

## **Nanorurki węglowe w zateżaniu i oznaczaniu pierwiastków śladowych techniką rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej – streszczenie pracy doktorskiej**

Autor: Robert Skorek

Promotor: dr hab. Rafał Sitko, prof. UŚ

Promotor pomocniczy: dr Beata Zawisza

W ramach niniejszej rozprawy doktorskiej opracowano metodę zateżania i oznaczania pierwiastków śladowych: Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Se i Pb, z wykorzystaniem nanorurek węglowych oraz techniki rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii i dyspersją długości fal (EDXRF i WDXRF).

W części teoretycznej pracy przedstawiono przegląd powszechnie stosowanych metod zateżania pierwiastków oraz sorbentów w ekstrakcji do fazy stałej. Skupiono się przede wszystkim na chemicznych modyfikacjach nanorurek węglowych i ich zastosowaniu w analityce. W tej części pracy omówiono również techniki fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej.

W części doświadczalnej przedstawiono wyniki badań dotyczących charakterystyki utlenionych nanorurek węglowych. Struktura nanorurek węglowych poddanych procesowi utlenienia została przebadana przy użyciu elektronowej mikroskopii skaningowej (SEM/EDS), zaś obecność grup funkcyjnych potwierdzono techniką spektroskopii w podczerwieni (FT-IR) i określono ilościowo na drodze miareczkowania Boehma.

W pracy zaproponowano dwie procedury analityczne (z zastosowaniem i bez zastosowania pirolidynoditiokarbaminianu amonu - APDC jako odczynnika chelatującego) oparte na dyspersyjnej ekstrakcji do fazy stałej. Po procesie sorpcji nanorurki węglowe (rozproszone w analizowanym roztworze) osadzano na filtrach i analizowano bezpośrednio techniką EDXRF lub WDXRF. W celu uzyskania ilościowych odzysków jonów metali w procesie sorpcji przebadano wpływ szeregu parametrów takich jak: pH roztworu, ilość czynnika chelatującego (APDC), objętość roztworu, ilość nanorurek węglowych i czas prowadzenia procesu sorpcji. Dzięki modyfikacji nanorurek węglowych na drodze ich utleniania w stężonym kwasie azotowym(V) oraz poprzez zastosowanie odczynnika chelatującego, jakim jest APDC, uzyskano wysokie odzyski oznaczanych pierwiastków. Sorpcja pierwiastków takich jak Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn i Pb na utlenionych nanorurkach węglowych zachodzi w największym stopniu przy pH=9. Jony galu ulegają sorpcji jedynie w środowisku kwasowym (pH=4). Zastosowanie APDC jako czynnika chelatującego pozwala na jednoczesną i ilościową sorpcję Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se i Pb przy pH=7. Oznaczanie selenu możliwe jest jedynie w obecności APDC (korzystnie przy pH=2). Za optymalne warunki zateżania wybranych pierwiastków na utlenionych nanorurkach węglowych uznano: 100 mL badanej próbki, 1 mg utlenionych nanorurek węglowych, 1 mg APDC, czas sorpcji 5 minut, pH=9 (bez APDC) lub pH=7 (z APDC).

W kolejnej części pracy przedstawiono wyniki walidacji opracowanych metod. W części tej zawarto informacje na temat zakresu liniowości, czułości, granic wykrywalności i oznaczalności, współczynników wzbogacenia analitu, odzysku, precyzji oraz poprawności metody. Określono także wpływ pierwiastków matrycowych na odzysk analitów. Opracowaną metodę wykorzystano w analizie próbek wody wodociągowej oraz ścieków.

Zmodyfikowane nanorurki węglowe okazały się bardzo dobrym sorbentem w technice XRF. Niewielkie rozmiary cząstek sprawiają, że efekt ziarnistości jest zminimalizowany w pomiarze XRF. Nanorurki węglowe, zbudowane jedynie z atomów węgla i ewentualnie atomów tlenu (pochodzących z grup funkcyjnych utworzonych w trakcie procesu utleniania), w bardzo nieznacznym stopniu absorbują promieniowanie charakterystyczne oznaczanych pierwiastków. Przygotowane próbki spełniają więc kryterium cienkiej warstwy w analizie XRF.

Połączenie pomiarów techniką XRF z ekstrakcją do fazy stałej umożliwia przeprowadzenie jednoczesnej analizy wielopierwiastkowej z dobrymi odzyskami na poziomie 100% oraz granicami wykrywalności ( $0,13 \pm 1,7 \text{ ng mL}^{-1}$ ). Technika XRF umożliwia analizę próbek stałych, a więc nie zachodzi konieczność eluowania pierwiastków ze złożeń. Przygotowane i odpowiednio zabezpieczone próbki mogą być przechowywane przez dłuższy okres czasu. Warto również podkreślić, że metoda ta jest w pełni zgodna z zasadami zielonej chemii dzięki minimalnemu zużyciu odczynników chemicznych, a więc i niskim kosztom oraz braku uciążliwych odpadów.