

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Selektywne oznaczanie form specjacyjnych rtęci i cyny w materiałach środowiskowych z wykorzystaniem mikroekstrakcji do fazy stałej i spektrometrii optycznej

Duża toksyczność związków organicznych rtęci i cyny oraz ich negatywny wpływ na środowisko naturalne przyczyniły się do konieczności ciągłego monitorowania ich stężeń w środowisku, a co za tym idzie do rozwoju technik analitycznych służących do oznaczania tych związków.

Głównym celem badawczym niniejszej Rozprawy Doktorskiej jest opracowanie metodyki wydzielenia metylortęci (MeHg) i tributyllocyny (TBT) z osadów dennych oraz TBT z tkanki małży, a następnie opracowanie postępowania analitycznego prowadzącego do selektywnego oznaczenia tych analitów w próbkach środowiskowych i biologicznych techniką optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzaną mikrofalami po termicznej desorpcji analitu wydzielonego za pomocą mikroekstrakcji do fazy stałej z fazy nadpowierzchniowej próbki (HS SPME-TD-MIP-OES). Opracowywane metody analityczne były dalej stosowane do przeprowadzenia badań nad przygotowaniem materiałów środowiskowych o certyfikowanej zawartości MeHg i TBT, w tym do sprawdzenia jednorodności i trwałości materiałów-kandydatów.

Część literaturowa Rozprawy Doktorskiej rozpoczyna się krótkim wstępem dotyczącym toksyczności związków rtęci i cyny występujących w środowisku naturalnym. W dalszej części zostały zebrane i scharakteryzowane metody uwalniania do roztworu związków rtęci i butyllocyn, związanych z matrycą próbki, a następnie opisano techniki derywatywacji wykorzystywane w analizie specjacyjnej związków rtęci i cyny. W kolejnych rozdziałach części literaturowej dokonano przeglądu zarówno chromatograficznych jak i niechromatograficznych metod analitycznych do oznaczania badanych związków. Następnie scharakteryzowano procesy (tj. biometylacja rtęci, biotransformacja rtęci, tworzenie się artefaktów MeHg) zachodzące w próbce podczas przechowywania materiałów odniesienia, mające wpływ na końcowy wynik analizy. Końcowy rozdział części literaturowej dotyczy

badan trwałości i jednorodności materiałów odniesienia, które są konieczne do wytworzenia certyfikowanego materiału odniesienia.

Opis własnych badań wykonanych w ramach Rozprawy Doktorskiej, zawarty jest w 4 częściach. Pierwsza część dotyczy testowania opracowanego miniaturowego analizatora do badania specjacji rtęci i cyny. W analizatorze do badania specjacji rtęci i cyny wykorzystano optyczną spektrometrię emisyjną (OES) po wzbudzeniu w plazmie helowej sterowanej cyfrowo lub w plazmie indukowanej mikrofalami otrzymywanej we wnęce Beenakera. W ramach testowania opracowanego układu pomiarowego wykonano także prototypowy chromatograf wykorzystujący szybką chromatografię gazową, umożliwiającą jednoczesne i szybkie oznaczanie różnych związków cyny i rtęci.

W drugim etapie badań opracowano metodę pozwalającą na oznaczanie śladowych ilości MeHg w osadach dennych. W tym celu dokonano wyboru ekstrahenta odpowiedniego do selektywnej ekstrakcji MeHg i optymalizacji procesu wydajnej ekstrakcji wspomaganą mikrofalami, a także procesu wydzielania analitów techniką HS SPME i oznaczania techniką OES. Potwierdzono tworzenie się artefaktów MeHg podczas analizy osadów, w których występuje nadmiar rtęci nieorganicznej do metylortęci, w wyniku abiotycznego metylowania rtęci nieorganicznej podczas etapu ekstrakcji wspomaganą mikrofalami. Najlepszy odzysk MeHg uzyskano stosując ekstrakcję wspomaganą mikrofalami przez 30 min za pomocą 3 mol L⁻¹ HCl. Metoda oznaczania MeHg polega na uwolnieniu analitu z ekstraktów osadów dennych przez dodanie chlorku sodu jako środka uwalniającego do fazy nadpowierzchniowej, a następnie wydzieleniu MeHgCl na włóknie SPME. Zastosowanie SPME w połączeniu ze spektrometrią optyczną pozwala na oznaczenie MeHg w próbkach środowiskowych na poziomie 6,7 ng Hg L⁻¹.

W trzecim etapie opracowano niechromatograficzne postępowania analityczne prowadzące do selektywnego oznaczenia TBT w obecności innych związków butylocynowych w glebach, osadach dennych oraz tkankach ryb. Skuteczną metodą wydzielenia TBT z próbki osadu jest ekstrakcja za pomocą 25% CH₃COOH wspomaganą energią mikrofalową, natomiast z próbki małży ekstrakcja wspomaganą wytrząsaniem mechanicznym za pomocą 13,5 mol L⁻¹ kwasu octowego CH₃COOH w metanolu. Pierwsza opracowana metoda selektywnego wydzielania polega na uwalnianiu TBT z ekstraktu w postaci lotnego chlorku tributylocyny (po dodaniu kwasu chlorowodorowego) i jego adsorpcji na włóknie SPME. Druga opracowana metoda umożliwiająca selektywne oznaczenie TBT oparta jest na zastosowaniu środków kompleksujących takich jak kwas etylenodiaminotetraoctowy (EDTA) i difenylokarbazon (DFC), które tworzą z mono-

i dibutylocyny nielotne formy. Po zamaskowaniu interferentów przeprowadzano proces derywatywacji za pomocą tetraetyloboranu sodu (NaBEt_4) z utworzeniem lotnego EtSnBu_3 , który selektywnie ulega wydzieleniu na powierzchni sorbenta osadzonego na włóknie. Pierwszy zaproponowany sposób postępowania analitycznego umożliwia oznaczenie TBT w próbkach gleb, osadów i tkanek ryb na poziomie 16 ng Sn L^{-1} . Druga opracowana niechromatograficzna metoda oznaczania TBT zapewnia 5-krotnie niższą granicę wykrywalności.

Kolejny etap badań dotyczył badań jednorodności i trwałości kandydatów na materiał certyfikowany. Wyznaczono minimalną odważkę do określenia poziomu jednorodności dla oznaczania metylortęci i tributyllocyny wynoszącą 500 mg. W celu zbadania jednorodności obu materiałów odniesienia wykorzystano jednoczynnikową analizę wariancji (ANOVA). Potwierdzono jednorodność wewnątrz- i między-opakowaniową osadu dennego (MODAS-2 BotSed) pod względem zawartości metylortęci i tributyllocyny, a także tkanki dorsza (MODAS-5 CodTis) pod względem zawartości tributyllocyny. Zbadano także wpływ nieprawidłowego przechowywania zarówno materiału rzeczywistego jak i ekstraktu, w wyniku czego może zachodzić zmiana proporcji pomiędzy poszczególnymi formami rtęci na skutek zachodzących procesów, np. transmetylowania, biometylowania lub naświetlania promieniowaniem UV. Stwierdzono, że obecność wilgoci w materiale osadu skutkuje niestabilnością zawartości MeHg.

Wartym podkreślenia jest fakt, że opracowane w ramach Rozprawy Doktorskiej niechromatograficzne metody oznaczania MeHg i TBT w próbkach środowiskowych i biologicznych mogą być alternatywą dla klasycznego rozdzielania chromatograficznego. Po raz pierwszy opracowano niechromatograficzną metodę oznaczania TBT z zastosowaniem EDTA i DFC do maskowania związków butyllocynowych. Granice wykrywalności dla MeHg i TBT uzyskane zaproponowanymi metodami niechromatograficznymi są wielokrotnie lepsze, bądź porównywalne z granicami wykrywalności osiągniętymi w większości opisanych metod analitycznych przy wykorzystaniu czułych systemów detekcji. Dodatkowo opracowane niechromatograficzne procedury analityczne mogą być wykorzystane do wytworzenia certyfikowanych materiałów odniesienia, a także stanowić rutynowe metody w analizie próbek środowiskowych i biologicznych.

Słowa kluczowe: metylortęć, tributyllocyna, mikroekstrakcja do fazy stałej, niechromatograficzna metoda oznaczania, miniaturowy analizator z detekcją OES, certyfikowane materiały odniesienia