

## Mikroekstrakcja w zateżaniu i oznaczaniu śladowych ilości pierwiastków technikami rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej

**Autor:** mgr Karina Kocot

**Promotor:** dr hab. Prof. UŚ Rafał Sitko

Współcześnie stosowane techniki analityczne pozwalają na wykrywanie i oznaczanie analitów na poziomie śladowym bądź ultraśladowym. Często jednak bezpośrednia analiza jest utrudniona bądź wręcz niemożliwa ze względu na zbyt niskie stężenie analitu bądź matrycę próbki charakteryzującą się złożonym składem. W takich przypadkach konieczna jest wstępna izolacja lub/i wzbogacanie analitów. Wśród najczęściej stosowanych technik pozwalających przygotować próbki do pomiaru szczególne miejsce zajmują techniki ekstrakcyjne, w tym ekstrakcja typu ciecz-ciecz (LLE) oraz ekstrakcja do fazy stałej (SPE). Wady klasycznych technik ekstrakcyjnych związane są głównie ze stosowaniem w nich dużych ilości szkodliwych dla zdrowia i środowiska przyrodniczego rozpuszczalników organicznych. Alternatywą jest stosowanie technik mikroekstrakcyjnych, w których analizuje się próbki o niewielkich objętościach, zużywając przy tym niewielkie ilości rozpuszczalników organicznych i generując małe ilości odpadów. W ramach niniejszej rozprawy doktorskiej opracowano procedury analityczne umożliwiające wzbogacanie i oznaczanie szeregu pierwiastków śladowych z zastosowaniem rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej (XRF). Zaproponowano procedury analityczne oparte na:

- **DLLME/EDXRF** - dyspersyjnej mikroekstrakcji typu ciecz-ciecz oraz rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii do jednoczesnego oznaczania jonów Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Ga(III), Se(IV) oraz Pb(II) z zastosowaniem pirolidynoditiokarbaminianu amonu (APDC) oraz dietyloditiokarbaminianu sodu (Na-DDTC) jako odczynników chelatujących,
- **DMSPE/TXRF** - dyspersyjnej ekstrakcji do mikro-fazy stałej oraz rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z całkowitym odbiciem promieniowania do oznaczania jonów Cd(II) oraz Pb(II) z zastosowaniem wielościennych nanorurek węglowych (MWCNT) jako adsorbentu,
- **DMSPE/EDXRF** - dyspersyjnej ekstrakcji do mikro-fazy stałej oraz rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii do jednoczesnego oznaczania jonów Co(II), Cu(II), Ni(II) i Pb(II), a także analizy specjacyjnej Se, po zateżaniu na powierzchni grafenu.

W celu uzyskania najkorzystniejszego stosunku sygnału do tła dla każdej z zaproponowanych procedur opracowano sposób nanoszenia próbki otrzymanej po procesie zateżania na odpowiednie podłoże. Dla uzyskania najlepszego odzysku oznaczanych pierwiastków sprawdzono wpływ takich parametrów jak: pH analizowanego roztworu, ilość odczynnika chelatującego (APDC lub Na-DDTC), objętość analizowanego roztworu, objętość ekstrahentu/adsorbentu oraz czas prowadzenia ekstrakcji/adsorpcji. Zaproponowane procedury analityczne pozwoliły na uzyskanie bardzo niskich granic wykrywalności: (i) DLLME/EDXRF - od 1,6 do 4,1 ng mL<sup>-1</sup> dla próbki o objętości 5 mL, (ii) DMSPE/TXRF - od 1,0 do 2,1 ng mL<sup>-1</sup> (20 mL próbki), (iii) DMSPE/EDXRF - od 0,23 do 1,1 ng mL<sup>-1</sup> (50 mL próbki) oraz 0,032 ng mL<sup>-1</sup> w przypadku analizy specjacyjnej Se (75 mL próbki). Uzyskanie tak niskich granic wykrywalności możliwe było dzięki wysokim wartościom współczynników wzbogacenia dla poszczególnych procedur: DLLME/EDXRF - 250, DMSPE/TXRF - 40 oraz DMSPE/EDXRF - od 418 do 2553.

Równoczesny pomiar zawartości pierwiastków wchodzących w skład próbki, niskie granice wykrywalności, krótki czas wykonania i niskie koszty analizy, czynią z zaproponowanych procedur obiecujące narzędzie umożliwiające oznaczanie zawartości wielu pierwiastków w jednej próbce. Zastosowanie technik ekstrakcyjnych pozwala ponad 1000-krotne obniżenie granic wykrywalności a tym samym na rozszerzenie zastosowania spektrometrii XRF o analizę próbek ciekłych.