

STRESZCZENIE

MODYFIKOWANE NANOMATERIAŁY WĘGLOWE W ADSORPCJI I OZNACZANIU ŚLADOWYCH ILOŚCI METALI TECHNIKĄ RENTGENOWSKIEJ SPEKTROMETRII FLUORESCENCYJNEJ Z CAŁKOWITYM ODBICIEM PROMIENIOWANIA

Zdolność do bioakumulacji toksycznych pierwiastków w organizmie człowieka oraz ich powszechna obecność w środowisku sprawiają, że istotnym zagadnieniem chemii analitycznej jest ich oznaczanie na poziomie śladowym oraz ultraśladowym. W powszechnie stosowanych metodach spektroskopowych często pojawiają się trudności w przypadku analizy próbek o złożonej matrycy, która sprawia, że granice wykrywalności takich technik są niewystarczające do przeprowadzenia analizy śladowej. W związku z tym, konieczna jest separacja analitów z otoczenia matrycy organicznej i nieorganicznej. Najczęściej stosowanymi metodami izolowania pierwiastków są techniki ekstrakcyjne. Szczególnym zainteresowaniem cieszy się ekstrakcja do fazy stałej oraz, w ostatnim czasie jej wariant, tzn. dyspersyjna ekstrakcja do mikrofazy stałej (DMSPE). W tym obszarze poszukuje się odpowiednich adsorbentów o dużych pojemnościach adsorpcyjnych, charakteryzujących się selektywnością oraz, w przypadku metod dyspersyjnych, zdolnością do tworzenia stabilnych zawiesin.

W ramach niniejszej rozprawy doktorskiej opracowano szereg nanomateriałów węglowych, tj. membrany z tlenku grafenu i nanorurek węglowych (GO/CNT), tlenek grafenu modyfikowany hydroksyfulerenem (GO-C₆₀(OH)₂₂) oraz nanorurki węglowe i tlenek grafenu modyfikowany tiosemikarbazidem (CNT-TSC oraz GO-TSC). Strukturę i skład chemiczny otrzymanych adsorbentów przebadano technikami spektroskopii w podczerwieni oraz Ramana, spektroskopii fotoelektronów, skaningowej mikroskopii elektronowej, dyfrakcji rentgenowskiej oraz rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej. W kolejnym etapie przebadano właściwości adsorpcyjne (pH, kinetykę, pojemności adsorpcyjne, wpływ siły jonowej i jonów współistniejących). Membrany GO/CNT wykazały odpowiednie właściwości adsorpcyjne w układzie przepływowym w stosunku do jonów dwuwartościowych (Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) oraz Pb(II)). W przypadku GO-C₆₀(OH)₂₂ zaobserwowano selektywne właściwości adsorpcyjne w stosunku do jonów Pb(II), natomiast dla GO-TSC oraz CNT-TSC wysoką selektywność wobec jonów Hg(II). Na podstawie przeprowadzonych badań zaproponowano możliwe mechanizmy adsorpcji jonów.

Opracowane membrany GO/CNT zostały zastosowane w adsorpcji jonów Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) i Pb(II) oraz ich oznaczaniu techniką rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z całkowitym odbiciem promieniowania (TXRF). Uzyskano granice wykrywalności w zakresie 80-210 pg mL⁻¹ dla wzbudzenia promieniowaniem lampy z anodą wolframową i 1,0-110 pg mL⁻¹ dla wzbudzenia lampą z anodą molibdenową. Pozostałe nanomateriały, GO-C₆₀(OH)₂₂, GO-TSC i CNT-TSC, dzięki wysokim pojemnościom adsorpcyjnym i doskonałej rozpraszalności w roztworach wodnych wykorzystano w ekstrakcji dyspersyjnej (DMSPE). Zastosowanie GO-C₆₀(OH)₂₂ w DMSPE umożliwiło oznaczanie ultraśladowych ilości Pb(II) w próbkach wód techniką TXRF, uzyskując granicę wykrywalności wynoszącą 2,3 pg mL⁻¹. Natomiast GO-TSC i CNT-TSC zostały przeznaczone do oznaczania śladowych oraz ultraśladowych stężeń Hg(II) w próbkach wód, napoi, roślin, żywności oraz tkanek zwierzęcych, obniżając granicę wykrywalności techniki TXRF do poziomu 2,1-2,6 pg mL⁻¹ w przypadku próbek ciekłych oraz 1,8 ng g⁻¹ dla próbek stałych.