

Streszczenie

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań nad oceną możliwości zastosowania nanorurek węglowych jako sorbentu w urządzeniach do pasywnego pobierania próbek (CNT-PSD). Załączony dorobek publikacji prezentuje przeprowadzone eksperymenty, których wynikiem było opracowanie kinetycznego próbnika pasywnego zawierającego nanorurki węglowe (CNT) jako fazę odbierającą.

W pierwszym etapie badań opracowano i poddano walidacji metody analityczne pozwalające na oznaczenie wybranych mikrozanieczyszczeń w wodzie z wykorzystaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej oraz wysokosprawnej chromatografii cieczowej sprzężonej ze spektrometrią mas. Następnie przeprowadzono semi-statyczną kalibrację przygotowanych próbników pasywnych zawierających wielościennie nanorurki węglowe. Zastosowane CNT różniły się między sobą średnicą zewnętrzną, długością, powierzchnią właściwą czy też rodzajem grup funkcyjnych. Na podstawie otrzymanych wyników wybrano wielościennie nanorurki węglowe modyfikowane grupami $-COOH$ o średnicy zewnętrznej < 8 nm (COOH8-CNT), jako najbardziej efektywne do ekstrakcji β -blokerów i sulfonamidów z fazy wodnej. Natomiast niemodyfikowane wielościennie nanorurki węglowe o średnicy zewnętrznej < 8 nm (8-CNT) wybrano jako najlepsze do pobierania leków cytostatycznych, niesteroidowych leków przeciwzapalnych, tricyklicznych leków przeciwdepresyjnych, pochodnych fenolu oraz hormonów. Krzywe pobierania związków docelowych z wody przy zastosowaniu wybranych nanorurek węglowych jako sorbentów charakteryzowały się liniowością, stąd określono opracowane próbki pasywne jako kinetyczne.

Kolejnym etapem był wybór odpowiedniego eluentu do desorpcji analitów zatrzymanych na powierzchni nanorurek węglowych. Przeprowadzono badania z wykorzystaniem kilku rodzajów rozpuszczalników oraz ich mieszanin w celu uzyskania jak najwyższych efektywności elucji. Wykazano, iż przy zastosowaniu mieszaniny ACN:MeOH:CH₃COOH (1:1:1) uzyskano najwyższe efektywności ekstrakcji dla wszystkich badanych związków chemicznych.

Następnie określono wpływ czynników środowiskowych na szybkości pobierania (R_s) analitów przez CNT-PSD. W tym celu, przeprowadzono eksperymenty, w których woda otaczająca próbnik charakteryzowała się różnymi parametrami fizykochemicznymi, mianowicie: różnymi wartościami pH, stężeniami rozpuszczonych kwasów humusowych oraz wartościami zasolenia. Zbadano również wpływ mieszania wody na wartości R_s analitów. Uzyskane wyniki wskazują, iż pH wody, obecność rozpuszczonych kwasów humusowych czy zasolenie nie wpływają na szybkości pobierania hormonów, leków cytostatycznych, pochodnych fenolu, niesteroidowych leków przeciwzapalnych, tricyklicznych leków przeciwdepresyjnych przez 8-CNT-PSD. Natomiast w przypadku pobierania sulfonamidów przez COOH8-CNT-PSD wszystkie wyżej wspomniane czynniki środowiskowe miały wpływ na wartości R_s . W przypadku β -blokerów, jedynie zasolenie wody powyżej 7 PSU wpływało na wartości R_s tych analitów, pozostałe czynniki nie powodowały istotnych zmian w tym zakresie. Zaobserwowano, iż wzrost szybkości mieszania matrycy nie wpłynął na szybkości pobierania badanych związków. Zauważono jednak spadek wartości R_s dla wszystkich analitów w warunkach statycznych w porównaniu z warunkami dynamicznymi. Dokonano również oceny wiarygodności zastosowanego systemu kalibracyjnego. W tym celu wykonano kalibrację zaprojektowanych próbników pasywnych za pomocą metody przepływowej (system otwarty ze stałym dopływem wody zawierającej znane stężenie analitów) oraz metody semi-statycznej (system zamknięty z delikatnym mieszanym wodą zawierającej znane stężenie analitów). Nie wykazano istotnych różnic pomiędzy wyznaczonymi R_s uzyskanymi przy zastosowaniu wyżej wspomnianych metod kalibracji co udowadnia, iż każda z nich jest miarodajna i wiarygodna.

Ostatnim etapem badań przeprowadzonych w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej było zastosowanie próbników CNT-PSD w monitorowaniu wybranych mikrozanieczyszczeń w trzech rodzajach wód powierzchniowych, a następnie regeneracja wykorzystanych CNT i ich ponowne użycie w ekstrakcji pasywnej badanych analitów ze ścieków oczyszczonych. Uzyskane wyniki potwierdzają wysoki potencjał stosowania CNT-PSD do pobierania i zateżniania szerokiej gamy związków chemicznych różniących się istotnie właściwościami fizykochemicznymi ze środowiska wodnego.

Słowa kluczowe: próbki pasywne, nanorurki węglowe, mikrozanieczyszczenia, monitoring środowiska wodnego