

**Kamila Kędziora-Koch**

**„Sorbenty na bazie grafenu i ich zastosowanie w technice ekstrakcyjnej  
*needle trap device*”**

Bezpośrednia analiza próbek środowiskowych jest często niemożliwa, czego powodem jest złożoność matrycy w jakich występują oznaczane związki chemiczne oraz ich obecność w próbkach w ilościach śladowych bądź ultraśladowych. Zachodzi wówczas konieczność przeprowadzenia etapu przygotowania próbki do analizy, który umożliwia izolację/wzbogacenie związków docelowych z badanej próbki, usunięcie substancji przeszkadzających, czy też derywatyzację analitów. Do tego celu, powszechnie wykorzystuje się techniki ekstrakcyjne, których nieustanny rozwój napędzany jest przez dwanaście zasad zielonej chemii. Stosunkowo nową i obiecującą techniką przygotowania próbki do analizy chromatograficznej jest ekstrakcja *needle trap* (NT), w której badaną próbkę przepuszcza się przez układ ekstrakcyjny nazywany *needle trap device* (NTD). Układ ten składa się ze strzykawki gazoszczelnej oraz przyłączonej do niej igły wypełnionej odpowiednim adsorbentem. To właśnie prawidłowy dobór złoża sorpcyjnego wpływa na selektywność oraz w dużym stopniu na wydajność procesu ekstrakcji analitów.

Do tej pory jako wypełnienia igieł ekstrakcyjnych stosowano głównie komercyjne materiały (AC, CAR, DVB itp.) oraz odpowiednie włókna pokryte polimerem. Obecnie poszukuje się nowych sorbentów, których właściwości będą miały istotny wpływ na poprawę wydajności procesu ekstrakcji NT. W związku z powyższym, nadrzędnym celem przedkładanej rozprawy doktorskiej było przygotowanie układów NTD, w których wypełnienie igieł ekstrakcyjnych stanowił zredukowany tlenek grafenu (rGO) oraz jego kompozyty. Nowo przygotowane układy poddane zostały ocenie efektywności podczas bezpośredniej ekstrakcji próbek ciekłych przygotowywanych do analizy chromatograficznej. Bezpośredni sposób przepuszczania próbki ciekłej przez układ NTD jest rzadko opisywany w doniesieniach literaturowych, dlatego kolejnym celem pracy było oszacowanie wydajności tego sposobu ekstrakcji oraz porównanie jego efektywności z tą prezentowaną przez inną technikę.

W części teoretycznej niniejszej dysertacji przedstawiono charakterystykę grafenu, metody jego otrzymywania oraz sposoby jego modyfikacji, a także możliwości zastosowania

jego oraz materiałów pochodnych w wielu dziedzinach m.in. medycynie, elektronice, czy energetyce. W tej części zaprezentowano techniki ekstrakcji do fazy stałej, w których układ oparty jest na igle (SPME, IT-SPME, SPDE, ITEX). Przeprowadzono także szczegółowe omówienie techniki *needle trap* tj. sposoby przygotowania igieł ekstrakcyjnych, metody pobierania próbek z wykorzystaniem NTD oraz możliwości desorpcji analitów ze złoża sorpcyjnego. Ostatnim zagadnieniem przedstawionym w części teoretycznej jest zastosowanie techniki NT w analizie chromatograficznej próbek środowiskowych oraz jej porównanie z techniką SPME.

W części doświadczalnej przedkładanej rozprawy doktorskiej zaprezentowano opis procedur i metod stosowanych w pracy oraz charakterystykę analitów i próbek przeznaczonych do badań. Kolejny rozdział przedstawiający wyniki badań i ich omówienie został podzielony na dwie części, aby ukazać przydatność układu ekstrakcyjnego NTD podczas 1) przygotowania próbki wodnej do analizy GC-MS (izolacja oraz wzbogacenie związków docelowych) oraz 2) przygotowania ekstraktu glebowego do analizy chromatograficznej (usuwanie substancji przeszkadzających).

W części pierwszej tego rozdziału, zaprezentowano sposób przygotowania układu NTD ze złożem rGO oraz sprawdzono jego efektywność podczas bezpośredniej ekstrakcji próbek ciekłych. Przedstawiono oraz omówiono właściwości fizykochemiczne rGO, które uzyskano metodą analizy elementarnej, BET, FTIR oraz SEM. Kolejnym etapem badań było określenie wpływu wybranych parametrów prowadzenia procesu ekstrakcji na jej wydajność wykorzystując układ NTD-rGO. Badania porównawcze wykazały, że wydajność ekstrakcyjna układu NTD-rGO jest porównywalna do tej prezentowanej przez układ NTD wypełniony zmodyfikowaną krzemionką dostępną handlowo oraz wyraźnie wyższa niż ta otrzymana po zastosowaniu układów NTD wypełnionych dwoma rodzajami węgla aktywnego. Porównano także bezpośredni sposób pobierania próbek ciekłych ze sposobem ekstrakcji fazy nadpowierzchniowej. Wydajność obu sposobów była porównywalna – procent odzysku analitów kształtował się w granicach 89-99%. Po wykonaniu badań walidacyjnych oraz w oparciu o dobrane parametry ekstrakcyjne, przeprowadzono chromatograficzną analizę próbek wody jeziornej z wykorzystaniem układu NTD-rGO.

W części drugiej rozdziału prezentującego wyniki badań, przedstawiono charakterystykę fizykochemiczną otrzymanych kompozytów krzemionka-zredukowany tlenek grafenu ( $\text{SiO}_2$ -rGO). Te sorbenty wykorzystano do przygotowania igieł ekstrakcyjnych, które następnie

poddano ocenie efektywności w kierunku ekstrakcji próbek ciekłych. Spośród badanych sorbentów, tylko jeden prezentował zadowalającą wydajność i został on wybrany do dalszych badań (NTD-4B). Kolejny etap pracy obejmował optymalizację parametrów ekstrakcyjnych podczas przepuszczania ekstraktów glebowych przez układ NTD-4B. Dalsze badania dowiodły, że układ NTD-4B pozwala na otrzymanie wysokiego procentu odzysku analitów do pięciu dni od momentu przeprowadzenia ekstrakcji oraz jego wydajność ekstrakcyjna jest porównywalna z tą prezentowaną przez kolumnki SPE. Z wykorzystaniem układu ekstrakcyjnego NTD-4B przygotowano ekstrakt wybranych próbek gleb do analizy chromatograficznej.

Wyniki badań przeprowadzonych w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej dowodzą, że układy ekstrakcyjne NTD wypełnione sorbentami na bazie grafenu stanowią przydatne narzędzie podczas przygotowywania próbek ciekłych do analizy chromatograficznej, a wydajność bezpośredniego sposobu ekstrakcji cieczy jest wysoka.