

STRESZCZENIE

Metale szlachetne, do których należą platyna, pallad, ruten i złoto, znajdują szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu, co powoduje ciągłe uwalnianie ich do środowiska. Pierwiastki te ulegają transformacji do związków o wysokiej biodostępności i toksyczności względem organizmów żywych. Z tego powodu konieczny staje się monitoring ich zawartości w próbkach środowiskowych. Obecnie bardzo często oznaczanie tych metali w próbkach środowiskowych wykonuje się z zastosowaniem technik absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS). Jednak skomplikowana matryca próbek środowiskowych oraz bardzo niskie zawartości tych metali w tego typu próbkach uniemożliwiają wręcz ich bezpośrednie oznaczenie. Rozwiązaniem tych problemów jest wprowadzenie do procedury analitycznej etapu wzbogacania i/lub wydzielania analitu z badanej próbki. Do tego celu najczęściej stosowane są metody ekstrakcyjne, w tym technika ekstrakcji do fazy stałej (SPE), która polega na adsorpcji analitu znajdującego się w fazie ciekłej na adsorbencie stałym. W technice tej istotnym aspektem jest dobór odpowiedniego adsorbenta. Na szczególną uwagę zasługują nanorurki węglowe (CNTs), które z uwagi na swoje wyjątkowe właściwości fizykochemiczne są stosowane w analityce chemicznej do wzbogacania analitów przed ich oznaczeniem metodami spektrometrii atomowej.

Celem rozprawy doktorskiej było utlenienie i modyfikacja handlowo dostępnych wielościennych nanorurek węglowych oraz ocena ich przydatności do wzbogacenia platyny, palladu, rutenu i złota z próbek środowiskowych przed ich oznaczaniem z wykorzystaniem techniki absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w piecu grafitowym (GF AAS). Przeprowadzone badania obejmowały utlenienie wielościennych nanorurek węglowych roztworami kwasu azotowego(V) o różnych stężeniach, a następnie modyfikację utlenionych nanorurek węglowych związkami zawierającymi grupy aminowe i tiolowe: etylenodiaminą (EDA), 3-aminopropylotrietoksylanem (APTES), N-[3-(trimetoksylilo)propylo]-etylenodiaminą (TMPED), N-[3-(trimetoksylilo)propylo]dietylenotriaminą (TMPDET), 3-merkaptopropylotrimetoksylanem (MPTMS).

Uzyskane materiały węglowe scharakteryzowano za pomocą technik spektroskopii FTIR, SEM, SEM-EDX, Ramana, XPS, a także wyznaczono izotermę niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu oraz wykonano analizę elementarną CHN. Uzyskane wyniki pozwoliły na określenie morfologii modyfikowanych nanorurek węglowych oraz parametrów ich struktury porowatej, a także na analizę ich składu pierwiastkowego, potwierdzenie obecności powierzchniowych grup funkcyjnych i wyznaczenie stopnia amorficzności otrzymanych materiałów węglowych.

W dalszej kolejności określono możliwość wykorzystania uzyskanych adsorbentów w procesach wzbogacania/wydzielania jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II) Ru(III) i Au(III) z roztworów otrzymanych po mineralizacji próbek środowiskowych. W tym celu wykonano szereg badań modelowych. Określono wpływ pH roztworu oraz obecności jonów chlorkowych i azotanowych(V) na wielkość adsorpcji badanych jonów metali na powierzchni zmodyfikowanych nanorurek węglowych. Ponadto, wyznaczono przebiegi izoterm adsorpcji, określono kinetykę adsorpcji oraz stopień desorpcji platyny, palladu, rutenu i złota z uzyskanych adsorbentów. Zaproponowano również mechanizmy adsorpcji badanych adsorbatów na zmodyfikowanych nanorurkach węglowych.

W końcowym etapie badań opracowano procedury analityczne oznaczania platyny, palladu, rutenu i złota w próbkach środowiskowych z zastosowaniem techniki wprowadzania ciała stałego do atomizera grafitowego wysokorozdzielczego spektrometru absorpcji atomowej (HR CS GF AAS). Technikę tą wybrano z uwagi na niecałkowitą desorpcję analitów z modyfikowanych nanorurek węglowych. Opracowanie szeregu procedur analitycznych wymagało uprzedniego przeprowadzenia badań optymalizacyjnych, tzn. opracowania programów temperaturowych oznaczania platyny, palladu, rutenu i złota ww. techniką, identyfikacji i eliminacji potencjalnych interferencji oraz wyznaczenia wpływu ciała stałego na uzyskane sygnały analityczne.

Opracowane procedury analityczne poddano walidacji z wykorzystaniem certyfikowanych materiałów odniesienia. Określono powtarzalność, odzysk, granice wykrywalności i oznaczalności, a także oszacowano niepewność pomiarową.