

**การตรวจวิเคราะห์โลหะหนักที่มีปริมาณน้อยมากอย่างพร้อมกัน
ด้วยเทคนิคแอดซอร์พทีฟสตรippingโวลแทมเมทรี**
**THE SIMULTANEOUS DETERMINATION OF ULTRATRACE METALS
USING ADSORPTIVE STRIPPING VOLTAMMETRY**

อลงกรณ์ อยู่สำราญ^{1*} รัฐพล หงส์เกรียงไกร¹ ชุศรี ไพศาลอุดมศิลป์¹
Alongkorn Yoosamran^{1*} Rattapon Hongkrengkai¹ Chusri Paisaludomsil¹

บทคัดย่อ

เทคนิคแอดซอร์พทีฟสตรippingโวลแทมเมทรีสามารถใช้ในการตรวจวัดปริมาณไอออนโลหะในปริมาณที่น้อยมากอย่างพร้อมกัน โดยเทคนิคนี้ที่พื้นผิวเล็ก ๆ ของขั้วหยดปรอทแขวนจะมีการดูดซับสารประกอบเชิงซ้อนจากสารละลายเป็นขั้นตอนการทำให้ไอออนโลหะมีความเข้มข้นขึ้น แล้วตามด้วยการวัดกระแสรีดักชันที่เกิดจากการให้ศักย์ไฟฟ้า ซึ่งเทคนิคนี้มีความไวสูงมากในการวิเคราะห์ปริมาณไอออนของโลหะที่มีปริมาณน้อย ๆ ของทองแดง ตะกั่ว และแคดเมียม โดยใช้ออกซีน (Oxine, 8-hydroxyquinoline) เป็นลิแกนด์ สภาวะที่เหมาะสมในการตรวจวัดคือค่าความเป็นกรด-ด่าง 8.0 ความเข้มข้นของออกซีน 73.8 ไมโครโมลาร์ ศักย์ไฟฟ้าในการดีโพสิชัน -1,200 มิลลิโวลต์ นาน 120 วินาที ขนาดของพัลส์แอมพลิจูด 70 มิลลิโวลต์ ด้วยสภาวะที่เหมาะสมนี้ค่าขีดจำกัดในการตรวจวัดไอออนทองแดง ตะกั่ว และแคดเมียมเท่ากับ 8.5, 15.33, 21.6 ไมโครกรัมต่อลูกบาศก์เดซิเมตร ตามลำดับ

คำสำคัญ: แอดซอร์พทีฟสตรippingโวลแทมเมทรี, ออกซีน, โลหะหนักที่มีปริมาณน้อยมาก

Abstract

The adsorptive stripping voltammetry was used for simultaneously determination of trace metals. The pre-concentration step of metal was performed as a monomolecular layer complexes on a hanging mercury drop electrode. The reduction current was obtained after voltage apply. The work was achieved for determination of copper lead and cadmium using 73.8 μM 8-hydroxyquinoline as an optimal ligand (pH 8.0). The deposition voltage at -1,200 mV, deposition time 120 sec. and pulse amplitude 70 mV were obtained. Under these optimum condition, the limit of detections of copper lead and cadmium were 8.5, 15.33 and 21.6 $\mu\text{g/dm}^3$, respectively.

Keywords: Adsorptive stripping voltammetry, oxine, Ultratrace metals

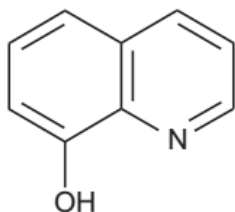
¹ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ

¹ Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Krungthep

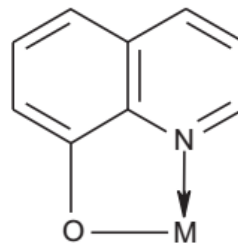
บทนำ (Introduction)

การพัฒนาการตรวจสอบ และหาปริมาณไอออนของโลหะในปริมาณน้อย ๆ ในตัวอย่างมีด้วยกันหลายวิธี เช่นการตรวจสอบโดยใช้เทคนิคสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ มีการพัฒนาวิธีการตรวจวิเคราะห์ไอออนทองแดง ไอออนตะกั่ว ไอออนปรอท และไอออนแคดเมียม ในตัวอย่างน้ำและตัวอย่างทางชีวภาพได้ในระดับต่ำถึง 10^{-9} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร (Ahmed et al., 2015) เทคนิค Atomic adsorption spectroscopy เทคนิค Near-infrared spectroscopy พัฒนาในการตรวจวิเคราะห์ไอออนตะกั่ว ไอออนสังกะสี ไอออนทองแดง ไอออนแคดเมียม และไอออนโครเมียม ในน้ำจากแหล่งน้ำธรรมชาติ โดยการเพิ่มขั้นตอนการเพิ่มความเข้มข้น (Pre-concentration) ด้วยสารประกอบ Nano-hydroxyapatite (Yi Ning et al., 2012) และคาร์บอนนาโนทิวบ์ (Rafal et al., 2012) อีกเทคนิคหนึ่งที่มีความนิยมคือเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า มีการพัฒนาหัวทำงานลักษณะไบโอเซนเซอร์ (Biosensor) ในการตรวจวัดไอออนตะกั่ว (Marta et al., 2015) ไอออนทองแดง หรือในรูปแบบหัวตรวจวัดเลือกเฉพาะไอออน (Ion-selective electrodes) ในการตรวจวัดไอออนโซเดียม ไอออนทองแดง และไอออนสังกะสี (Artur et al., 2015)

ในการพัฒนาการตรวจสอบไอออนของโลหะในปริมาณน้อย ๆ มักนิยมเพิ่มขั้นตอนการเพิ่มความเข้มข้นของไอออนที่ต้องการก่อนทำการตรวจสอบ เพื่อให้ไอออนที่มีปริมาณน้อย ๆ นั้นมีจำนวนมากพอที่จะตรวจสอบได้ มีการใช้ออกซิน (Oxine, 8-hydroxyquinoline) เป็นลิแกนด์ในการรวมตัวกับไอออนของโลหะกลายเป็นสารประกอบเชิงซ้อน แล้วนำไปพัฒนาควบคู่กับเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า เช่นการตรวจวิเคราะห์ไอออนแคดเมียมในตัวอย่างน้ำและในตัวอย่างทางชีวภาพโดยเทคนิคแคโทดิกสตรippingโวลแทมเมทรี (Cathodic stripping voltammetry) ซึ่งมีขีดจำกัดในการตรวจวัดถึง 3.5×10^{-9} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร (Ali F. Al-Ghamdi et al., 2014) ลิแกนด์ในการรวมตัวเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของไอออนโลหะมีความเฉพาะเจาะจง และมีด้วยกันอยู่หลายชนิด (K. Pytlakowska et al., 2013)

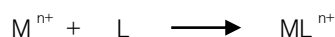


ภาพที่ 1 โครงสร้างของออกซิน (8-hydroxyquinoline)



ภาพที่ 2 โครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อนออกซิเนต (Oxinate)

เทคนิคสตรippingโวลแทมเมทรี (Stripping voltammetry) เป็นเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าที่น่าสนใจในการนำมาพัฒนาเพื่อตรวจวิเคราะห์ไอออนของโลหะ ซึ่งมีข้อดีคือสามารถตรวจวิเคราะห์ได้พร้อมๆ กันหลายชนิดของไอออนโลหะ อีกทั้งยังมีขีดจำกัดในการตรวจวัดที่ต่ำในระดับ $10^{-6} - 10^{-12}$ โดยแบ่งออกได้เป็น 3 เทคนิคคือ แอนอดิกสตรippingโวลแทมเมทรี (Anodic stripping voltammetry, ASV) แคโทดิกสตรippingโวลแทมเมทรี (Cathodic stripping voltammetry, CSV) และแอดซอร์พทีฟสตรippingโวลแทมเมทรี (Adsorptive stripping voltammetry, AdSV) เทคนิค AdSV แบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน โดยขั้นตอนแรกคือขั้นดีโพสิชัน (Deposition step) โดยอาศัยการดูดซับของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างไอออนโลหะที่ต้องการวิเคราะห์กับลิแกนด์ที่เหมาะสม โดยสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นสามารถเป็นได้ทั้งประจุบวก ประจุลบ และไม่มีประจุ



โดยขั้นตอนดีโพสิชัน (Deposition step) เป็นการให้ศักย์ไฟฟ้าคงที่แก่ขั้วทำงาน เพื่อให้เกิดปรากฏการดูดซับของสารประกอบเชิงซ้อนบนผิวของขั้วทำงาน ขั้นตอนที่สองเป็นขั้นตอนสตรipping (Stripping step) เป็นการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าเพื่อให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันของสารประกอบเชิงซ้อนที่เกาะอยู่ที่บริเวณขั้วทำงาน ซึ่งการเกิดปฏิกิริยารีดักชันนี้ทำให้เกิดกระแสแคโทดิกที่แปรผันโดยตรงกับปริมาณของไอออนโลหะ

ในงานวิจัยนี้เป็นการพัฒนาเทคนิคการตรวจวัดไอออนโลหะที่มีปริมาณน้อย ๆ ได้แก่ทองแดง ตะกั่ว แคดเมียม และสังกะสี ในตัวอย่างน้ำสังเคราะห์ โดยอาศัยเทคนิคแอดซอร์พทีฟสตรipping โวลแทมเมทรี

วิธีการศึกษา (Methodology)

การดำเนินงานวิจัย

ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ไอออนทองแดง ตะกั่ว แคดเมียม และสังกะสี โดยเทคนิคแอดซอร์พทีฟสตรipping โวลแทมเมทรี โดยใช้ ออกซิน เป็นลิแกนด์ในการรวมตัวกับไอออนโลหะเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน ปัจจัยที่ทำการศึกษาได้แก่ ค่าความเป็นกรด-ด่าง ค่าศักย์ไฟฟ้าดีโพสิชัน ระยะเวลาดีโพสิชัน และขนาดพัลส์แอมพลิจูด

อุปกรณ์และสารเคมี

- 746 VA Trace Analyzer Voltammeter (METROHM)
 - ขั้วทำงาน (Working electrode) ชนิดขั้วปรอทแขวน (HMDE)
 - ขั้วอ้างอิง (Reference electrode) ชนิด Ag/AgCl ใน 3 M KCl
 - ขั้วช่วย (Auxiliary electrode) ชนิดแพลทินัม (Pt)
- สารละลายมาตรฐานไอออนโลหะทองแดง ตะกั่ว แคดเมียม และสังกะสี
- ออกซิน (8-hydroxyquinoline)
- โปแตสเซียมคลไรด์ (KCl)
- กรดไฮโดรคลอริก (HCl)
- โซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต (H_3PO_4)
- กรดบอริก (H_3BO_3)
- โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH)

วิธีการทดลอง

นำตัวอย่างน้ำสังเคราะห์ที่ประกอบด้วยไอออนของโลหะ 4 ชนิดคือ ทองแดง ตะกั่ว แคดเมียม และสังกะสี ความเข้มข้น 5 ไมโครกรัมต่อลูกบาศก์เดซิเมตร ปรับค่าความเป็นกรด-ด่าง และเติมสารละลายบัฟเฟอร์ 1 มิลลิลิตร เติมออกซิน และนำไปบันทึกโวลแทมโมแกรม ภายใต้สภาวะที่เหมาะสมตามตารางที่ 1 และตารางที่ 2

ตารางที่ 1 สภาวะที่ใช้ในการบันทึกโวลแทมโมแกรม

ขั้นตอน	
ระยะเวลาในการไล่แก๊สออกซิเจน (purge time)	300 วินาที
ศักย์ไฟฟ้าในการดีโพสิชัน (deposition potential)	-600 มิลลิโวลต์
ระยะเวลาดีโพสิชัน (deposition time)	60 วินาที
เทคนิคการสตรipping (stripping step)	ดิฟเฟอเรนเชียล พัลส์
พัลส์แอมพลิจูด (pulse amplitud)	50 มิลลิโวลต์
ศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น (initial potential)	200 มิลลิโวลต์
ศักย์ไฟฟ้าสุดท้าย (end potential)	-1,150 มิลลิโวลต์

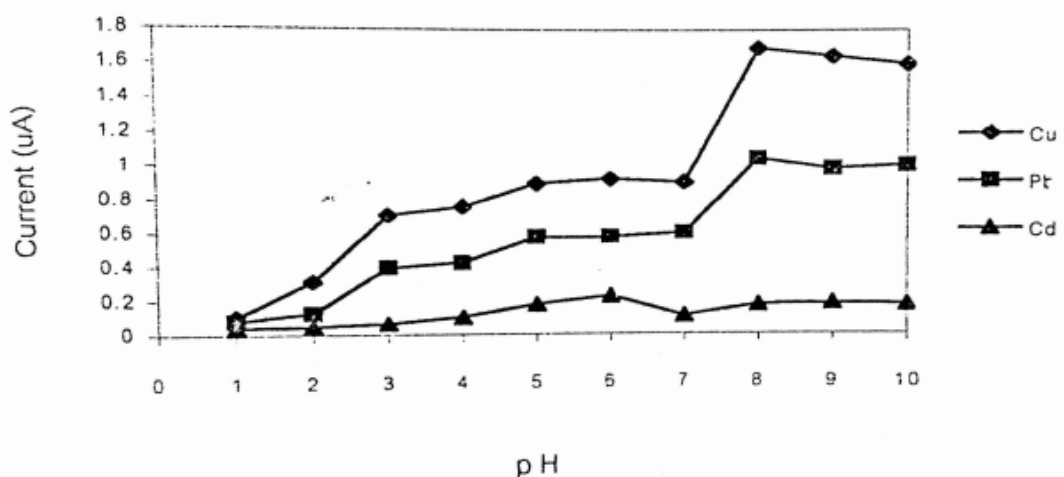
ตารางที่ 2 การทดสอบหาสภาวะที่เหมาะสม

สภาวะที่ทดสอบ	
ค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH)	1 ถึง 10
ศักย์ไฟฟ้าในการดีโพสิชัน	100 ถึง -1,500 มิลลิโวลต์
ระยะเวลาดีโพสิชัน	0 ถึง 180 วินาที
พัลส์แอมพลิจูด	10 ถึง 90 มิลลิโวลต์

ผลการศึกษาและอภิปรายผล (Results and discussion)

ค่าความเป็นกรด-ด่าง

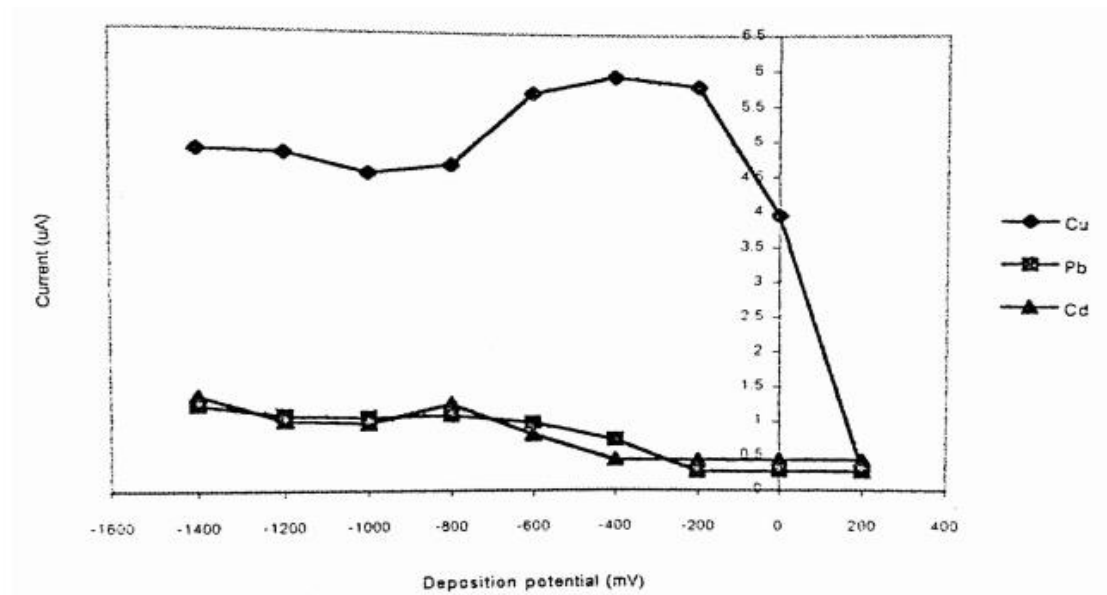
เทคนิคแอดซอร์พทีฟสตรippingโวลแทมเมทรี อาศัยกระบวนการดีโพสิชันของสารประกอบเชิงซ้อน ที่บริเวณขั้วทำงาน ซึ่งค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายจึงมีความสำคัญ เพราะในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนชนิดหนึ่ง ๆ นั้น จะขึ้นอยู่กับสภาวะค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายที่เหมาะสม ซึ่งพบว่าค่าความเป็นกรด-ด่างที่เหมาะสมอยู่ที่ 8.0 (ภาพที่ 3)



ภาพที่ 3 ผลของค่าความเป็นกรด-ด่าง ต่อปริมาณกระแสรีดักชัน ที่สภาวะ 73.8 ไมโครโมลาร์ ออกซิเจน ระยะเวลาในการไล่แก๊สออกซิเจน 300 วินาที ศักย์ไฟฟ้าดีโพสิชัน -600 มิลลิโวลต์ ระยะเวลาดีโพสิชัน 60 วินาที พัลส์แอมพลิจูดขนาด 50 มิลลิโวลต์

ศักย์ไฟฟ้าดีโพสิชัน

ศักย์ไฟฟ้าดีโพสิชันเพื่อทำให้เกิดปรากฏการณ์ดูดซับของสารประกอบเชิงซ้อนบนผิวของขั้วทำงาน โดยอาศัยแรงดึงดูดระหว่างประจุ ดังนั้นศักย์ไฟฟ้าที่ให้กับขั้วทำงานจึงต้องมีความเหมาะสม โดยไม่ทำให้ผิวของขั้วทำงานมีประจุบวกหรือลบมากเกินไป เพราะจะทำให้สารประกอบเชิงซ้อนเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ขั้วทำงานได้จากการทดลองพบว่าเมื่อใช้ออกซิเจนเป็นลิแกนด์ศักย์ไฟฟ้าดีโพสิชันที่เหมาะสมคือ -1,200 มิลลิโวลต์ (ภาพที่ 4)



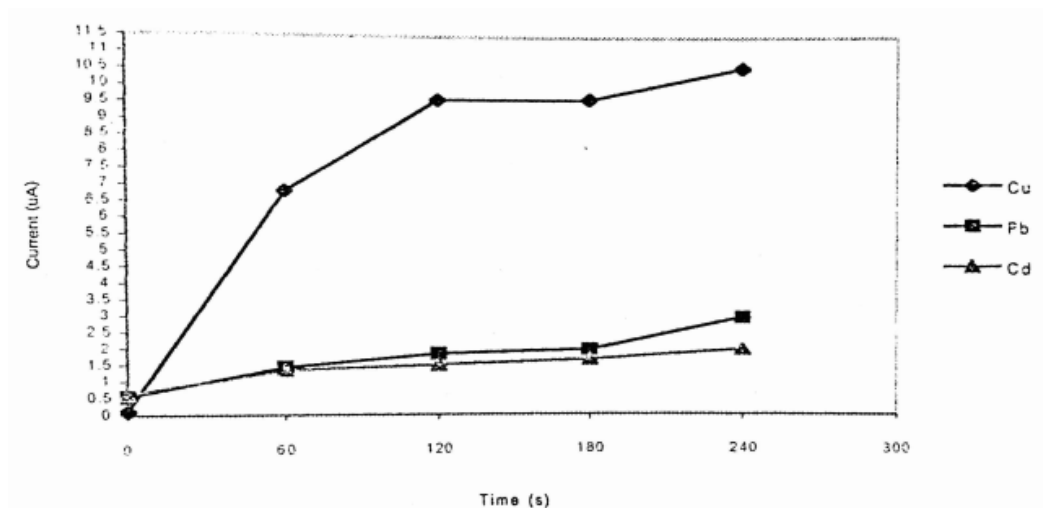
ภาพที่ 4 ผลของศักย์ไฟฟ้าดีโพสิชัน ต่อปริมาณกระแสรีดักชัน ที่สภาวะ 73.8 ไมโครโมลาร์ ออกซิเจน ค่าความเป็นกรด-ด่าง 8.0 ระยะเวลาในการใส่ ออกซิเจน 300 วินาที ระยะเวลาดีโพสิชัน 60 วินาที พัลส์แอมพลิจูดขนาด 50 มิลลิโวลต์

ระยะเวลาดีโพสิชัน

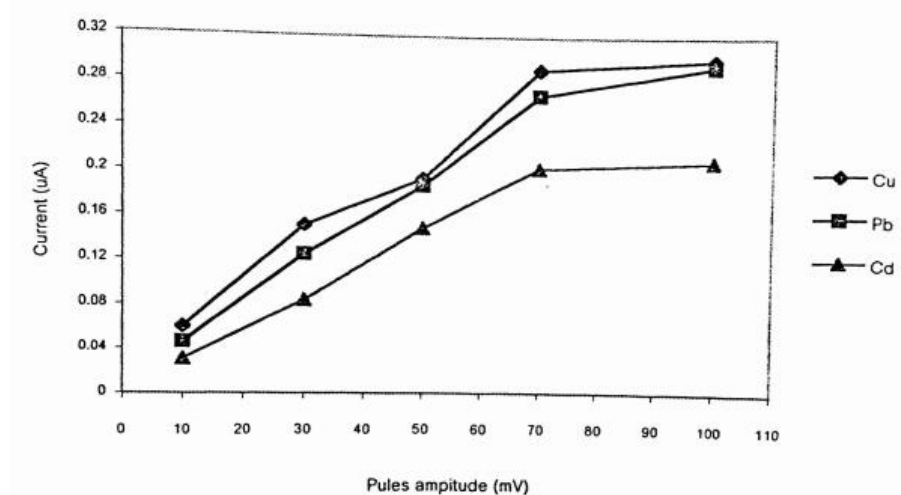
ระยะเวลาดีโพสิชันนั้นเป็นช่วงเวลาที่เกิดการดีโพสิชันของสารประกอบเชิงซ้อน เมื่อเพิ่มระยะเวลามากขึ้นจะทำให้ปริมาณกระแสที่วัดได้เพิ่มขึ้น ซึ่งหากระยะเวลาดังกล่าวนานพอที่เหมาะสมก็จะทำให้ได้ปริมาณกระแสใกล้เคียงกับความเป็นจริง ซึ่งจะทำให้ได้ผลการวิเคราะห์ที่มีความถูกต้องมากยิ่งขึ้น จากการทดลองพบว่าระยะเวลาดีโพสิชันที่เหมาะสมคือ 120 วินาที (ภาพที่ 5)

ขนาดของพัลส์แอมพลิจูด

การสแกนศักย์ไฟฟ้าลักษณะดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลทาโรกราฟีในขั้นตอนสตริบิง เพื่อให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันของสารประกอบเชิงซ้อนนั้นพัลส์แอมพลิจูดต้องมีความเหมาะสม จากการทดลองพบว่าค่าที่เหมาะสมคือ 70 มิลลิโวลต์ (ภาพที่ 6)



ภาพที่ 5 ผลของระยะเวลาดีโพสิชัน ต่อปริมาณกระแสรีดักชัน ที่สภาวะ 73.8 ไมโครโมลาร์ ออกซิเจน ค่าความเป็นกรด-ด่าง 8.0 ระยะเวลาในการไล่ออกซิเจน 300 วินาที ศักย์ไฟฟ้าดีโพสิชัน -1,200 มิลลิโวลต์ พัลส์แอมพลิจูดขนาด 50 มิลลิโวลต์



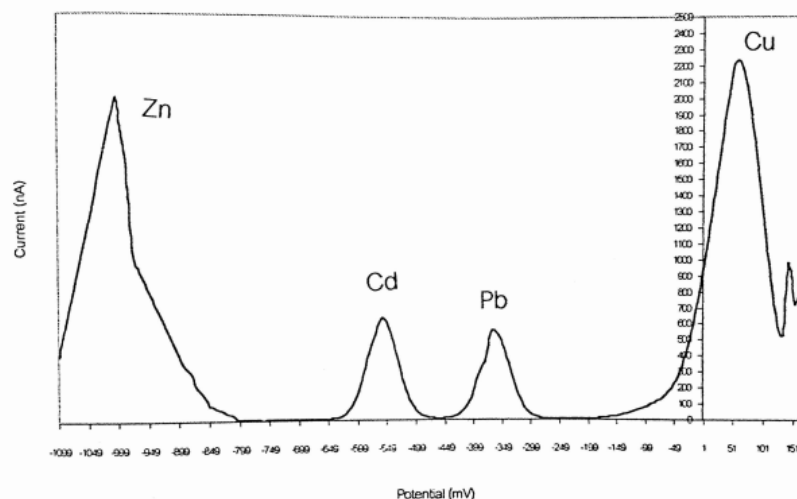
ภาพที่ 6 ผลของขนาดพัลส์แอมพลิจูด ต่อปริมาณกระแสรีดักชัน ที่สภาวะ 73.8 ไมโครโมลาร์ ออกซิเจน ค่าความเป็นกรด-ด่าง 8.0 ระยะเวลาในการไล่ออกซิเจน 300 วินาที ศักย์ไฟฟ้าดีโพสิชัน -1,200 มิลลิโวลต์ ระยะเวลาดีโพสิชัน 120 วินาที

ศักย์ไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน

ศักย์ไฟฟ้าในช่วงนี้ จะเป็นศักย์ไฟฟ้าที่สารประกอบเชิงซ้อนจะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน หลังจากการเกิดการดีโพสิชันดังสมการ



ซึ่งไอออนของโลหะ และไอออนลิแกนด์แต่ละชนิดจะมีช่วงค่าศักย์ไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวไม่เท่ากัน ทำให้สามารถบ่งบอกถึงชนิดของไอออนของโลหะ และชนิดของลิแกนด์ ซึ่งพบว่าไอออนทองแดง เกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ 39 มิลลิโวลต์ ไอออนตะกั่วเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ -363 มิลลิโวลต์ ไอออนแคดเมียมเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ -560 มิลลิโวลต์ ไอออนสังกะสีเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ -1,000 มิลลิโวลต์ ส่วนออกซิน เกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ -1,100 มิลลิโวลต์ (ภาพที่ 7) จะพบว่าไอออนออกซินกับไอออนสังกะสีมีค่าศักย์ไฟฟ้าในการรีดักชันใกล้เคียงกันมากทำให้ไม่สามารถแยกได้ว่าเป็นปริมาณกระแสที่วัดได้จากไอออนใด ดังนั้นการใช้ ออกซินเป็นลิแกนด์จึงไม่สามารถหาปริมาณของไอออนสังกะสีได้



ภาพที่ 7 แออดซอร์พทีฟสตริบปีงโวลแทมโมแกรมของไอออนโลหะ 500 มิลลิกรัมต่อลูกบาศก์เดซิเมตร ทองแดง ตะกั่ว และแคดเมียม 1,000 มิลลิกรัมต่อลูกบาศก์เดซิเมตร สังกะสี ที่สภาวะค่าความเป็นกรด-ด่าง 8.0 73.8 ไมโครโมลาร์ ออกซิน ระยะเวลาไล่ออกซิเจน 300 วินาที ศักย์ไฟฟ้าดีโพสิชัน -1,200 มิลลิโวลต์ ระยะเวลาดีโพสิชัน 120 วินาที ขนาดพัลส์แอมพลิจูด 70 มิลลิโวลต์

ขีดจำกัดในการตรวจวัด

การทดสอบและคำนวณเพื่อหาขีดจำกัดในการตรวจวัดนั้น ทำการทดลองที่สภาวะที่เหมาะสม และทำการทดสอบตามวิธีของ International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) พบว่าเมื่อใช้ออกซินเป็นลิแกนด์ในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนมีค่าขีดจำกัดในการตรวจวัดไอออนทองแดงอยู่ที่ 8.5 ไมโครกรัมต่อลูกบาศก์เดซิเมตร (133.8 นาโนโมลาร์) ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน 0.848 ไอออนตะกั่วอยู่ที่ 15.33 ไมโครกรัมต่อลูกบาศก์เดซิเมตร (73.9 นาโนโมลาร์) ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน 0.921 ไอออนแคดเมียมอยู่ที่ 21.6 ไมโครกรัมต่อลูกบาศก์เดซิเมตร (192.1 นาโนโมลาร์) ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน 0.718

สรุป (Concussion)

สภาวะที่เหมาะสมในการตรวจวิเคราะห์ปริมาณไอออนโลหะประกอบด้วยทองแดง ตะกั่ว แคดเมียม และสังกะสี ในตัวอย่างน้ำสังเคราะห์ด้วยเทคนิคแออดซอร์พทีฟสตริบปีงโวลแทมเมทรี โดยใช้ออกซินเป็นลิแกนด์ ที่ค่าความเป็นกรด-ด่าง 8.0 ศักย์ไฟฟ้าดีโพสิชัน -1,200 มิลลิโวลต์ นาน 120 วินาที ขนาดของพัลส์แอมพลิจูด 70 มิลลิโวลต์ ด้วยสภาวะที่เหมาะสมนี้จะขีดจำกัดในการตรวจวัดไอออนของโลหะทองแดง 8.5 ไมโครกรัมต่อลูกบาศก์เดซิเมตร ตะกั่ว 15.33

ไม่โครกรัมต่อลูกบาศก์เดซิเมตร และแคดเมียม 21.6 ไมโครกรัมต่อลูกบาศก์เดซิเมตร โดยไม่สามารถตรวจวัดไอออนสังกะสีได้

ข้อเสนอแนะ

ลิแกนด์ทุกชนิดที่ใช้ในเทคนิคสเปกโทรสโกปีไม่สามารถนำมาใช้ในเทคนิคนี้ได้ทุกชนิด เนื่องจากในขั้นตอนสตรippingนั้นนอกจากไอออนของโลหะจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันแล้ว ลิแกนด์ก็ยังสามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันได้ด้วย ซึ่งถ้าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันของทั้งสองอยู่ในช่วงเดียวกันหรือใกล้เคียงกันมาก จะมีผลทำให้ไม่สามารถแยกได้ว่ากระแสรีดักชันที่เกิดขึ้นเป็นของโลหะหรือลิแกนด์

เอกสารอ้างอิง (Reference)

- Ahmed Shahat, E.A.Ali and M.F.El Shahat. 2015. Colorimetric determination of some toxic metal ion in post-mortem biological sample. *Sensors and Actuators B*. 221: 1027-1034.
- Ali F. Al-Ghamdi. 2014. Electrochemical determination of Cd^{2+} in some Al-Madinah water samples and human plasma by cathodic stripping voltammetry in the presence of oxine as a chelating agent. *J. of Taibah University for Science* 8: 19-25.
- Artur Jasinski, Marcin Guzinski, Grzegorz Lisak, Johan Bobacka, Maria Bochenska. 2015. Solid-contact lead(II) ion-selective electrodes for potentiometric determination of lead(II) in presence of high concentrations of Na(I), Cu(II), Cd(II), Zn(II), Ca(II) and Mg(II). *Sensors and Actuators B*. 218: 25-30.
- K.Pytlikowska, V.Kozik, M.Dabioch. 2013. Complex-forming organic ligands in cloud-point extraction of metal ions: A review. *Talanta* 110: 202-228.
- Marta Jarczewska, Ewa Kierzkowska, Robert Ziolkowski, Lukasz Gorski, Elzbieta Malinowska. 2015. Electrochemical oligonucleotide-based biosensor for the determination of lead ion. *Bioelectrochemistry* 101: 35-41.
- Rafal Sitko, Beata Zawisza and Ewa Malicka. 2012. Modification of carbon nanotubes for preconcentration, separation and determination of trace-metal ions. *Trends in Analytical Chemistry*. 37: 22-31.
- Yu Ning, Jihui Li, Wensheng Cai and Xueguang Shao. 2012. Simultaneous determination of heavy metal ions in water using near-infrared spectroscopy with preconcentration by nano-hydroxyapatite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 96: 289-294.