

Rentgenowska spektrometria fluorescencyjna (XRF) jest techniką analityczną powszechnie stosowaną w analizie elementarnej szerokiej gamy próbek stałych. Niemniej jednak bezpośrednia analiza próbek ciekłych nadal wiąże się z trudnościami technicznymi, które przyczyniają się do znacznych błędów w otrzymanych wynikach. Co więcej, typowe granice wykrywalności na poziomie mg L^{-1} są niezadawalające w badaniach próbek środowiskowych i przemysłowych. W związku z tym w analizie XRF próbek ciekłych konieczne jest zastosowanie procedur wstępnego zatężania. Biorąc pod uwagę charakter pomiaru XRF, korzystne jest zastosowanie metod zatężania prowadzące do otrzymania cienkich próbek (np. membran). Dla cienkiej warstwy można zaniedbać efekty matrycowe będące jednym z głównych źródeł błędów w analizie XRF oraz uzyskać niskie granice detekcji nawet na poziomie ng L^{-1} , dzięki wysokiemu stosunkowi sygnału do tła.

W ramach niniejszej rozprawy doktorskiej opracowano nowe procedury analityczne, oparte na adsorpcji jonów metali na powierzchni membran oraz ich bezpośrednim pomiarze techniką rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii (EDXRF). Nowe adsorbenty stanowiące membrany krzemionkowo-celulozowe tj.: celuloza/SiO₂/SH, celuloza/SiO₂/1N, celuloza/SiO₂/2N i celuloza/SiO₂/3N otrzymano w wyniku pokrycia powierzchni włókien celulozowych krzemionką, uzyskaną przez hydrolizę tetraetoksyilanu w środowisku zasadowym. Następnie przeprowadzono modyfikację jej powierzchni przy użyciu organosilanów zawierających grupy tiolowe oraz aminowe. Strukturę i skład chemiczny uzyskanych membran przebadano techniką skaningowej mikroskopii elektronowej z mikroanalizą rentgenowską, dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego oraz rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej. Ponadto wyznaczono wartość pH punktu ładunku zerowego membran metodą miareczkowania potencjometrycznego. Kolejnym etapem badań było sprawdzenie właściwości adsorpcyjnych otrzymanych membran względem wybranych jonów metali, tj. Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Pb²⁺, Cr³⁺, CrO₄²⁻, AsO₃³⁻, AsO₄³⁻, SeO₃²⁻ i SeO₄²⁻. W tym celu przebadano wpływ pH, objętości próbki i czasu adsorpcji. Następnie wyznaczono pojemności adsorpcyjne otrzymanych membran dla wybranych jonów metali oraz sprawdzono wpływ jonów obcych na adsorpcję. Badania wykazały, że membrany modyfikowane grupami tiolowymi selektywnie adsorbują jony As(III), natomiast membrany modyfikowane grupami aminowymi jony Cr(VI). W dalszej części pracy opracowano metody analityczne do zatężania i oznaczania śladowych ilości jonów As(III) oraz Cr(VI) z wykorzystaniem miniaturowych membran o średnicy 5 mm oraz spektrometru EDXRF wyposażonego w lampę rentgenowską o mocy 9W. Uzyskano granice wykrywalności jonów As(III) i Cr(VI) na poziomie 0,045 $\mu\text{g L}^{-1}$ i 0,16 $\mu\text{g L}^{-1}$. Otrzymanie tak niskich granic wykrywalności, niższych o 3-4 rzędy wielkości w porównaniu do bezpośredniej analizy XRF próbek ciekłych, możliwe było dzięki niskiemu tłu oraz wysokim współczynnikom wzbogacenia wynoszącym odpowiednio 972 oraz 650. Opracowane procedury analityczne z powodzeniem zastosowano do analizy próbek wody pitnej, wodociągowej, morskiej, gruntowej oraz ścieków.