

Pomimo intensywnego rozwoju technik instrumentalnych oznaczanie ultra-śladowych zawartości pierwiastków w próbkach o złożonej matrycy jest wciąż dużym wyzwaniem dla analityków. Trudności wynikają zwykle z niewystarczającej czułości technik analitycznych jak również znaczących efektów matrycowych. Z tego względu zazwyczaj wymagane jest wstępne zateżanie i oddzielanie ultra-śladowych jonów metali od złożonej matrycy. Przygotowanie próbki do pomiaru jest niestety czasochłonne i często stanowi źródło poważnych błędów w analizie chemicznej. Dlatego bardzo ważne jest opracowywanie czułych, precyzyjnych i selektywnych metod. Ekstrakcja do fazy stałej (SPE) wydaje się być jedną z najchętniej stosowanych technik we wstępnym zateżaniu/rozdzielaniu analitów. Jednakże technika ta oparta na "klasycznych" adsorbentach (węgiel aktywny, modyfikowana lub niemodyfikowana krzemionka) wymaga stosunkowo dużych ilości złoza oraz innych odczynników chemicznych. W ostatnich latach z coraz większym zainteresowaniem spotyka się więc mikroekstrakcja do fazy stałej jako alternatywa dla klasycznej techniki SPE. Miniaturyzacja technik zateżania/rozdzielania pozwala, zgodnie z zasadami zielonej chemii, znacznie zredukować ilość toksycznych rozpuszczalników i odczynników. Z opracowaniem technik mikroekstrakcyjnych wiążą się dwa główne zagadnienia: (a) synteza nowych adsorbentów o takich właściwościach adsorpcyjnych, aby mogły być użyte w mikro-ilości, (b) zastosowanie technik spektroskopowych umożliwiających analizę mikro-próbek. W świetle pierwszego zagadnienia, kamieniem milowym było odkrycie nanomateriałów węglowych, tj. tlenku grafenu (GO) i nanorurek węglowych (CNT). W świetle drugiego, niezwykle interesująca wydaje się być rentgenowska spektroskopia fluorescencyjna z całkowitym odbiciem promieniowania (TXRF). W technice tej mikro-próbka (ciecz lub zawiesina) nanoszona jest na gładką powierzchnię reflektora. Ze względu na specjalną geometrię pomiaru (kąt padania promienia rentgenowskiego jest mniejszy od krytycznego kąta całkowitego odbicia) uzyskuje się niezwykle niskie tło, a pierwiastki wzbudzane są zarówno przez pierwotną, jak i odbitą wiązkę promieniowania. W rezultacie osiąga się doskonały stosunek sygnału do szumu, a granice wykrywalności są zwykle na poziomie pg lub ng mL⁻¹. Takie niskie wartości granic wykrywalności można uzyskać dla bardzo małych próbek, tj. 5-10 µL.

Celem projektu jest opracowanie metod mikroanalitycznych opartych na nowych modyfikowanych nanomateriałach węglowych i spektrometrii TXRF. Kluczowym zagadnieniem jest synteza nanomateriałów węglowych o nowych właściwościach adsorpcyjnych odpowiednich do zastosowania w dyspersyjnej ekstrakcji do mikro-fazy stałej (DMSPE) i pomiarze TXRF. GO i CNT mają imponujące właściwości adsorpcyjne (pojemności adsorpcyjne GO są znacznie większe od znanych do tej pory adsorbentów). Jednak nie są one selektywne i w konsekwencji oznaczanie analitów w próbkach o złożonej matrycy jest poważnie utrudnione. Jednym słowem, wymagana jest odpowiednia modyfikacja GO i CNT. We wnioskowanym projekcie powierzchnia GO i CNT będzie modyfikowana za pomocą cząsteczek salenu, porfiryn, tiosemikarbazonów i tiosemikarbazydów zawierających grupy funkcyjne, które mogą skutecznie wiązać jony metali i prowadzić do poprawy zdolności adsorpcyjnych, a szczególnie selektywności. W związku z tym możliwa będzie specjacja i ultraśladowa analiza próbek o złożonej matrycy, trudnych lub niemożliwych do bezpośredniej analizy za pomocą technik spektroskopowych. Opracowane metody oparte będą na mikro-zateżaniu (np. 10 µg nano-adsorbentu na 1 ml próbki) bez użycia rozpuszczalników oraz pomiarze TXRF z wykorzystaniem przyrządu o bardzo małej mocy. Dlatego metody będzie można uznać za przyjazne środowisku i zgodne z zasadami zielonej chemii analitycznej. Szczególnie ważne jest połączenie zalet stosowania nowych nanomateriałów w: (a) DMSPE (wysoka pojemność adsorpcyjna, dyspergowalność, selektywność) i (b) pomiarze TXRF (mikro-ilości nano-adsorbentu oraz fakt, że nanomateriały zawierające jedynie w swoim składzie C, O, H, S i N nie emitują promieniowania w interesującym zakresie energii – brak koincydencji linii). Ponieważ TXRF umożliwia bezpośredni pomiar zawiesiny naniesionej na reflektor kwarcowy warto w tym miejscu podkreślić jeszcze jedną zaletę wykorzystania nanomateriałów: nanocząstki CNT i GO umożliwiają przygotowanie gładkich i cienkich próbek, co jest kluczowym zagadnieniem w pomiarach fluorescencji rentgenowskiej w warunkach całkowitego odbicia promieniowania.

Nowe nano-adsorbenty przebadane będą technikami mikroskopowymi i spektroskopowymi, natomiast z zakresu adsorpcji jonów metali (Cr (III), Cr (VI), Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II), As (III), As (V), Se (IV), Se (VI), Cd (II), Hg (II), Pb (II)) przeprowadzone będą badania kinetyczne i termodynamiczne, izotermy adsorpcji. Charakter adsorpcji jonów na nanomateriałach przebadany będzie również z wykorzystaniem spektroskopii fotoelektronów. Dlatego badania wykonane w zakresie niniejszego projektu umożliwią nie tylko opracowanie nowych procedur mikroanalitycznych, ale także poszerzą podstawową wiedzę o adsorpcji jonów metali na GO i CNT modyfikowanych cząsteczkami salenu, porfiryn, tiosemikarbazonów i tiosemikarbazydów.