

Poznań, 2011

Dr Iwona Rykowska  
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu  
Wydział Chemii  
Zakład Chemii Analitycznej

OMÓWIENIE PUBLIKACJI  
STANOWIĄCYCH ROZPRAWĘ  
HABILITACYJNĄ

Modyfikacje krzemionki dla potrzeb  
kompleksacyjnej chromatografii gazowej i  
techniki SPE

Na niniejszą dokumentację składają się:

1. Opis najważniejszych wyników badań zawartych w publikacjach stanowiących rozprawę habilitacyjną.....	3
Wykaz skrótów.....	3
Wstęp.....	4
Zakres i cel rozprawy .....	5
Omówienie najważniejszych osiągnięć prac wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej .....	7
2. Prace wchodzące w skład rozprawy habilitacyjnej .....	44
3. Kopie prac wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej.....	48

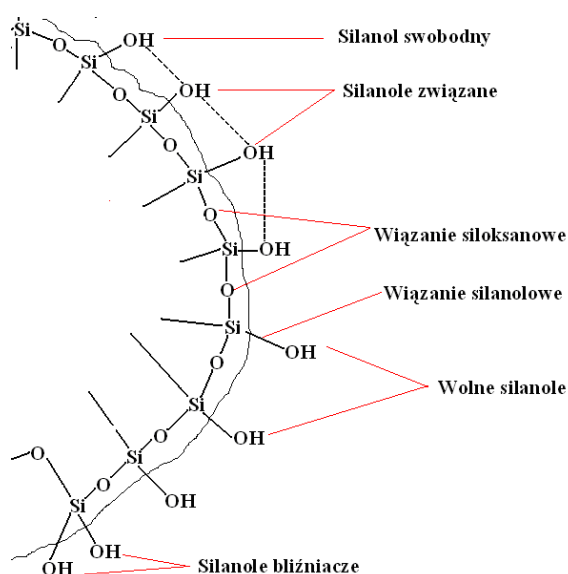
## **1. Opis najważniejszych wyników badań zawartych w publikacjach stanowiących rozprawę habilitacyjną**

### *Wykaz skrótów*

Akronim	Termin obcojęzyczny	Termin polskojęzyczny
CGC	complexation gas chromatography	kompleksacyjna chromatografia gazowa
DSC	differential scanning calorimetry	różnicowa kalorymetria skaningowa
HMDS	hexamethyldisilazane	heksametylodisilazan
k	retention factor	współczynnik retencji
I	retention index	indeks retencji
V <sub>g</sub>	specific retention volume	właściwa objętość retencji
ΔMe	molecular retention index	molekularny indeks retencji
EDA	electron-donor-acceptor	detektor wychwytu elektronów
GC	gas chromatography	chromatografia gazowa
HPLC	high resolution liquid chromatography	wysokosprawna chromatografia cieczowa
EDA	electron-donor-acceptor	elektronowo-donorowo-akceptorowe
SPE	solid phase extraction	ekstrakcja do fazy stałej
<sup>29</sup> SiCPMAS NMR	Nuclear magnetic resonance spectroscopy	Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego
FTIR	Fourier transform infrared	spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fourier'a
PC	polycarbonate	poliwęglan
BPA	Bisphenol-2 2,2-bis-(4-hydroxyphenyl)-propane	2,2-bis-(4-hydroksyfenylo)-propan
BADGE	2,2-bis(4 hydroxyphenyl)-propane-bis-(2,3epoxypropyl)ether	2,2-bis-(4-hydroksyfenylo)-propan -bis-(2,3-epoksypropylo) eter
BFDGE	bis-(4-glycidyloxyphenyl)methane bis(2,3-epoxypropyl)ether	bis-(4-glicydyloksyfenylo)-metan

## Wstęp

W chromatografii i technikach pokrewnych najbardziej istotny jest dobór fazy stacjonarnej oraz fazy ruchomej, w odniesieniu do oznaczanych analitów. Dobór ten wpływa na retencję analizowanych związków, zależną z kolei od oddziaływań specyficznych i niespecyficznych. Mimo upływu czasu i opracowaniu szeregu różnorodnych metod, stałym elementem doboru pozostaje fakt, że podstawowym nośnikiem faz stacjonarnych jest krzemionka, która znalazła powszechne zastosowanie w chromatografii, ekstrakcji, filtracji. Dzięki obecności w swojej strukturze grup hydroksylowych (Rys. 1), pozwala ona na różnorodne modyfikacje swojej powierzchni.



Rys.1. Rodzaje grup hydroksylowych na powierzchni krzemionki

Różnorodność chemicznych modyfikacji powierzchni krzemionki i jej zmodyfikowanych postaci powodują, że materiały te są szeroko stosowane w wielu dziedzinach współczesnej nauki i nowoczesnej technologii jako adsorbenty, nośniki katalizatorów, wypełniacze, wypełnienia kolumn chromatograficznych itp.

Zastosowanie krzemionki jako materiału wyjściowego do badań daje możliwość przede wszystkim ciągłego poszukiwania i wiązania z jej powierzchnią coraz to nowych grup funkcyjnych, które dzięki swoim właściwościom wpływają na zwiększenie selektywności i inne parametry chromatograficzne wypełnienia. Tak zmodyfikowane krzemionki mogą zostać wykorzystane w przemyśle, biologii, a także w farmaceutyce

[1-5]. Dodatkowo, krzemionka daje możliwość prowadzenia badań nad mechanizmem oddziaływań sorbatów z jej chemicznie modyfikowaną powierzchnią.

### ***Zakres i cel rozprawy***

Przedstawioną rozprawę habilitacyjną stanowi osiemnaście monotematycznych publikacji naukowych, wybranych z wszystkich czterdziestu sześciu prac autora rozprawy. Wśród wybranych publikacji dwie są pracami przeglądowymi, a pozostałe to oryginalne prace badawcze, opublikowane w czasopismach o zasięgu międzynarodowym, umieszczonych na liście filadelfijskiej.

Zarówno tematyka, jak i wyniki zawarte w publikacjach wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej nie były wcześniej prezentowane w pracy doktorskiej.

Badania stanowiące podstawę publikacji wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej **H1- H18**, podzielono na dwa etapy, poświęcone odpowiednio kompleksacyjnej chromatografii gazowej i technice SPE. Wspólnym elementem obu etapów była modyfikacja krzemionki za pomocą grup ketoiminowych.

Pierwszy etap [**H1- H11**] dotyczył modyfikacji krzemionki dla potrzeb kompleksacyjnej chromatografii gazowej. Początków zastosowania kompleksów metali jako faz stacjonarnych w chromatografii należy szukać w połowie lat pięćdziesiątych ubiegłego wieku. Rozwój badań nad fazami chemicznie związanymi z powierzchnią nośnika, a także opracowanie syntez wielu nowych silanów, w których łańcuch węglowy zakończony jest grupą funkcyjną zdolną do oddziaływań koordynacyjnych z metalami, umożliwiły intensyfikację badań nad zastosowaniem tego rodzaju wypełnień w chromatografii gazowej. Dziś, po około pół wieku badań, można stwierdzić, że nazwana po raz pierwszy przez Schuriga [6] „kompleksacyjna chromatografia gazowa” jest często wymieniana jako jeden z podstawowych typów chromatografii, obok podziałowej i adsorpcyjnej. Kompleksacyjną chromatografię gazową wyróżnia mechanizm retencji, polegający na tworzeniu z wysoką selektywnością labilnych kompleksów, bądź to organicznych, bądź też z kationami metali [7].

Główne kierunki badań kompleksacyjnej chromatografii gazowej obejmują: syntezę nowych faz stacjonarnych z różnego rodzaju grupami funkcyjnymi i charakterystykę fizykochemiczną modyfikowanych powierzchni, określenie wpływu natury związanego w kompleksie metalu na retencję adsorbatów nukleofilowych, poznanie i opisanie roli, jaką w tych oddziaływaniach spełnia przeciwjon związany z atomem centralnym

kompleksu, znalezienie zależności występujących pomiędzy strukturą cząsteczek adsorbatów a wartościami oddziaływań elektronowo-donorowo-akceptorowych ze związanymi kompleksami metali, oraz określenie możliwości rozdzielczych tego typu wypełnień w stosunku do związków nukleofilowych.

Celem, jaki sobie postawiłam w ramach pierwszego etapu, było zbadanie natury oddziaływań specyficznych i ich wpływu na właściwości chromatograficzne nowych wypełnień bazujących na krzemionce modyfikowanej grupami: ketoiminowymi, poliaminowymi oraz ich kompleksami z miedzią (II) i chromem (III). Realizacja tak sformułowanego celu badań wymagała:

- przeprowadzenia syntezy nowych sorbentów i scharakteryzowania ich właściwości fizykochemicznych,
- określenia i scharakteryzowania oddziaływań specyficznych i ich wpływu na właściwości chromatograficzne wypełnień, na podstawie pomiaru parametrów retencyjnych odpowiednio dobranych związków testowych, oddziaływujących z modyfikowaną powierzchnią,
- zbadania możliwości rozdzielczych faz zawierających kompleksy metali w stosunku do licznej grupy związków organicznych, z izomerami włącznie.

W drugim etapie powstały prace **H12-H18**, dotyczące syntezy i możliwości analitycznego wykorzystania krzemionki modyfikowanej grupami ketoiminowymi (tymi samymi, którymi modyfikowałam krzemionkę wykorzystywaną w chromatografii gazowej) jako sorbentu do wydzielania i zateżania związków organicznych i metali przejściowych z matryc wodnych w technice SPE ( ang. *solid phase extraction*). Głównym zamierzeniem badań omówionych w tym cyklu prac było:

- przeprowadzenie syntezy nowych sorbentów i scharakteryzowania ich właściwości fizykochemicznych,
- zastosowania zsyntetyzowanych faz do wydzielania i zateżania związków organicznych i metali przejściowych z matryc wodnych w technice SPE.

Prace nad tematami zarówno pierwszego, jak i drugiego etapu, były z powodzeniem realizowane w ramach projektów badawczych, w których uczestniczyłam jako wykonawca:

- „Opracowanie metody oznaczania bisfenolu A w próbkach środowiskowych” Grant międzyuczelniany UAM-AM 2004/5 r.Nr.: 502-06-3-0003439;
- „Opracowanie metody oznaczania bisfenolu A w próbkach środowiskowych” Grant międzyuczelniany UAM-AM 2005/6 r.;
- „Badania nad syntezą oraz właściwościami pochodnych  $\beta$ -diketonów z podstawnikami funkcjonalizującymi w grupie metylenowej” (KBN N204 0253/38).

### ***Omówienie najważniejszych osiągnięć prac wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej***

W monotematycznym cyklu publikacji **H1 – H11** omówiłam istotne wyniki moich badań dotyczących modyfikacji krzemionki dla potrzeb kompleksacyjnej chromatografii gazowej. W trakcie badań położyłam szczególny nacisk na modyfikację krzemionki grupami zawierającymi azot. Grupy te wykazują właściwości elektronowo-donorowo akceptorowe (EDA), dzięki temu mogą być trwale połączone z kationami metali i przez to wykorzystane do badań chromatograficznych.

Duże znaczenie zarówno w GC jak i w HPLC [8-10] mają fazy chemicznie związane zawierające grupy aminowe. Wykazują one właściwości EDA, dzięki temu mogą być trwale połączone z kationami metali. Chemicznie związane chelaty jako selektywne sorbenty reakcji kompleksowania dla chromatografii gazowej stosowano do rozdziału różnych związków organicznych, jak na przykład: węglowodory, alkohole, aminy [11-15]. Kruhawar i współpracownicy [16] zastosowali kompleksy chelatowe Ni(II) do rozdziału węglowodorów aromatycznych, heteroaromatycznych aldehydów, ketonów, amin i alkoholi. Jako faz chemicznie związanych użyto również dwutiokarbaminianów związanych z powierzchnią nośnika [17], badając kompleksy dwutiokarbaminianów z kadmem, miedzią i cynkiem w celu zastosowania ich do rozdziału siarczków dialkylowych.

Biorąc pod uwagę interesujące wyniki powyższych badań, do modyfikacji powierzchni krzemionki wytypowałam grupy ketoiminowe i poliaminowe oraz ich kompleksy z miedzią (II) i chromem (III). Metale te, zwłaszcza miedź, stosunkowo łatwo tworzą kompleksy, zatem są zwykle wybierane przez badaczy do projektowania nowych wypełnień, a co za tym idzie, pozwalają na porównywanie uzyskanych

wyników z wynikami innych badań<sup>1</sup>. Celem jaki sobie postawiłam, było zbadanie natury oddziaływań specyficznych i ich wpływu na właściwości chromatograficzne otrzymanych wypełnień. Realizacja tego celu wymagała w pierwszej kolejności wybrania optymalnej strategii przeprowadzenia syntezy nowych sorbentów, a następnie scharakteryzowania ich właściwości fizykochemicznych w celu potwierdzenia przebiegu reakcji syntezy.

Krzemoorganiczne ketoiminy zdolne do reakcji z powierzchniowymi grupami hydroksylowymi krzemionki mogą zawierać reaktywną grupę sililową związaną z węglem w pozycji 3pentano-2,4-dionu lub związaną z grupą aminową, która reaguje następnie z grupą karbonylową pochodnej diketonowej. Druga z tych metod, czyli otrzymywanie nośników modyfikowanych grupami ketoiminowymi, jest szczególnie interesująca w zastosowaniach w chromatografii, gdyż wyjściowe krzemoorganiczne aminy należą do podstawowych grup związków służących do modyfikacji nośników chromatograficznych [18-19].

Tworzenie grup ketoiminowych chemicznie związanych z krzemionką jest reakcją dwuetapową. W etapie pierwszym z powierzchniowymi grupami silanolowymi przereagowuje aminosilan. Otrzymany nośnik z grupami aminowymi może być wykorzystany bezpośrednio do syntezy wypełnień chromatograficznych dla potrzeb kompleksyjnej chromatografii gazowej, gdyż grupy aminowe łatwo kompleksują większość jonów metali przejściowych.

Związanie aminosilanu z nośnikiem pozwala na przeprowadzenie syntezy ketoiminy bez obawy o zniszczenie reaktywnych grup sililowych przez wydzielającą się w reakcji wodę.

Związek krzemoorganiczny z trzema reaktywnymi grupami alkoksylowymi przy atomie krzemu najczęściej łączy się z krzemionką za pomocą jednej lub dwóch grup, czyli tworzy jedno lub dwa wiązania siloksanowe z powierzchniowymi grupami silanolowymi. Stąd też w przypadku monowarstwy tworzącej się na powierzchni nośnika najczęściej uzyskuje się około jednej grupy koordynującej związanej z nośnikiem na 1 nm<sup>2</sup>. Na powierzchni nośnika pozostają nieprzereagowane grupy

---

<sup>1</sup> Szerszą dyskusję na ten temat przedstawiłam w książce „Transition Metals: Characteristics, Properties and Uses”, która zostanie wydana w ostatnim kwartale 2011 roku przez wydawnictwo NOVA. Tekst ten został zaakceptowany do publikacji, a jego obecny status to „w druku”:

Iwona Rykowska, Wiesław Wasiak, Application of Transition Metals as Active Compounds in Separation Techniques, to appear in: Transition Metals: Characteristics, Properties and Uses, Eds. Ajay Kumar Mishra, NOVA Publisher (USA), 2011, ISBN 978-1-61324-559-0



silanolowe, a przy atomie krzemu związanego z nośnikiem związku krzemoorganicznego pozostaje co najmniej jedna reaktywna grupa alkoksylova, która pod wpływem wilgoci łatwo ulega hydrolizie do grupy hydroksylowej. Wolne grupy OH z reguły niekorzystnie wpływają na rozdziały chromatograficzne. Dlatego praktycznie zawsze w tego typu nośnikach są one blokowane grupami trimetylosililowymi za pomocą reakcji sililowania, głównie heksametylodysilazaniem (HMDS). W literaturze proces ten popularnie jest określaný mianem „end capping”.

W przypadku ketoiminowych pochodnych „end capping” może być przeprowadzony po związaniu aminosilanu lub po utworzeniu grupy ketoiminowej. Jednakże w tym ostatnim przypadku jest możliwe sililowanie grupy OH formy iminoenolowej. Wprawdzie utworzone wiązanie nie jest trwałe i stosunkowo łatwo ulega hydrolizie, odtwarzając wyjściową grupę enolową, jednakże równocześnie hydrolizie może ulec wiązanie iminowe z utworzeniem grupy aminowej oraz pochodnej diketonu. W tej sytuacji reakcję „end capping” najkorzystniej wykonać po reakcji z aminosilanem.

Po przeprowadzeniu opisanych powyżej reakcji syntezy, tworzenie kompleksów metali z powierzchnią krzemionki można realizować w dwojaki sposób. W pierwszym przypadku przeprowadza się reakcję pomiędzy solą metalu przejściowego a odpowiednim silanem, a następnie po otrzymaniu danego kompleksu wiąże się go z nośnikiem, wykorzystując do tego celu grupy silanolowe na jego powierzchni oraz reaktywne grupy silanu, na przykład:  $-OCH_3$ ,  $-OC_2H_5$  lub  $-Cl$ .

Drugi sposób polega na związaniu silanu zakończonego kompleksotwórczą grupą funkcyjną z powierzchnią nośnika, a następnie, po deaktywacji („end capping”) pozostałych wolnych grup silanolowych, przeprowadza się reakcję z solą danego metalu przejściowego. Do preparatyki wypełnień z chemicznie związanymi przez grupy ketoiminowe i poliamidowe kompleksami miedzi (II) i chromu (III) wybrałam sposób drugi. W pracach [H2, H3] przedstawiłam schematycznie przebieg reakcji modyfikacji krzemionki grupami poliaminowymi oraz ich kompleksami z miedzią (II) i chromem (III), natomiast w publikacjach [H4-H10] grupami ketoiminowymi i ich kompleksami z wymienionymi wyżej metalami przejściowymi.

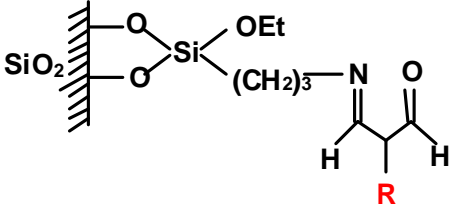
Określenie właściwości fizykochemicznych zmodyfikowanej krzemionki miało zasadnicze znaczenie dla dalszego jej zastosowania. Badania te zostały opisane w

pracach **H2-H10**. W Tabeli 1 zawarłam wyniki uzyskane dla modyfikowanych krzemionek.

Procedura określenia charakterystyki fizykochemicznej modyfikowanej przeze mnie krzemionki obejmowała:

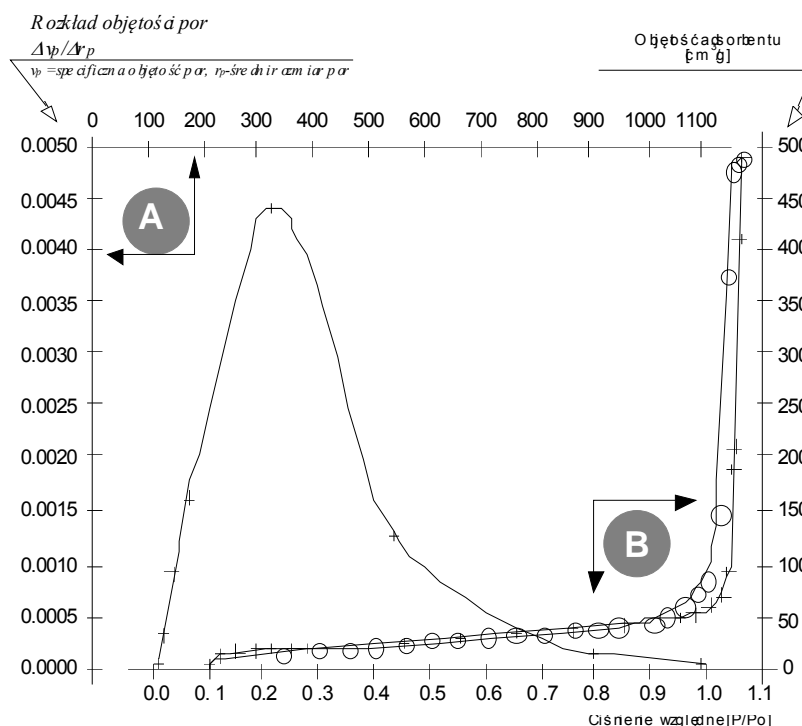
- analizę elementarną na zawartość węgla, wodoru i azotu. W oparciu o dane analizy elementarnej obliczyłam stężenie powierzchniowe związanego silanu [Si], określające stopień pokrycia powierzchni krzemionki reagującym z nią silanem;
- pomiar powierzchni właściwej (pełna izoterma adsorpcji/desorpcji przy użyciu azotu jako adsorbentu w temperaturze  $-195^{\circ}\text{C}$ );
- określenie trwałości termicznej wypełnień w oparciu o pomiary metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC).

*Tabela 1. Fizykochemiczna charakterystyka badanych sorbentów*

Nr	Wypełnienie	Analiza elementarna [%]				Powierzchnia właściwa [ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ]
		C	H	N	Metal	
						
I	<b>R= Hacac</b>	1.78	0.45	0.53	-	85
II	<b>R= HacacCu</b>	3.38	0.60	0.51	1.60	83
III	<b>R= 3-allacac</b>	2.51	0.99	0.70	-	85
IV	<b>R= 3-allacacCu</b>	2.86	0.81	0.64	0.1	92
V	<b>R= 3-allacacCr</b>	2.94	0.92	0.66	0.1	93
VI	<b>R= n-Buacac</b>	5.51	1.10	1.07	-	87
VII	<b>R= n-BuacacCu</b>	5.62	1.87	1.00	1.71	88
VIII	<b>R= n-BuacacCr</b>	8.19	1.59	1.66	0.05	83

Niezwykle istotną sprawą w przypadku technik chromatograficznych jest prawidłowy dobór nośnika. Krzemionka dla celów chromatograficznych nie powinna

posiadać mikroporów poniżej 20Å, gdyż ich obecność znacznie utrudnia prawidłową wymianę masy [20-21]. W swoich badaniach wykorzystałam krzemionkę Porasil C, spełniającą te wymagania, o czym świadczy wykres A przedstawiony na Rys. 2.

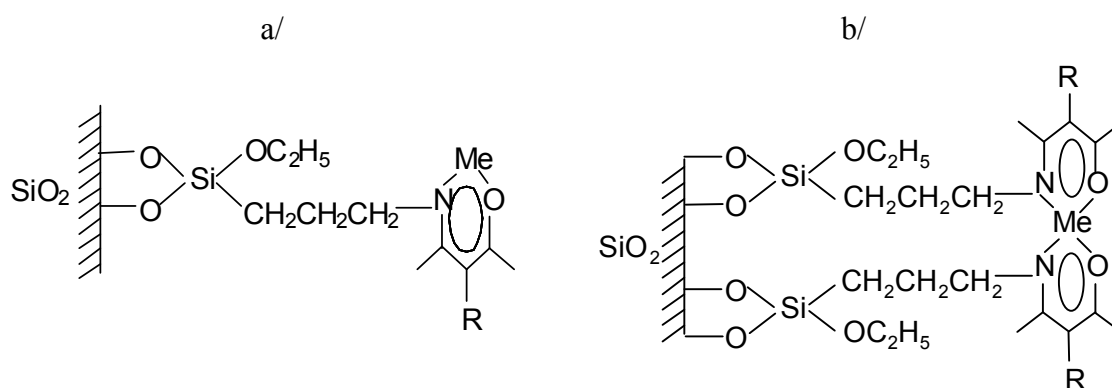


*Rys. 2. Rozkład objętości porów: (A) i izoterma adsorpcji/desorpcji (B)*

Jak wynika z wykresu, rozkład porów jest jednorodny, a ich promień wynosi około 15 nm. Kształt porów jest trudny do określenia, jednakże kształt pętli histerezy (wykres B) dostarcza pewnych informacji o specyficznej strukturze porów. Pętla ta charakteryzuje się praktycznie pionowymi oraz równoległymi gałęziami. Według klasyfikacji IUPAC [22] można ją określić jako H1. Ten typ histerezy kojarzony jest zwykle z materiałami porowatymi składającymi się z aglomeratów stosunkowo jednolitych kulek, regularnie ułożonych. Dzięki temu pory są stosunkowo jednorodne, a ich średni promień leży w dość wąskim zakresie. Jak wynika z danych zawartych w pracy [H5], objętość porów niemodyfikowanej krzemionki wynosiła 0,86 cm<sup>3</sup>/g, a po związaniu ketoiminy i chlorków Cu (II) i Cr (III) zmniejszyła się jeszcze do odpowiednio 0,72 cm<sup>3</sup>/g, 0,68 cm<sup>3</sup>/g oraz 0,57 cm<sup>3</sup>/g. Jest to charakterystyczne w przypadku tego typu modyfikacji [23,24].

Użyte do modyfikacji powierzchni krzemionki ketoiminy należą do dwukleszczowych ligandów chelatowych i jak wskazują wyniki analizy elementarnej

[H4-H10], wiązanie metalu zarówno jedną jak i dwoma grupami jest bardzo możliwe. Najprawdopodobniej więc na powierzchni modyfikowanej przez krzemionki występują obie struktury przedstawione na Rys. 3.

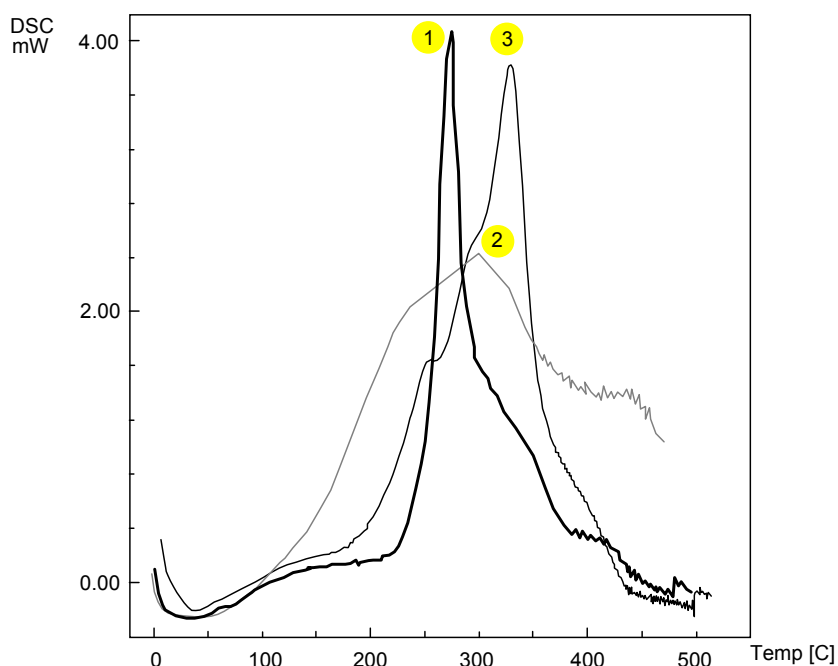


*gdzie: R = H, n-Bu (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 3-all (-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>)  
Me = Cu (II) lub Cr (III)*

*Rys. 3. Struktury powierzchniowe kompleksów ketoiminowych*

Ważnym parametrem charakteryzującym wypełnienie chromatograficzne jest jego stabilność termiczna. Termogramy uzyskane przy zastosowaniu klasycznej analizy termogravimetrycznej niejednokrotnie nie odzwierciedlają zachodzących przemian, ponieważ krzemionka stosowana jako nośnik stanowi ponad 90% masy wypełnienia i nie pozwala na ich precyzyjną rejestrację. Możliwości takie daje natomiast metoda różnicowej kalorymetrii skaningowej. Analiza metodą DSC umożliwia uzyskanie informacji o zachodzących pod wpływem temperatury przemianach energetycznych związków znajdujących się na powierzchni nośnika. Ponadto na jej podstawie można uzyskać dodatkowe informacje na temat tworzących się struktur powierzchniowych. W przypadku miedzi kompleksowanej grupami ketoiminowymi związanymi z nośnikiem wykresy DSC (rys. 4) wskazują, że część grup aminowych nie przereagowała z utworzeniem grup ketoiminowych. Wykres dla grup ketoiminowych (krzywa 2) jest rozmyty. Słabo zaznaczone maksimum przy około 300 °C należy przypisać grupie ketoiminowej, jednakże kształt krzywej nie wyklucza obecności grup aminowych, dla których maksimum w przypadku jednorodnej substancji jest wyraźne i występuje przy około 270 °C (krzywa 1). O tworzeniu się kompleksu z miedzią świadczy pojawienie się nowego maksimum (krzywa 3) przy około 325 °C, co wskazuje, że otrzymany kompleks jest bardziej stabilny termicznie niż wolne grupy ketoiminowe. Wyraźne przegięcie na krzywej 3 w zakresach, w których występują maksima dla wolnych grup aminowych i ketoiminowych może świadczyć, że część z nich nie bierze udziału w

kompleksowaniu miedzi. Gdyby na powierzchni dominowała struktura (b) rys. 3 wówczas, biorąc pod uwagę wyniki analizy elementarnej (tabela 1), praktycznie wszystkie grupy koordynujące uczestniczyłyby w kompleksowaniu miedzi i maksima na krzywej DSC odpowiadające wolnym ligandom byłyby znacznie mniej wyraźne. Kształt krzywej 3 wskazuje raczej na fakt, że liczba wolnych grup jest znaczna, co świadczy o wystąpieniu także struktury (a) rys. 3. Można więc przyjąć, że liczba obu struktur występujących na powierzchni krzemionki jest podobna z przewagą struktury (b).



*Rys.4. Analiza DSC dla wypełnień: 1) z grupami aminowymi, 2) z grupami ketoimnowymi, 3) ze związaną miedzią (II)*

Analogicznie jak w przypadku nośników ketoiminowych można zinterpretować wyniki analizy DSC nośników otrzymanych przez związanie z powierzchnią krzemionki chelatującej grupy dietanolotriaminowej [**H2**, **H3**].

Najważniejsze z punktu widzenia chromatografii jest zachowanie się wypełnień w procesie chromatograficznym. Każde z nowych wypełnień musi być poddane szeregu eksperymentom. Pozytywne wyniki tych eksperymentów wskazują, czy badane wypełnienie ma wartość z punktu widzenia chromatografii. Z uwagi na fakt, że na oddziaływania specyficzne typu metal-donor elektronów może wywierać wpływ szereg czynników, zarówno ze strony wypełnienia jak i cząsteczek adsorbentu, podjęłam próbę ich określenia i scharakteryzowania. Przebrałam szeroką grupę adsorbatów należących

do różnych klas związków organicznych, różniących się właściwościami elektronowo-donorowymi oraz konfiguracją. Były wśród nich węglowodory alifatyczne liniowe i rozgałęzione, węglowodory aromatyczne i cykliczne, halogenowęglowodory, etery i tioetery oraz ketony. Rozpatrując wpływ struktury i konfiguracji cząsteczek adsorbatów na wartość oddziaływań specyficznych, zwróciłam uwagę na: liczbę, rodzaj i położenie wiązań nienasyconych w cząsteczce, liczbę i rodzaj podstawników oraz obecność heteroatomu (S, O) w cząsteczce.

Podstawą oceny oddziaływań charge-transfer metalu w związanym kompleksie ze związkami o właściwościach elektronowo-donorowych były czasy retencji odpowiednio dobranych substancji wzorcowych. Na ich podstawie obliczyłam takie parametry retencji, jak: współczynnik retencji ( $k$ ), indeks retencji ( $I$ ), molekularny indeks retencji ( $\Delta M_e$ ) oraz właściwą objętość retencji ( $V_g$ ).

W trakcie syntezy nośników, w których grupy ketoiminowe są tworzone w wyniku reakcji pochodnych pentano-2,4-dionu z grupami aminowymi zawiązanymi na powierzchni krzemionki, dąży się do maksymalnego przereagowania grup aminowych. Jednakże reakcje prowadzone na powierzchni nośnika rzadko przebiegają ze stechiometryczną wydajnością, nawet w przypadku stosowania nadmiaru reagentu. Dlatego w badaniach mających określić właściwości chromatograficzne nośników ketoiminowych, celowym wydaje się porównanie z analogicznymi nośnikami zawierającymi grupy aminowe, mające podobnie jak grupy ketoiminowe właściwości chelatujące.

W pracach [H2, H3] zaprezentowałam wyniki badań dotyczące krzemionki modyfikowanej grupami poliaminowymi oraz jej kompleksami z miedzią (II) i chromem (III). Szukając zależności występujących między strukturą cząsteczek adsorbatów a wartościami oddziaływań elektronowo-donorowo-akceptorowych ze związanymi kompleksami metali przebadalam węglowodory liniowe i rozgałęzione, węglowodory aromatyczne i cykliczne [H2] oraz halogenowęglowodory alifatyczne i aromatyczne, etery, tioetery i estry [H3]. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdziłam wyraźne różnice w oddziaływaniach specyficznych adsorbatów z badanymi wypełnieniami. Brak czynnika zdolnego do oddziaływań koordynacyjnych, jakim jest metal, znajduje odbicie w niższych wartościach poszczególnych parametrów retencyjnych w przypadku wypełnienia referencyjnego, tj. wypełnienia bez związanego metalu. Rozpatrując strukturę i konfigurację węglowodorów alifatycznych liniowych i

rozgałęzionych stwierdziłam, że istotny wpływ na wartość oddziaływań charge-transfer ma: stopień nienasyceń adsorbentu, liczba wiązań nienasyconych i ich wzajemne położenie względem siebie oraz dostępność wiązania nienasyconego. Oddziaływania specyficzne węglowodorów liniowych były wyższe na wypełnieniu ze chlorkiem miedzi (II) w porównaniu do krzemionki ze związanym chlorkiem chromu (III). Świadczą o tym wyższe wartości parametrów retencji [H2]. Dzięki temu na wypełnieniu ze związaną miedzią (II) udało się rozdzielić izomery *cis*-, *trans*- olefin. W przypadku węglowodorów aromatycznych stwierdziłam, że na wartość oddziaływań specyficznych między związanym kompleksem metalu a adsorbentem wpływ ma typ łańcucha i miejsce jego podstawienia w pierścieniu. Dla podstawników nasyconych najsilniejsze oddziaływania odnotowałam dla trimetylopodstawionego pierścienia. Porównując wpływ podstawnika posiadającego łańcuch nienasycony zaobserwowałam dla styrenu wzrost wartości  $\Delta M_e$  w stosunku do etylobenzenu o łańcuchu nasyconym. Istotną rolę odgrywa położenie wiązania nienasyconego w podstawniku. Gdy jest ono sprzężone z pierścieniem oddziaływania specyficzne są silniejsze, niż w przypadku gdy jest ono izolowane.

Zarówno z danych retencyjnych, jak i chromatogramów zawartych w pracach [H2 i H3] wynika, że krzemionka modyfikowana poliamidowymi kompleksami może być efektywnie wykorzystana w kompleksacyjnej chromatografii gazowej.

W cyklu prac [H4-H10] przedstawiłam wyniki badań dotyczące wykorzystania w chromatografii gazowej chemicznie związanych z powierzchnią krzemionki, przez grupę ketoiminową, kompleksów miedzi (II) i chromu (III). Podobnie jak w przypadku krzemionki z grupami poliamidowymi i jej kompleksami z Cu (II) i Cr (III), wśród wytypowanej przeze mnie grupy adsorbatów były: węglowodory alifatyczne liniowe i rozgałęzione [H5, H6, H9], węglowodory aromatyczne i cykliczne [H5, H6, H8, H9, H10], halogenowęglowodory, etery i tioetery oraz estry i ketony [H4, H7, H8, H9]. Pomiar parametrów retencyjnych wymienionych związków testowych, oddziaływujących z modyfikowaną powierzchnią pozwolił na określenie i scharakteryzowanie oddziaływań specyficznych i ich wpływu na właściwości chromatograficzne wypełnień.

Badania opisane w w/w cyklu prac pozwoliły na wyciągnięcie pewnych ogólnych wniosków. Wnioski te przedstawiono poniżej, w podziale na poszczególne grupy analizowanych związków.

### **Liniowe węglowodory alifatyczne**

Z uwagi na zdolność metalu do oddziaływań koordynacyjnych z elektronami  $\pi$  wiązania nienasyconego, alkeny są dłużej zatrzymywane w kolumnie niż odpowiadające im alkany.

Oddziaływania specyficzne zależą od rodzaju wiązania nienasyconego oraz od ilości wiązań nienasyconych i ich wzajemnego położenia względem siebie w cząsteczce.

- Wartości liczb podziału dla heksadienów maleją ze wzrostem odległości pomiędzy wiązaniami nienasyconymi. Kolejność elucji tych związków jest następująca:



- Z uwagi na różną dostępność wiązania nienasyconego izomery cis oddziałują silniej z badanymi wypełnieniami niż izomery trans.

### **Rozgałęzione węglowodory alifatyczne**

Obecność podstawników w łańcuchu głównym alkenów z jednej strony stanowi dodatkową przeszkodę steryczną utrudniającą bezpośredni kontakt pomiędzy CEA a adsorbentem, z drugiej jednak strony podstawnik alkilowy powoduje w wyniku efektu indukcyjnego wzrost gęstości elektronowej wiązania nienasyconego. Tym samym wzrastają oddziaływania specyficzne, w których elektrony  $\pi$  odgrywają główną rolę. Wpływ podstawnika jest tym większy, im bliżej wiązania podwójnego znajduje się miejsce podstawienia.

Dodatkowo, obserwuje się inwersję kolejności elucji izomerów cis/trans olefin rozgałęzionych w stosunku do n-olefin. O ile dla tych ostatnich jako pierwszy jest eluowany izomer trans, o tyle w przypadku węglowodorów rozgałęzionych jako pierwszy jest eluowany izomer cis.

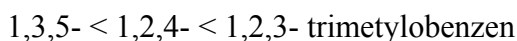
### **Węglowodory aromatyczne**

Głównym typem oddziaływań węglowodorów aromatycznych z badanymi wypełnieniami są oddziaływania między elektronami pierścienia, a wolnymi orbitalami kationu metalu związanego w kompleksie.



Na wartość oddziaływań specyficznych między związanym kompleksem metalu a adsorbentem ma wpływ typ łańcucha i miejsce jego podstawienia w pierścieniu.

- W przypadku pierścienia aromatycznego z podstawnikami o łańcuchach nasyconych (rozpatrzono mono-, di- i tripodstawione benzeny) najsilniejsze oddziaływania odnotowano dla trimetylo-podstawionego pierścienia. Kolejność elucji izomerów tych związków w przypadku wszystkich kolumn była następująca:



- Porównując wpływ podstawnika posiadającego łańcuch nienasycony (np. styren) zaobserwowano wzrost wartości molekularnego indeksu retencji średnio od 4 do 18 jednostek w stosunku do etylobenzenu o łańcuchu nasyconym.
- W oddziaływaniach specyficznych istotną rolę odgrywa położenie wiązania nienasyconego w podstawniku. Gdy jest ono sprzężone z pierścieniem (1-fenylo-1-propen,trans), oddziaływania specyficzne adsorbentu są silniejsze, niż w przypadku gdy jest ono izolowane (3-fenylo-1-propen).
- Najsłabszy wpływ w tej grupie związków wywierają podstawniki o łańcuchach rozgałęzionych, dla których wartość  $\Delta M_e$  była niższa, niż dla niepodstawionego benzenu.

### **Ketony**

Na wartość oddziaływań ketonów z badanymi wypełnieniami mają wpływ:

- Położenie grupy karbonylowej w cząsteczce
  - Im bardziej grupa karbonylowa jest przesunięta do środka cząsteczki sorbatu, tym oddziaływania specyficzne są słabsze (na przykład pentanon-2 i pentanon-3; heksanon-2 i heksanon-3).
- Obecność podstawników w łańcuchu węglowym
  - Wprowadzenie podstawników metylowych do łańcucha węglowego powoduje, z uwagi na zwiększony ujemny efekt steryczny, obniżenie wartości oddziaływań pomiędzy grupą karbonylową a metalem (na przykład 3-metylo-2-butanon oraz 3,3-dimetylo-2-butanon).

- Im dalej podstawnik umieszczony jest w stosunku do grupy C=O, tym jego wpływ jest mniejszy (na przykład 4-metylo-2-heksanon słabiej oddziałuje niż 5-metylo-2-heksanon).
- Obecność dodatkowych centrów elektronowo-donorowych
  - Wprowadzenie dodatkowego czynnika w postaci wiązania nienasyconego powoduje wzrost oddziaływań w stosunku do adsorbatów bez wiązania nienasyconego.

Realizując cel, jaki sobie postawiłam w ramach pierwszego etapu badań nad mechanizmem oddziaływań sorbatów z chemicznie modyfikowaną powierzchnią krzemionki, wykorzystałam również metodę chemometryczną [H11].

Metody chemometryczne są bardzo użyteczne z uwagi na to, że pozwalają w prosty i szybki sposób na uwidocznienie podobieństw lub różnic między np. próbkami i mierzonymi parametrami. Przy wykorzystaniu matematyki, rachunku prawdopodobieństwa, statystyki, informatyki oraz teorii podejmowania decyzji umożliwiają one optymalizację doświadczeń oraz pozwalają na uzyskiwanie maksimum użytecznych informacji z wielo-wymiarowych danych pomiarowych. Zależność pomiędzy parametrami, które tworzą wielowymiarowe dane chemiczne jest kluczową właściwością. Dzięki niej jest możliwa redukcja ich wielo-wymiarowości, a co za tym idzie jest możliwa ich wizualizacja. Stosując różnego rodzaju techniki eksploracji danych do wizualizacji wielowymiarowych danych można znaleźć odpowiedzi między innymi na takie pytania, jak:

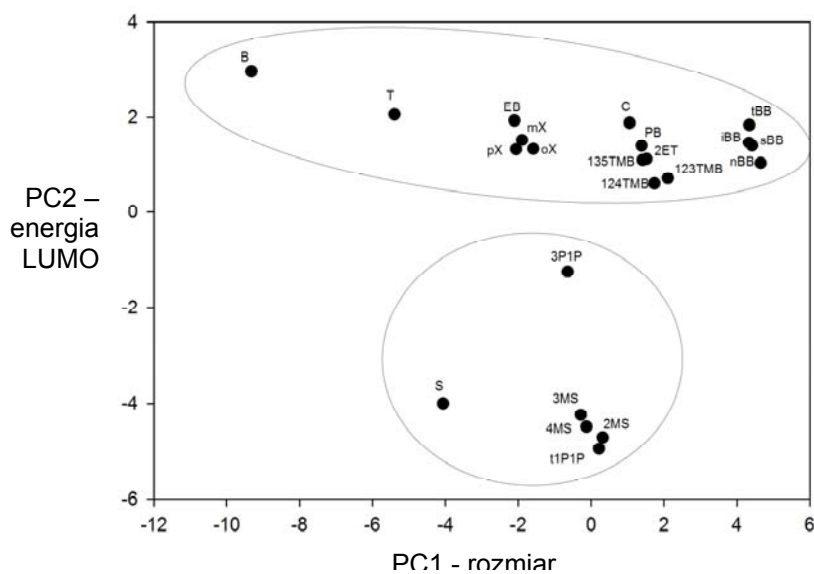
- które próbki są do siebie podobne w przestrzeni mierzonych parametrów,
- które z mierzonych parametrów zawierają informacje o badanych próbkach (są zależne),
- które z parametrów mają największy wkład do obserwowanych podobieństw (lub różnic) pomiędzy próbkami,
- jaka jest kompleksowość badanego układu lub zjawisk?

Najczęściej stosowaną metodą analizy danych wielowymiarowych jest analiza czynników głównych (z ang. *Principal Components Analysis PCA*). Jej głównym celem jest kompresja danych, dzięki czemu wizualizacja wyników jest znacznie prostsza i przejrzystsza. Metoda ta polega na tworzeniu nowych wzajemnie prostopadłych osi, zwanych czynnikami głównymi. Są one tak tworzone, by maksymalizować opis

wariancji danych. Każdy kolejny czynnik jest ortogonalny do poprzednich, dzięki czemu opisuje zmienność, która nie została opisana przez poprzednie wyniki.

Realizując cele zaplanowanych badań (mających między innymi zbadanie natury oddziaływań specyficznych i ich wpływu na właściwości chromatograficzne) określiłam (wyodrębniłam) parametry najefektywniej charakteryzujące oddziaływania wybranej grupy związków (węglowodorów aromatycznych) z badanym wypełnieniem zawierającym chemicznie związany przez grupy ketoiminową kompleks miedzi. Ponadto metodę regresji wielowymiarowej zastosowałam do wyznaczenia indeksów teoretycznych na podstawie czynników głównych wyodrębnionych metodą PCA. Wśród obliczonych deskryptorów były energia HOMO i LUMO, moment dipolowy, energia dielektryczna, oraz napięcie powierzchniowe.

Na Rys. 5 przedstawiłam korelację dwóch pierwszych komponentów dla analizowanych związków aromatycznych. Komponent 1 (C1) pokazuje, że wielkości związane z masą oraz rozmiarem, jak również rozpuszczalnością i temperaturą wrzenia są silnie wzajemnie skorelowane. W przypadku C2 duże znaczenie mają energia dielektryczna oraz energia LUMO, które są przeciwnie skorelowane w stosunku do ilości wiązań podwójnych oraz energii HOMO.



*Rys. 5. Korelacja komponentu C1 i C2 dla analizowanych związków aromatycznych*

Przeprowadzona w pracy **H11** analiza statystyczna pokazała, że znaczenie czynników opisujących retencję węglowodorów aromatycznych na wypełnieniach ze związanymi kompleksami metali może być przedstawione jako szereg:



Szereg ten obowiązuje tylko w przypadku małych, jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych z krótkim podstawnikiem, bez heteroatomu.

Podsumowaniem cyklu było opublikowanie pracy przeglądowej **H1**, w której dokonałam szczegółowego przeglądu dostępnego piśmiennictwa w zakresie zastosowania kompleksów metali jako adsorbentów oraz ciekłych faz stacjonarnych w chromatografii gazowej. Praca ta prezentuje obszerne teoretyczne oraz praktyczne informacje dotyczące możliwości i zastosowania w chromatografii gazowej kompleksów metali jako wypełnień kolumn i ciekłych faz stacjonarnych. Specjalną uwagę zwrócono w niej na fizykochemiczny aspekt sorpcji i rozdziału związany z udziałem kompleksu, znajdującego się na powierzchni nośnika.

Wyniki badań specyficznych właściwości kompleksów metali wykorzystywanych w chromatografii gazowej jako modyfikatory powierzchni wskazują, że mogą one być z powodzeniem stosowane w chemii, medycynie, badaniach środowiskowych i we wszystkich innych dziedzinach, gdzie stosowane są chromatograficzne metody analizy. Przytoczone w pracy chromatogramy świadczą o dużych możliwościach rozdzielczych faz zawierających kompleksy metali w stosunku do licznej grupy związków organicznych, z izomerami włącznie.

### **Krzemionka modyfikowana grupami ketoiminowymi dla potrzeb techniki SPE**

Prace **H12-H18** dotyczą wykorzystania krzemionki modyfikowanej grupami ketoiminowymi (tymi samymi, którymi modyfikowałam krzemionkę wykorzystywaną w chromatografii gazowej) jako sorbentu do wydzielania i zateżniania związków organicznych i metali przejściowych z matryc wodnych w technice SPE ( ang. *solid phase extraction*), w ramach przygotowania próbki do analizy.

Przygotowanie próbki przed końcowym oznaczeniem stanowi niezwykle istotny etap procedury analitycznej. W związku z tym, że współczesna analityka rozwija się w kierunku coraz to mniejszych próbek i coraz to niższych zawartości analizowanych związków – mikrośladów, etap ten staje się szczególnie ważny. Skrócenie czasu

przygotowania próbki, zwiększenie selektywności wydzielania analitów, obniżenie poziomu wykrywalności, wyeliminowanie lub zmniejszenie zużycia rozpuszczalników – to tylko niektóre kierunki prowadzonych w tej dziedzinie badań.

Spośród szeregu metod przygotowania próbek do analizy, ekstrakcja do ciała stałego jest techniką coraz powszechniej stosowaną w codziennej praktyce laboratoryjnej, z uwagi na: szybkość, dokładność, odtwarzalność, a przy doborze odpowiedniego sorbentu – także selektywność [25,26]. Podstawą procesu ekstrakcji do fazy stałej jest zatrzymywanie analitów na sorbencie, a więc podział cząsteczek substancji pomiędzy stałe wypełnienie a wodę, zachodzący w oparciu o różnego rodzaju oddziaływania chemiczne, sorpcję fizyczną, wymianę jonową oraz tworzenie kompleksów. Wiele czynników decyduje o skuteczności procesu wydzielania analitów z matrycy, a następnie ich ilościowej desorpcji. W przypadku SPE porowatość nośnika, gęstość pokrycia fazą stacjonarną i dobór odpowiedniego eluentu, to tylko niektóre z istotnych parametrów decydujących o odzysku. Na selektywność procesu można wpłynąć nie tylko dobierając rozpuszczalnik o odpowiedniej sile elucyjnej, ale również przez dobór właściwości sorpcyjnych sorbentu. Powszechnie dostępne sorbenty dla SPE, pośród niewątpliwych zalet, posiadają jednak szereg wad. Jedną z nich, być może najistotniejszą, jest duży rozrzut parametrów charakteryzujących wypełnienia, nominalnie takich samych, a jednak posiadających różne właściwości. Z tego względu nieustannie trwają badania zmierzające do otrzymywania coraz to lepszych sorbentów, pozwalających na osiągnięcie wysokich odzysków. Dla przykładu, modyfikując krzemionkę cyklicznymi związkami organicznymi otrzymano tzw. niskowęglowe sorbenty, które zastosowano w technice SPE do zatężania pestycydów chloroorganicznych, polichlorowanych bifenyli, aldehydów i nitrozozwiązków [27]. Sorbenty te pozwalały na osiągnięcie porównywalnych, a nawet wyższych odzysków niż te, które uzyskuje się z wykorzystaniem sorbentów komercyjnych. Do oznaczenia na przykład śladowych ilości pentachlorofenolu w próbkach wodnych, z powodzeniem zastosowano krzemionkę z aminowymi grupami funkcyjnymi [28]. Wiele prac poświęconych jest krzemionce modyfikowanej różnymi grupami funkcyjnymi, wykorzystywanymi do zatężania jonów metali w próbkach środowiskowych [29-33].

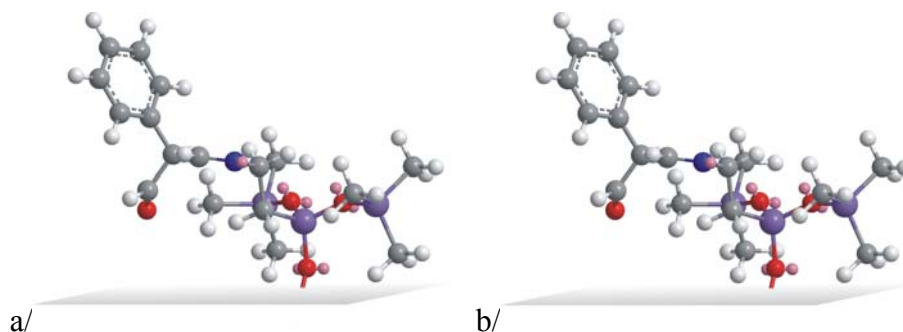
Klasyczne materiały sorpcyjne bazują na żelu krzemionkowym, węglu aktywnym i makroporowatych polimerach, jednak największym zainteresowaniem analityków

cieszy się chemicznie zmodyfikowana krzemionka, czyli otrzymana przez wiązanie związków organicznych do aktywnych grup znajdujących się na jej powierzchni.

Większość stosowanych obecnie sorbentów to krzemionki modyfikowane grupami n-alkilowymi. Aktualnie prowadzone badania zmierzają do uzyskania doskonalszych sorbentów, które stosowane w SPE pozwalałyby na lepsze izolowanie z zanieczyszczonych próbek badanych związków i równocześnie na osiąganie wysokich odzysków.

Włączając się w ten nurt badań, bazując na wynikach jakie uzyskałam badając krzemionkę modyfikowaną grupami ketoiminowymi dla potrzeb kompleksacyjnej chromatografii gazowej, podjęłam próbę wykorzystania krzemionki modyfikowanej tymi grupami dla potrzeb techniki SPE.

Preparatykę sorbentów oparłam na tej samej procedurze, którą stosowałam w przypadku modyfikacji krzemionki dla potrzeb kompleksacyjnej chromatografii gazowej, z tą różnicą, że wyjściowa krzemionka miała większą powierzchnię ( $552 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Strukturę przestrzenną związanych z powierzchnią krzemionki ketoimin, będących przedmiotem drugiego etapu moich badań, przedstawiłam na Rys.6.



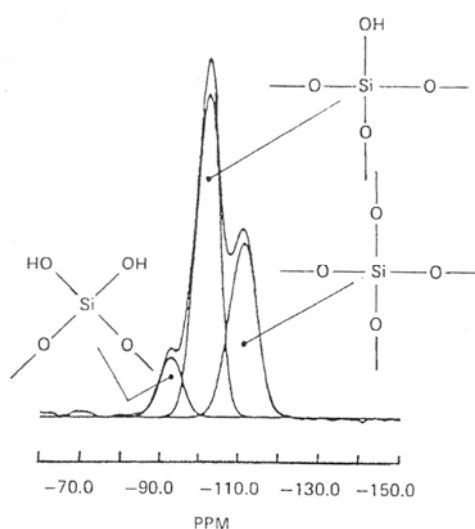
Rys. 6. Struktura przestrzenna chemicznie związanych faz: a) 3-fenylo-pentano-2,4-dion (KPh),  
i b) 3-allilo-pentano-2,4-dion (Kall)

W pracach [H14-H18] przedstawiłam między innymi charakterystykę fizykochemiczną zaproponowanych przeze mnie sorbentów (Tabela 2), która obejmowała:

- analizę elementarną na zawartość węgla, wodoru i azotu. W oparciu o dane analizy elementarnej obliczyłam stężenie powierzchniowe związanego silanu [Si], określające stopień pokrycia powierzchni krzemionki reagującym z nią silanem;

- pomiar powierzchni właściwej (pełna izoterma adsorpcji/desorpcji przy użyciu azotu jako adsorbentu w temperaturze  $-195^{\circ}\text{C}$ );
- widma NMR dla ciała stałego ( $^{29}\text{Si}$  CP MAS NMR);
- widma IR z transformacją Fouriera (FTIR).

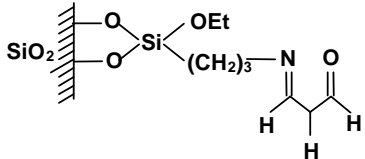
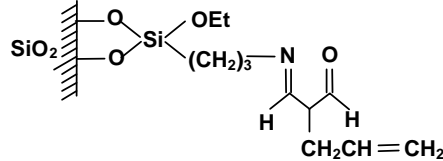
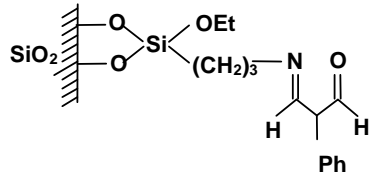
W celu zbadania powierzchni otrzymanych sorbentów posłużyłam się techniką NMR dla ciała stałego ( $^{29}\text{Si}$  CP MAS NMR). Widmo  $^{29}\text{Si}$  CP MAS NMR pozwala bowiem na rozróżnienie atomów krzemu w strukturze  $\text{SiO}_2$ . Widmo  $^{29}\text{Si}$  CP MAS NMR krzemionki z zaznaczonymi trzema rodzajami silanoli schematycznie przedstawiono na Rys. 7 [3].



Rys. 7. Widmo  $^{29}\text{Si}$  CP MAS NMR krzemionki z zaznaczonymi trzema rodzajami silanoli [34]

Znajdujące się na powierzchni krzemionki silanole typu geminalnego (tzw. bliźniacze) dają sygnał przy  $-90$  ppm, wolne silanole (pojedyncze) dają sygnał przy  $-100$  ppm, natomiast siloksany dają sygnał przy  $-110$  ppm. Dzięki technice  $^{29}\text{Si}$  CP MAS NMR można obserwować reaktywność silanoli. Z literatury wynika, że bardziej reaktywne przy modyfikacji krzemionki są silanole geminalne [35 -38].

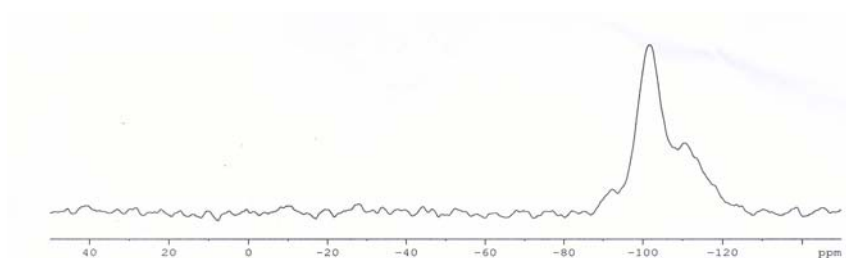
Tabela 2. Fizykochemiczna charakterystyka badanych sorbentów

Sorbent	Analiza elementarna [%]			Powierzchnia właściwa [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	Stężenie powierzchniowe związanego silanu [μmol m <sup>-2</sup> ]	Średnica por [nm]	Objętość właściwa por [ml g <sup>-1</sup> ]
	C	H	N				
krzemionka	0.05	0.99	-	552	-	6.18	0.88
 <p>(I)</p>	10.70	2.99	2.25	376	4.04	5.29	0.52
 <p>(II)</p>	13.44	3.34	1.96	326	4.37	4.87	0.41
 <p>(III)</p>	16.36	3.67	1.86	310	4.54	4.60	0.40

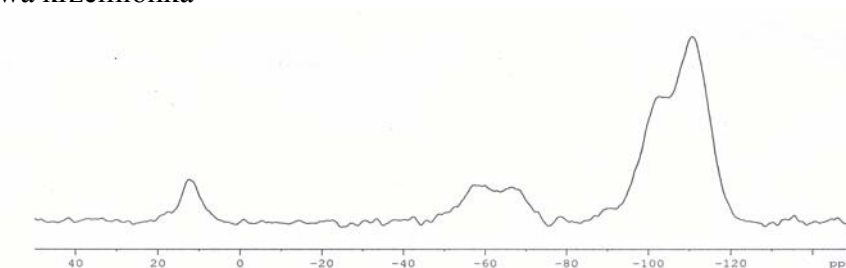


Dla uzyskiwanych pasm  $^{29}\text{Si}$  CP MAS NMR, Albert i Bayer [39] przyporządkowali wartości przesunięć chemicznych ( $\delta$ ) strukturom chemicznie związanych faz utworzonych na powierzchni krzemionki po modyfikacji mono (M), di- (D) i tri- (T) funkcyjnym silanem.

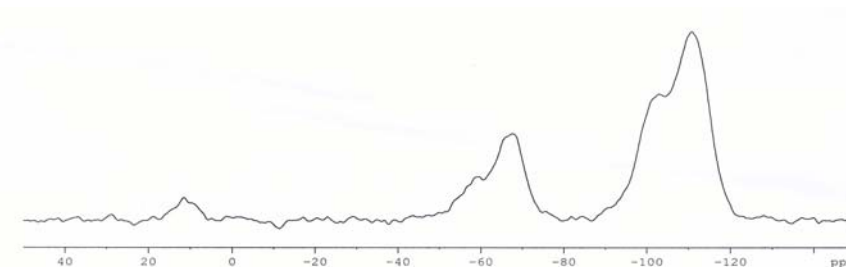
Na Rys. 8 (b-d) przedstawiono widma  $^{29}\text{Si}$  CP MAS NMR otrzymanych sorbentów, natomiast Rys. 8a przedstawia widmo wyjściowej krzemionki.



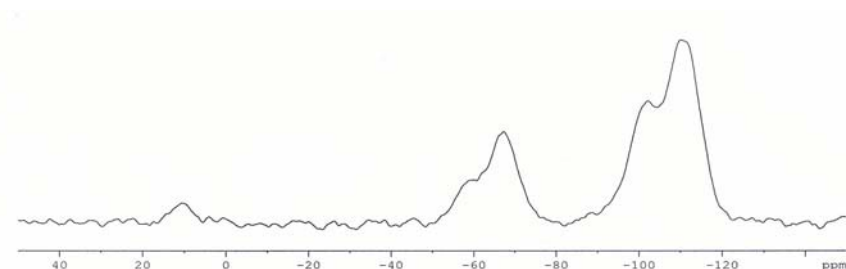
a) wyjściowa krzemionka



b) I



c) II



d) III

Rys. 8. Widma  $^{29}\text{Si}$  CP MAS NMR otrzymanych sorbentów (I, II i III oznacza modyfikowaną krzemionkę zgodnie z oznaczeniem w Tabeli 2)

Analiza otrzymanych widm potwierdza, przebieg na powierzchni krzemionki reakcja syntezy. Przy modyfikacji powierzchni krzemionki zablokowane zostały silanole geminalne. Wyraźnie widoczny sygnał przy  $-90$  ppm w widmie pochodzącym z krzemionki wyjściowej (Rys. 3a) staje się zdecydowanie słabszy w przypadku materiałów zmodyfikowanych. Jednocześnie w otrzymanych sorbentach uległ zmianie sygnał przy  $-100$  ppm, co świadczy o blokowaniu również izolowanych silanoli. Widoczny wyraźnie sygnał przy  $+12$  ppm towarzyszący sygnałom przy  $-46$  ppm (T1),  $-50$  ppm (T2) i  $-64$  do  $-70$  ppm (T4 + T4') wskazuje na modyfikację krzemionki silanem trójfunkcyjnym i na przeprowadzenie procesu „end capping” przy użyciu heksametylo-disilazanu.

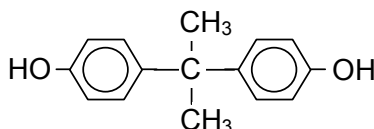
W pozyskiwaniu informacji na temat zmodyfikowanych powierzchni silikażeli obok magnetycznego rezonansu jądrowego skutecznym narzędziem badawczym jest spektroskopia w podczerwieni. Za pomocą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) porównałam materiały przed oraz te otrzymane po procesie modyfikacji powierzchni [H17, H18]. Interpretując widma wykonane techniką FTIR przy zastosowaniu metody pastylki KBr można zauważyć na widmie niezmodyfikowanej krzemionki obecność grup hydroksylowych, o czym świadczy szerokie pasmo walencyjne OH w zakresie  $3500-3434\text{cm}^{-1}$ . Intensywność tego pasma wyraźnie maleje po etapie modyfikacji, co oznacza, że została zablokowana część powierzchniowych silanoli. W widmie krzemionki zmodyfikowanej aminosilanem pojawia się wyraźne pasmo walencyjne N-H przy  $3425\text{cm}^{-1}$ , co potwierdza, przebieg pierwszego etapu syntezy i na powierzchni krzemionki związane zostały grupy  $\text{NH}_2$ . Ponadto na tym samym widmie można zauważyć pasmo walencyjne C-N przy  $1093\text{cm}^{-1}$ , deformacyjne N-H przy  $1634\text{cm}^{-1}$  oraz walencyjne C-H ugrupowań alifatycznych przy  $2940\text{cm}^{-1}$  i deformacyjne C-H przy  $1569\text{cm}^{-1}$ . Na widmie krzemionki poddanej drugiemu etapowi reakcji syntezy można zauważyć pasmo walencyjne C=O przy  $1653\text{cm}^{-1}$  i dodatkowo pasmo walencyjne C=C, co świadczy o tym, że na powierzchni pojawiło się ugrupowanie ketoiminowe. Ponadto widoczne są pasma walencyjne C-H (grupy  $-\text{CH}_2-$ ) przy  $2937\text{cm}^{-1}$  i deformacyjne C-H przy  $1568\text{cm}^{-1}$ .

Określenie właściwości fizykochemicznych modyfikowanych krzemionek miało zasadnicze znaczenie dla dalszego ich zastosowania, potwierdzało bowiem przebieg reakcji chemicznej modyfikacji powierzchni.

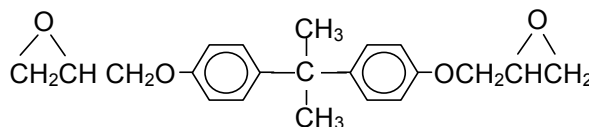
Biorąc pod uwagę właściwości związanych do krzemionki grup ketoiminowych, zastosowałam zsyntetyzowane fazy zarówno do wydzielania i zateżnienia związków organicznych oraz metali przejściowych z matrycy wodnych w technice SPE [H13-H18].

### **Zateżnienia związków organicznych**

W ostatnich latach wyodrębniono szereg związków chemicznych o negatywnym dla człowieka oddziaływaniu, analogicznym do działania estrogenu. Do związków wykazujących właściwości estrogenne zalicza się między innymi pestycydy chlororganiczne, alkilofenole, polichlorowane bifenyle, organiczne związki cyny, a także bisfenol A (dian) i jego pochodne (Rys. 9). Na ostatniej wymienionej grupie związków skupiłam swoją uwagę i wybrałam jako obiekt badań [H13-H16].

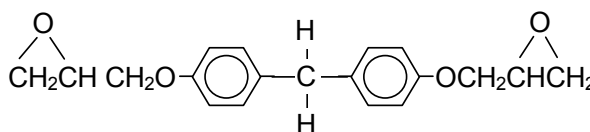


BPA *2,2-bis-(4-hydroksyfenylo)-propan*



BADGE

*2,2-bis-(4-hydroksyfenylo)-propan -bis-(2,3-epoksypropylo) eter*



BFDGE

*bis-(4-glicydyloksyfenylo)-metan*

*Rys. 9. Wzory strukturalne bisfenolu A i jego pochodnych*

W przeglądowej pracy [H12] opisałam właściwości bisfenolu A, zastosowanie, a także zagrożenia, jakie mogą wynikać dla człowieka, w przypadku gdy migruje on z opakowań do żywności. Dodatkowo w pracy przedstawiłam przegląd najczęściej stosowanych metod analizy tego związku.

Pomimo tego, że już w 1936 roku E.C. Doods i W. Lawson zanotowali właściwości estrogenne bisfenolu A (2,2-bis-(4-hydroksyfenylo)-propan, BPA) [40], dopiero w ostatnich latach zaczęto zwracać baczniejszą uwagę na ten związek [41-43].

Bisfenol-A jest podstawowym składnikiem używanym do produkcji żywic poliwęglanowych, epoksydowych, nienasyconych żywic poliestrowych oraz polisulfonowych [44-50]. Jest on stosowany również jako składnik tworzyw syntetycznych, takich jak np. chlorek poliwinylu [51,52], a także jako antyutleniacz w klejach, tworzywach sztucznych i atramentach [53-57]. Światową produkcję BPA (rozpoczętą w 1957 roku w USA) w 2001 roku szacowano na około 2,5 mln ton [58].

Produkty zawierające BPA znalazły zastosowanie w wielu dziedzinach życia, m.in. jako lakiery pokrywające puszki (od wewnątrz) i inne opakowania służące do magazynowania wody, żywności i środków farmaceutycznych [59-62]. Ponadto z tworzyw poliwęglanowych powszechnie wykonuje się elementy aparatów medycznych (np. do dializ oraz natleniania krwi), butelki dla niemowląt oraz wyroby stołowe, takie jak talerze, kubki itp.

BPA przez wiele lat był traktowany jako związek nie stwarzający zagrożenia dla środowiska ani organizmów żywych ze względu na swój stosunkowo krótki okres półtrwania (w wodzie od jednego do kilku dni) oraz niski współczynnik podziału oktanol/woda [63]. Jednak wykrycie w początkach lat dziewięćdziesiątych ubiegłego stulecia obecności BPA zarówno w środowisku, jak i w wodzie pitnej oraz w opakowaniach żywności, zwróciło uwagę badaczy, nie tylko ekologów. W konsekwencji w 1996 roku BPA został zaklasyfikowany przez Komisję Europejską jako zewnątrzpochodna substancja wpływająca niekorzystnie na zdrowie organizmu i na jego potomstwo.

W porównaniu do pobrania naturalnych fitoestrogenów, szacunkowe dzienne pobranie BPA wydaje się niewielkie (1–6.6 µg/kg mc/dzień) [64,65]. Jednak w ostatnich latach ukazało się wiele publikacji potwierdzających in vivo estrogenną aktywność BPA przyjmowanego nawet w bardzo małych dawkach [66,67].

Wyniki badań Moriyama w współpracownikach [68] wskazują, że istnieje pełna podstawa do zakwalifikowania BPA do grupy ksenobiotyków zakłócających równowagę układu hormonalnego zwierząt i ludzi, tzw. *endocrine disruptors* (BPA

wypiera trijodotyroninę ( $T_3$ ) z jej jądrowego receptora, antagonizując działanie  $T_3$  na poziomie transkrypcyjnym, co może spowodować supresję wielu genów)

Grupą najbardziej wrażliwą i czułą na działanie hormonalnie aktywnych substancji, do których zaliczany jest BPA są płody i niemowlęta. Z opublikowanych w ostatnim czasie danych wynika, że jest możliwa migracja BPA przez barierę krew-łożysko oraz jego transport z mlekiem zarówno u zwierząt doświadczalnych jak i ludzi [69, 70-73]. Świadczą o tym m.in. porównywalne poziomy BPA oznaczone w surowicy matek i surowicy krwi pępowinowej.

Głównym szlakiem przedostawania się BPA do organizmów niemowląt może być zarówno mleko matki jak i suplementy diety (mleko w proszku). Z danych przedstawionych przez Sun i in. [74] oraz Otakę i in. [75] wynika, że poziomy BPA oznaczone w próbkach mleka kobiet japońskich kształtują się na poziomie około 0,61 do 0,65  $ng \cdot ml^{-1}$ . Są one o kilka rzędów niższe niż oznaczone przez Kuo i Dinga [76] w pięciu różnych suplementach diety dla niemowląt (44-115  $ng \cdot g^{-1}$  mleka). Stąd też niezbędnym wydaje się być uzyskanie szerokiej bazy danych na temat poziomu zanieczyszczenia mleka kobiecego oraz suplementów diety niemowląt.

W świetle przedstawionych danych oraz faktu, że jak wynika z przeglądu metod oznaczania BPA, który zawarłam w pracy [H12], wskazującego na wyraźną preferencję analizy tego związku z wykorzystaniem techniki ekstrakcji do fazy stałej, uznałam jako cel moich badań:

- ocenę przydatności wypełnień do SPE z chemicznie związanymi grupami ketoiminowymi do ekstrakcji BPA z roztworów wodnych,
- ustalenie warunków izolacji bisfenolu A z roztworów wodnych i próbek mleka w proszku techniką SPE na komercyjnie dostępnym sorbencie C18 i krzemionce modyfikowanej grupami ketoiminowymi,
- określenie warunków identyfikacji i oznaczania BPA w ekstraktach po SPE metodą chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną,
- stwierdzenie czy bisfenol A migruje z opakowań poliwęglanowych do zawartych w nich płynów i czy jest obecny w mleku w proszku, przeznaczonym do spożywania przez niemowlęta.

Obiektem prowadzonych przez mnie badań mających na celu oznaczenie BPA były:

- woda butelkowana w opakowaniach z PC [H13],
- zalewa z puszek z kukurydzą i oliwkami z powłoką epoksydową [H14],
- woda mająca kontakt z butelkami (PC) dla niemowląt [H15],
- mleko w proszku dla niemowląt [H16].

Wiarygodność wszelkich ocen i oszacowań dotyczących BPA zależy od jednoznaczności identyfikacji oraz dokładności i precyzji pomiaru stężenia tego związku w złożonych matrycach. Swoje badania rozpoczęłam od opracowania najbardziej wydajnych i powtarzalnych warunków ekstrakcji BPA i jego pochodnych. Eter diglicydowy bisfenolu A (BADGE) jest produktem syntezy, otrzymywanym w reakcji pomiędzy bisfenolem A i epichlorohydryną. Jest głównym związkiem używanym w przemyśle żywic epoksydowych, które jak wcześniej powiedziano są szeroko używane jako powłoki opakowań żywnościowych. Ponadto związek ten znajduje zastosowanie jako lakier pokrywający wewnętrzne ścianki puszek i inne naczynia służące do przechowywania żywności. BADGE został zakwalifikowany jako związek mutagenny, powodujący zmiany w DNA (mutacje). Również drugi wymieniony związek – BFDGE jest używany także jako surowiec do produkcji żywic epoksydowych oraz jako lakier pokrywający wnętrza puszek z żywnością.

Wzbogacanie analitu próbek wodnych prowadziłam na kolumnkach ze stałym sorbentem C<sub>18</sub> oraz na kolumnkach z zaproponowanymi przeze mnie sorbentami zawierającymi chemicznie związane z krzemionką grupy ketoiminowe [H13-H15, A25]. Kolumnki przed wprowadzeniem próbek kondycjonowałam, przepuszczając przez nie kolejno: 5 ml mieszaniny chlorek metylenu: metanol (1:1 v/v), 5 ml metanolu i 10 ml wody dejonizowanej. Na tak przygotowane kolumnki wprowadzałam analizowane próbki wodne. Po przepuszczeniu całej objętości próbki sorbent suszyłam pod próżnią a następnie wymywałam z niego zateżone związki stosując 3 ml metanolu. Ekstrakt odparowywałam do sucha, a następnie rozpuszczałam w 0,25 ml alkoholu metylowego. Otrzymane ekstrakty analizowałam chromatograficznie w układzie: GC/FID i GC/MS.

Do walidacji metody wykorzystałam próbki wody dejonizowanej i wzbogaconej BPA i próbki wody mineralnej oraz kolumnki SPE z sorbentem C<sub>18</sub> oraz z nowymi sorbentami zawierającymi chemicznie związane z krzemionką grupy ketoiminowe.

Ocenie poddałam powtarzalność parametrów chromatograficznych, granicę wykrywalności i oznaczalności instrumentów, zakres liniowości oznaczeń BPA metodą chromatograficzną oraz odzyski analitu (dokładność metody) i względne odchylenia standardowe wyników badań odzysku (precyzja metody). Uzyskane wyniki zostały przedstawione w pracach [H13-H15, A25].

W kolejnych badaniach zastosowałam opracowaną procedurę ekstrakcji BPA do oznaczania tego związku w próbkach rzeczywistych. Badania te przedstawiono poniżej.

### **Oznaczenie BPA w wodzie pitnej mającej kontakt z tworzywem poliwęglanowym**

W pracy [H13, A25] zaprezentowałam wyniki oznaczenia BPA w wodzie mineralnej do picia „Dar Natury”- próbka A i „Ekol”- próbka B, mającej kontakt z tworzywem poliwęglanowym, na komercyjnie dostępnej kolumnie SPE z sorbentem C<sub>18</sub>.

Wodę pitną poddaną analizie pobrałam z butli o pojemności 19 litrów, wykonanej z tworzywa poliwęglanowego (PC), powszechnie wykorzystywanego w dystrybutorach wody. Oznaczenie BPA wykonałam metodą dodatku wzorca. Na podstawie sześciu równoległych oznaczeń obliczyłam zawartość bisfenolu A w próbce wody. Wyniki przedstawiłam w Tabeli 3 w postaci średniej arytmetycznej, w przedziale ufności dla poziomu istotności 95 %.

*Tabela 3. Stężenie BPA w wodzie mineralnej przechowywanej w butlach PC (n=6)*

	Stężenie µg L <sup>-1</sup>		
	C <sub>18</sub>		
Woda A	0.55 ± 0.05	0.59 ± 0.04	0.58 ± 0.06
Woda B	0.61 ± 0.07	0.64 ± 0.03	0.63 ± 0.05

### **Oznaczenie BPA w wodzie pochodzącej z puszek powlekanych od wewnątrz warstwą tworzywa z poliwęglanu**

Obiektem kolejnych moich badań była woda pochodząca z puszkowanej żywności (kukurydza i oliwki hiszpańskie). Puszki zakupione w supermarketach na terenie Polski były od wewnątrz pokryte powłoką epoksydową. Jak już wspomniałam, BPA może się uwalniać z takich pokryć. W publikacji [H14], w której opisałam wyniki badań

dotyczące tego oznaczenia, zamieściłam również widma IR uzyskane dla standardu bisfenolu A oraz widmo powłoki pokrywającej puszkę od wewnątrz.

Analizowana woda pochodziła z czterech rodzajów puszek. Woda była zlewana i wytrząsana przez pół godziny z chlorkiem metylenu (1:1). Po rozdzieleniu się próbki na dwie warstwy, dolną zlewałam, górną warstwę przepuszczałam przez kolumnkę SPE. Przygotowanie i analizę próbek wykonałam zgodnie z wcześniej opisaną procedurą.

W Tabeli 4 przedstawiłam wyniki oznaczenia BPA w wodzie z puszek, w których przechowywano kukurydzę i oliwki hiszpańskie.

Tabela 4. Stężenie BPA w wodzie z puszek, w której przechowywano kukurydzę (próbki 1-3) i oliwki hiszpańskie (próbka 4)

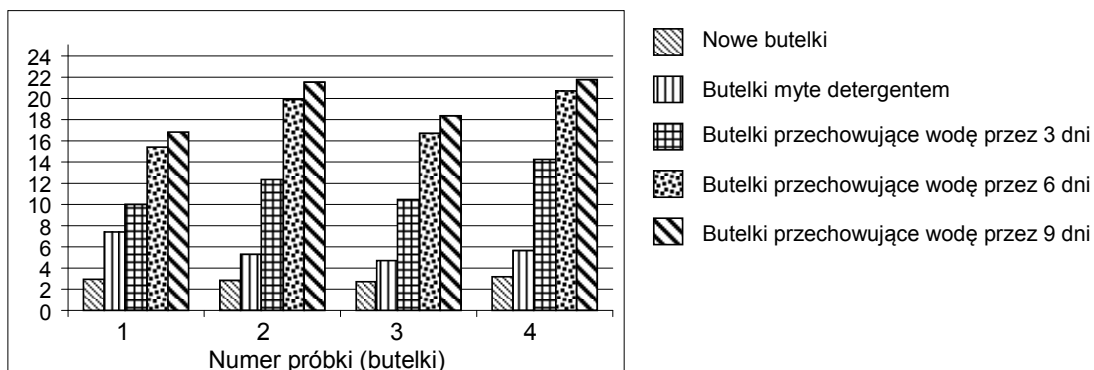
Próbka	Stężenie [ $\mu\text{g L}^{-1}$ ]
1	3,3
2	4,3
3	3,9
4	2,6

### **Oznaczenie BPA w wodzie mającej kontakt z butelkami niemowlęcymi**

W toku dalszych badań zajmowałam się tematem migracji bisfenolu A z opakowań poliwęglanowych do zawartych w nich płynów, konkretnie obiektem moich doświadczeń była woda mająca kontakt z butelkami dla niemowląt.

Testowałam cztery rodzaje butelek, dostępnych na polskim rynku. Eksperyment przeprowadziłam dla nowych butelek kupionych w sklepie, butelek po umyciu detergentem, oraz butelek, w których przechowywana wodę pitną przez dłuższy okres czasu. Próbki przygotowałam zgodnie z opisaną wcześniej procedurą, z tym, że przez kolumnkę SPE przepuszczałam 250 ml wody. Wyniki przeprowadzonych analiz stały się treścią pracy [H15]. Udowodniłam, między innymi, że migracja BPA jest najmniejsza w przypadku nowych butelek i ulega znacznemu zwiększeniu w przypadku mycia, gotowania oraz czyszczenia butelek (Rys. 10).





Rys. 10. Stężenie BPA w wodzie mającej kontakt z butelkami niemowlęcymi wykonanymi z PC

### Oznaczenie BPA w mleku w proszku dla niemowląt

Jak wcześniej wspomniałam, grupą najbardziej wrażliwą i czułą na działanie hormonalnie aktywnych substancji, do których zaliczany jest BPA są płody i niemowlęta. Głównym szlakiem przedostawania się BPA do organizmów niemowląt może być zarówno mleko matki, jak i suplementy diety (mleko w proszku). Biorąc pod uwagę to oraz wyniki wcześniej omówionych badań, skoncentrowałam się na oznaczeniu bisfenolu A w mleku w proszku pakowanym do puszek, pokrytych od wewnątrz powłoką epoksydową. Temu tematowi jest poświęcona praca [H16].

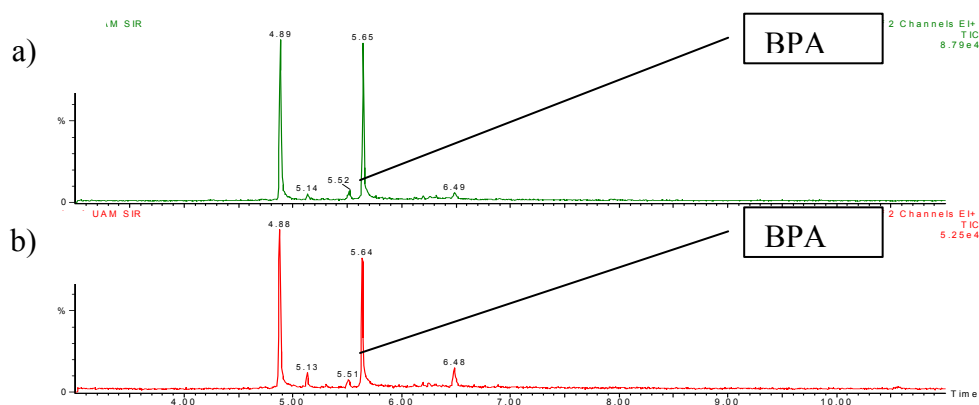
Swoje badania nad oznaczeniem BPA rozpoczęłam od poszukiwania procedury przygotowania próbki, którą byłoby można zastosować przed procesem chromatograficznym.

Analizie poddałam próbki mleka w proszku kupione w polskich sklepach. 0,5 g mleka w proszku rozpuszczałam w 5 ml 50% alkoholu etylowego. Po dokładnym rozpuszczeniu próbki odwirowywałam ją przez 40 minut z prędkością 5000 obr./min. Następnie próbki sączyłam, a ekstrakt nanosiłam na kolumnienkę, którą wcześniej kondycjonowałam 5 ml alkoholu metylowego i 15 ml wody dejonizowanej. Po przepuszczeniu całej próbki złoże suszyłam, a następnie wymywałam z niego zatężone związki 3 ml alkoholu metylowego. Otrzymaną próbkę odparowywałam do sucha i przed wprowadzeniem na kolumnę chromatograficzną rozpuszczałam w 0,5 ml alkoholu metylowego.

Analizowałam mleko w proszku dwóch różnych producentów, uzyskane wyniki przedstawiono w Tabeli 5. Na Rys. 11 zamieszczono chromatogramy GC-MS jednego badanych ekstraktów.

*Tabela 5. Stężenie BPA w mleku w proszku dla niemowląt*

Analizowana próbka	BPA ng g <sup>-1</sup> ± SD
Mleko I	182 ± 37
Mleko II	272 ± 15



*Rys. 11. Chromatogramy: a) roztwór wzorcowy BPA (GC/MS), b) ekstrakt mleka w proszku (GC/MS)*

Podsumowując rezultaty moich badań dotyczących zastosowania krzemionki modyfikowanej grupami ketoiminowymi, do wydzielania i zateżnienia związków organicznych można stwierdzić, że opracowana metoda oznaczania BPA i jego pochodnych okazała się przydatna w analizie tego związku w próbkach wodnych oraz mleku w proszku dla niemowląt. Sorbenty te pozwalały na osiągnięcie wyższych odzysków niż te, które uzyskałam wykorzystując komercyjnie dostępny sorbent C18. Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów udowodniłam, że bisfenol A migruje z opakowań poliwęglanowych do wody przechowywanej w tych opakowaniach. Dowiedziałam, że omawiany związek uwalnia się z tworzyw epoksydowych, którymi pokrywane są od wewnątrz puszki, przeznaczone do przechowywania i rozprowadzania żywności. Oznaczone poziomy BPA są poniżej dopuszczalnych limitów ustalonych przez Komisję Europejską – maksymalna skumulowana dzienna dawka BPA wynosi 0,01 mg • kg<sup>-1</sup> wagi ciała • dzień<sup>-1</sup>. Mimo, że poszczególne stężenia BPA w wybranych produktach są niewielkie, z produktami tymi spotykamy się niemal codziennie, a nawet kilka razy dziennie. Z tego względu skumulowana dzienna dawka BPA może być

znacznie większa, niż to wynika z przytoczonych stężeń. Jest to istotne w przypadku niemowląt, które są niejako skazane na korzystanie z produktów zawierających ten związek. Ponadto należy pamiętać, że właściwości estrogenne wykazuje nie tylko bisfenol A, ale wiele innych grup związków (pestycydy chlororganiczne, alkilofenole, polichlorowane bifenyle).

Pomimo, że badania migracyjne pokazują niski poziom przechodzenia BPA z poliwęglanu do żywności, ze względu na potencjalne zagrożenie dla zdrowia konsumentów, jego stężenie w żywności powinno być monitorowane.

Należy podkreślić, że stwierdzone poziomy migracji BPA z opakowań do żywności absolutnie nie sugerują, że opakowania te są szkodliwe dla zdrowia i należy unikać ich stosowania. Trzeba jednak monitorować poziom migracji bisfenolu A w celu utwierdzenia użytkownika w wierze, że posługuje się produktami bezpiecznymi (pod warunkiem właściwego ich stosowania) dla zdrowia. Opracowana metoda dobrze wpisuje się w aktualne trendy monitorowania mikrośladów i zanieczyszczeń w środowisku naturalnym.

### **Zatężania metali**

Ekstrakcja ciecz – ciało stałe (SPE) w połączeniu z innymi technikami to jedna z najskuteczniejszych metod oznaczania metali w różnorodnych matrycach, na przykład próbkach wód naturalnych.

Metale ciężkie (Cr, Cu, Zn, Co, Fe itp.) to jedne z wielu zanieczyszczeń występujących w wodach powierzchniowych, podziemnych i opadowych. Przedostają się one do środowiska wodnego (pośrednio lub bezpośrednio) wraz ze ściekami przemysłowymi i komunalnymi, z odpadami, ze spływami z pól itp. Ze względu na swoją toksyczność powodują liczne, często nieodwracalne straty w ekosystemie. Oznaczanie mikrośladów metali w wodzie jest zadaniem trudnym, czasochłonnym i kosztownym. Z reguły analizie poddaje się próbki będące odzwierciedleniem całego badanego układu. Uzyskanie dokładnych i precyzyjnych wyników analizy zależy nie tylko od poprawnego wykrycia i ilościowego określenia badanego związku (analitu), ale również od właściwego pobrania i przygotowania próbek wody [54].

Bazując na wysokiej selektywności sorbentów modyfikowanych ketoiminami oraz zdolności związanych z krzemionką grup ketoiminowych do tworzenia kompleksów, zastosowałam otrzymane sorbenty do zatężania śladowych ilości metali, takich jak:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$  z próbek wodnych metodą SPE. Zagadnienia związane z

optymalizacją i zastosowaniem procesu ekstrakcji do fazy stałej na zsyntetyzowanych przeze mnie sorbentach, w celu izolowania z matryc wodnych wyżej wymienionych jonów metali są tematem publikacji **H17** i **H18**. W pracach tych przedstawiłam również wyniki dotyczące zastosowania zoptymalizowanej metody wzbogacania jonów metali w próbkach rzeczywistych - wody z jeziora sąsiadującego z elektrownią. Ilościowe oznaczenie jonów metali przejściowych zostały wykonane na spektrometrze emisyjnym z indukcyjnie sprzężoną plazmą.

W celu optymalizacji procesu ekstrakcji jonów metali na badanych przeze mnie sorbentach uwzględniłam: wpływ pH roztworu, rodzaj i stężenia eluentu, masę sorbentu, a także wpływ innych jonów na odzysk.

Na podstawie otrzymanych wyników sporządziłam odpowiednie krzywe zależności procentowego odzysku poszczególnych analitów od wymienionych parametrów. Na ich podstawie ustaliłam, że optymalna wartość pH wynosi 5-6, najwyższą wartość odzysku osiągnąć można dla 500 mg wypełnienia a najlepsze rezultaty desorpcji uzyskuje się stosując 0,5 M roztwór HNO<sub>3</sub> jako eluent. Granice wykrywalności zoptymalizowanej metody wynoszą odpowiedni: dla Cu<sup>2+</sup> - 0,7 µg L<sup>-1</sup>, Cr<sup>3+</sup> - 0,08 µg L<sup>-1</sup> i Zn<sup>2+</sup> - 0,2 µg L<sup>-1</sup>.

Dobór odpowiednich warunków sorpcji i desorpcji jonów Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> i Cr<sup>3+</sup> pozwolił mi na zastosowanie badanego sorbentu do ilościowego oznaczenie tych metali w próbkach rzeczywistych - wody z jeziora sąsiadującego z elektrownią (dolotowej - woda doprowadzana do elektrowni dla potrzeb procesów technologicznych, zrzutowej - woda odprowadzana z elektrowni po procesach technologicznych i demineralizowanej - woda zrzutowa częściowo pozbawiona zanieczyszczeń mechanicznych i chemicznych).

Z danych zamieszczonych w Tabeli 2 wynika, że najwyższe stężenia oznaczanych jonów metali znajdowały się w wodzie zrzutowej, nieco niższe w wodzie dolotowej, natomiast najniższe w wodzie demineralizowanej. Niewielka ilość metali przejściowych w wodzie demineralizowanej to skutek tego, że poddaje się ją licznym procesom oczyszczania. W ten sposób otrzymuje się wodę pozbawioną zanieczyszczeń zarówno chemicznych, jak i mechanicznych. Tylko taką wodę – wodę o wysokiej czystości, można stosować podczas uzupełniania obiegu parowo – wodnego elektrowni.

Podsumowując rezultaty moich badań metodycznych, zestawionych w pracach **H17** i **H18** stwierdzam, że zsyntetyzowane przeze mnie krzemionki dzięki obecności grup ketoiminowych, zdolnych do tworzenia kompleksów mogą być z powodzeniem stosowane jako sorbent do zateżania jonów metali w matrycach wodnych metodą

ekstrakcji ciecz – ciało stałe (SPE). W połączeniu z poprzednim zastosowaniem do wydzielania i zateżania związków organicznych, zaproponowany sorbent modyfikowany grupami ketoiminowymi jest uniwersalnym narzędziem w analityce mikrośladów.

## **PODSUMOWANIE**

Zastosowanie krzemionki jako materiału wyjściowego do badań daje możliwość ciągłego poszukiwania i wiązania z jej powierzchnią coraz to nowych grup funkcyjnych, które dzięki swoim właściwościom wpływają na zwiększenie selektywności i inne parametry chromatograficzne wypełnienia.

Selektywność rozdzielów chromatograficznych, oprócz sprawności określonej ilością pólek teoretycznych, jest podstawową cechą charakteryzującą jakość kolumn i ich wypełnień. Selektywność zależy od rodzaju fazy stacjonarnej i jej właściwego doboru w stosunku do rodzaju analitów. Istnieje szereg metod uzyskiwania faz stacjonarnych do chromatografii opartych głównie na doborze charakteru chemicznego i polarności fazy stacjonarnej według danych katalogowych podawanych przez producentów.

Odrębną grupę selektywnych faz stacjonarnych stanowią wypełnienia z dodatkiem kationów metali przejściowych, oddziaływujących na zasadzie oddziaływań (kompleksów) z przeniesieniem ładunku „charge-transfer” i stąd dające specjalne efekty w przypadku rozdziału izomerów i związków wykazujących znaczne zróżnicowanie oddziaływań elektronowo-donorowo-akceptorowych.

W czasie prowadzonych przeze mnie badań otrzymałam osiem nowych wypełnień z chemicznie związanymi grupami ketoiminowymi i ich kompleksami z miedzią (II) i chromem (III) oraz trzy wypełnienia ze związanymi grupami poliaminowymi i ich kompleksami z miedzią (II) i chromem (III). Określiłam właściwości fizykochemiczne tych wypełnień na podstawie analizy elementarnej, pomiaru powierzchni właściwej, oraz wykonaniu izoterm adsorpcji-desorpcji. Wyzaczyłam trwałość termiczną wypełnień w oparciu o pomiary metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej. Zbadałam i scharakteryzowałam oddziaływania specyficzne i ich wpływ na właściwości chromatograficzne wypełnień, na podstawie pomiaru parametrów retencyjnych odpowiednio dobranych związków testowych, oddziaływujących z modyfikowaną powierzchnią,

Stwierdziłam wyraźne różnice w oddziaływaniach specyficznych adsorbatów z badanymi wypełnieniami. Brak czynnika zdolnego do oddziaływań koordynacyjnych, jakim jest metal, znalazł odbicie w niższych wartościach poszczególnych parametrów retencyjnych w przypadku wypełnienia referencyjnego.

Metodę regresji wielowymiarowej zastosowałam do wyznaczenia indeksów teoretycznych na podstawie czynników głównych wyodrębnionych metodą PCA. Wśród obliczonych deskryptorów były energia HOMO i LUMO, moment dipolowy, energia dielektryczna, oraz napięcie powierzchniowe.

Wykazałam na podstawie przeprowadzonych badań możliwość zastosowania zmodyfikowanej grupami ketoiminowymi i poliaminowymi krzemionki jako selektywnych faz chemicznie związanych (umożliwiających min. rozdział izomerów – *cis*, –*trans*) dla kompleksacyjnej chromatografii gazowej.

W ramach drugiego etapu prac otrzymałam trzy nowe sorbenty z chemicznie związanymi grupami ketoiminowymi do wydzielania i zatężania związków organicznych i metali przejściowych z matryc wodnych w technice SPE

Określiłam właściwości fizykochemiczne tych sorbentów, na podstawie analizy elementarnej na zawartość węgla, wodoru i azotu. W oparciu o dane tej analizy obliczyłam stężenie powierzchniowe związanego silanu [Si], określające stopień pokrycia powierzchni krzemionki reagującym z nią silanem. Wykonałam w celu zbadania powierzchni otrzymanych sorbentów pomiary powierzchni właściwej, widma NMR dla ciała stałego ( $^{29}\text{Si}$  CP MAS NMR), widma IR z transformacją Fouriera (FTIR). Zastosowałam zsyntetyzowane sorbenty zarówno do wydzielania i zatężania związków organicznych oraz metali przejściowych z matryc wodnych w technice SPE.

Wykazałam, że nowo otrzymane sorbenty okazały się przydatne do zatężania (między innymi) bisfenolu A (BPA) z matryc wodnych w technice SPE. Zastosowałam je do zatężania tego związku z wody pitnej, przechowywanej i rozprowadzanej w pojemnikach z tworzywa poliwęglowego, oraz zalewy warzyw z puszek metalowych pokrytych warstwą tworzywa sztucznego (żywice poliepoksydowe), do którego produkcji użyto BPA.

Określiłam warunki identyfikacji i oznaczania BPA w ekstraktach po SPE metodą chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną. Opracowana metoda oznaczania BPA i jego pochodnych okazała się przydatna w analizie tego związku w

próbekach wodnych oraz mleku w proszku dla niemowląt. Sorbenty te pozwoliły na osiągnięcie wyższych odzysków niż te, które uzyskałam wykorzystując komercyjnie dostępny sorbent C<sub>18</sub>.

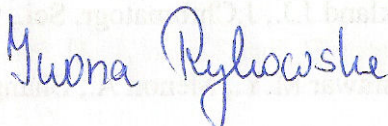
Udowodniłam, na podstawie przeprowadzonych eksperymentów, że bisfenol A migruje z opakowań poliwęglanowych do wody przechowywanej w tych opakowaniach. Dowiodłam, że omawiany związek uwalnia się z tworzyw epoksydowych, którymi pokrywa są od wewnątrz puszki, przeznaczone do przechowywania i rozprowadzania żywności.

Opracowana i zoptymalizowana przeze mnie metoda dobrze wpisuje się w aktualne trendy monitorowania mikrośladów i zanieczyszczeń w środowisku naturalnym.

Udowodniłam, że zsyntetyzowane przeze mnie krzemionki dzięki obecności grup ketoiminowych, zdolnych do tworzenia kompleksów mogą być z powodzeniem stosowane jako sorbenty do zateżnienia jonów metali w matrycach wodnych metodą ekstrakcji ciecz – ciało stałe (SPE).

Dobór odpowiednich warunków sorpcji i desorpcji jonów Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> i Cr<sup>3+</sup> pozwolił mi na zastosowanie badanego sorbentu do ilościowego oznaczenie tych metali w próbkach rzeczywistych - wody z jeziora sąsiadującego z elektrownią (dolotowej - woda doprowadzana do elektrowni dla potrzeb procesów technologicznych, zrzutowej - woda odprowadzana z elektrowni po procesach technologicznych i demineralizowanej - woda zrzutowa częściowo pozbawiona zanieczyszczeń mechanicznych i chemicznych).

W połączeniu z poprzednim zastosowaniem do wydzielania i zateżnienia związków organicznych, zaproponowany sorbent modyfikowany grupami ketoiminowymi może być wykorzystany w analityce mikrośladów.



Yuona Rybcowska

## LITERATURA

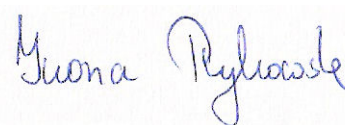
- [1] I.A. Bardina, O.S. Zhukova, N.V. Kovaleva, S.N. Lanin, *Russ.J. Phys. Chem.*, **81**(9), 2007, 1523.
- [2] L. Diaz, C.M. Edg, N.S. Allen, A. McMahon, N. Rhodes, *J. Colloid Interface Sci.*, **287**(2), 2005, 379.
- [3] P.K. Jal, S. Patel, B.K. Mishra, *Talanta*, **62**, 2004, 1005.
- [4] A. Krysztafkiewicz, T. Jesionowski, S. Binkowski, *Colloids Surf.*, **173A**, 2000, 73.
- [5] K. Kupiec, P. Konieczka, J. Namieśnik, *Ecol. Chem. and Engineering S*, **14**(64), 2007, 217.
- [6] Schurig V., *Chromatographia*, **13**, 1980, 263.
- [7] D. Cagniant (Ed.), *Complexation Chromatography*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1992.
- [8] Stewart H.N. M., Perry S.G., *J.Chromatogr.*, **37**, 1968, 97.
- [9] Brust O.E, Sebastian I., Halasz I., *J.Chromatogr.*, **83**, 1973, 15.
- [10] Halasz I., Sebastian I., *Angew.Chem.Int.Ed.*, **8**, 1969, 453.
- [11] Kirkland J.J., *J.Chromatogr. Sci.*, **9**, 1971, 276.
- [12] Majors R.E., *Anal.Chem.*, **44**, 1972, 1722.
- [13] Buszewski B., Leboda R., *Pol.J.Appl.Chem.*, **34**, 1990, 179.
- [14] Halasz I., Sebastian I., *Angew.Chem.Int.Ed.*, **8**, 1969, 453
- [15] Kirkland J.J., *J.Chromatogr. Sci.*, **9**, 1971, 276
- [16] Khurawar M.Y., Menon A., Bhangar M.I., *J. of Chromatogr. A*, **715**, 1995, 366.
- [17] Eh C.F., Chuch S.D., Chen W.S., *J. of Chromatogr. A*, **630**, 1993, 275.
- [18] Ismail M.T., *Bull. Chem. Soc. France*, **3**, 1987, 438.
- [19] Marquet J., Moreno-Manas M., *Synthesis* 1979, 348.
- [20] Nawrocki J., Buszewski B., *J. Chromatogr. A* **449**, 1988, 1.
- [21] Novak J., Buszewski B., Berek D., *Chem. Papers*, **44**, 1990, 31.



- [22] Unger K.K., Porous Silica, Elsevier, Amsterdam, 1979
- [24] Vansant E.F., Van der Voort P., Vrancken K.L., „Characterization and chemical modification of the surface” Elsevier, 1995
- [25] Jiang N., Chang X., Zheng H., He Q., Hu Z., Anal. Chim. Acta **577**, 2006, 225.
- [26] Memon S.Q., Bhangar M.I., Khuhawar M. Y., Anal. Bioanal.Chem., **383**, 2005, 619.
- [27] Nawrocki J., Dąbrowska A., J. of Chromatogr. A, **868**, 2000, 1.
- [28] DE-Man Han, Guo-Zhen Fang, Xiu-Ping Yan, J. of Chromatogr. A, **1100**, 2003, 131.
- [29] Rodan P.S., Alcantara I.L., Padilha C.C.P., Padilha P.M., Fuel. **84**, 2005, 305.
- [30] Tuzen M., Solak M., Elci L., Anal. Chim. Acta, **548**, 2005, 101.
- [31] Narin I., Solak M., Talanta, **60**, 2003, 215.
- [32] Toman N., Akman S., Ozcan M., Talanta, **59**, 2003, 201.
- [33] Shamsipur M., Ghiasvand A.R., Sharghi H., Nagimi H., Anal. Chim. Acta, **408**, 2000, 271.
- [34] Legrand A.P., Hommel H., Taili H., Miquel J.L., Tourne P., Colloids and Surfaces, **45**, 1990, 391.
- [35] Nawrocki J., Buszewski B., J. of Chromatogr. A, **449**, 1998, 1.
- [36] Nawrocki J., J. of Chromatogr. A, **779**, 1997, 29
- [37] Brindle R., Albert K., Harris S.J., Tröltzsch Ch., Hornr E., Glennon J.D., J. of Chromatogr. A, **731**, 1996, 41.
- [38] Buszewski B., Jezierska M., Welniak M., Berek D., J. High Resol. Chromatogr. **21**, 1998, 267.
- [39] Albert K., Bayer E., J. of Chromatogr. A, **544**, 1991, 345.
- [40] Dodds E.C., Lawson W., *Nature*, June, **996**, 1936.
- [41] Krrishman A.V., Stathis P., Permeth S.F., Tokes L., Feldman D., *Endocrinology*, **132**, 1993, 2279,.
- [42] Olea N., *Endocrinology*, **41**, 1994, 39.

- [43] Brotons J.A., Olea-Serrano M.F., Villalobos M., Pedraza V., Olea N., *Environ. Health Perspect.*, **103**, 1995, 608.
- [44] Rufus I.B., Shah H., Hoyle C.E., *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 1994, 1549.
- [45] Olea N., Pulgar R., Perez P., Olea-Serrano F., Rivas A., Novillo-Fertell A., Pedraza V., Soto A.M., Sonnenschein C., *Environ. Health Perspect.*, **104**, 1996, 298.
- [46] Larroque M., Vian L., Blaise A., Brun S., *J. Chromatogr. A*, **445**, 1988, 107.
- [47] Lambert C., Larroque M., *J. Chromatogr. Sci.*, **35**, 1997, 57.
- [48] Sharman M., Honeybone C., Jickels S., Castle L., *Food Addit. Contam.*, **12**, 1995, 779.
- [49] Yoshida T., Horie M., Hoshino Y., Nakazawa H., *Food, Addit. Contam.*, **18**, 2001, 69.
- [50] Perez P., Pulgar R., Olea-Serrano F., Villalobos M., Rivas A., Metzler M., Pedraza V., Olea N., *Environ. Health Perspect.*, **106**, 1998, 167.
- [51] Simal Gandara J., Pasiero Losada P., Lopez Mahia P., Simal Lozano J., Paz Abuin S., *J. Chromatogr. Sci.*, **30**, 1992, 11.
- [52] Summerfield W., Goodson A., Cooper I., *Food Addit. Contam.*, **15**, 1998, 818.
- [53] Li D., Fu S., Lucy C.A., *Anal. Chem.*, **71**, 1999, 687
- [54] Gorse J., Balchunas A.T., Swaile D.F., Sepaniak M.J., *J. High Resolut. Chromatogr. Commun.*, **11**, 1988, 554
- [55] Ji A.Z., Nunez M.F., Machacek D., Ferguson J.E., Iossi M.F., Kao P.C., *J. Chromatogr. B*, **669**, 1995, 15.
- [56] Yamamoto T., Yasubara A., *Chemosphere*, **38**, 1999, 2569.
- [57] Ash M., Ash I., *Handbook of Plastic and Rubber Additives*, Gower, Hampshire, (1995).
- [58] Staples C.A., Woodburn K., Caspers N., Hall T., Klecka G.M., *Hum. Ecol. Risk Assess.*, **8**, 2002, 1083.
- [59] Staples C.A., Dorn P.B., Klecka G.M., O'Block S., Harris L.R., *Chemosphere*, **36**, 1998, 2149.

- [60] Kuo H.W., Ding W.H., *J. Chromatogr. A*, **1027**, 2004, 67.
- [61] Yamasaki H., Nagake Y., Makino H., *Nephron*, **88**, 2001, 376.
- [62] Brotons J.A., Olea-Serrano M.F., Villalobos M., Pedraza V., Olea N., *Environ. Health Perspect.*, **103**, 1995, 608.
- [63] Staples, C. A., Dorn, P. B., Klecka G. M., O'Block, S. T., Harris L. R. *Chemosphere* **36**, 1998, 2149.
- [64] Zoeller R.T., *Mol. Cell. Endocrinol.* **242**, 2005, 10.
- [65] Greim H.A., *Pediatrics* **113**, 2004, 1070.
- [66] vom Saale F., Timms B., Welshons W., *Letter to the Editor Toxicology* **212**, 2005, 244.
- [67] Ikezuki Y., Tsutsumi o., Takai Y., *Human Reprod* **17**, 2002, 2839.
- [68] Moriyama K., Tagami T., Akamizu T., *J. Clin. Endocrinol. Metabo.*, **87**, 2002, 5158.
- [69] Schönfelder G., Wittfoht W., Hopp H., *Environ. Health Persp.* **110**, 2002, A703-A707.
- [70] Kurodawa N., Kinoshita Y., Sun Y., *J. Pharm. Biomed. Anal.* **30**, 2003, 1743.
- [71] Yoshimura Y., Brock J.W., Makino T., Nakazawa, *Anal. Chim. Acta* **458**, 2002, 331.
- [72] Hong E, Choi K, Jung Y., *Reprod. Toxicol.* **18**, 2004, 661.
- [73] Matsumoto Ch., Miyaura Ch., Ito A., *J. Health Sci.* **50**, 2004, 315.
- [51] Sun Y., Irie M., Kishikawa N., *Biomed. Chromatogr.* **18**, 2004, 501.
- [74] Otaka H., Yasuhara A., Morita M., *Anal. Sci.* **19**, 2003, 1663.
- [75] Kuo, H-W., Ding, W.H., *J. Chromatogr. A* **1027**, 2004, 67.
- [76] Namieśnik J., Łukasiak J., Jamrógiewicz, *Pobieranie próbek środowiskowych do analizy*, PWN, Warszawa 1995.



## **2. Prace wchodzące w skład rozprawy habilitacyjnej**

**H1. I. Rykowska, Wiesław Wasiak**

“Recent advances in gas chromatography for column packings and liquid stationary

phases containing metal complexes”

Journal of Chromatography A 1216, 1713-1722 (2009)

IF= 4,101

**H2. I. Rykowska, W. Wasiak**

"Polyamine Complexes of Copper (II) and Chromium (III) for the Analysis of Nucleophilic Compounds by Complexation Gas Chromatography"

Chromatographia 51(9/10) 623-629 (2000)

IF=1,619

**H3. I. Rykowska, S. Smyka, W. Urbaniak, W. Wasiak**

"Chemically bonded chelates as selective complexing sorbents for gas chromatography. VII. N-[3-(Trimethylsilyloxy)propyl]diethylenetriamine complexes with CuCl<sub>2</sub> and CrCl<sub>3</sub>

Journal of Chromatography 884, 239-248 (1999)

IF=2,520

**H4. W. Wasiak, I. Rykowska**

"Iminoketonate complexes of Cu(II) chemically bonded to silica in gas chromatography"

Analytica Chimica Acta 378(1-3), 101-109 (1999)

IF=1,692

**H5. I. Rykowska, W. Wasiak**

„Silica Modified by  $\beta$ -Iminoketonate Groups as Stationary Phase for Complexation Gas Chromatography”

Chemia Analityczna 46, 489-499 (2001)

IF=0,337

**H6. I. Rykowska, W. Wasiak**

„Comparative Studies of Gas Chromatographic Properties of New Packings with Chemically Bonded Complexes”

Journal of Chromatographic Science 39, 313-320 (2001)

IF=0,987

**H7. I. Rykowska, W. Wasiak**

"Gas chromatography silica packings with chemically bonded complexes of Cu(II) and Cr(III)"

Analytica Chimica Acta 451, 271-278 (2002)

IF=2,073

**H8. I. Rykowska, W. Wasiak, A. Voelkel**

„Ketoimino groups as silica surface modifiers”

Journal of Chromatography 969, 133-141 (2002)

IF=3,098

**H9. I. Rykowska, W. Wasiak**

„The Synthesis and Characterization of Chemically Bonded Stationary Phases for Complexation Gas Chromatography Properties of Silica Modified with Cu(II) and Cr(III) Complexes”

Chemia Analityczna, 48, 495-507 (2003)

IF=0,415

**H10. I. Rykowska, W. Wasiak**

„An influence of  $\pi$ -electrons to charge-transfer interactions with packings containing complexes of transition metals chemically bonded to the silica surface”

Chemia Analityczna 49(5) 707-716 (2004)

IF=0,622

**H11. I. Rykowska, P. Bielcki, W. Wasiak**

“Retention indices and quantum-chemical descriptors of aromatic compounds on stationary phases with chemically bonded copper complexes”

Journal of Chromatography A 1217, 1971-1976 (2010)

IF=4,194

**H12. I. Rykowska, A. Szymański, W. Wasiak**

„Method Based on Solid Phase Extraction, LC and GC for Analysis of Bisphenol A in Drinking Water”

Chemical Papers 58(5) 382-385 (2004)

IF=0,409

**H13. I. Rykowska, W. Wasiak**

“Properties, threats, and analysis methods of bisphenol A and its derivatives”

Acta Chromatographica 16, 7-27 (2006)

IF=1,109

**H14. I. Rykowska**

“New solid-phase extraction sorbent with ketoimine groups – preparation and application to determination of bisphenol A”

Chemia Analityczna 51, 399-409 (2006)

IF=0.566

**H15. I. Rykowska**

“Preconcentration of bisphenol A from polycarbonate baby bottles by means of new solid-phase extraction sorbents with ketoimine groups”

Trends in Chromatography 3,11-20 (2007)

**H16. I. Rykowska, W. Wasiak, A. Szymański, K. Szyrwińska, J. Lulek**

“Chemically bonded phases for the analysis of trace amounts of organic pollutants”

Toxicology Mechanisms and Methods 18(6) 537-542 (2008)

IF=0,634

**H117. I. Rykowska, J. Byra, W. Wasiak**

“Extraction of copper ions using silica gel with chemically modified surface”

Chemical Papers 62(3) 255-259 (2008)

IF=0,409

**H18. I. Rykowska, W. Wasiak**

“Chemically modified silica gel for selective solid-phase extraction and preconcentration of heavy metal ions”

International Journal of Environmental Analytical Chemistry – DOI:

10.1080/03067319.2010.525745

IF=1,703

*Iuona Rykowska*