wartości odzysków analitów (83 – 106 %) z sorbentów S-MCM 2, S-MCM 3 i S-MCM 5 uzyskano z wody źródlanej, która przed wzbogaceniem została 200-krotnie rozcieńczona (tabela 40). Odzyski badanych jonów Ln(III) z tych sorbentów z wody źródlanej nierozcieńczonej wahały się od 27% do 56% w zależności od sorbenta. Najwyższe odzyski Eu, Gd i Dy z nierozcieńczonej wody uzyskano na materiale S-MCM-3, który charakteryzował się największą liczbą grup funkcyjnych, natomiast niższe odzyski uzyskano na materiałach S-MCM 2 i S-MCM 5, które posiadały mniej grup funkcyjnych. Na materiałach S-MCM 2 i S-MCM 5 odzyski analitów z nierozcieńczonej wody źródlanej były zbliżone, co sugeruje, że metoda modyfikacji materiału nie ma większego wpływu na wydzielanie badanych jonów. Jak można zauważyć, zwiększenie objętości nanoszonej próbki z 1 mL do 5 mL spowodowało obniżenie odzysku o ok. 5,5-raza dla sorbentów S-MCM 2 i S-MCM 5, jedynie w przypadku materiału S-MCM 3 wpływ objętości nanoszonej próbki jest niewielki. Najniższe odzyski (7,6 – 9,7%) jonów Eu(III), Gd(III) i Dy(III) uzyskano ze wzbogaconej próbki Yerba Mate z materiałów S-MCM-2 i S-MCM-5.

W tabeli 41 przedstawiono odzyski jonów Eu(III), Gd(III) i Dy(III) z materiałów S-MCM2, S-MCM 3 i S-MCM 5, które poddano dwukrotnemu kondycjonowaniu. Takie podejście nie zostało uwzględnione podczas optymalizacji warunków wydzielania z roztworów wzorcowych, ponieważ jednokrotne kondycjonowanie pozwalało na uzyskanie ilościowego odzysku analitu. Zastosowanie kondycjonowania dwukrotnego sorbentów umożliwiło uzyskanie wysokich wartości odzysków badanych jonów (86 - 103%) z próbki wody źródlanej 25 razy rozcieńczonej. Na materiał S-MCM 3 kondycjonowany dwukrotnie naniesiono wzbogaconą w anality nierozcieńczoną próbkę wody źródlanej uzyskując poprawę odzysku o ok. 32%. Odzysk jonów Ln(III) wynoszący 80 - 82% oraz niskie wartości RSD (1,6 – 2,7%) wskazują na dobrą dokładność i powtarzalność opracowanej metody wydzielania i oznaczania jonów Eu(III), Gd(III) i Dy(III) w próbkach wody źródlanej.

Na materiał S-MCM 3 dwukrotnie kondycjonowany naniesiono również wzbogaconą w badane jony Ln(III) próbkę Yerba Mate uzyskując odzysk 22% dla Eu, 26% dla Gd i 25% dla Dy. Prawdopodobnie w próbce Yerba Mate zawartych jest więcej składników mineralnych w postaci makro- i mikroelementów, które mogą mieć większe powinowactwo do grup tiolowych niż badane jony Ln(III), tym samym blokując miejsca aktywne w sorbencie. Uzyskane wyniki wskazują na to, że zastosowanie materiałów MCM-41 modyfikowanych grupami tiolowymi nie jest odpowiednie do próbek o skomplikowanej matrycy.

Tabela 40. Odzysk Eu, Gd i Dy z wody źródlanej i próbek roślinnych uzyskany na mezoporowatych materiałach krzemionkowych typu MCM-41 modyfikowanych 3-merkaptopropylotrimetoksylanem jednokrotnie kondycjonowanych ($m_{\text{sorbanta}} = 10 \text{ mg}$, $\text{pH}_{\text{próbki}} = 2$, $V_{\text{eluenta}} = 1 \text{ mL}$, $n=3$).

	Badana próbka	Rozcieńczenie	$V_{\text{próbki}}$, mL	Dodatek Ln, ng	Odzysk $\pm$ SD, % (RSD, %)		
					S-MCM 2	S-MCM 3	S-MCM 5
Eu	Woda pitna źródlana	200	1	1	86,92 $\pm$ 4,87 (5,50)	82,80 $\pm$ 5,35 (6,46)	103,23 $\pm$ 4,81 (4,66)
		0	1	1	29,97 $\pm$ 0,49 (1,62)	54,64 $\pm$ 7,25 (13,28)	29,28 $\pm$ 1,44 (4,93)
		0	5	5	6,10 $\pm$ 0,23 (3,70)	42,77 $\pm$ 0,84 (1,97)	5,82 $\pm$ 0,19 (3,25)
	Yerba mate	2	5	10	9,67 $\pm$ 0,37 (3,82)	–	8,35 $\pm$ 0,66 (7,94)
Gd	Woda pitna źródlana	200	1	1	89,58 $\pm$ 5,37 (6,00)	88,81 $\pm$ 10,75 (12,10)	108,15 $\pm$ 9,87 (9,12)
		0	1	1	27,17 $\pm$ 4,03 (14,84)	55,70 $\pm$ 6,03 (10,82)	32,58 $\pm$ 4,50 (13,80)
		0	5	5	5,62 $\pm$ 0,49 (8,67)	41,83 $\pm$ 3,45 (8,26)	5,47 $\pm$ 1,34 (24,60)
	Yerba mate	2	5	10	9,59 $\pm$ 0,65 (6,77)	–	8,71 $\pm$ 0,93 (10,68)
Dy	Woda pitna źródlana	200	1	1	99,12 $\pm$ 6,42 (6,48)	99,87 $\pm$ 12,87 (12,89)	105,53 $\pm$ 3,14 (2,98)
		0	1	1	26,75 $\pm$ 3,12 (11,67)	52,31 $\pm$ 6,39 (12,21)	27,94 $\pm$ 1,39 (4,98)
		0	5	5	5,59 $\pm$ 0,49 (8,69)	37,78 $\pm$ 1,47 (3,90)	4,74 $\pm$ 0,46 (9,66)
	Yerba mate	2	5	10	8,59 $\pm$ 0,43 (4,78)	–	7,57 $\pm$ 0,46 (6,05)

Tabela 41. Odzysk Eu, Gd i Dy z wody źródlanej i próbek roślinnych uzyskany na mezoporowatych materiałach krzemionkowych typu MCM-41 modyfikowanych 3-merkaptopropylotrimetoksylanem dwukrotnie kondycjonowanych ($m_{\text{sorbanta}} = 10 \text{ mg}$, $\text{pH}_{\text{próbki}} = 2$, $V_{\text{eluenta}} = 1 \text{ mL}$, $n=3$).

	Badana próbka	Rozcieńczenie	$V_{\text{próbki}}$, mL	Dodatek Ln, ng	Odzysk $\pm$ SD, % (RSD, %)		
					S-MCM 2	S-MCM 3	S-MCM 5
Eu	Woda pitna źródlana	25	1	1	87,46 $\pm$ 8,16 (9,33)	90,98 $\pm$ 6,01 (6,61)	103,30 $\pm$ 7,47 (7,23)
		0	1	1		81,09 $\pm$ 2,00 (2,47)	
	Yerba mate	2	1	1		22,35 $\pm$ 1,76 (7,90)	
Gd	Woda pitna źródlana	25	1	1	88,26 $\pm$ 2,64 (2,99)	96,75 $\pm$ 5,10 (5,27)	101,75 $\pm$ 2,51 (2,46)
		0	1	1		82,41 $\pm$ 2,24 (2,71)	
	Yerba mate	2	1	1		26,10 $\pm$ 1,30 (4,97)	
Dy	Woda pitna źródlana	25	1	1	85,91 $\pm$ 2,19 (2,55)	93,67 $\pm$ 1,37 (1,46)	100,54 $\pm$ 4,69 (4,66)
		0	1	1		80,44 $\pm$ 1,26 (1,56)	
	Yerba mate	2	1	1		25,06 $\pm$ 1,65 (6,58)	

Materiały KIT-5 i KIT-6 modyfikowane grupami tiolowymi charakteryzowały się nieco lepszymi właściwościami sorpcyjnymi niż materiały MCM-41 wobec jonów Eu(III), Gd(III) i Dy(III) z próbki o nieskomplikowanej matrycy (tabela 42). Wartości odzysku jonów Eu(III), Gd(III) i Dy(III) z próbek wody źródlanej 200 razy rozcieńczonej na badanych sorbentach KIT-5 i KIT-6 mieściły się odpowiednio w przedziałach 74 – 118%, 105 – 119% i 66 – 105%. Najniższe wartości odzysku Eu(III) i Dy(III) i wysokie wartości RSD uzyskano z sorbenta S-KIT 5-3. Wartości odzysku jonów Ln(III) z próbek wody źródlanej rozcieńczonej 200-krotnie z materiału S-KIT 5-3 były niższe (np. o ok. 33% dla jonów Eu(III)) niż z materiału S-KIT 5-1. Może być to konsekwencją tego, że materiał S-KIT 5-3 został zmodyfikowany metodą współstrącania, która powodowała zanik mezoporowatej struktury, co zostało przedstawione na początku tego rozdziału (rysunek 57 – TEM). Metoda modyfikacji materiałów KIT-5 wpływa na jego właściwości sorpcyjne w stosunku do jonów Eu(III), Gd(III) i Dy(III).

W przypadku materiałów KIT-5 i KIT-6 wprowadzenie podwójnego kondycjonowania nie wpłynęło na ich właściwości sorpcyjne. Wartości odzysków jonów Ln(III) z wody źródlanej uzyskane z sorbentów podwójnie kondycjonowanych są porównywalne z wartościami uzyskanymi z sorbentów pojedynczo kondycjonowanych. Ponadto w przypadku próbek o skomplikowanej matrycy (próbka Yerba Mate) wartości odzysków badanych jonów Ln(III) mieściły się w przedziale od 6 do 10% (tabela 43).

Tabela 42. Odzysk Eu, Gd i Dy z wody źródlanej uzyskany na mezoporowatych materiałach krzemionkowych typu KIT-5 i KIT-6 modyfikowanych 3-merkaptopropylotrimetoksylanem ($m_{\text{sorbanta}} = 10 \text{ mg}$, $\text{pH}_{\text{próbki}} = 2$, $V_{\text{eluanta}} = 1 \text{ mL}$, $n=3$).

	Badana próbka	Rozc.	$V_{\text{próbki}}$, mL	Dodatek Ln, ng	Odzysk $\pm$ SD, % (RSD, %)			
					S-KIT 5 - 1	S-KIT 5 - 3	S-KIT 6 - 1	S-KIT 6 - 3
Eu	Woda pitna źródlana	200	1	1	106,82 $\pm$ 9,50 (8,90)	73,84 $\pm$ 7,12 (9,64)	117,63 $\pm$ 12,83 (10,90)	104,34 $\pm$ 8,81 (8,44)
		0			28,30 $\pm$ 1,62 (5,73)	41,98 $\pm$ 9,80 (23,34)	70,52 $\pm$ 4,54 (6,44)	62,54 $\pm$ 2,99 (4,79)
Gd		200	1	1	113,45 $\pm$ 0,30 (0,26)	106,57 $\pm$ 16,85 (15,81)	118,72 $\pm$ 8,70 (7,33)	105,09 $\pm$ 5,32 (5,06)
		0			25,74 $\pm$ 3,43 (13,34)	44,29 $\pm$ 9,54 (21,54)	68,61 $\pm$ 1,70 (2,48)	56,85 $\pm$ 3,49 (6,15)
Dy		200	1	1	101,84 $\pm$ 4,19 (4,11)	65,58 $\pm$ 9,08 (13,85)	104,59 $\pm$ 2,33 (2,23)	100,75 $\pm$ 3,53 (3,50)
		0			20,71 $\pm$ 2,14 (10,32)	33,04 $\pm$ 7,43 (22,50)	53,14 $\pm$ 1,83 (3,44)	47,80 $\pm$ 0,95 (1,98)

Tabela 43. Odzysk Eu, Gd i Dy z wody źródlanej i próbki roślinnej uzyskany na mezoporowatych materiałach krzemionkowych typu KIT-5 i KIT-6 modyfikowanych 3-merkaptopropylotrimetoksylanem ($m_{\text{sorbanta}} = 10 \text{ mg}$, $\text{pH}_{\text{próbki}} = 2$, $V_{\text{eluanta}} = 1 \text{ mL}$, $n=3$).

	Badana próbka	Rozc.	$V_{\text{próbki}}$, mL	Dodatek Ln, ng	Odzysk $\pm$ SD, % (RSD, %)			
					S-KIT 5 - 1	S-KIT 5 - 3	S-KIT 6 - 1	S-KIT 6 - 3
Eu	Woda pitna źródlana	25	1	1	95,70 $\pm$ 5,70 (5,95)	73,07 $\pm$ 0,7 (2,85)	104,77 $\pm$ 5,04 (4,81)	93,66 $\pm$ 6,14 (6,55)
		0	1	1	42,49 $\pm$ 1,71 (4,03)	51,25 $\pm$ 7,63 (14,88)	69,07 $\pm$ 1,87 (2,71)	72,58 $\pm$ 4,50 (6,19)
	Yerba mate	2	1	1	6,01 $\pm$ 0,5 (8,26)	–	7,70 $\pm$ 0,67 (8,86)	–
Gd	Woda pitna źródlana	25	1	1	105,25 $\pm$ 4,22 (4,01)	77,11 $\pm$ 3,28 (4,26)	104,14 $\pm$ 2,72 (2,61)	102,45 $\pm$ 3,06 (2,99)
		0	1	1	41,16 $\pm$ 2,78 (6,75)	20,32 $\pm$ 2,36 (11,63)	68,15 $\pm$ 3,61 (5,30)	73,99 $\pm$ 1,44 (1,95)
	Yerba mate	2	1	1	6,28 $\pm$ 1,01 (16,14)	–	8,98 $\pm$ 2,20 (24,44)	–
Dy	Woda pitna źródlana	25	1	1	91,63 $\pm$ 4,81 (4,93)	72,21 $\pm$ 4,59 (6,36)	102,78 $\pm$ 3,22 (3,13)	97,90 $\pm$ 5,15 (5,26)
		0	1	1	36,10 $\pm$ 2,40 (6,64)	15,12 $\pm$ 2,44 (16,11)	58,91 $\pm$ 2,82 (4,79)	69,29 $\pm$ 3,13 (4,51)
	Yerba mate	2	1	1	6,80 $\pm$ 1,52 (22,40)	–	9,96 $\pm$ 0,78 (7,84)	–

Podsumowanie i wnioski

W rozprawie doktorskiej opisałam badania dotyczące opracowania metodyki badania lantanowców i ich specjacji w próbkach żywności (wody pitne i próbki roślinne) i biologicznych (ludzkie komórki nowotworowe). Podjęte przeze mnie badania mają charakter wielonurtowy badania rozpoczęłam od modelowania specjacji chemicznej Eu, Gd i Dy z kwasem kawowym, następnie opracowałam metody oznaczania wybranych Ln technikami HR-CS AAS i ICP-MS, a w ostatniej części badań opracowałam procedurę wydzielania Eu, Gd i Dy na mezoporowatych materiałach krzemionkowych techniką SPE.

W pierwszej części rozprawy doktorskiej opisałam badania dotyczące modelowania specjacji jonów Eu(III), Gd(III) i Dy(III) z kwasem kawowym w roztworach wodnych. Badania rozpoczęłam od wyznaczenia stałych protonowania kwasu kawowego trzema technikami: potencjometrii, spektrofotometrii i NMR. Stałe protonowania kwasu kawowego uzyskane tymi technikami wykazują dobrą zgodność, co wskazuje na użyteczność zastosowanych technik w tych badaniach. Wartości $\log K$ uzyskane za pomocą miareczkowania potencjometrycznego wynoszą 4,33; 8,66; 11,93 i są zgodne z wartościami przedstawionymi w literaturze [203]. Stałe protonowania kwasu kawowego zostały wykorzystane do wyznaczania składu i stałych trwałości związków kompleksowych jonów Eu(III), Gd(III) i Dy(III) z kwasem kawowym. Zidentyfikowałam powstawanie dwóch form kompleksów typu LnL i $[\text{LnL}(\text{OH})]^-$ dla trzech badanych jonów lantanowców. Wyznaczyłam wartości stałych trwałości kompleksów, które są porównywalne dla wszystkich badanych metali. Najwyższą stałą trwałości wykazywał kompleks kwasu kawowego z jonami Dy(III) ($\log \beta = 11,03$), a najniższą z jonami Eu(III) ($\log \beta = 10,52$). Opracowałam również diagramy form specjacyjnych w funkcji wartości pH środowiska. Na podstawie tych diagramów stwierdziłam, że kwas kawowy jest silnym związkiem chelującym jony Ln(III) w zakresie pH 7 - 10 dla Eu, 7 - 10,5 dla Gd oraz 6,5 - 11 dla Dy. Stwierdziłam również, że kwas kawowy wykazywał najwyższą zdolność sekwestracji w stosunku do jonów Dy(III). Ponadto przeprowadzone przeze mnie badania wykazały, że koordynacja badanych jonów Ln(III) przez kwas kawowy zachodzi poprzez grupę katecholową.

W części dotyczącej oznaczania całkowitej zawartości Eu, Gd i Dy technikami HR-CS ETAAS i ICP-MS w pierwszym etapie przeprowadziłam optymalizację metody oznaczania tych metali na modelowych roztworach. W celu sprawdzenia możliwości oznaczenia Eu, Gd i Dy techniką HR-CS ETAAS wykonałam pomiary absorbancji pojedynczych roztworów wzorcowych analitów. Badania te wykazały, że sygnały atomizacji Eu, Gd i Dy rozpoczynały się od ostrego pików, co sugeruje, że mechanizm atomizacji badanych Ln jest podobny. Przypuszczać można, że pojawianie się ostrego pików na początku sygnału jest wynikiem tworzenia się specjów lantanowców o różnej trwałości termicznej (LnO , Ln_2O_3), które atomizują w różnych temperaturach. Zaobserwowałam również,

ogonowanie sygnałów, którego prawdopodobną przyczyną jest fakt, że podczas procesu atomizacji w temperaturze powyżej 2500 °C, oprócz wolnych atomów metalu tworzone są także trwałe węgliki lantanowców. Na podstawie absorbancji otrzymanych dla roztworów wzorcowych badanych lantanowców obliczyłam masy charakterystyczne Eu, Gd i Dy, które wynoszą odpowiednio 7, 16 i 4316 pg. Ze względu na niską czułość oznaczeń Gd wykluczono go z dalszych badań techniką HR-CS ETAAS.

Z uwagi na fakt, że zaobserwowałam silne oddziaływanie Eu i Dy z powierzchnią rurki grafitowej przeprowadziłam optymalizację sposobu modyfikacji powierzchni rurki grafitowej. Miało to na celu ograniczenie niekorzystnych procesów zachodzących podczas rozkładu termicznego i atomizacji, a przez to zwiększenie czułości metody. Zastosowano dwa rodzaje rurek grafitowych oraz modyfikatory permanentne Pd, Pt, Rh, Ru, Ir, Ta, Zr, Y i La. Zastosowanie rurki grafitowej z platformą wyeliminowało powstawanie ostrego pików w sygnałach atomizacji Eu i Dy, jednak sygnał dalej ogonował. Modyfikacja powierzchni platformy rurki grafitowej nie wpłynęła na poprawę sygnału atomizacji Dy tak, by umożliwić jego poprawne oznaczenie techniką HR-CS ETAAS. Podczas oznaczania Eu z zastosowaniem modyfikatora permanentnego najlepsze rezultaty uzyskałam stosując La o masie 10 µg i Hf o masie 20 µg. Badania wykazały, że La nie zabezpieczał powierzchni rurki grafitowej tak efektywnie jak Hf, różnica ta wynikać może z trwałości termicznej węglików obu metali. W związku z tym, że temperatura topnienia węgla lantanu jest niższa od stosowanej temperatury atomizacji Eu, to może on w tych warunkach odparowywać. Proces ten powoduje zmniejszenie ilości węgla w środowisku atomizacji, co prowadzi do zmniejszenia oddziaływań między Eu a węglem. Jednak węgiel lantanu, który może odparowywać szybciej niż sam Eu z powierzchni atomizera nie zabezpieczał go efektywnie przed wnikaniem europu w strukturę atomizera grafitowego, przez co dalej obserwowano efekt pamięci. Zaobserwowałam również niekorzystny efekt procesu odparowywania węglików lantanu, ponieważ powodował on erozję atomizera grafitowego. Natomiast Hf zabezpieczał powierzchnię platformy rurki grafitowej zmniejszając oddziaływanie Eu z grafitem, przez co obserwowany efekt pamięci był mniejszy.

Wyzaczyłam charakterystykę analityczną opracowanych metod oznaczania Eu techniką HR-CS ETAAS z zastosowaniem modyfikowanych atomizerów grafitowych, która obejmowała wyznaczenie zakresu roboczego wykresu kalibracyjnego, granicy wykrywalności i oznaczalności oraz powtarzalności pomiarów. Uzyskane granice wykrywalności opracowanych metod analitycznych wynosiły 0,03 ng/mL dla metody z zastosowaniem La jako modyfikatora oraz 0,25 ng/mL z zastosowaniem Hf jako modyfikatora. Opracowane przeze mnie metody charakteryzowały się dobrymi powtarzalnościami wynoszącymi 3,8% i 3,1% odpowiednio dla modyfikatora La i Hf. Masy charakterystyczne Eu podczas oznaczania techniką HR-CS ETAAS wynosiły odpowiednio 8,7 pg i 10,5 pg dla oznaczeń w atomizerze grafitowym modyfikowanym La

i Hf. Podczas oznaczeń Eu we wzbogaconych próbkach wód pitych i roślinnych tylko zastosowanie Hf jako modyfikatora pozwoliło na uzyskanie ilościowych odzysków analitu. Jednak uzyskane wartości granic wykrywalności Eu techniką HR-CS ETAAS nie pozwalają na jego bezpośrednią analizę w niezanieczyszczonych wodach i próbkach roślinnych.

W kolejnej części badań podjęłam próbę opracowania metody oznaczania Eu w wodach i próbkach roślinnych z zastosowaniem spektrometrii mas z plazmą indukcyjnie wzbudzoną. W przypadku oznaczania Ln techniką ICP-MS występują interferencje izobaryczne oraz pochodzące od jonów wieloatomowych (BaO^+ , BaOH^+) oraz lantanowców o niższej masie atomowej podczas oznaczania Ln o wyższej masie atomowej. W celu wyeliminowania interferencji spektralnych wykorzystałam komorę ORS^3 stosując hel jako gaz kolizyjny i tlen jako gaz reakcyjny. Zoptymalizowałam przepływ gazów komorowych, helu i tlenu, oraz potencjał dyskryminacji energii kinetycznej (KED). Ponieważ prowadziłam badania jednoczesnego oznaczania Eu, Gd i Dy, dlatego wybrałam kompromisowe optymalne warunki oznaczania trzech metali. W komorze ORS^3 stosowałam hel o prędkości przepływu 5 mL/min i potencjał dyskryminacji energii kinetycznej wynoszący 0 V lub tlen o prędkości przepływu 0,35 mL/min w komorze ORS^3 i potencjał dyskryminacji energii kinetycznej wynoszący -10 V. Przeprowadziłam walidację opracowanej metody oznaczania Eu, Gd i Dy techniką ICP-QQQ, granice wykrywalności Eu, Gd i Dy wynosiły odpowiednio 8,3 pg/mL, 9,2 pg/mL i 23,3 pg/mL kiedy w komorze ORS^3 stosowano hel (5 mL/min) oraz 3,3 pg/mL, 2 pg/mL i 0,3 pg/mL kiedy stosowano tlen (0,35 mL/min). Powtarzalność metody z zastosowaniem tlenu w komorze ORS^3 była lepsza niż z zastosowaniem helu i wynosiła 0,4 – 1,5% dla wzorca o stężeniu 20 ng/mL. Uzyskałam ilościowy odzysk badanych lantanowców ze wzbogaconych próbek wody podczas pomiarów z zastosowaniem komory kolizyjno/reakcyjnej wypełnionej helem jak i tlenem. Natomiast w przypadku próbek roślinnych (grzyby *mun*) zastosowanie helu pozwoliło na ilościowy odzysk wszystkich badanych Ln, ale stosując tlen uzyskałam ilościowy odzysk tylko Gd, natomiast odzyski Eu i Dy były przeszacowane (118% i 111%), co wskazuje na nieskuteczną eliminację interferencji. W CRM liści herbaty INCT-TL-1 otrzymałam ilościowy odzysk Eu, a w mieszance ziół INCT-MPH-2, która zawierała duże zawartości Ba uzyskano niższy odzysk Eu w obu stosowanych trybach pomiarowych (91,5% w trybie helowym i 92,0% w trybie tlenowym).

Technikę ICP-QQQ zastosowałam również do oznaczenia gadolinu w ludzkich komórkach raka jelita grubego (DLD-1), które poddałam działaniu dwóch związków gadolinu: chlorku gadolinu(III) i kompleksu $\text{Gd(III)/kwas kawowy}$. W pierwszym etapie wykonałam optymalizację prędkości przepływu tlenu, który w przypadku izotopu ^{157}Gd najefektywniej usuwał interferencje, co pokazały wcześniejsze badania. Optymalizację prowadziłam na wzbogaconych w Gd próbkach zmineralizowanej pożywki i NaCl. W przypadku tych próbek prędkość przepływu tlenu wynosząca

0,2 mL/min była wystarczająca. W zoptymalizowanych warunkach wyznaczyłam granicę wykrywalności Gd, która wynosiła 2,1 pg/mL oraz oznaczyłam Gd z dobrą powtarzalnością (0,97 – 1,75%) w pożywce do hodowli komórek, roztworze 0,9% NaCl oraz w komórkach DLD-1. Wykonałam bilans masy w celu sprawdzenia, czy w trakcie zastosowanej procedury nie występują straty analitu. Uzyskałam ilościowe odzyski gadolinu dodanego do komórek zarówno w przypadku chlorku gadolinu(III) jak i kompleksu Gd(III)/kwas kawowy. Zbadałam również akumulację obu tych związków w komórkach DLD-1. Badania wykazały, że kompleks Gd(III)/kwas kawowy akumulował się w większym stopniu (6,5%) niż chlorek gadolinu(III) (2,3%). Wskazuje to, że kluczową rolę w akumulacji Gd w ludzkich komórkach nowotworowych ma jego forma specyficjna.

W związku z tym, że podczas opracowywania metod oznaczania wybranych Ln techniką HR-CS ETAAS uzyskałam zbyt wysokie wartości LOD aby zastosować ją do próbek żywności, zaś w przypadku techniki ICP-QQQ zastosowanie komory ORS3 nie pozwoliło na całkowitą eliminację interferencji w próbkach roślinnych, konieczne stało się wprowadzenie dodatkowego etapu przygotowania próbki, którym jest wydzielanie analitów na stałych sorbentach. Ostatnia część badań podjęta podczas realizacji niniejszej pracy doktorskiej dotyczyła właśnie opracowania procedury wydzielania europu, gadolinu i dysprozu z wód i próbek żywności na modyfikowanych mezoporowatych materiałach krzemionkowych MCM-41, KIT-5 i KIT-6. Materiały MCM-41 modyfikowane były N-(3-(trimetoksylilo)propylo)etylenodiaminą (Z-6020), trimetoksy[3-[[2-[(4-winylobenzyl)amino]etylo]amino]propylo]silanem (Z-6032) zawierającymi grupy aminowe oraz 3-merkaptopropylotrimetoksylsilanowym (MPTMS) zawierającym grupy tiolowe. Materiały KIT-5 i KIT-6 modyfikowane były tylko związkiem zawierającym grupy tiolowe - MPTMS. Materiały sorpcyjne użyte w badaniach różniły się metodą modyfikacji (współstrącanie i szczepienie) oraz stosunkiem molowym źródła krzemionki do odczynnika modyfikującego. Optymalizację warunków wydzielania lantanowców prowadziłam techniką ekstrakcji do fazy stałej w układzie statycznym, następnie zoptymalizowane warunki wydzielania Eu, Gd i Dy zastosowałam do wydzielania analitów stosując SPE w układzie dynamicznym z zastosowaniem strzykawek wypełnionych 10 mg badanych sorbentów. Oznaczanie analitów prowadziłam technikami ETAAS i ICP-MS.

Początkowe badania optymalizacji warunków wydzielania prowadziłam dla Eu jako modelowego pierwiastka na wszystkich badanych sorbentach ze względu na to, że zastosowałam tańszą technikę oznaczania, którą jest ETAAS. Zbadałam efektywność zatrzymywania i elucji analitu, które obejmowało wybór pH próbki oraz stężenie eluenta. Efektywność zatrzymywania jonów Eu(III) na materiałach MCM-41 modyfikowanych grupami aminowymi (Z-6032, Z-6020) zawierała się w zakresie 0 - 31%. Stwierdziłam więc, że te sorbenty nie pozwalają na wydzielanie kationowej formy europu. Najwyższą efektywność zatrzymywania Eu(III) uzyskałam na materiałach S-MCM 2, S-MCM 3, S-MCM 4, S-MCM 5, S-KIT 5-1, S-KIT 5-3, S-KIT 6-1 i S-KIT 6-3 w pH 4. Jednak

jest to dość wysokie pH, biorąc pod uwagę fakt, że w dalszych badaniach planowałam zastosowanie tych materiałów do wydzielania jonów Eu(III) z mineralizatów próbek żywności, które będą miały niskie pH. W związku z tym postanowiłam do dalszych badań wybrać pH 2, w którym efektywność zatrzymywania była nieco niższa niż w pH 4, lecz nadal była wysoka (> 93%). Na tym etapie badań zauważyłam, że na materiale S-MCM 1 uzyskałam najniższą efektywność zatrzymywania, materiał ten charakteryzował się najmniejszą ilością grup funkcyjnych, przez co wykluczyłam go z dalszych badań. Do elucji Eu(III) stosowałam 1 mL roztworu kwasu azotowego(V) o stężeniu 0,1 – 0,3 mol/L uzyskując odzysk na poziomie 58 – 96%. W związku z tym, że ilościowy odzysk Eu(III) ze wszystkich badanych sorbentów uzyskałam stosując tylko 0,3 mol/L HNO₃, to został on wybrany do dalszych badań. W optymalnych warunkach wydzielania analitów techniką d-SPE powtarzalność wynosiła 0,2 – 3,5% na modyfikowanych materiałach MCM-41, 3 – 4,3 na modyfikowanych materiałach KIT-5 oraz 2,2 – 7,9% na modyfikowanych materiałach KIT-6. Trwałość sorbentów była zróżnicowana, najwyższą trwałością charakteryzował się materiał S-MCM 3, który miał największą ilość grup funkcyjnych, a najslabszą materiał S-MCM 4 o najmniejszej ilości grup funkcyjnych. Materiały S-MCM 2, S-MCM 5 oraz KIT-5 i KIT-6 mające taką samą ilość grup funkcyjnych, ale różniące się metodą funkcjonalizacji posiadały podobną trwałość. W związku z tym, że podczas procedury wydzielania analitu techniką d-SPE zaobserwowałam straty sorbenta oraz czas przeprowadzenia jednego cyklu nanoszenia i elucji był bardzo długi (22 min) to sprawdziłam możliwość zastosowania techniki SPE w kolumnach w układzie dynamicznym w zoptymalizowanych warunkach wydzielania jonów Eu(III) techniką d-SPE. Uzyskałam ilościowe odzyski jonów Eu(III) ze wszystkich badanych sorbentów techniką SPE w kolumnach. Powtarzalność procesu wydzielania jonów Eu(III) na badanych sorbentach wynosiła 1 - 2%. Określiłam maksymalny współczynnik załężania Eu(III) na badanych sorbentach, który wynosił 10.

Kolejnym etapem tych badań było zastosowanie opracowanej procedury do wydzielania trzech wybranych jonów Ln(III): Eu(III), Gd(III) i Dy(III) na modyfikowanych materiałach MCM-41, KIT-5 i KIT-6 przed ich końcowym oznaczeniem techniką ICP-MS. Nie zauważyłam różnic w efektywności zatrzymywania pomiędzy trzema badanymi jonami Ln(III) na wszystkich badanych sorbentach. Użyteczność uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych typu MCM-41, KIT-5 i KIT-6 modyfikowanych 3-merkaptopropylotrimetoksylanem zbadałam stosując je do wydzielania małych stężeń analitu (1 ng/mL) z wody źródlanej Saguaro oraz próbek roślinnych (Yerba Mate). Najlepsze wartości odzysków analitów (83 – 106 %) z sorbentów S-MCM 2, S-MCM 3 i S-MCM 5 uzyskałam z wody źródlanej rozcieńczonej 200-krotnie. Natomiast odzyski badanych jonów Ln(III) z tych sorbentów z wody źródlanej nierozcieńczonej były niższe (27% - 56%). Najwyższe odzyski Eu, Gd i Dy z nierozcieńczonej wody uzyskałam na materiale S-MCM-3, który charakteryzował się największą liczbą grup funkcyjnych. Zwiększenie objętości nanoszonej próbki

z 1 mL do 5 mL powodowało obniżenie odzysku o ok. 5,5-raza z sorbentów S-MCM 2 i S-MCM 5, jedynie w przypadku materiału S-MCM 3 wpływ objętości nanoszonej próbki był niewielki. Poprawę efektywności wydzielania analitów (86 - 103%) z próbki wody źródlanej 25-krotnie rozcieńczonej uzyskałam stosując dwukrotne kondycjonowanie sorbentów. Natomiast odzysk analitów wzrósł o ok. 32% z materiału S-MCM 3 kondycjonowanego dwukrotnie, na który nanosiłam wzbogaconą nierozcieńczoną próbkę wody źródlanej. W przypadku próbki roślinnej odzyski były niskie, jedynie na materiale S-MCM 3 kondycjonowanym dwukrotnie uzyskałam wyższy odzysk od 22 do 26%. Na badanych materiałach MCM-41 wpływ na efektywność wydzielania analitów miała ilość grup funkcyjnych, natomiast nie zaobserwowałam wpływu metody modyfikacji materiału.

Materiały KIT-5 i KIT-6 modyfikowane grupami tiolowymi charakteryzowały się lepszymi właściwościami sorpcyjnymi niż materiały MCM-41 wobec jonów badanych jonów Ln(III) z próbki wody źródlanej. Wartości odzysku jonów Eu(III), Gd(III) i Dy(III) z próbek wody źródlanej rozcieńczonej 200 razy mieściły się odpowiednio w przedziałach 74 – 118%, 105 – 119% i 66 – 105% na badanych sorbentach KIT-5 i KIT-6. W przypadku materiałów KIT-5 i KIT-6 zastosowanie podwójnego kondycjonowania nie wpłynęło na poprawę ich właściwości sorpcyjnych. W przypadku próbki roślinnej wartości odzysków badanych jonów Ln(III) mieściły się w przedziale od 6 do 10%, wyniki te są porównywalne z wynikami uzyskanymi dla sorbentów S-MCM 2 i S-MCM 5, które mają taką samą ilość grup funkcyjnych jak materiały KIT-5 i KIT-6. Ponadto zauważyłam, że metoda modyfikacji materiałów KIT-5 wpływa na jego właściwości sorpcyjne w stosunku do jonów Eu(III), Gd(III) i Dy(III). Na tym sorbencie uzyskałam najniższe wartości odzysku Eu(III) i Dy(III) oraz słabą powtarzalność. Za przyczynę tego można uznać fakt, że zastosowana metoda modyfikacji (współstrącanie) powodowała zanik mezoporowatej struktury tego materiału.

Podczas realizacji badań szczególny nacisk kładziono na potrzebę opracowania ilościowych metod oznaczania europu, gadolinu i dysprozu, dlatego na każdym etapie badań sprawdzano dokładność metody za pomocą metody odzysku z certyfikowanych materiałów odniesienia lub wzbogaconych w anality próbek rzeczywistych.

Rozprawa dostarcza nowych informacji dotyczących specjacji kompleksów lantanowców z kwasem kawowym w roztworze wodnym. Wyniki tych badań mogą zostać wykorzystane do dalszych badań nad zrozumieniem zachowania lantanowców w różnych systemach biologicznych i środowisku. Przedstawione w rozprawie metody wydzielania wybranych lantanowców z próbek żywności (wód pitnych i próbek roślinnych) na modyfikowanych mezoporowatych materiałach krzemionkowych przed ich końcowym oznaczaniem technikami HR-CS ETAAS i ICP-MS mogą zostać wykorzystane do badania losów lantanowców w środowisku.

Streszczenie

W pracy przedstawiono wielonurtowe badania dotyczące specjacji i oznaczania lantanowców (Eu, Gd, Dy) w próbkach żywności i biologicznych. Pierwszym celem rozprawy było modelowanie specjacji związków wybranych lantanowców z kwasem kawowym w roztworze wodnym. Ta część pracy obejmowała zbadanie specjacji chemicznej, koordynacji oraz sekwestracji kwasu kawowego w stosunku do jonów europu(III), gadolinu(III) i dysprozu(III) w roztworze wodnym wykorzystując techniki potencjometryczne i spektrofotometryczne. Analiza danych pomiarowych za pomocą dedykowanych programów pozwoliła na określenie stechiometrii kompleksów i diagramów dystrybucyjnych form specjacyjnych. W celu potwierdzenia stechiometrii badanych kompleksów w roztworach wodnych przeprowadzono także badania techniką ESI-MS. Wyniki badań wykazały, że kwas kawowy jest skutecznym związkiem chelatującym wybrane lantanowce, tworząc stabilne kompleksy z Eu w zakresie pH 7 – 10, Gd w zakresie pH 7 – 10,5 oraz Dy w zakresie pH 6,5 – 11.

Drugim celem rozprawy doktorskiej było opracowanie metod oznaczania śladowych ilości wybranych lantanowców, tj. europu, gadolinu i dysprozu w żywności i wodach z wykorzystaniem technik wysokorozdzielczej atomowej spektrometrii absorpcyjnej oraz spektrometrii mas z plazmą indukcyjnie sprzężoną. W tych badaniach podjęto próby wyeliminowania problemów, które wpływają na dokładność oznaczeń Eu, Gd i Dy technikami HR-CS ETAAS i ICP-MS. W przypadku techniki HR-CS ETAAS w celu zmniejszenia oddziaływań wybranych do badań Ln z grafitem zastosowano modyfikatory powierzchni atomizera grafitowego. W technice ICP-MS wykorzystano komorę kolizyjno-reakcyjną z zastosowaniem helu jako gazu kolizyjnego i gazu jako gazu reakcyjnego w celu eliminacji interferencji spektralnych. Opracowano metodę oznaczania Eu w wodach pitnych i próbkach żywności techniką HR-CS ETAAS z modyfikacją powierzchni atomizera La i Hf. Opracowano również metody oznaczania Eu, Gd i Dy techniką ICP-MS z zastosowaniem tlenu jako gazu komorowego w wodach oraz próbkach roślinnych i biologicznych.

Trzecim celem rozprawy było opracowanie selektywnej metody wydzielenia i zatężenia Eu, Gd i Dy techniką ekstrakcji do fazy stałej na modyfikowanych uporządkowanych mezoporowatych materiałach krzemionkowych. Zbadano i porównano właściwości sorpcyjne materiałów MCM-41 o dwuwymiarowym heksagonalnym ułożeniu mezoporów oraz KIT-5 i KIT-6 mające sześcienną strukturę 3D, które były modyfikowane grupami aminowymi oraz tiolowymi. Efektywne wydzielenie wybranych lantanowców uzyskano na materiałach krzemionkowych modyfikowanych grupami tiolowymi w zakresie pH od 2 do 7. Opracowano metodę wydzielenia Eu, Gd i Dy z wód pitnych i próbek roślinnych na materiałach MCM-41, KIT-5 i KIT-6 modyfikowanych grupami tiolowymi przed ich końcowym oznaczeniem techniką ICP-MS.

Podsumowując, pierwsza część rozprawy dostarcza nowych informacji dotyczących specjacji kompleksów lantanowców z kwasem kawowym w roztworze wodnym. Badania te mogą pomóc w zrozumieniu ich zachowania w systemach biologicznych. Natomiast dwie ostatnie części pracy przedstawiające metody wydzielenia i oznaczania lantanowców będą mogły zostać wykorzystane do badania ich losów w środowisku.

Abstract

The dissertation presents multi-approach research on the speciation and determination of lanthanides (Eu, Gd, Dy) in food and biological samples. The first goal of the dissertation was to model the speciation of selected lanthanide compounds with caffeic acid in an aqueous solution. This part of the work included investigating the chemical speciation, coordination, and sequestration of caffeic acid in relation to europium(III), gadolinium(III), and dysprosium(III) ions in aqueous solution using potentiometric and spectrophotometric techniques. Analysis of the data from these measurements in dedicated programs allowed the determination of the stoichiometry of the complexes and the drawing of distribution diagrams of speciation forms. ESI-MS technique was also used to confirm the stoichiometry of the studied complexes in aqueous solutions. The results showed that caffeic acid is an effective chelating compound for selected lanthanides, forming stable complexes in the pH range 7 - 10 for Eu, 7 - 10.5 for Gd and 6.5 - 11 for Dy.

The second aim of the dissertation was to develop methods for determining trace amounts of selected lanthanides, i.e., europium, gadolinium, and dysprosium, in food and water using high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry (HR-CS AAS) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). In these studies, attempts were made to eliminate problems that affect the accuracy of Eu, Gd and Dy determinations using HR-CS ETAAS and ICP-MS techniques. In the HR-CS ETAAS technique, permanent modifiers of the graphite atomizer were used to reduce interactions between the studied Ln and graphite. In the ICP-MS technique, a collision-reaction cell with helium as the collision gas and gas as the reaction gas was used to eliminate spectral interferences. A method for determining Eu in drinking water and food samples was developed using HR-CS ETAAS technique with the use of permanent modification of the atomizer Surface with the La and Hf. A methods for determining Eu, Gd, and Dy using ICP-MS with oxygen as a cell gas were also developed for water, plant and biological samples.

The third aim of the dissertation was to develop a selective method for isolation and preconcentration of Eu, Gd, and Dy using solid-phase extraction technique on modified ordered mesoporous silica materials. The sorption properties of MCM-41 materials with a two-dimensional hexagonal structure, and KIT-5 and KIT-6 materials with a three-dimensional cubic structure, modified with amino and thiol groups, were examined and compared. The tested lanthanides were effectively extracted on silica materials modified with thiol groups in the pH range 2-7. A method was developed for separation of Eu, Gd, and Dy from drinking water and plant samples using MCM-41, KIT-5, and KIT-6 materials modified with thiol groups before their determination using the ICP-MS technique.

In summary, the first part of the dissertation provides new information on the speciation of lanthanide complexes with caffeic acid in aqueous solutions. These studies can help understand

their behavior in biological systems. The latter two parts of the dissertation, presenting methods for isolating and determining lanthanides, can be used to study their fate in the environment.

Dorobek naukowy

Publikacje wchodzące w skład dysertacji

- **Ż. Arciszewska**, S. Gama, B. Leśniewska, J. Malejko, E. Nalewajko-Sieliwoniuk, E. Zambrzycka-Szelewa, B. Godlewska-Żyłkiewicz, The translocation pathways of rare earth elements from the environment to the food chain and their impact on human health, *Process Safety and Environmental Protection*, 2022, 168, 205-223 (IF = 7,8)
- **Ż. Arciszewska**, S. Gama, M. Kalinowska, G. Świdorski, R. Świsłocka, E. Gołębiowska, M. Naumowicz, M. Worobiczuk, A. Cudowski, A. Pietryczuk, C. De Stefano, D. Milea, W. Lewandowski, B. Godlewska-Żyłkiewicz, Caffeic acid/Eu(III) complexes: solution equilibrium studies, structure characterization and biological activity, *International Journal of Molecular Sciences*, 2022, 23, 888 (IF = 6,0)
- E. Nalewajko-Sieliwoniuk, S. Gama, **Ż. Arciszewska**, P. Bogdan, M. Naumowicz, M. Kalinowska, G. Świdorski, R. Świsłocka, W. Lewandowski, G. Lando, D. Milea, B. Godlewska-Żyłkiewicz, Chemical speciation of caffeic and p-coumaric acids with selected lanthanides, *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 382, 121915 (IF = 5,6)

Rozdziały w monografiach wchodzące w skład dysertacji

- **Ż. Arciszewska**, D. Milea, S. Gama, B. Godlewska-Żyłkiewicz, Kompleksy wybranych Ln(III) z naturalnymi kwasami fenolowymi – specjacja w roztworach wodnych, [w:] *Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości*, 2021, 192 - 196
- **Ż. Arciszewska**, B. Godlewska-Żyłkiewicz, Zastosowanie techniki wysokorozdzielczej atomowej spektrometrii absorpcyjnej do oznaczania europu, [w:] *Nauka i przemysł - lubelskie spotkania studenckie*, 2022, 111-114

Publikacje nie wchodzące w zakres niniejszej rozprawy

- B. Godlewska-Żyłkiewicz, R. Świsłocka, M. Kalinowska, A. Golonko, G. Świdorski, **Ż. Arciszewska**, E. Nalewajko, M. Naumowicz, W. Lewandowski, Biologically active compounds of plants: structure-related antioxidant, microbiological and cytotoxic activity of selected carboxylic acids, *Materials*, 2020, 13, 44-54 (IF = 3,4)
- B. Leśniewska, **Ż. Arciszewska**, A. Wawrzyńczak, S. Jarmolińska, I. Nowak, B. Godlewska-Żyłkiewicz, Method development for determination of trace amounts of palladium in environmental water samples by ICP-MS/ MS after pre-concentration on thiol-functionalized MCM-41 materials, *Talanta*, 2020, 217, 121004 (IF = 6,1)
- **Ż. Arciszewska**, B. Godlewska-Żyłkiewicz, Dlaczego lantanowce należą do metali krytycznych technologicznie? *Analityka*, 2021, 2.
- G. Świdorski, M. Kalinowska, E. Gołębiowska, R. Świsłocka, W. Lewandowski, N. Kowalczyk, M. Naumowicz, A. Cudowski, A. Pietryczuk, E. Nalewajko-Sieliwoniuk, I. Wysocka, **Ż. Arciszewska**, B. Godlewska-Żyłkiewicz, Structures, antioxidant properties, and antimicrobial properties of Eu(III), Gd(III), and Dy(III) caffeinates and p-coumarates, *Molecules* 2023, 28, 6506 (IF = 4,6)

Uczestnictwo w projektach naukowych

- Projekt badawczy: „Badania zależności między strukturą molekularną a aktywnością biologiczną związków pochodzenia naturalnego o potencjalnym działaniu konserwującym i ich kompleksów z metalami”, Narodowe Centrum Nauki, OPUS 2019 – 2023, **Doktorant stypendysta**, 01.10.2019 – 01.10.2021
- Projekt badawczy: „Gadolin jako wskaźnik antropogenicznego zanieczyszczenia środowiska: opracowanie metody wydzielania Gd z próbek wód i żywności techniką ekstrakcji do fazy stałej z wykorzystaniem mezoporowatych materiałów krzemionkowych”, Konkurs na małe projekty badawcze 2022 r., Wydział Chemii, Uniwersytetu w Białymstoku, **Kierownik**, 15.03.2022 – 31.12.2022

Wyjazdy naukowe

- Dipartimento di Scienze Chimiche, Biologiche, Farmaceutiche ed Ambientali, CHIBIOFARAM, Università degli Studi di Messina, Włochy, cel wyjazdu: „Caffeic acid interactions towards lanthanides: a thermodynamic study in aqueous solution”, 10.09.2021 – 08.10.2021
- University of Pau and Pays de l'Adour (UPPA); Joint Research Unit (CNRS); The Institute of Analytical Sciences and Physico-Chemistry for Environment and Materials (IPREM), Francja, cel wyjazdu: „Speciation of lanthanides complex in biological systems”, 01.09.2022 – 22.09.2022

Udział w konferencjach naukowych

Konferencje międzynarodowe: komunikaty ustne (2), postery (3)

Konferencje krajowe: komunikaty ustne (1), postery (5)

- 2023 European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry (EWCP2023), Ljubljana, Słowenia, 29.01. – 03.02.2023,
Ż. Arciszewska, A. Wawrzyńczak, I. Nowak, J. Jiménez-Lamana, J. Szpunar, B. Godlewska-Żyłkiewicz, „Determination of lanthanides in food samples by ICP-MS after their initial preconcentration on functionalized mesoporous silica materials” (poster)

Ż. Arciszewska, B. Leśniewska, A. Jabłońska-Trypuć, M. Kalinowska, W. Lewandowski, **B. Godlewska-Żyłkiewicz**, „Development of ICP-MS method for studies of gadolinium accumulation of in human cell lines” (poster)
- Nauka i przemysł – lubelskie spotkania studenckie, online, 27.06.2021, **Ż. Arciszewska**, B. Godlewska-Żyłkiewicz „Zastosowanie techniki wysokorozdzielczej atomowej spektrometrii absorpcyjnej do oznaczania europu” (komunikat ustny)
- Związki Biologicznie Czynne – Aktywność, Struktura, Synteza, Białystok, 24 – 25.06.2022, **Ż. Arciszewska**, D. Milea, S. Gama, B. Godlewska-Żyłkiewicz, „Badania specjacji kompleksów kwasu kawowego z jonami Gd(III) w roztworach wodnych” (poster)
- XV Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie, Toruń, 20 – 22.06.2022, **Ż. Arciszewska**, B. Godlewska-Żyłkiewicz „Lantanowce i metody ich oznaczania w próbkach żywności” (poster)

- Konwersatorium Spektrometrii Atomowej 2021, Białystok, 6-8.09.2021, **Ż. Arciszewska**, B. Godlewska-Żyłkiewicz „Badanie możliwości zastosowania wysokorozdzielczej atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w kuwecie grafitowej do oznaczania europu” (poster)
- Nauka i przemysł – metody spektroskopowe, nowe wyzwania i możliwości, online, 29-30.06.2021, **Ż. Arciszewska**, D. Milea S. Gama, B. Godlewska-Żyłkiewicz, „Kompleksy wybranych Ln(III) z naturalnymi kwasami fenolowymi – specjacja w roztworach wodnych” (poster)
- Międzynarodowa Multidyscyplinarna Konferencja Doktorantów US 2.0 MKDUS 2.0, online, 23-25.06.2021, **Ż. Arciszewska**, „Zastosowanie materiałów sorpcyjnych na bazie mezoporowatej krzemionki do wydzielania lantanowców z próbek środowiskowych” (komunikat ustny)
- International Symposium on Thermodynamics of Metal Complexes (ISMEC 2021), online/Białystok, 16 – 19.06.2021, **Ż. Arciszewska**, E. Vaugon, D. Milea, S. Gama, B. Godlewska-Żyłkiewicz, „Caffeic acid coordination properties towards Eu(III) and Dy(III): a chemical speciation study in aqueous solution” (poster)
- 20th European Meeting on Environmental Chemistry, Łódź, 02 – 05.12.2019, **Ż. Arciszewska**, B. Leśniewska, A. Wawrzyńczak, S. Jarmolińska, I. Nowak, B. Godlewska-Żyłkiewicz, „Method development for determination of trace amounts of Pd in seawater by SPE-ICP-MS using thiol functionalized MCM-41 materials” (komunikat ustny)
- Konwersatorium Spektrometrii Atomowej 2018, Białystok, 24 – 26.09.2018, **Ż. Arciszewska**, B. Leśniewska, B. Godlewska-Żyłkiewicz, I. Nowak, „Oznaczanie Pt (IV) i Pd (II) techniką atomowej spektrometrii absorpcyjnej po ich wydzielaniu na modyfikowanych materiałach MCM-41” (poster)

Udział w międzynarodowych kursach specjalistycznych

- 1st ISMEC – NECTAR Training School on the Determination, Analysis and Use of Thermodynamic Data, SOLvE – Advances in SOLution Equilibria, online/Białystok, 26-28.07.2021
- 2nd ISMEC – NECTAR Training School on the Determination, Analysis and Use of Thermodynamic Data, SOLvE – Advances in SOLution Equilibria, online/Białystok, 25 – 27.07.2022

Otrzymane nagrody

- nagroda za najlepszy plakat pt. „Badanie możliwości zastosowania wysokorozdzielczej atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w kuwecie grafitowej do oznaczania europu” podczas Konwersatorium Spektrometrii Atomowej, Uniwersytet w Białymstoku, 2021

Literatura

1. Kotelnikova AD, Rogova OB, Stolbova VV. Lanthanides in the Soil: Routes of Entry, Content, Effect on Plants, and Genotoxicity (a Review). *Eurasian Soil Sci.* 2021;54:117–34.
2. Rudnick RL, Gao S. Composition of the Continental Crust. *Treatise Geochem.* 2003;3:659.
3. Greenwood NN, Earnshaw A, editors. 30 - The Lanthanide Elements (Z = 58–71). *Chem Elem* Second Ed. Oxford: Butterworth-Heinemann; 1997. p. 1227–49.
4. Kulaksız S, Bau M. Contrasting behaviour of anthropogenic gadolinium and natural rare earth elements in estuaries and the gadolinium input into the North Sea. *Earth Planet Sci Lett.* 2007;260:361–71.
5. Wysocka IA, Porowski A, Rogowska AM, Kaczor-Kurzawa D. Pierwiastki ziem rzadkich (REE) w wodach powierzchniowych i podziemnych Polski na tle innych krajów Europy. *Przegląd Geol.* 2018;66:692–705.
6. Kumari A, Panda R, Jha MK, Kumar JR, Lee JY. Process development to recover rare earth metals from monazite mineral: A review. *Miner Eng.* 2015;79:102–15.
7. Mineral commodity summaries 2023. *Miner. Commod. Summ.* 2023. Reston, VA: U.S. Geological Survey; 2023 p. 210. Report No.: 2023.
8. EC. Critical Raw Materials for the EU Report of the ad-hoc working group on defining critical raw materials. 2010.
9. Brzyska W. Lantanowce i aktynowce. Warszawa: Wydawnictwo Naukowo-Techniczne; 1996.
10. Bielański A. Podstawy chemii nieorganicznej, Tom 2, Wydawnictwo Naukowe PWN; Warszawa 2012.
11. Kaczmarek MT, Zabiszak M, Nowak M, Jastrzab R. Lanthanides: Schiff base complexes, applications in cancer diagnosis, therapy, and antibacterial activity. *Coord Chem Rev.* 2018;370:42–54.
12. Cotton SA. Scandium, Yttrium & the Lanthanides: Inorganic & Coordination Chemistry. *Encycl Inorg Chem.* John Wiley & Sons, Ltd; 2006.
13. Bünzli J-CG. Review: Lanthanide coordination chemistry: from old concepts to coordination polymers. *J Coord Chem.* 2014;67:3706–33.
14. Laing M. Gadolinium: Central Metal of the Lanthanoids. *J Chem Educ.* 2009;86:188.
15. Huang W, Yang L. First-principles investigation of the electronic, mechanical, and thermodynamic properties of europium carbide. *Can J Phys.* 2015;93:409–12.
16. Babizhetskyy V, Kotur B, Levytskyy V, Michor H. Alloy Systems and Compounds Containing Rare Earth Metals and Carbon. *Handb Phys Chem Rare Earths.* Elsevier; 2017. p. 1–263.
17. Gebelt RE, Eick HA. The Preparation and Some Properties of a Europium Dicarbidic Phase. *Inorg Chem.* 1964;3:335–7.
18. Cotton SA, Raithby PR. Systematics and surprises in lanthanide coordination chemistry. *Coord Chem Rev.* 2017;340:220–31.
19. Coordination Chemistry of the Lanthanides. *Lanthan Actin Chem.* John Wiley & Sons, Ltd; 2006. p. 35–60.

20. Parker D, Williams JAG. Getting excited about lanthanide complexation chemistry. *J Chem Soc Dalton Trans.* 1996;3613.
21. Arciszewska Ż, Godlewska-Żyłkiewicz B. Lantanowce - metale krytyczne technologicznie. Dlaczego są tak istotne? *Anal Nauka Prakt.* 2021;2:41–6.
22. Charalampides G, Vatalis KI, Apostoplos B, Ploutarch-Nikolas B. Rare Earth Elements: Industrial Applications and Economic Dependency of Europe. *Procedia Econ Finance.* 2015;24:126–35.
23. Martin A, Iles A. The Ethics of Rare Earth Elements Over Time and Space. *Ethics Chem. WORLD SCIENTIFIC*; 2020. p. 317–46.
24. Sun C, Li H, Chen L. Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties, and applications. *Energy Environ Sci.* 2012;5:8475–505.
25. Bünzli J-CG. Lanthanides. *Kirk-Othmer Encycl Chem Technol.* John Wiley & Sons, Ltd; 2013. p. 1–43.
26. Binnemans K, Jones PT. Perspectives for the recovery of rare earths from end-of-life fluorescent lamps. *J Rare Earths.* 2014;32:195–200.
27. Wu Y, Yin X, Zhang Q, Wang W, Mu X. The recycling of rare earths from waste tricolor phosphors in fluorescent lamps: A review of processes and technologies. *Resour Conserv Recycl.* 2014;88:21–31.
28. Kumar D, Sharma SK, Verma S, Sharma V, Kumar V. A Short Review on Rare Earth Doped NaYF₄ Upconverted Nanomaterials for Solar Cell Applications. *Mater Today Proc.* 2020;21:1868–74.
29. Smith BJ, Eggert RG. Costs, Substitution, and Material Use: The Case of Rare Earth Magnets. *Environ Sci Technol.* 2018;52:3803–11.
30. U.S. Geological Survey. Rare Earth Elements—Critical Resources for High Technology. 2002. Report No.: Fact Sheet 087-02.
31. Zhou B, Li Z, Chen C. Global Potential of Rare Earth Resources and Rare Earth Demand from Clean Technologies. *Minerals.* 2017;7:203.
32. Goodenough KM, Wall F, Merriman D. The Rare Earth Elements: Demand, Global Resources, and Challenges for Resourcing Future Generations. *Nat Resour Res.* 2018;27:201–16.
33. Tesfaye F, Peng H, Zhang M. Advances in the Circular Economy of Lanthanides. *JOM.* 2021;73:16–8.
34. Podbiera-Matysik K. The ways of rare earth elements applications and obtaining. *Tech Trans.* 2012;16:147–56.
35. Xu X, Zhu W, Wang Z, Witkamp G-J. Distributions of rare earths and heavy metals in field-grown maize after application of rare earth-containing fertilizer. *Sci Total Environ.* 2002;293:97–105.
36. Pang X, Li D, Peng A. Application of rare-earth elements in the agriculture of China and its environmental behavior in soil. *Environ Sci Pollut Res Int.* 2002;9:143–8.
37. Hu Z, Haneklaus S, Zhuang S, Schnug E. Conference: the 14th World Fertilizer Congress : fertilizers and fertilization ; stewardship for good security, food quality, environment and nature conservation At: Chiang Mai, Thailand Volume: Proceedings of the 14th World Fertilizer Congress : fertilizers and fertilization ; stewardship for good security, food quality, environment and nature conservation,. 2006. p. 461–73.
38. Turra C. Sustainability of rare earth elements chain: from production to food - a review. *Int J Environ Health Res.* 2018;28:23–42.

39. Turra C, Fernandes EAN, Bacchi MA. Evaluation on rare earth elements of Brazilian agricultural supplies. *J Environ Chem Ecotoxicol*. 2011;3:86–92.
40. Squadrone S, Stella C, Brizio P, Abete MC. A Baseline Study of the Occurrence of Rare Earth Elements in Animal Feed. *Water Air Soil Pollut*. 2018;229:190.
41. Schwabe A, Meyer U, Grün M, Voigt KD, Flachowsky G, Dänicke S. Effect of rare earth elements (REE) supplementation to diets on the carry-over into different organs and tissues of fattening bulls. *Livest Sci*. 2012;143:5–14.
42. EFSA. Scientific Opinion on the safety and efficacy of Lancer (lanthanide citrate) as feed additive for weaned piglets. *EFSA J*. 2013;11:3206.
43. EFSA. Safety of Lancer (lanthanide citrate) as a zootechnical additive for weaned piglets. *EFSA J*. 2016;14:e04477.
44. Tommasi F, Thomas PJ, Pagano G, Perono GA, Oral R, Lyons DM, et al. Review of Rare Earth Elements as Fertilizers and Feed Additives: A Knowledge Gap Analysis. *Arch Environ Contam Toxicol*. 2021;81:531–40.
45. EU. Official Journal of the European Union Commission Implementing Regulation (EU) L 319/5 of 2 October 2020.
46. Chellan P, Sadler PJ. The elements of life and medicines. *Philos Trans R Soc Math Phys Eng Sci*. 2015;373:20140182.
47. Ascenzi P, Bettinelli M, Boffi A, Botta M, De Simone G, Luchinat C, et al. Rare earth elements (REE) in biology and medicine. *Rendiconti Lincei Sci Fis E Nat*. 2020;31:821–33.
48. Tóth É, Bonnet CS. Responsive ParaCEST Contrast Agents. *Inorganics*. 2019;7:68.
49. Faust A. Medical applications of rare earth compounds. In: Pöttgen R, Jüstel T, Strassert CA, editors. *Rare Earth Chem*. De Gruyter; 2020. p. 439–52.
50. Sartor O, de Bono J, Chi KN, Fizazi K, Herrmann K, Rahbar K, et al. Lutetium-177–PSMA-617 for Metastatic Castration-Resistant Prostate Cancer. *N Engl J Med*. 2021;385:1091–103.
51. MacMillan GA, Chételat J, Heath JP, Mickpegak R, Amyot M. Rare earth elements in freshwater, marine, and terrestrial ecosystems in the eastern Canadian Arctic. *Environ Sci Process Impacts*. 2017;19:1336–45.
52. Li X, Chen Z, Chen Z, Zhang Y. A human health risk assessment of rare earth elements in soil and vegetables from a mining area in Fujian Province, Southeast China. *Chemosphere*. 2013;93:1240–6.
53. Schmidt K, Bau M, Merschel G, Tepe N. Anthropogenic gadolinium in tap water and in tap water-based beverages from fast-food franchises in six major cities in Germany. *Sci Total Environ*. 2019;687:1401–8.
54. Gao Q, Xie J-F, Shao Y-T, Chen C, Han B, Xia K-S, et al. Ultrafast and high-capacity adsorption of Gd(III) onto inorganic phosphorous acid modified mesoporous SBA-15. *Chem Eng J*. 2017;313:197–206.
55. Wysocka IA, Rogowska AM, Kostrz-Sikora P. Investigation of anthropogenic gadolinium in tap water of polish cities: Gdańsk, Kraków, Warszawa, and Wrocław. *Environ Pollut Barking Essex* 1987. 2023;323:121289.
56. Brünjes R, Hofmann T. Anthropogenic gadolinium in freshwater and drinking water systems. *Water Res*. 2020;182:115966.

57. Möller P, Paces T, Dulski P, Morteani G. Anthropogenic Gd in surface water, drainage system, and the water supply of the city of Prague, Czech Republic. *Environ Sci Technol*. 2002;36:2387–94.
58. da Costa ARB, Rousseau TCC, Maia PD, Amorim AM, Sodré FF, Teixeira CEP. Anthropogenic gadolinium in estuaries and tropical Atlantic coastal waters from Fortaleza, Northeast Brazil. *Appl Geochem*. 2021;127:104908.
59. Pedreira RMA, Pahnke K, Böning P, Hatje V. Tracking hospital effluent-derived gadolinium in Atlantic coastal waters off Brazil. *Water Res*. 2018;145:62–72.
60. Lawrence MG. Detection of anthropogenic gadolinium in the Brisbane River plume in Moreton Bay, Queensland, Australia. *Mar Pollut Bull*. 2010;60:1113–6.
61. Hatje V, Bruland KW, Flegal AR. Increases in Anthropogenic Gadolinium Anomalies and Rare Earth Element Concentrations in San Francisco Bay over a 20 Year Record. *Environ Sci Technol*. 2016;50:4159–68.
62. Elbaz-Poulichet F, Seidel J-L, Othoniel C. Occurrence of an anthropogenic gadolinium anomaly in river and coastal waters of southern France. *Water Res*. 2002;36:1102–5.
63. Liu Y, Wu Q, Jia H, Wang Z, Gao S, Zeng J. Anthropogenic rare earth elements in urban lakes: Their spatial distributions and tracing application. *Chemosphere*. 2022;300:134534.
64. Patel KS, Sharma S, Maity JP, Martín-Ramos P, Fiket Ž, Bhattacharya P, et al. Occurrence of uranium, thorium and rare earth elements in the environment: A review. *Front Environ Sci*. 2023;10:1058053.
65. Liang T, Li K, Wang L. State of rare earth elements in different environmental components in mining areas of China. *Environ Monit Assess*. 2014;186:1499–513.
66. Wang L, Liang T. Geochemical fractions of rare earth elements in soil around a mine tailing in Baotou, China. *Sci Rep*. 2015;5:12483.
67. Meryem B, Ji H, Gao Y, Ding H, Li C. Distribution of rare earth elements in agricultural soil and human body (scalp hair and urine) near smelting and mining areas of Hezhang, China. *J Rare Earths*. 2016;34:1156–67.
68. Turra C, De Nadai Fernandes EA, Bacchi MA, Sarriés GA, Júnior FB, Reyes AEL. Rare earth elements in citrus production systems. *J Plant Nutr*. 2013;36:762–71.
69. Dołęgowska S. Anomalous concentrations of rare earth elements in the moss-soil system from south-central Poland. *Environ Pollut*. 2013;8.
70. Mleczek P, Borowiak K, Budka A, Niedzielski P. Relationship between concentration of rare earth elements in soil and their distribution in plants growing near a frequented road. *Environ Sci Pollut Res*. 2018;25:23695–711.
71. Mleczek P, Borowiak K, Budka A, Szostek M, Niedzielski P. Possible sources of rare earth elements near different classes of road in Poland and their phytoextraction to herbaceous plant species. *Environ Res*. 2021;193:110580.
72. Brewer A, Dror I, Berkowitz B. Electronic waste as a source of rare earth element pollution: Leaching, transport in porous media, and the effects of nanoparticles. *Chemosphere*. 2022;287:132217.
73. Ng T, Smith DS, Straus A, McGeer JC. Review of Aquatic Effects of Lanthanides and Other Uncommon Elements. Waterloo, Canada; 2011.
74. Cao X, Wang X, Zhao G. Assessment of the bioavailability of rare earth elements in soils by chemical fractionation and multiple regression analysis. *Chemosphere*. 2000;40:23–8.

75. Amyot M, Clayden MG, MacMillan GA, Perron T, Arscott-Gauvin A. Fate and Trophic Transfer of Rare Earth Elements in Temperate Lake Food Webs. *Environ Sci Technol*. 2017;51:6009–17.
76. Altomare AJ, Young NA, Beazley MJ. A preliminary survey of anthropogenic gadolinium in water and sediment of a constructed wetland. *J Environ Manage*. 2020;255:109897.
77. Wang X-N, Gu Y-G, Wang Z-H. Rare earth elements in different trophic level marine wild fish species. *Environ Pollut*. 2022;292:118346.
78. Ma L, Dang DH, Wang W, Evans RD, Wang W-X. Rare earth elements in the Pearl River Delta of China: Potential impacts of the REE industry on water, suspended particles and oysters. *Environ Pollut*. 2019;244:190–201.
79. Ma Y, Yao Y, Yang J, He X, Ding Y, Zhang P, et al. Trophic Transfer and Transformation of CeO₂ Nanoparticles along a Terrestrial Food Chain: Influence of Exposure Routes. *Environ Sci Technol*. 2018;52:7921–7.
80. Squadrone S, Brizio P, Stella C, Mantia M, Battuello M, Nurra N, et al. Rare earth elements in marine and terrestrial matrices of Northwestern Italy: Implications for food safety and human health. *Sci Total Environ*. 2019;660:1383–91.
81. Lingott J, Lindner U, Telgmann L, Esteban-Fernández D, Jakubowski N, Panne U. Gadolinium-uptake by aquatic and terrestrial organisms-distribution determined by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Environ Sci Process Impacts*. 2016;18:200–7.
82. Zhuang M, Zhao J, Li S, Liu D, Wang K, Xiao P, et al. Concentrations and health risk assessment of rare earth elements in vegetables from mining area in Shandong, China. *Chemosphere*. 2017;168:578–82.
83. Zhuang M, Wang L, Wu G, Wang K, Jiang X, Liu T, et al. Health risk assessment of rare earth elements in cereals from mining area in Shandong, China. *Sci Rep*. 2017;7:9772.
84. Yin X, Martineau C, Demers I, Basiliko N, Fenton NJ. The potential environmental risks associated with the development of rare earth element production in Canada. *Environ Rev*. 2021;29:354–77.
85. Wang H, Chen X, Ye J, Jia X, Zhang Q, He H. Analysis of the absorption and accumulation characteristics of rare earth elements in Chinese tea. *J Sci Food Agric*. 2020;100:3360–9.
86. Aceto M, Musso D, Calà E, Arièri F, Oddone M. Role of Lanthanides in the Traceability of the Milk Production Chain. *J Agric Food Chem*. 2017;65:4200–8.
87. Aceto M, Bonello F, Musso D, Tsolakis C, Cassino C, Osella D. Wine Traceability with Rare Earth Elements. *Beverages*. 2018;4:23.
88. Danezis GP, Zoidis E, Zhang P, Pappas AC, Tsagkaris AS, Papachristidis CA, et al. Tissue distribution of rare earth elements in wild, commercial and backyard rabbits. *Meat Sci*. 2019;153:45–50.
89. Arciszewska Ż, Gama S, Leśniewska B, Malejko J, Nalewajko-Sieliwoniuk E, Zambrzycka-Szelewa E, et al. The translocation pathways of rare earth elements from the environment to the food chain and their impact on human health. *Process Saf Environ Prot*. 2022;168:205–23.
90. Li Y, Yang J, Jiang Y. Trace Rare Earth Element Detection in Food and Agricultural Products Based on Flow Injection Walnut Shell Packed Microcolumn Preconcentration Coupled with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *J Agric Food Chem*. 2012;60:3033–41.
91. Costas M, Lavilla I, Gil S, Pena F, de la Calle I, Cabaleiro N, et al. Evaluation of ultrasound-assisted extraction as sample pre-treatment for quantitative determination of rare earth elements in

marine biological tissues by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Anal Chim Acta*. 2010;679:49–55.

92. Akagi T, Edanami K. Sources of rare earth elements in shells and soft-tissues of bivalves from Tokyo Bay. *Mar Chem*. 2017;194:55–62.

93. Jiao Y, Yang L, Kong Z, Shao L, Wang G, Ren X, et al. Evaluation of trace metals and rare earth elements in mantis shrimp *Oratosquilla oratoria* collected from Shandong Province, China, and its potential risks to human health. *Mar Pollut Bull*. 2021;162:111815.

94. Jiang DG, Yang J, Zhang S, Yang DJ. A survey of 16 rare Earth elements in the major foods in China. *Biomed Environ Sci BES*. 2012;25:267–71.

95. Yang L, Wang X, Nie H, Shao L, Wang G, Liu Y. Residual levels of rare earth elements in freshwater and marine fish and their health risk assessment from Shandong, China. *Mar Pollut Bull*. 2016;107:393–7.

96. Mayfield DB, Fairbrother A. Examination of rare earth element concentration patterns in freshwater fish tissues. *Chemosphere*. 2015;120:68–74.

97. Reindl AR, Saniewska D, Grajewska A, Falkowska L, Saniewski M. Alimentary exposure and elimination routes of rare earth elements (REE) in marine mammals from the Baltic Sea and Antarctic coast. *Sci Total Environ*. 2021;754:141947.

98. Tedesco R, Villoslada Hidalgo M del C, Vardè M, Kehrwald NM, Barbante C, Cozzi G. Trace and rare earth elements determination in milk whey from the Veneto region, Italy. *Food Control*. 2021;121:107595.

99. Spalla S, Baffi C, Barbante C, Turreta C, Cozzi G, Beone GM, et al. Determination of rare earth elements in tomato plants by inductively coupled plasma mass spectrometry techniques. *Rapid Commun Mass Spectrom*. 2009;23:3285–92.

100. Kalogiouri NP, Manousi N, Klaoudatos D, Spanos T, Topi V, Zachariadis GA. Rare Earths as Authenticity Markers for the Discrimination of Greek and Turkish Pistachios Using Elemental Metabolomics and Chemometrics. *Foods*. 2021;10:349.

101. Wang Y, Zhou H, Xiong L, Liu C, You X. Residual levels of Rare Earth Elements in Cereal and Their Health Risk Assessment from Mining Area in Jiangxi, South China. *J Food Nutr Res*. 2020;8:58–62.

102. Cerutti C, Sánchez R, Sánchez C, Ardini F, Grotti M, Todolí J-L. Prospect on Rare Earth Elements and Metals Fingerprint for the Geographical Discrimination of Commercial Spanish Wines. *Molecules*. 2020;25:5602.

103. Arienzo M, Ferrara L, Trifuoggi M, Toscanesi M. Advances in the Fate of Rare Earth Elements, REE, in Transitional Environments: Coasts and Estuaries. *Water*. 2022;14:401.

104. de Boer JLM, Verweij W, van der Velde-Koerts T, Mennes W. Levels of rare earth elements in Dutch drinking water and its sources. Determination by inductively coupled plasma mass spectrometry and toxicological implications. A pilot study. *Water Res*. 1996;30:190–8.

105. Wu Y, Liu P, Chen J. Food safety risk assessment in China: Past, present and future. *Food Control*. 2018;90:212–21.

106. Cotruvo JA. The Chemistry of Lanthanides in Biology: Recent Discoveries, Emerging Principles, and Technological Applications. *ACS Cent Sci*. 2019;5:1496–506.

107. de Oliveira C, Ramos SJ, Siqueira JO, Faquin V, de Castro EM, Amaral DC, et al. Bioaccumulation and effects of lanthanum on growth and mitotic index in soybean plants. *Ecotoxicol Environ Saf.* 2015;122:136–44.
108. Wang L, Cheng M, Yang Q, Li J, Wang X, Zhou Q, et al. Arabinogalactan protein-rare earth element complexes activate plant endocytosis. *Proc Natl Acad Sci U S A.* 2019;116:14349–57.
109. Cheng M, Wang X, Ben Y, Zhang S, Wang L, Zhou Q, et al. Enrichment process of lanthanum as a nonessential trace element in leaf cells of lettuce (*Lactuca sativa* L.). *J Rare Earths.* 2022;40:1969–76.
110. Wen K, Liang C, Wang L, Hu G, Zhou Q. Combined effects of lanthanum and acid rain on growth, photosynthesis and chloroplast ultrastructure in soybean seedlings. *Chemosphere.* 2011;84:601–8.
111. Xie ZB, Zhu JG, Chu HY, Zhang YL, Zeng Q, Ma HL, et al. Effect of Lanthanum on Rice Production, Nutrient Uptake, and Distribution. *J Plant Nutr.* 2002;25:2315–31.
112. Liu C, Liu W, Huot H, Yang Y, Guo M, Morel JL, et al. Responses of ramie (*Boehmeria nivea* L.) to increasing rare earth element (REE) concentrations in a hydroponic system. *J Rare Earths.* 2022;40:840–6.
113. Wang L, Li J, Zhou Q, Yang G, Ding XL, Li X, et al. Rare earth elements activate endocytosis in plant cells. *Proc Natl Acad Sci.* 2014;111:12936–41.
114. Yang Q, Wang L, He J, Yang Z, Huang X. Direct imaging of how lanthanides break the normal evolution of plants. *J Inorg Biochem.* 2018;182:158–69.
115. Tariq H, Sharma A, Sarkar S, Ojha L, Pal RP, Mani V. Perspectives for rare earth elements as feed additive in livestock — A review. *Asian-Australas J Anim Sci.* 2020;33:373–81.
116. Damment SJP, Pennick M. Systemic lanthanum is excreted in the bile of rats. *Toxicol Lett.* 2007;171:69–77.
117. Rim K-T. Effects of rare earth elements on the environment and human health: A literature review. *Toxicol Environ Health Sci.* 2016;8:189–200.
118. Rucki M, Kejlova K, Vlkova A, Jirova D, Dvorakova M, Svobodova L, et al. Evaluation of toxicity profiles of rare earth elements salts (lanthanides). *J Rare Earths.* 2021;39:225–32.
119. Rim KT, Koo KH, Park JS. Toxicological Evaluations of Rare Earths and Their Health Impacts to Workers: A Literature Review. *Saf Health Work.* 2013;4:12–26.
120. Cheng J, Cheng Z, Hu R, Cui Y, Cai J, Li N, et al. Immune dysfunction and liver damage of mice following exposure to lanthanoids. *Environ Toxicol.* 2014;29:64–73.
121. Babula P, Adam V, Kizek R. Lanthanides, Rare Earth Elements, and Protective Thiols. In: Kretsinger RH, Uversky VN, Permyakov EA, editors. *Encycl Met.* New York, NY: Springer; 2013. p. 1143–9.
122. Unruh C, Van Bavel N, Anikovskiy M, Prenner EJ. Benefits and Detriments of Gadolinium from Medical Advances to Health and Ecological Risks. *Molecules.* 2020;25:5762.
123. Saitoh M, Kuroda R, Muranaka Y, Uto N, Murai J, Kuroda H. Asymmetric inhibition of spicule formation in sea urchin embryos with low concentrations of gadolinium ion: Asymmetric spicule formation by Gd³⁺. *Dev Growth Differ.* 2010;52:735–46.
124. Aalapathi S, Ganapathy S, Manapuram S, Anumolu G, Prakya BM. Toxicity and bio-accumulation of inhaled cerium oxide nanoparticles in CD1 mice. *Nanotoxicology.* 2014;8:786–98.

125. Kumari M, Kumari SI, Grover P. Genotoxicity analysis of cerium oxide micro and nanoparticles in Wistar rats after 28 days of repeated oral administration. *Mutagenesis*. 2014;29:467–79.
126. Pagano G, Aliberti F, Guida M, Oral R, Siciliano A, Trifuoggi M, et al. Rare earth elements in human and animal health: State of art and research priorities. *Environ Res*. 2015;142:215–20.
127. Peng R, Pan X, Xie Q. Relationship of the hair content of rare earth elements in young children aged 0 to 3 years to that in their mothers living in a rare earth mining area of Jiangxi. *Zhonghua Yu Fang Yi Xue Za Zhi*. 2003;37:20–2.
128. Tong S-L, Zhu W-Z, Gao Z-H, Meng Y-X, Peng R-L, Lu G-C. Distribution Characteristics of Rare Earth Elements in Children's Scalp Hair from a Rare Earths Mining Area in Southern China. *J Environ Sci Health Part A*. 2004;39:2517–32.
129. Wei B, Li Y, Li H, Yu J, Ye B, Liang T. Rare earth elements in human hair from a mining area of China. *Ecotoxicol Environ Saf*. 2013;96:118–23.
130. Wang B, Yan L, Huo W, Lu Q, Cheng Z, Zhang J, et al. Rare earth elements and hypertension risk among housewives: A pilot study in Shanxi Province, China. *Environ Pollut*. 2017;220:837–42.
131. Zhu W, Xu S, Shao P, Zhang H, Wu D, Yang W, et al. Investigation on Liver Function Among Population in High Background of Rare Earth Area in South China. *Biol Trace Elem Res*. 2005;104:1–8.
132. Li Y, Yu H, Zheng S, Miao Y, Yin S, Li P, et al. Direct Quantification of Rare Earth Elements Concentrations in Urine of Workers Manufacturing Cerium, Lanthanum Oxide Ultrafine and Nanoparticles by a Developed and Validated ICP-MS. *Int J Environ Res Public Health*. 2016;13:350.
133. Chen Z, Zhu X. Accumulation of Rare Earth Elements in Bone and Its Toxicity and Potential Hazard to Health. *J Ecol Rural Environ*. 2008;24:88–91.
134. Zaichick S, Zaichick V, Karandashev V, Nosenko S. Accumulation of rare earth elements in human bone within the lifespan. *Metallomics*. 2011;3:186–94.
135. Pagano G, Thomas PJ, Di Nunzio A, Trifuoggi M. Human exposures to rare earth elements: Present knowledge and research prospects. *Environ Res*. 2019;171:493–500.
136. Carr DH, Brown J, Bydder GM, Steiner RE, Weinmann HJ, Speck U, et al. Gadolinium-DTPA as a contrast agent in MRI: initial clinical experience in 20 patients. *AJR Am J Roentgenol*. 1984;143:215–24.
137. Sam AD, Morasch MD, Collins J, Song G, Chen R, Pereles FS. Safety of gadolinium contrast angiography in patients with chronic renal insufficiency. *J Vasc Surg*. 2003;38:313–8.
138. Ergün I, Keven K, Uruç I, Ekmekçi Y, Canbakan B, Erden I, et al. The safety of gadolinium in patients with stage 3 and 4 renal failure. *Nephrol Dial Transplant Off Publ Eur Dial Transpl Assoc - Eur Ren Assoc*. 2006;21:697–700.
139. Thomsen HS. Gadolinium-based contrast media may be nephrotoxic even at approved doses. *Eur Radiol*. 2004;14:1654–6.
140. Gibby WA, Gibby KA, Gibby WA. Comparison of Gd DTPA-BMA (Omniscan) versus Gd HP-DO3A (ProHance) retention in human bone tissue by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. *Invest Radiol*. 2004;39:138–42.
141. White GW, Gibby WA, Tweedle MF. Comparison of Gd(DTPA-BMA) (Omniscan) versus Gd(HP-DO3A) (ProHance) relative to gadolinium retention in human bone tissue by inductively coupled plasma mass spectroscopy. *Invest Radiol*. 2006;41:272–8.

142. Frenzel T, Lengsfeld P, Schirmer H, Hütter J, Weinmann H-J. Stability of Gadolinium-Based Magnetic Resonance Imaging Contrast Agents in Human Serum at 37°C. *Invest Radiol.* 2008;43:817.
143. Tweedle MF, Hagan JJ, Kumar K, Mantha S, Chang CA. Reaction of gadolinium chelates with endogenously available ions. *Magn Reson Imaging.* 1991;9:409–15.
144. Vergauwen E, Vanbinst A-M, Brussaard C, Janssens P, De Clerck D, Van Lint M, et al. Central nervous system gadolinium accumulation in patients undergoing periodical contrast MRI screening for hereditary tumor syndromes. *Hered Cancer Clin Pract.* 2018;16:2.
145. Kanda T, Nakai Y, Hagiwara A, Oba H, Toyoda K, Furui S. Distribution and chemical forms of gadolinium in the brain: a review. *Br J Radiol.* 2017;90:20170115.
146. Daneman R, Prat A. The Blood–Brain Barrier. *Cold Spring Harb Perspect Biol.* 2015;7:a020412.
147. McDonald RJ, McDonald JS, Kallmes DF, Jentoft ME, Murray DL, Thielen KR, et al. Intracranial Gadolinium Deposition after Contrast-enhanced MR. *Imaging. Radiology.* 2015;275:772–82.
148. Kostova I, Traykova M, Rastogi V. New Lanthanide Complexes with Antioxidant Activity. *Med Chem.* 2008;4:371–8.
149. Kostova I, Momekov G. New cerium(III) complexes of coumarins – Synthesis, characterization and cytotoxicity evaluation. *Eur J Med Chem.* 2008;43:178–88.
150. Kostova I, Stefanova T. Synthesis, characterization and cytotoxic/cytostatic activity of La(III) and Dy(III) complexes. *J Trace Elem Med Biol Organ Soc Miner Trace Elem GMS.* 2010;24:7–13.
151. Kostova I, Valcheva-Traykova M. Synthesis, characterization, and antioxidant activity of a new Gd(III) complex. *J Coord Chem.* 2015;68:4082–101.
152. Grazul M, Budzisz E. Biological activity of metal ions complexes of chromones, coumarins and flavones. *Coord Chem Rev.* 2009;253:2588–98.
153. Kostova I, Trendafilova N, Momekov G. Theoretical, spectral characterization and antineoplastic activity of new lanthanide complexes. *J Trace Elem Med Biol.* 2008;22:100–11.
154. Chundawat NS, Jadoun S, Zarrintaj P, Chauhan NPS. Lanthanide complexes as anticancer agents: A review. *Polyhedron.* 2021;207:115387.
155. Bertini I, Gelis I, Katsaros N, Luchinat C, Provenzani A. Tuning the affinity for lanthanides of calcium binding proteins. *Biochemistry.* 2003;42:8011–21.
156. Brayshaw LL, Smith RCG, Badaoui M, Irving JA, Price SR. Lanthanides compete with calcium for binding to cadherins and inhibit cadherin-mediated cell adhesion. *Metallomics.* 2019;11:914–24.
157. Sutresno A, Haryanto F, Viridi S, Arif I. Influence Blocking by Gadolinium in Calcium Diffusion on Synapse Model: A Monte Carlo Simulation Study. *J Biomed Phys Eng.* 2020;10:251–60.
158. Garcia J, Liu SZ, Louie AY. Biological effects of MRI contrast agents: gadolinium retention, potential mechanisms and a role for phosphorus. *Philos Transact A Math Phys Eng Sci.* 2017;375:20170180.
159. Templeton DM, Fujishiro H. Terminology of elemental speciation – An IUPAC perspective. *Coord Chem Rev.* 2017;352:424–31.
160. El-Akl P, Smith S, Wilkinson KJ. Linking the chemical speciation of cerium to its bioavailability in water for a freshwater alga. *Environ Toxicol Chem.* 2015;34:1711–9.

161. Hassler CS, Slaveykova VI, Wilkinson KJ. Some fundamental (and often overlooked) considerations underlying the free ion activity and biotic ligand models. *Environ Toxicol Chem.* 2004;23:283–91.
162. Campbell PGC, Fortin C. Biotic Ligand Model. In: Férard J-F, Blaise C, editors. *Encycl Aquat Ecotoxicol*. Dordrecht: Springer Netherlands; 2013. p. 237–46.
163. Hough RL, Tye AM, Crout NMJ, McGrath SP, Zhang H, Young SD. Evaluating a 'Free Ion Activity Model' applied to metal uptake by *Lolium perenne* L. grown in contaminated soils. *Plant Soil.* 2005;270:1–12.
164. Pontoni L, La Vecchia C, Boguta P, Sirakov M, D'Aniello E, Fabbicino M, et al. Natural organic matter controls metal speciation and toxicity for marine organisms: a review. *Environ Chem Lett.* 2022;20:797–812.
165. Templeton DM. Speciation in Metal Toxicity and Metal-Based Therapeutics. *Toxics.* 2015;3:170–86.
166. Yokel RA, Lasley SM, Dorman DC. The Speciation of Metals in Mammals Influences Their Toxicokinetics and Toxicodynamics and Therefore Human Health Risk Assessment 1. *J Toxicol Environ Health Part B.* 2006;9:63–85.
167. Yang G, Tan Q-G, Zhu L, Wilkinson KJ. The role of complexation and competition in the biouptake of europium by a unicellular alga. *Environ Toxicol Chem.* 2014;33:2609–15.
168. Yang G, Wilkinson KJ. Biouptake of a rare earth metal (Nd) by *Chlamydomonas reinhardtii* – Bioavailability of small organic complexes and role of hardness ions. *Environ Pollut.* 2018;243:263–9.
169. Aharchaou I, Bahloul F, Fortin C. Competition Among Trivalent Elements (Al, Eu, Fe, Gd, Nd, Tm, and Y) for Uptake in Algae and Applicability of the Biotic Ligand Model. *Arch Environ Contam Toxicol.* 2021;81:612–20.
170. VanBriesen JM, Small M, Weber C, Wilson J. Modelling Chemical Speciation: Thermodynamics, Kinetics and Uncertainty. *Model Pollut Complex Environ Syst.* ILM Publications, Hertfordshire; 2009. p. 134–49.
171. Viana JLM, Menegário AA, Fostier AH. Preparation of environmental samples for chemical speciation of metal/metalloids: A review of extraction techniques. *Talanta.* 2021;226:122119.
172. Feldmann J, Salaün P, Lombi E. Critical review perspective: elemental speciation analysis methods in environmental chemistry – moving towards methodological integration. *Environ Chem.* 2009;6:275–89.
173. Gans P, Sabatini A, Vacca A. HypSpec. Available online: <http://www.hyperquad.co.uk>.
174. Frassinetti C, Ghelli S, Gans P, Sabatini A, Moruzzi MS, Vacca A. Nuclear Magnetic Resonance as a Tool for Determining Protonation Constants of Natural Polyprotic Bases in Solution. *Anal Biochem.* 1995;231:374–82.
175. Zekany L, Nagypál I. PSEQUAD. In: Leggett DJ, editor. *Comput Methods Determin Form Constants*. Boston, MA: Springer US; 1985. p. 291–353.
176. De Caro C. The determination of the complex stability constant by potentiometric titration, UserCom Analytical Chemistry No. 12, Mettler-Toledo Publication ME-51724610, November 2007. 2007. p. 3.
177. Brown PL, Ekberg C. *Hydrolysis of Metal Ions*. John Wiley & Sons; 2016.

178. Taha M, Khan I, Coutinho JAP. Complexation and molecular modeling studies of europium(III)–gallic acid–amino acid complexes. *J Inorg Biochem.* 2016;9.
179. Tesfa M, Dia A, Ollivier M, Osorio-Leon I-D, Marsac R. An easy spectrophotometric acid-base titration protocol for dissolved organic matter. *MethodsX.* 2022;9:101721.
180. Szpak M. Badania potencjometryczne, ESI-MS i NMR nad kompleksowaniem magnezu(II) i wapnia(II) wybranymi kwasami bisfosfonowymi w roztworze wodnym. *CHEMIK.* 2014;68:321–8.
181. Borowiak-Resterna A, Frański R, Klonowska K, Olszanowski A. Mass spectrometric decompositions of copper complexes with esters and amides of nicotinic acid. *Rapid Commun Mass Spectrom.* 2005;19:283–6.
182. Zabiszak M, Nowak M, Gabryel M, Ogawa K, Kaczmarek MT, Hnatejko Z, et al. New coordination compounds of citric acid and polyamines with lanthanide ions - potential application in monitoring the treatment of cancer diseases. *J Inorg Biochem.* 2019;198:110715.
183. Espíndola KMM, Ferreira RG, Narvaez LEM, Silva Rosario ACR, da Silva AHM, Silva AGB, et al. Chemical and Pharmacological Aspects of Caffeic Acid and Its Activity in Hepatocarcinoma. *Front Oncol.* 2019;9:541.
184. Pavlíková N. Caffeic Acid and Diseases—Mechanisms of Action. *Int J Mol Sci.* 2023;24:588.
185. El-Seedi HR, El-Said AMA, Khalifa SAM, Göransson U, Bohlin L, Borg-Karlson A-K, et al. Biosynthesis, Natural Sources, Dietary Intake, Pharmacokinetic Properties, and Biological Activities of Hydroxycinnamic Acids. *J Agric Food Chem.* 2012;60:10877–95.
186. Trandafir I, Nour V, Ionica ME. Antioxidant capacity, phenolic acids and caffeine contents of some commercial coffees available on the Romanian market. *Arch Latinoam Nutr.* 2013;63:87–94.
187. Ganguly R, Singh SV, Jaiswal K, Kumar R, Pandey AK. Modulatory effect of caffeic acid in alleviating diabetes and associated complications. *World J Diabetes.* 2023;14:62–75.
188. Meinhart AD, Damin FM, Caldeirão L, De Jesus Filho M, Da Silva LC, Da Silva Constant L, et al. Chlorogenic and caffeic acids in 64 fruits consumed in Brazil. *Food Chem.* 2019;286:51–63.
189. Shan B, Cai YZ, Sun M, Corke H. Antioxidant Capacity of 26 Spice Extracts and Characterization of Their Phenolic Constituents. *J Agric Food Chem.* 2005;53:7749–59.
190. Wojdyło A, Oszmiański J, Czemerys R. Antioxidant activity and phenolic compounds in 32 selected herbs. *Food Chem.* 2007;105:940–9.
191. Kanimozhi G, Prasad NR. Anticancer Effect of Caffeic Acid on Human Cervical Cancer Cells. *Coffee Health Dis Prev.* Elsevier; 2015. p. 655–61.
192. Alam M, Ahmed S, Elasbali AM, Adnan M, Alam S, Hassan MdI, et al. Therapeutic Implications of Caffeic Acid in Cancer and Neurological Diseases. *Front Oncol.* 2022;12:860508.
193. Khan F, Bamunuarachchi NI, Tabassum N, Kim Y-M. Caffeic Acid and Its Derivatives: Antimicrobial Drugs toward Microbial Pathogens. *J Agric Food Chem.* 2021;69:2979–3004.
194. Godlewska-Żyłkiewicz B, Świśłocka R, Kalinowska M, Golonko A, Świdorski G, Arciszewska Ż, et al. Biologically Active Compounds of Plants: Structure-Related Antioxidant, Microbiological and Cytotoxic Activity of Selected Carboxylic Acids. *Materials.* 2020;13:4454.
195. Kępa M, Mikłasińska-Majdanik M, Wojtyczka RD, Idzik D, Korzeniowski K, Smoleń-Dzirba J, et al. Antimicrobial Potential of Caffeic Acid against *Staphylococcus aureus* Clinical Strains. *BioMed Res Int.* 2018;2018:e7413504.

196. Hider RC, Liu ZD, Khodr HH. Metal chelation of polyphenols. *Methods Enzymol.* Elsevier; 2001. p. 190–203.
197. Cornard J-P, Caudron A, Merlin J-C. UV–visible and synchronous fluorescence spectroscopic investigations of the complexation of Al(III) with caffeic acid, in aqueous low acidic medium. *Polyhedron.* 2006;25:2215–22.
198. Cornard J-P, Lapouge C. Absorption Spectra of Caffeic Acid, Caffeate and Their 1:1 Complex with Al(III): Density Functional Theory and Time-Dependent Density Functional Theory Investigations. *J Phys Chem A.* 2006;110:7159–66.
199. Thoma V, Tampouris K, Petrou AL. Kinetics and Mechanism of the Reaction between Chromium(III) and 3,4-Dihydroxy-Phenyl-Propenoic Acid (Caffeic Acid) in Weak Acidic Aqueous Solutions. *Bioinorg Chem Appl.* 2008;2008:1–7.
200. Boilet L, Cornard JP, Lapouge C. Determination of the Chelating Site Preferentially Involved in the Complex of Lead(II) with Caffeic Acid: A Spectroscopic and Structural Study. *J Phys Chem A.* 2005;109:1952–60.
201. Arciszewska Ż, Gama S, Kalinowska M, Świdorski G, Świśłocka R, Gołębiewska E, et al. Caffeic Acid/Eu(III) Complexes: Solution Equilibrium Studies, Structure Characterization and Biological Activity. *Int J Mol Sci.* 2022;23:888.
202. Nalewajko-Sieliwoniuk E, Gama S, Arciszewska Ż, Bogdan P, Naumowicz M, Kalinowska M, et al. Chemical speciation of caffeic and p-coumaric acids with selected lanthanides. *J Mol Liq.* 2023;382:121915.
203. Kiss T, Nagy G, Pécsi M, Kozłowski H, Micera G, Erre LS. Complexes of 3,4-dihydroxyphenyl derivatives—X. Copper(II) complexes of chlorogenic acid and related compounds. *Polyhedron.* 1989;8:2345–9.
204. De Stefano C, Foti C, Giuffrè O, Sammartano S. Acid–base and UV behavior of 3-(3,4-dihydroxyphenyl)-propenoic acid (caffeic acid) and complexing ability towards different divalent metal cations in aqueous solution. *J Mol Liq.* 2014;195:9–16.
205. Pettit D, Powell K. IUPAC Stability Constants Database. Acad Softw UK Otley. 2004;
206. Crea F, De Stefano C, Milea D, Sammartano S. Thermodynamic data for lanthanoid(III) sequestration by phytate at different temperatures. *Monatshefte Für Chem - Chem Mon.* 2010;141:511–20.
207. Cigala RM, De Stefano C, Irto A, Milea D, Sammartano S. Thermodynamic Data for the Modeling of Lanthanoid(III) Sequestration by Reduced Glutathione in Aqueous Solution. *J Chem Eng Data.* 2015;60:192–201.
208. Sinha SP. Gadolinium Break, Tetrad and Double-double Effects were here, What next?? *Helv Chim Acta.* 1975;58:1978–83.
209. Zhu D-H, Kappel MJ, Raymond KN. Coordination chemistry of lanthanide catecholates. *Inorganica Chim Acta.* 1988;147:115–21.
210. Świdorski G, Kalinowska M, Gołębiewska E, Świśłocka R, Lewandowski W, Kowalczyk N, et al. Structures, Antioxidant Properties, and Antimicrobial Properties of Eu(III), Gd(III), and Dy(III) Caffeinates and p-Coumarates. *Molecules.* 2023;28:6506.
211. Zawisza B, Pytlakowska K, Feist B, Polowniak M, Kita A, Sitko R. Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: a review. *J Anal At Spectrom.* 2011;26:2373.

212. Gorbatenko AA, Revina EI. A review of instrumental methods for determination of rare earth elements. *Inorg Mater.* 2015;51:1375–88.
213. Özcan C. A Review On Various Analytical Techniques For Determining REEs. *Int J Pure Appl Sci.* 2021;7:265–75.
214. Silva JCJ, Garcia EE, Nogueira ARA, Nóbrega JA. Determination of dysprosium and europium in sheep faeces by graphite furnace and tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta.* 2001;55:847–54.
215. Ferreira SLC, Bezerra MA, Santos AS, dos Santos WNL, Novaes CG, de Oliveira OMC, et al. Atomic absorption spectrometry – A multi element technique. *TrAC Trends Anal Chem.* 2018;100:1–6.
216. Byrne JP, Carambassis AL. Vaporization and atomization of neodymium in graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc.* 1996;51:87–96.
217. Gupta JGS. Determination of yttrium and rare-earth elements in rocks by graphite-furnace atomic-absorption spectrometry☆. *Talanta.* 1981;28:31–6.
218. Grobowski Z. Application of furnace AAS for the determination of the lanthanoids and the study of related phenomena. *Fresenius Z Für Anal Chem.* 1978;289:337–45.
219. Goltz DM, Grégoire DC, Chakrabarti CL. Mechanism of vaporization of yttrium and rare earth elements in electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc.* 1995;50:1365–82.
220. Melnikov P, Arkhangelsky IV, Nascimento VA, De Oliveira LCS, Silva AF, Zanoni LZ. Thermal properties of europium nitrate hexahydrate $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *J Therm Anal Calorim.* 2017;128:1353–8.
221. Wendlandt WW, Bear JL. Thermal decomposition of the heavier rare-earth metal nitrate hydrates. *J Inorg Nucl Chem.* 1960;12:276–80.
222. Gupta SK. Influence of Uranium and Plutonium on the Atomization of Lanthanides (Eu, Dy) Using GFAAS: Correlation of Data by Reaction Mechanism. *At Spectrosc.* 2014;35:43–53.
223. Ames LL, Walsh PN, White D. Rare earths. IV. Dissociation energies of the gaseous monoxides of the rare earths. *J Phys Chem.* 1967;71:2707–18.
224. Spedding FH, Gschneidner KJr, Daane AH. The Crystal Structures of Some of the Rare Earth Carbides. *J Am Chem Soc.* 1958;80:4499–503.
225. Fazakas J, Zugrăvescu PGh. Critical Study of the Determination of Europium by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. *Spectrosc Lett.* 1989;22:719–26.
226. Komárek J, Gánóczy M. Determination of europium by AAS with electrothermal atomization. *Collect Czechoslov Chem Commun.* 1991;56:764–73.
227. Miao-Kang S, Yin-Yu S. Determination of lanthanum in food and water samples by Zeeman-effect atomic absorption spectrometry using a graphite tube lined with tungsten foil. *The Analyst.* 1992;117:137.
228. Miaokang S, Yinyu S. Determination of Lanthanum, Europium, and Ytterbium in Food Samples by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. *J AOAC Int.* 1992;75:667–71.
229. Liang L, D’Haese PC, Lamberts LV, Van de Vyver FL, De Broe ME. Determination of gadolinium in biological materials using graphite furnace atomic absorption spectrometry with a tantalum boat after solvent extraction. *Anal Chem.* 1991;63:423–7.

230. Jie Z, Sixuan G. Determination of ytterbium using electrothermal atomic absorption spectrometry with europium as chemical modifier. *The Analyst*. 1995;120:1661.
231. Gschneidner KA, Calderwood FW. The carbon-rare earth systems. *Bull Alloy Phase Diagr*. 1986;7:421–36.
232. Sastry MD, Bhide MK, Savitri K, Babu Y, Joshi BD. Electrothermal AAS studies of Sm, Eu, Dy, and Er separated from uranium. *Fresenius Z Für Anal Chem*. 1979;298:367–72.
233. Veiga M, Mattiazzi P, de Gois JS, Nascimento PC, Borges DLG, Bohrer D. Presence of other rare earth metals in gadolinium-based contrast agents. *Talanta*. 2020;216:120940.
234. Oliveira SS, Ribeiro VS, Almeida TS, Araujo RGO. Quantification of ytterbium in road dust applying slurry sampling and detection by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc*. 2020;171:105938.
235. Aghabalazadeh S, Ganjali MR, Norouzi P. Application of experimental design for optimization of erbium determination by high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry using lanthanum as a chemical modifier. *Spectrosc Lett*. 2016;49:491–7.
236. Ketterer ME. *Geology and Mineralogy Applications of Atomic Spectroscopy*. *Encycl Spectrosc Spectrom*. Elsevier; 2017. p. 25–9.
237. Zhao W, Zong K, Liu Y, Hu Z, Chen H, Li M. An Effective Oxide Interference Correction on Sc and REE for Routine Analyses of Geological Samples by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *J Earth Sci*. 2019;30:1302–10.
238. Ebihara M, Hayano K, Shirai N. Determination of trace rare earth elements in rock samples including meteorites by ICP-MS coupled with isotope dilution and comparison methods. *Anal Chim Acta*. 2020;1101:81–9.
239. Fisher A, Kara D. Determination of rare earth elements in natural water samples – A review of sample separation, preconcentration and direct methodologies. *Anal Chim Acta*. 2016;935:1–29.
240. Zhu Y, Nakano K, Shikamori Y, Itoh A. Direct determination of rare earth elements in natural water samples by inductively coupled plasma tandem quadrupole mass spectrometry with oxygen as the reaction gas for separating spectral interferences. *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc*. 2021;179:106100.
241. Bulska E, Danko B, Dybczyński RS, Krata A, Kulisa K, Samczyński Z, et al. Inductively coupled plasma mass spectrometry in comparison with neutron activation and ion chromatography with UV/VIS detection for the determination of lanthanides in plant materials. *Talanta*. 2012;97:303–11.
242. Dams RFJ, Goossens J, Moens L. Spectral and non-spectral interferences in inductively coupled plasma mass-spectrometry. *Microchim Acta*. 1995;119:277–86.
243. Wysocka I. Determination of rare earth elements concentrations in natural waters – A review of ICP-MS measurement approaches. *Talanta*. 2021;221:121636.
244. Thomas R. *A Beginner's Guide to ICP-MS. Spectroscopy*. 2001;16:38–48.
245. Rousis NI, Thomaidis NS. Reduction of interferences in the determination of lanthanides, actinides and transition metals by an octopole collision/reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometer - Application to the analysis of Chios mastic. *Talanta*. 2017;175:69–76.
246. May TW, Wiedmeyer RH. A table of polyatomic interferences in ICP-MS. *At Spectrosc*. 1998;19:150–5.

247. Koppenaal DW, Eiden GC, Barinaga CJ. Collision and reaction cells in atomic mass spectrometry: development, status, and applications. *J Anal At Spectrom.* 2004;19:561–70.
248. Tanner SD, Baranov VI, Vollkopf U. A dynamic reaction cell for inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-DRC-MS). *J Anal At Spectrom.* 2000;15:1261–9.
249. Tanner SD, Baranov VI, Bandura DR. Reaction cells and collision cells for ICP-MS: a tutorial review. *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc.* 2002;57:1361–452.
250. Ardini F, Soggia F, Rugi F, Udisti R, Grotti M. Conversion of rare earth elements to molecular oxide ions in a dynamic reaction cell and consequences on their determination by inductively coupled plasma mass spectrometry. *J Anal At Spectrom.* 2010;25:1588–97.
251. Amr MA. The collision/reaction cell and its application in inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of radioisotopes: A literature review. *Adv Appl Sci Res.* 2012;3:2179–91.
252. Bolea-Fernandez E, Balcaen L, Resano M, Vanhaecke F. Potential of Methyl Fluoride as a Universal Reaction Gas to Overcome Spectral Interference in the Determination of Ultratrace Concentrations of Metals in Biofluids Using Inductively Coupled Plasma-Tandem Mass Spectrometry. *Anal Chem.* 2014;86:7969–77.
253. Ding X, Bu W, Ni Y, Shao X, Xiong K, Yang C, et al. Determination of trace rare earth elements in uranium ore samples by triple quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry. *J Anal At Spectrom.* 2021;36:2144–52.
254. Hu B, He M, Chen B, Jiang Z. Separation/Preconcentration Techniques for Rare Earth Elements Analysis. *Phys Sci Rev.* 2016;1
255. Pyrzynska K, Kubiak A, Wysocka I. Application of solid phase extraction procedures for rare earth elements determination in environmental samples. *Talanta.* 2016;154:15–22.
256. Traore M, Gong A, Wang Y, Qiu L, Bai Y, Zhao W, et al. Research progress of rare earth separation methods and technologies. *J Rare Earths.* 2023;41:182–9.
257. Nik Abdul Ghani NR, Jami MS, Alam MZ. The role of nanoadsorbents and nanocomposite adsorbents in the removal of heavy metals from wastewater: A review and prospect. *Pollution.* 2021;7.
258. Hu Y, Florek J, Larivière D, Fontaine F-G, Kleitz F. Recent Advances in the Separation of Rare Earth Elements Using Mesoporous Hybrid Materials. *Chem Rec.* 2018;18:1261–76.
259. Bessen NP, Popov IA, Heathman CR, Grimes TS, Zalupski PR, Moreau LM, et al. Complexation of Lanthanides and Heavy Actinides with Aqueous Sulfur-Donating Ligands. *Inorg Chem.* 2021;60:6125–34.
260. Artiushenko O, Da Silva RF, Zaitsev V. Recent advances in functional materials for rare earth recovery: A review. *Sustain Mater Technol.* 2023;37:e00681.
261. Karadaş C, Kara D. Determination of Rare Earth Elements by Solid Phase Extraction Using Chemically Modified Amberlite XAD-4 Resin and Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry. *Water Air Soil Pollut.* 2014;225:2192.
262. Moussa M, Ndiaye MM, Pinta T, Pichon V, Vercouter T, Delaunay N. Selective solid phase extraction of lanthanides from tap and river waters with ion imprinted polymers. *Anal Chim Acta.* 2017;963:44–52.

263. Liu E, Lin X, Zhang D, Xu W, Shi J, Hong Y. Preparation of an ion imprinted chitosan-based porous film with an interpenetrating network structure for efficient selective adsorption of Gd(III). *New J Chem*. 2021;45:725–34.
264. Cao X, Zhou C, Wang S, Man R. Adsorption Properties for La(III), Ce(III), and Y(III) with Poly(6-acryloylamino-hexyl hydroxamic acid) Resin. *Polymers*. 2020;13:3.
265. Manousi N, Gomez-Gomez B, Madrid Y, Deliyanni EA, Zachariadis GA. Determination of rare earth elements by inductively coupled plasma-mass spectrometry after dispersive solid phase extraction with novel oxidized graphene oxide and optimization with response surface methodology and central composite design. *Microchem J*. 2020;152:104428.
266. Sayed MA, Helal AI, Abdelwahab SM, Mahmoud HH, Aly HF. Sorption and possible preconcentration of europium and gadolinium ions from aqueous solutions by Mn₃O₄ nanoparticles. *Chem Pap*. 2020;74:619–30.
267. Noli F, Busari Nasiru MSA, Tsamos P, Pavlidou E. Eu(III) removal from aqueous solutions using raw and modified pomegranate peel as biosorbents. *Int J Environ Sci Technol*. 2023;20:3091–100.
268. Allothman ZA. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. *Materials*. 2012;5:2874–902.
269. Kumar S, Malik MM, Purohit R. Synthesis Methods of Mesoporous Silica Materials. *Mater Today Proc*. 2017;4:350–7.
270. Yu X, Williams CT. Recent advances in the applications of mesoporous silica in heterogeneous catalysis. *Catal Sci Technol*. 2022;12:5765–94.
271. Shinde PS, Suryawanshi PS, Patil KK, Belekar VM, Sankpal SA, Delekar SD, et al. A Brief Overview of Recent Progress in Porous Silica as Catalyst Supports. *J Compos Sci*. 2021;5:75.
272. Wawrzyńczak A, Jarmolińska S, Nowak I. Nanostructured KIT-6 materials functionalized with sulfonic groups for catalytic purposes. *Catal Today*. 2022;397–399:526–39.
273. Chałupniczak S, Nowak I, Wawrzyńczak A. KIT-5 Structural and Textural Changes in Response to Different Methods of Functionalization with Sulfonic Groups. *Int J Mol Sci*. 2023;24:2165.
274. Bernardos A, Kouřimská L. Applications of mesoporous silica materials in food - a review. *Czech J Food Sci*. 2013;31:99–107.
275. Shkatulov A, Joosten R, Fischer H, Huinink H. Core–Shell Encapsulation of Salt Hydrates into Mesoporous Silica Shells for Thermochemical Energy Storage. *ACS Appl Energy Mater*. 2020;3:6860–9.
276. Florek J, Guillet-Nicolas R, Kleitz F. 4. Ordered mesoporous silica: synthesis and applications. *Funct Mater Energy Sustain Dev Biomed Sci*. Berlin, München, Boston: De Gruyter; 2014. p. 61–100.
277. Wang D, Chen X, Feng J, Sun M. Recent advances of ordered mesoporous silica materials for solid-phase extraction. *J Chromatogr A*. 2022;1675:463157.
278. Yanagisawa T, Shimizu T, Kuroda K, Kato C. The Preparation of Alkyltrimethylammonium–Kanemite Complexes and Their Conversion to Microporous Materials. *Bull Chem Soc Jpn*. 1990;63:988–92.
279. Beck JS, Vartuli JC, Roth WJ, Leonowicz ME, Kresge CT, Schmitt KD, et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *ACS Publ. American Chemical Society*; 1992.

280. Pasieczna-Patkowska S, Olejnik T. Badania wybranych właściwości fizykochemicznych modyfikowanych grupami aminowymi mezoporowatych materiałów krzemionkowych. *Adsorbenty Katal Wybrane Technol Śr. Rzeszów: Ryczkowski J., Nauka dla gospodarki*; 2012. p. 69–91.
281. Meynen V, Cool P, Vansant EF. Verified syntheses of mesoporous materials. *Microporous Mesoporous Mater.* 2009;125:170–223.
282. Zhao D, Feng J, Huo Q, Melosh N, Fredrickson GH, Chmelka BF, et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science.* 1998;279:548–52.
283. Kleitz F, Liu D, Anilkumar GM, Park I-S, Solovyov LA, Shmakov AN, et al. Large Cage Face-Centered-Cubic $Fm\bar{3}m$ Mesoporous Silica: Synthesis and Structure. *J Phys Chem B.* 2003;107:14296–300.
284. Kleitz F, Choi SH, Ryoo R. Cubic Ia3d large mesoporous silica: synthesis and replication to platinum nanowires, carbon nanorods and carbon nanotubes. *Chem Commun.* 2003;2136–7.
285. Wang W, Qi R, Shan W, Wang X, Jia Q, Zhao J, et al. Synthesis of KIT-6 type mesoporous silicas with tunable pore sizes, wall thickness and particle sizes via the partitioned cooperative self-assembly process. *Microporous Mesoporous Mater.* 2014;194:167–73.
286. Kleitz F, Liu D, Anilkumar GM, Park I-S, Solovyov LA, Shmakov AN, et al. Large Cage Face-Centered-Cubic $Fm\bar{3}m$ Mesoporous Silica: Synthesis and Structure. *J Phys Chem B.* 2003;107:14296–300.
287. Chew T-L, Ahmad AL, Bhatia S. Ordered mesoporous silica (OMS) as an adsorbent and membrane for separation of carbon dioxide (CO₂). *Adv Colloid Interface Sci.* 2010;153:43–57.
288. Sivamaruthi BS, Thangaleela S, Kesika P, Suganthy N, Chaiyasut C. Mesoporous Silica-Based Nanoplateforms Are Theranostic Agents for the Treatment of Inflammatory Disorders. *Pharmaceutics.* 2023;15:439.
289. Lintang HO, Yuliati L, Lintang HO, Yuliati L. Designed Mesoporous Materials toward Multifunctional Organic Silica Nanocomposites. *Mesoporous Mater - Prop Appl. IntechOpen*; 2019.
290. Narayan R, Nayak U, Raichur A, Garg S. Mesoporous Silica Nanoparticles: A Comprehensive Review on Synthesis and Recent Advances. *Pharmaceutics.* 2018;10:118.
291. Asefa T, Tao Z. Mesoporous silica and organosilica materials — Review of their synthesis and organic functionalization. *Can J Chem.* 2012;90:1015–31.
292. Ryczkowski J, Goworek J, Gac W, Pasieczna S, Borowiecki T. Temperature removal of templating agent from MCM-41 silica materials. *Thermochim Acta.* 2005;434:2–8.
293. Juère E, Florek J, Larivière D, Kim K, Kleitz F. Support effects in rare earth element separation using diglycolamide-functionalized mesoporous silica. *New J Chem.* 2016;40:4325–34.
294. Florek J, Mushtaq A, Larivière D, Cantin G, Fontaine F-G, Kleitz F. Selective recovery of rare earth elements using chelating ligands grafted on mesoporous surfaces. *RSC Adv.* 2015;5:103782–9.
295. Li X, Lu T, Wang Y, Yang Y. Study on the controllable synthesis of SH-MCM-41 mesoporous materials and their adsorption properties of the La³⁺, Gd³⁺ and Yb³⁺. *Chin Chem Lett.* 2019;30:2318–22.
296. Dousti Z, Dolatyari L, Yaftian MR, Rostamnia S. Adsorption of Eu(III), Th(IV), and U(VI) by mesoporous solid materials bearing sulfonic acid and sulfamic acid functionalities. *Sep Sci Technol.* 2019;54:2609–24.

297. Dudarko O, Kobylinska N, Mishra B, Kessler VG, Tripathi BP, Seisenbaeva GA. Facile strategies for synthesis of functionalized mesoporous silicas for the removal of rare-earth elements and heavy metals from aqueous systems. *Microporous Mesoporous Mater.* 2021;315:110919.
298. Dolatyari L, Yaftian MR, Rostamnia S. Fixed-bed column dynamic studies and breakthrough curve analysis of Eu(III) ion adsorption onto chemically modified SBA-15 silica materials. *Sep Sci Technol.* 2017;52:393–403.
299. Lombardo MV, Mirenda M, Bordoni AV, Wolosiuk A, Regazzoni AE. Chemisorption of lanthanide ions on succinate-functionalized mesoporous silica: An in situ characterization by fluorescence. *J Colloid Interface Sci.* 2017;507:139–44.
300. Kubra KT, Hasan MdM, Hasan MdN, Salman MdS, Khaleque MdA, Sheikh MdC, et al. The heavy lanthanide of Thulium(III) separation and recovery using specific ligand-based facial composite adsorbent. *Colloids Surf Physicochem Eng Asp.* 2023;667:131415.
301. Tadjarodi A, Jalalat V, Zare-Dorabei R. Adsorption of La(III) in aqueous systems by N-(2-hydroxyethyl) salicylaldehyde-functionalized mesoporous silica. *Mater Res Bull.* 2015;61:113–9.
302. Dashtian K, Zare-Dorabei R, Jafarinia R, Saghanejhad Tehrani M. Application of central composite design for optimization of preconcentration and determination of La (III) ion in water samples using the SBA-15-HESI and SBA-15-HESI-Fe₃O₄ -NPs sorbents. *J Environ Chem Eng.* 2017;5:5233–40.
303. Dashtian K, Zare-Dorabei R. Synthesis and characterization of functionalized mesoporous SBA-15 decorated with Fe₃O₄ nanoparticles for removal of Ce(III) ions from aqueous solution: ICP–OES detection and central composite design optimization. *J Colloid Interface Sci.* 2017;494:114–23.
304. Ravi S, Lee Y-R, Yu K, Ahn J-W, Ahn W-S. Benzene triamido-tetraphosphonic acid immobilized on mesoporous silica for adsorption of Nd³⁺ ions in aqueous solution. *Microporous Mesoporous Mater.* 2018;258:62–71.
305. Aghayan H, Khanchi AR, Mahjoub AR. Synthesis and characterization of cesium molybdo vanado phosphate immobilized on platelet SBA-15: An efficient inorganic composite ion-exchanger for gadolinium ion sorption. *Appl Surf Sci.* 2013;274:7–14.
306. Mohammadi H, Miloudi H, Tayeb A, Bertagnolli C, Boos A. Study on the extraction of lanthanides by a mesoporous MCM-41 silica impregnated with Cyanex 272. *Sep Purif Technol.* 2019;209:359–67.
307. Volynsky AB. Mechanisms of action of platinum group modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc.* 2000;55:103–50.
308. Ortner HM, Bulska E, Rohr U, Schlemmer G, Weinbruch S, Welz B. Modifiers and coatings in graphite furnace atomic absorption spectrometry—mechanisms of action (A tutorial review). *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc.* 2002;57:1835–53.
309. Tsalev DL, Slaveykova VI, Lampugnani L, D’Ulivo A, Georgieva R. Permanent modification in electrothermal atomic absorption spectrometry — advances, anticipations and reality. *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc.* 2000;55:473–90.
310. Szmidt E. Mechanizm działania platynowców oraz węglików niektórych metali jako modyfikatorów chemicznych w atomowej spektrometrii absorpcyjnej. *Transp Samoch.* 2014;3:77–93.
311. Kohl FJ, Stearns CA. Mass spectrometric investigation of vaporization thermodynamics of yttrium dicarbide - carbon system and dissociation energy of yttrium dicarbide and tetracarbide. NASA TN. 1970;D-5646:1–26.

312. Kramida A, Ralchenko Y. NIST Atomic Spectra Database, NIST Standard Reference Database 78. National Institute of Standards and Technology; 1999; <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>
313. Rohr U, Ortner HM, Schlemmer G, Weinbruch S, Welz B. Corrosion of transversely heated graphite tubes by mineral acids. *At Spectrosc.* 1999;54: 699-718.
314. Volynsky AB. Application of graphite tubes modified with high-melting carbides in electrothermal atomic absorption spectrometry. I. General approach. *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc.* 1998;53:509-35.
315. Ortner HM, Rohr U, Schlemmer G, Weinbruch S, Welz B. Corrosion of transversely heated graphite tubes by iron and lanthanum matrices. *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc.* 2002;57:243-60.
316. Sicińska P, Michalewska M. Application of atomic absorption spectrophotometry for the determination of lanthanides in ores and rare earth concentrates. *Fresenius Z Für Anal Chem.* 1982;312:530-2.
317. Silva J. Determination of dysprosium and europium in sheep faeces by graphite furnace and tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta.* 2001;55:847-54.
318. Vesković J, Lučić M, Ristić M, Perić-Grujić A, Onjia A. Spatial Variability of Rare Earth Elements in Groundwater in the Vicinity of a Coal-Fired Power Plant and Associated Health Risk. *Toxics.* 2024;12:62.
319. Avila Wiethan B, Cícero do Nascimento P, Nunes Colim A, Fagundes Guarda A, Rovasi Adolfo F, da Rosa MB, et al. Determination of Rare Earth Elements in Natural Water Samples by Rapid Sequential High-Resolution Continuum Source Flame Atomic Absorption Spectrometry (HR CS FAAS) and inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS). *Anal Lett.* 2019;52:2057-68.
320. Yamada N. Kinetic energy discrimination in collision/reaction cell ICP-MS: Theoretical review of principles and limitations. *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc.* 2015;110:31-44.
321. Trommetter G, Dumoulin D, Billon G. Direct determination of rare earth elements in natural water and digested sediment samples by inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry using collision cell. *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc.* 2020;171:105922.
322. Zhu Y. Determination of rare earth elements in seawater samples by inductively coupled plasma tandem quadrupole mass spectrometry after coprecipitation with magnesium hydroxide. *Talanta.* 2020;209:120536.
323. Zocher A-L, Kraemer D, Merschel G, Bau M. Distribution of major and trace elements in the bolete mushroom *Suillus luteus* and the bioavailability of rare earth elements. *Chem Geol.* 2018;483:491-500.
324. Leśniewska B, Arciszewska Ż, Wawrzyńczak A, Jarmolińska S, Nowak I, Godlewska-Żyłkiewicz B. Method development for determination of trace amounts of palladium in environmental water samples by ICP-MS/MS after pre-concentration on thiol-functionalized MCM-41 materials. *Talanta.* 2020;217:121004.
325. Xue Y-J, Cheng X-H. Effect of rare earth elements' surface treatment on tensile properties and microstructure of glass fiber-reinforced polytetrafluoroethylene composites. *J Appl Polym Sci.* 2002;86:1667-72.

Spis rysunków

Rysunek 1. Pierwiastki należące do grupy lantanowców. (str. 11)

Rysunek 2. Rozkład nieznormalizowanej zawartości Ln w skorupie ziemskiej, skorupie i wodzie oceanicznej (A) oraz po znormalizowaniu względem wzorca PAAS (B) [5]. (str. 12)

Rysunek 3. Stałe trwałości (K_1) kompleksów Ln o stosunku 1:1 w środowisku wodnym w temperaturze 24,85 °C w funkcji odwrotności promieni jonowych (r_j) dla liczby koordynacyjnej 9 [13]. (str. 19)

Rysunek 4. Przykłady zastosowania lantanowców w różnych częściach pojazdów samochodowych i smartfonów [21]. (str. 20)

Rysunek 5. Sumaryczna zawartość REE (Σ REE) w różnych elementach ekosystemów jezior (14 jezior, Quebec, Kanada). Σ REE w wodzie podana została w nmol/mL, natomiast dla fauny i flory i osadów w nmol/g suchej masy [75]. (str. 27)

Rysunek 6. Proces wzbogacania La(III) w komórkach liścia sałaty. Rysunek przygotowany na podstawie publikacji [109]. (str. 37)

Rysunek 7. Krzywe miareczkowania potencjometrycznego ($T = 298,2\text{ K}$ i $I = 0,1\text{ mol/L}$): (■) 10^{-3} mol/L kwas galusowy; (★) 10^{-3} mol/L alanina; (△) $4 \cdot 10^{-4}\text{ mol/L}$ Eu(III); (●) $4 \cdot 10^{-4}\text{ mol/L}$ Eu(III) + 10^{-3} mol/L kwas galusowy; (○) $4 \cdot 10^{-4}\text{ mol/L}$ Eu(III) + 10^{-3} mol/L alanina; (▲) $4 \cdot 10^{-4}\text{ mol/L}$ Eu(III) + 10^{-3} mol/L kwas galusowy + 10^{-3} mol/L alanina [178]. (str. 49)

Rysunek 8. Diagram dystrybucyjny form specjacyjnych Eu(III) o stężeniu $4 \cdot 10^{-4}\text{ mol/L}$ w roztworze wodnym NaNO_3 ($I = 0,1\text{ mol/L}$, $T = 298,2\text{ K}$) [178]. (str. 50)

Rysunek 9. Wzór strukturalny kwasu kawowego. (str. 53)

Rysunek 10. Schemat deprotonowania kwasu kawowego. (str. 59)

Rysunek 11. Diagram dystrybucyjny form specjacyjnych kwasu kawowego (L) w funkcji pH ($c = 1\text{ mmol/L}$, $I = 0,2\text{ mol/L}$, $T = 298,15\text{ K}$) [201]. (str. 59)

Rysunek 12. A) Przykładowe widma UV-VIS kwasu kawowego ($c = 5 \cdot 10^{-2}\text{ mmol/L}$) w funkcji pH, B) widma absorpcji molowej uzyskane metodami obliczeniowymi dla poszczególnych form kwasu kawowego (L). (Supplementary materials [201]) (str. 60)

Rysunek 13. Widmo $^1\text{H-NMR}$ kwasu kawowego: A) obliczone za pomocą oprogramowania ChemDraw wraz z przypisaniem odpowiednich pików; B) eksperymentalne ($c = 1\text{ mmol/L}$, $\text{pH} = 5,7$); C) w funkcji pH ($2,34 < \text{pH} < 11,46$, $c = 1\text{ mmol/L}$) D) graficzne przedstawienie przesunięć chemicznych przypisanych pików uzyskanych z widm eksperymentalnych zarejestrowanych przy różnych wartościach pH. Oznaczenia literowe a, b, c, d i e są przypisane protonom przyłączonym do odpowiedniego atomu węgla w cząsteczce kwasu kawowego. (str. 61)

Rysunek 14. Krzywe miareczkowania potencjometrycznego kwasu kawowego (L) oraz układów Eu(III)/L i Dy(III)/L. (str. 63)

Rysunek 15. Wzór strukturalny kompleksu Ln(III)-kwas kawowy. (str. 63)

Rysunek 16. Doświadczalne widma absorpcyjne, mierzone przy różnych wartościach pH: A) układ Eu(III)/L o stosunku molowym 1:1, $C_L = 4 \cdot 10^{-2}\text{ mmol/L}$, B) układ Dy(III)/L o stosunku molowym 1:1, $C_L = 3,95 \cdot 10^{-2}\text{ mmol/L}$, C) układ Gd(III)/L o stosunku molowym 1:1, $C_L = 1 \cdot 10^{-2}\text{ mmol/L}$. W warunkach $I = 0,2\text{ mol/L}$ $\text{KCl}_{(\text{aq})}$, $T = 298,15\text{ K}$. (str. 64)

Rysunek 17. Widma absorpcji form A) EuL i $[\text{EuL}(\text{OH})]^-$, B) GdL i $[\text{GdL}(\text{OH})]^-$ oraz DyL i $[\text{DyL}(\text{OH})]^-$. (str. 65)

Rysunek 18. Eksperymentalne i teoretyczne (rysunki wstawione po prawej stronie) widma masowe uzyskane techniką ESI-MS w roztworze wodnym: A) kwas kawowy, LH_2^- , B) kompleks $[\text{EuL}(\text{OH})]^-$, C) addukt $[\text{EuL}] + \text{K}^+$ [201]. (str. 66)

Rysunek 19. Diagram dystrybucyjny form specyacyjnych występowania lantanowca i jego kompleksu w funkcji pH, gdzie M to Eu(III) (linia ciągła), Gd(III) (linia przerywana) i Dy(III) (linia kropkowana) ($c_L = c_M = 1 \text{ mmol/L}$). (str. 67)

Rysunek 20. Obliczone wartości pM w warunkach: pH = 7,4; $c_M = c_L = 1 \text{ mmol/L}$ przy użyciu danych dotyczących kwasu kawowego przedstawionych w niniejszej rozprawie oraz danych literaturowych: katecholu [209] i kwasu galusowego [178]. (str. 68)

Rysunek 21. Porównanie wartości logarytmu masy charakterystycznej lantanowców uzyskanych w technice ETAAS z energiami dysocjacji wiązania (Ln-O) monotlenku odpowiedniego lantanowca [216]. (str. 71)

Rysunek 22. Schemat budowy i działania spektrometru ICP-QQQ [252]. (str. 81)

Rysunek 23. Schemat ekstrakcji do fazy stałej. (str. 82)

Rysunek 24. Wzory strukturalne ligandów najczęściej stosowanych do wydzielania lantanowców i aktynowców [258]. (str. 83)

Rysunek 25. Podział uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych ze względu na symetrię porów. Rysunek powstał na podstawie publikacji [287,288]. (str. 89)

Rysunek 26. Etapy syntezy uporządkowanego materiału krzemionkowego na przykładzie materiału typu MCM-41 [290]. (str. 90)

Rysunek 27. Funkcjonalizacja materiałów OMS metodą szczepienia (gwiazdka przedstawia funkcjonalne ugrupowania organiczne) [289]. (str. 91)

Rysunek 28. Funkcjonalizacja materiałów OMS na drodze współkondensacji (gwiazdka przedstawia funkcjonalne ugrupowania organiczne) [289]. (str. 92)

Rysunek 29. Zdjęcia przedstawiające rodzaje stosowanych rurek grafitowych: A) zwykła rurka grafitowa i B) rurka grafitowa z platformą. (str. 101)

Rysunek 30. Sygnały absorpcji wzorców Ln zarejestrowane z rurki grafitowej bez platformy (temperatura atomizacji 2600°C) w projekcji 2D i 3D: A) Eu (10 ng/mL), B) Dy (20 ng/mL) i C) Gd (5 $\mu\text{g/mL}$). (str. 104)

Rysunek 31. Sygnały atomizacji europu ($m_{\text{Eu}} = 0,3 \text{ ng}$) w obecności 20 μg różnych modyfikatorów zarejestrowane z rurki grafitowej bez platformy (temperatura atomizacji 2650°C). (str. 107)

Rysunek 32. Sygnały atomizacji A) europu ($m_{\text{Eu}} = 0,3 \text{ ng}$) i B) dysprozu ($m_{\text{Dy}} = 1 \text{ ng}$) z niezmodyfikowanych rurek grafitowych: bez i z platformą (temperatura rozkładu termicznego 1300°C ; temperatura atomizacji 2650°C). (str. 108)

Rysunek 33. Sygnały atomizacji wzorca europu ($m_{\text{Eu}} = 0,3 \text{ ng}$) z rurki grafitowej z platformą w obecności modyfikatora powierzchni o masie 20 μg . (str. 108)

Rysunek 34. Wpływ modyfikatora na sygnał ślepej próby - 0,05 mol/L HNO_3 (temperatura atomizacji 2650°C). (str. 110)

Rysunek 35. Sygnał Eu zarejestrowany dla: A) roztworu 0,05 mol/L HNO_3 z rurki grafitowej zmodyfikowanej La (20 μg), B) roztworu wzorcowego Eu ($m_{\text{Eu}} = 0,3 \text{ ng}$) z rurki grafitowej zmodyfikowanej La (20 μg) oraz C) roztworu wzorcowego Eu ($m_{\text{Eu}} = 0,3 \text{ ng}$) z rurki grafitowej zmodyfikowanej Hf (20 μg). (str. 113)

Rysunek 36. Fotografie SEM różnych części powierzchni platformy rurki grafitowej zmodyfikowanej Zr (6 cykli pomiarowych), Hf (6 cykli pomiarowych) i La (ok. 350 cykli pomiarowych) w powiększeniu 1000- i 10000-krotnym. (str. 115)

Rysunek 37. Fotografie SEM wraz z analizą EDX różnych części platformy rurki grafitowej modyfikowanej Zr (6 cykli pomiarowych), Hf (6 cykli pomiarowych) i La (ok. 350 cykli pomiarowych). (str. 116)

Rysunek 38. Sygnały atomizacji wzorca dysprozu ($m_{Dy} = 2$ ng) w obecności 20 μg różnych od zastosowanego modyfikatora powierzchni platformy rurki grafitowej (temperatura atomizacji 2650°C). (str. 117)

Rysunek 39. Krzywe rozkładu termicznego (A) i krzywe atomizacji (B) roztworu wzorcowego europu o stężeniu 15 ng/mL w 0,05 mol/L HNO_3 otrzymane bez zastosowania modyfikatora powierzchni platformy rurki grafitowej oraz w obecności modyfikatora La (10 μg). FF oznacza współczynnik formatowania atomizera grafitowego. (str. 119)

Rysunek 40. Wpływ stężenia kwasu azotowego(V) i kwasu solnego na sygnał analityczny europu ($C_{Eu} = 30$ ng/mL) (rurka grafitowa z platformą modyfikowaną La o masie 10 μg). (str. 120)

Rysunek 41. Sygnały atomizacji wzorca europu ($C_{Eu} = 30$ ng/mL) w obecności Mg w 1000-krotnym nadmiarze oraz Fe w 500-krotnym nadmiarze. (str. 122)

Rysunek 42. Zależność wartości absorbancji integralnej od stężenia europu w 0,05 mol/L HNO_3 (rurka grafitowa z platformą modyfikowaną La (10 μg) lub Hf (20 μg)). FF oznacza współczynnik formatowania atomizera. (str. 122)

Rysunek 43. Zależność wartości absorbancji integralnej od stężenia europu w 0,05 mol/L HNO_3 dla używanej rurki grafitowej z platformą o współczynnikach formatowania atomizera (FF) wynoszących 8% i 9,1% (modyfikator powierzchni: 10 μg La). (str. 123)

Rysunek 44. Wpływ prędkości przepływu gazów w komorze ORS³ na odzysk Eu (1 ng/mL) w obecności różnych stężeń Ba: A) gaz komorowy: hel, mierzony izotop ^{151}Eu i B) gaz komorowy: tlen, monitorowany jon $^{167}\text{EuO}^+$. (str. 129)

Rysunek 45. Wpływ prędkości przepływu gazów w komorze ORS³ na odzysk Eu (1 ng/mL) w obecności różnych stężeń Ba: A) gaz komorowy: hel, mierzony izotop ^{153}Eu i B) gaz komorowy: tlen, monitorowany jon $^{169}\text{EuO}^+$. (str. 130)

Rysunek 46. Optymalizacja potencjału dyskryminacji energii kinetycznej w trybie helowym (5 mL/min) (A) i tlenowym (0,35 mL/min) (B) podczas pomiarów izotopów ^{151}Eu i ^{153}Eu w roztworze wzorcowym Eu o stężeniu 1 ng/mL oraz Ba o stężeniu 10 $\mu\text{g/mL}$. (str. 131)

Rysunek 47. Wpływ prędkości przepływu gazów w komorze ORS³ na odzysk Gd (10 ng/mL) w obecności różnych stężeń Ce: A) gaz komorowy: hel, mierzony izotop ^{156}Gd i B) gaz komorowy: tlen, monitorowany jon $^{172}\text{GdO}^+$. (str. 134)

Rysunek 48. Wpływ prędkości przepływu gazów w komorze ORS³ na odzysk Gd (10 ng/mL) w obecności różnych stężeń Ce: A) gaz komorowy: hel, mierzony izotop ^{157}Gd i B) gaz komorowy: tlen, monitorowany jon $^{173}\text{GdO}^+$. (str. 134)

Rysunek 49. Wpływ prędkości przepływu gazów w komorze ORS³ na odzysk Gd (10 ng/mL) w obecności różnych stężeń Ce, Dy i Nd: A) gaz komorowy: hel, mierzony izotop ^{158}Gd i B) gaz komorowy: tlen, monitorowany jon $^{174}\text{GdO}^+$. (str. 135)

Rysunek 50. Optymalizacja potencjału dyskryminacji energii kinetycznej w trybie helowym (5 mL/min) (A) i tlenowym (0,35 mL/min) (B) podczas pomiarów izotopów ^{156}Gd , ^{157}Gd i ^{158}Gd w roztworze wzorcowym Gd o stężeniu 10 ng/mL oraz roztworach Ce, Dy i Nd o stężeniu 500 ng/mL. (str. 136)

Rysunek 51. Wpływ prędkości przepływu gazów w komorze ORS³ na odzysk Dy (10 ng/mL) w obecności różnych stężeń Nd: A) gaz komorowy: hel, mierzony izotop ^{162}Dy i B) gaz komorowy: tlen, monitorowany jon $^{178}\text{DyO}^+$. (str. 138)

Rysunek 52. Optymalizacja potencjału dyskryminacji energii kinetycznej w trybie helowym (5 mL/min) (A) i tlenowym (0,35 mL/min) (B) podczas pomiarów izotopów ^{162}Dy i ^{163}Dy w roztworze wzorcowym Dy o stężeniu 10 ng/mL oraz roztworach Nd o stężeniu 500 ng/mL. (str. 139)

Rysunek 53. Schemat procedury przygotowania próbek pożywki po 24h inkubacji, 0,9% NaCl po płukaniu komórek i komórek zawieszonych w 0,9% NaCl do oznaczenia całkowitej zawartości Gd techniką ICP-QQQ. (str. 147)

Rysunek 54. Wpływ prędkości przepływu tlenu w komorze ORS³ na odzysk Gd (monitorowany jon $^{173}\text{GdO}^+$) w obecności A) pożywki i B) chlorku sodu o stężeniu 0,9%. (str. 147)

Rysunek 55. Udział masowy Gd oznaczony w poszczególnych frakcjach: pożywka po 24 h inkubowania z komórkami, 0,9% NaCl po płukaniu komórek i komórki inkubowane z Gd zawieszone w 0,9% NaCl. (str. 148)

Rysunek 56. Wzory strukturalne odczynników zastosowanych do zmodyfikowania mezoporowatych materiałów krzemionkowych. (str. 150)

Rysunek 57. Fotografie TEM mezoporowatych materiałów krzemionkowych modyfikowanych grupami tiolowymi: A) S-MCM 1 [324], B) S-MCM 4 [324], C) S-MCM 5 [324], D) S-KIT 5-1 [273], E) S-KIT 5-3 [273], F) S-KIT 6-1 [272], G) S-KIT 6-3 [272]. (str. 151)

Rysunek 58. Schemat procedury wydzielania jonów Eu(III) techniką dyspersyjnej ekstrakcji do fazy stałej. (str. 152)

Rysunek 59. Wpływ pH roztworu próbki na efektywność zatrzymywania 50 ng jonów Eu(III) na materiałach MCM-41, KIT-5 i KIT-6. ($m_{\text{sorbata}} = 10 \text{ mg}$, $n=3$). (str. 153)

Rysunek 60. Wpływ stężenia eluenta na odzysk jonów Eu(III) z modyfikowanych materiałów MCM-41. (str. 154)

Rysunek 61. Schematy procedur wydzielania jonów Eu(III) techniką ekstrakcji do fazy stałej w kolumnie sorpcyjnej (strzykawce). (str. 157)

Rysunek 62. Zatrzymywanie jonów Ln(III) na materiałach S-MCM 2 i S-MCM 5 modyfikowanych grupami tiolowymi. (str. 158)

Spis tabel

Tabela 1. Właściwości lantanowców [3,9,14]. (str. 15)

Tabela 2. Progowe pH strącania wodorotlenków wybranych Ln(III) w temperaturze 25 °C [9]. (str. 17)

Tabela 3. Porównanie sumarycznej zawartości lantanowców (ΣLn) oraz zakresów zawartości poszczególnych Ln w produktach jadalnych z uwzględnieniem miejsca pochodzenia (na podstawie tabeli z [89]). (str. 30)

Tabela 4. Stałe trwałości ($\log\beta$) kompleksów Eu(III) z kwasem galusowym (HGA) i aminokwasami w temperaturze 298,15 K i sile jonowej $I = 0,1$ mol/L NaNO_3 [178]. (str. 51)

Tabela 5. Przykłady stałych trwałości ($\log\beta$) kompleksów jonów Eu(III) i Gd(III) w układzie trójskładnikowym z kwasem cytrynowym i poliaminą w temperaturze 293,15 K i sile jonowej $I = 0,1$ mol/L KNO_3 [182]. (str. 52)

Tabela 6. Zawartość kwasu kawowego w wybranych produktach żywnościowych. (str. 54)

Tabela 7. Stałe protonowania kwasu kawowego (L) w wodnym roztworze KCl ($I = 0,2$ mol/L, $T = 298,15$ K) uzyskane za pomocą miareczkowania potencjometrycznego (^a), pomiarów techniką UV-Vis (^b) i pomiarów techniką ¹H-NMR (^c) [201]. (str. 62)

Tabela 8. Stałe trwałości kompleksów kwasu kawowego z jonami Eu(III), Gd(III) i Dy(III) ($\text{Ln}_p\text{L}_q\text{H}_r$) w obecności $\text{KCl}_{(\text{aq})}$ ($I = 0,2$ mol/L i $T = 298,15$ K). (str. 66)

Tabela 9. Porównanie granic wykrywalności technik analitycznych stosowanych w oznaczaniu Ln [212] (str. 70)

Tabela 10. Przykłady jonów interferujących podczas oznaczania lantanowców techniką ICP-MS [243,245,246]. (str. 78)

Tabela 11. Procesy przebiegające w komorze w obecności gazu reakcyjnego [249]. (str. 79)

Tabela 12. Przykłady procedur wydzielania lantanowców z wykorzystaniem techniki SPE przed ich końcowym oznaczeniem. (str. 85)

Tabela 13. Przykłady procedur wydzielania lantanowców z wykorzystaniem mezoporowatych materiałów krzemionkowych techniką SPE. (str. 96)

Tabela 14. Program wzrostu temperatury w rurce grafitowej z platformą podczas oznaczania europu techniką HR-CS ETAAS. (str. 101)

Tabela 15. Warunki pomiarowe stosowane podczas oznaczania Eu, Gd i Dy metodą ICP-MS (8800 ICP-QQQ Agilent Technologies). (str. 102)

Tabela 16. Wartości absorpcji integralnej roztworów wzorcowych Eu, Gd i Dy oraz obliczone masy charakterystyczne badanych metali. (str. 105)

Tabela 17. Temperatury topnienia i entalpie tworzenia węglików badanych metali. (str. 106)

Tabela 18. Wartości absorpcji integralnej (A_{int}) i maksymalnej (A_{h}) europu ($m_{\text{Eu}} = 0,3$ ng) oraz masy charakterystyczne Eu (m_0) w obecności wybranych modyfikatorów (20 μg) powierzchni platformy rurki grafitowej. (str. 109)

Tabela 19. Wpływ metali towarzyszących na sygnał absorpcji europu (30 ng/mL) (rurka grafitowa z platformą modyfikowana La o masie 10 μg). (str. 121)

Tabela 20. Wartości absorpcji ślepej próby (0,05 mol/L HNO_3), zakresy liniowości oraz granice wykrywalności i oznaczalności europu w 0,05 mol/L HNO_3 na rurkach grafitowych z platformą zmodyfikowanych La (10 μg) i Hf (20 μg). (str. 124)

Tabela 21. Odzysk Eu w obecności matrycy próbek rzeczywistych. (str. 125)

Tabela 22. Wpływ Ba na odzysk Eu (1 ng/mL), pomiary ICP-MS prowadzone w trybie standardowym (no gas). (str. 129)

Tabela 23. Stosunek zliczeń izotopów ¹⁵¹Eu i ¹⁵³Eu w roztworach Eu (1 ng/mL) do zliczeń w roztworze interferenta Ba (10 $\mu\text{g/mL}$) przy różnych potencjałach dyskryminacji energii kinetycznej. (str. 132)

Tabela 24. Wpływ Ce, Nd i Dy na odzysk Gd (10 ng/mL), pomiary ICP-MS prowadzone w trybie standardowym (no gas). (str. 133)

Tabela 25. Stosunek zliczeń dla izotopów ^{156}Gd , ^{157}Gd i ^{158}Gd (w roztworze Gd o stężeniu 10 ng/mL) do zliczeń w roztworach interferentów Ce, Dy i Nd o stężeniach 500 ng/mL przy różnym potencjale dyskryminacji energii kinetycznej. (str. 137)

Tabela 26. Odzysk Dy (10 ng/mL) w obecności różnych stężeń Nd (pomiary ICP-MS w trybie standardowym (no gas)). (str. 138)

Tabela 27. Stosunek zliczeń dla izotopów ^{161}Dy i ^{163}Dy (w roztworze Dy o stężeniu 10 ng/mL) do zliczeń w roztworach interferentów Nd o stężeniach 500 ng/mL. (str. 140)

Tabela 28. Charakterystyka metody oznaczania Eu, Gd i Dy techniką ICP-QQQ. (str. 141)

Tabela 29. Skład roztworów modelowych użytych do badania dokładności oznaczania Eu, Gd i Dy techniką ICP-MS. (str. 142)

Tabela 30. Odzysk Eu, Gd i Dy (1 ng/mL) w roztworach zawierających mieszaninę pierwiastków. (str. 143)

Tabela 31. Odzysk Eu, Gd i Dy (1 ng/mL) w obecności matrycy próbek rzeczywistych. (str. 143)

Tabela 32. Odzysk Eu z certyfikowanych materiałów odniesienia INCT-TL-1 i INCT-MPH-2. (str. 144)

Tabela 33. Oznaczone zawartości Eu, Gd i Dy techniką ICP-QQQ z zastosowaniem tlenu oraz zawartości literaturowe i certyfikowane Eu, Gd i Dy w certyfikowanych materiałach odniesienia INCT-TL-1 i INCT-MPH-2. (str. 145)

Tabela 34. Charakterystyka analityczna oznaczania Gd w pożywce, roztworze NaCl i komórkach techniką ICP-QQQ. (str. 148)

Tabela 35. Zawartość Gd(III) w komórkach i otaczających je mediach po 24 h procesie inkubacji. (str. 149)

Tabela 36. Charakterystyka zastosowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych. (str. 151)

Tabela 37. Odzysk jonów Eu(III) (50 ng/mL) podczas elucji za pomocą 1 mL 0,3 mol/L HNO_3 . (str. 155)

Tabela 38. Zatrzymywanie jonów Eu(III) (50 ng/mL) na różnych rodzajach spieków umieszczonych w kolumnach sorpcyjnych. (str. 156)

Tabela 39. Wpływ objętości roztworu wzorcowego Eu(III) nanoszonego na sorbent na odzysk analitu. (str. 157)

Tabela 40. Odzysk Eu, Gd i Dy z wody źródlanej i próbek roślinnych uzyskany na mezoporowatych materiałach krzemionkowych typu MCM-41 modyfikowanych 3-merkaptopropylotrimetoksylanem jednokrotnie kondycjonowanych ($m_{\text{sorbanta}} = 10 \text{ mg}$, $\text{pH}_{\text{próbki}} = 2$, $V_{\text{eluanta}} = 1 \text{ mL}$, $n=3$). (str. 160)

Tabela 41. Odzysk Eu, Gd i Dy z wody źródlanej i próbek roślinnych uzyskany na mezoporowatych materiałach krzemionkowych typu MCM-41 modyfikowanych 3-merkaptopropylotrimetoksylanem dwukrotnie kondycjonowanych ($m_{\text{sorbanta}} = 10 \text{ mg}$, $\text{pH}_{\text{próbki}} = 2$, $V_{\text{eluanta}} = 1 \text{ mL}$, $n=3$). (str. 160)

Tabela 42. Odzysk Eu, Gd i Dy z wody źródlanej uzyskany na mezoporowatych materiałach krzemionkowych typu KIT-5 i KIT-6 modyfikowanych 3-merkaptopropylotrimetoksylanem ($m_{\text{sorbanta}} = 10 \text{ mg}$, $\text{pH}_{\text{próbki}} = 2$, $V_{\text{eluanta}} = 1 \text{ mL}$, $n=3$). (str. 162)

Tabela 43. Odzysk Eu, Gd i Dy z wody źródlanej i próbki roślinnej uzyskany na mezoporowatych materiałach krzemionkowych typu KIT-5 i KIT-6 modyfikowanych 3-merkaptopropylotrimetoksylanem ($m_{\text{sorbanta}} = 10 \text{ mg}$, $\text{pH}_{\text{próbki}} = 2$, $V_{\text{eluanta}} = 1 \text{ mL}$, $n=3$). (str. 162)