



POLITECHNIKA POZNAŃSKA

Oznaczanie wybranych pierwiastków w żywności i próbkach środowiskowych z zastosowaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej po wstępnym wzbogacaniu na adsorbentach

Autoreferat

**Załącznik 3 do wniosku o przeprowadzenie
postępowania habilitacyjnego**

Poznań 2019

SPIS TREŚCI

1. Imię i nazwisko
2. Wykształcenie
3. Zatrudnienie
4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (dz. u. 2016 r. poz. 882 ze zm. w dz. u. z 2016 r. poz. 1311.):
 - a) tytuł osiągnięcia naukowego,
 - b) lista publikacji wchodzących w zakres osiągnięcia naukowego,
 - c) omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.
5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych

1. Imię i nazwisko:

Magdalena Krawczyk-Coda

2. Wykształcenie:

- Stopień naukowy doktora nauk chemicznych w zakresie chemia, Wydział Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej, 2008 r.

Tytuł rozprawy: *Zastosowanie techniki generowania wodorków, zatężania in situ w „pułapce atomów” i płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej w analizie śladowej i specjacyjnej pierwiastków w próbkach biologicznych i środowiskowych.*

Promotor: prof. dr hab. Henryk Matusiewicz

- Tytuł magistra inżyniera na kierunku Ochrona Środowiska w zakresie monitoringu, Wydział Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej, 2004 r.

3. Zatrudnienie:

- 01.10.2010 r. – obecnie Adiunkt – Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej, Wydział Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej
- 01.10.2008 r. – 30.09.2010 r. Asystent – Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej, Wydział Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej
- 18.12.2017 r. – 29.06.2018 r. Urlop macierzyński

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (dz. u. 2016 r. poz. 882 ze zm. w dz. u. z 2016 r. poz. 1311.):

a) tytuł osiągnięcia naukowego

**Oznaczanie wybranych pierwiastków w żywności i próbkach środowiskowych
z zastosowaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej po wstępnym
wzbogacaniu na adsorbentach**

b) lista publikacji wchodzących w zakres osiągnięcia naukowego

Podstawę osiągnięcia naukowego stanowi cykl dziesięciu powiązanych tematycznie prac opublikowanych w latach 2014 – 2018 w czasopismach o międzynarodowym zasięgu. Wszystkie prace mają charakter badawczy i dotyczą opracowania procedur wzbogacania wybranych pierwiastków na adsorbentach przed ich oznaczaniem w żywności i próbkach środowiskowych z zastosowaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

Nr	Dane bibliograficzne	IF*	Punkty MNiSW**	Liczba cytowań*** WoS/Scopus
[H1]	M. Krawczyk, M. Jeszka-Skowron, H. Matusiewicz, <i>Sequential multi-element determination of iron and zinc in water samples by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry after column solid-phase extraction onto multiwalled carbon nanotubes</i> , <i>Microchem. J.</i> , 117 (2014) 138-143.	2,746	35	19/20
[H2]	E. Stanis, M. Krawczyk, H. Matusiewicz, <i>Solid-phase extraction with multiwalled carbon nanotubes prior to photochemical generation of cadmium coupled to high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry</i> , <i>J. Anal. At. Spectrom.</i> , 29 (2014) 2388-2397.	3,466	35	4/4
[H3]	M. Krawczyk, M. Jeszka-Skowron, <i>Multiwalled carbon nanotubes as solid sorbent in dispersive micro solid-phase extraction for the sequential determination of cadmium and lead in water samples</i> , <i>Microchem. J.</i> , 126 (2016) 296-301.	3,034	35	34/34
[H4]	M. Krawczyk, E. Stanis, <i>Silver nanoparticles as a solid sorbent in ultrasound-assisted dispersive micro solid-phase extraction for the atomic absorption spectrometric determination of mercury in water samples</i> , <i>J. Anal. At. Spectrom.</i> , 30 (2015) 2353-2358.	3,379	35	12/13
[H5]	M. Krawczyk-Coda, E. Stanis, <i>Determination of fluorine in herbs and water samples by molecular absorption spectrometry after preconcentration on nano-TiO₂ using ultrasound-assisted dispersive micro solid phase extraction</i> , <i>Anal. Bioanal. Chem.</i> , 409 (2017) 6439-6449.	3,307	35	1/2
[H6]	M. Krawczyk-Coda, E. Stanis, <i>Low cost adsorbents in ultrasound-assisted dispersive micro solid-phase extraction for simultaneous determination of indium and nickel by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry in soils and sediments</i> , <i>Anal. Methods</i> , 10 (2018) 2681-2690.	2,073	25	0/0

[H7]	M. Krawczyk-Coda, <i>Halloysite nanotubes as a solid sorbent in ultrasound-assisted dispersive micro solid-phase extraction for the determination of bismuth in water samples using high-resolution continuum source graphite-furnace atomic absorption spectrometry</i> , Spectrochim. Acta Part B, 129 (2017) 21-27.	2,854	35	3/6
[H8]	M. Krawczyk-Coda, <i>Determination of selenium in food samples by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry after preconcentration on halloysite nanotubes using ultrasound-assisted dispersive micro solid-phase extraction</i> , Food Anal. Methods, doi.org/10.1007/s12161-018-1345-4.	2,245	30	0/0
[H9]	M. Krawczyk-Coda, <i>Sequential determination of gallium, indium, and thallium in environmental samples after preconcentration on halloysite nanotubes using ultrasound-assisted dispersive micro solid-phase extraction</i> , New J. Chem., 42 (2018) 15444-15452.	3,201	30	0/0
[H10]	M. Krawczyk, S. Akbari, M. Jeszka-Skowron, E. Pajootan, F. Shahamati Fard, <i>Application of dendrimer modified halloysite nanotubes as a new sorbent for ultrasound-assisted dispersive micro-solid phase extraction and sequential determination of cadmium and lead in water samples</i> , J. Anal. At. Spectrom., 31 (2016) 1505-1514.	3,379	35	4/5
SUMA		29,684	330	77/84

* Impact factor z roku opublikowania pracy

** Punkty ministerialne

*** Dane z 29.12.2018 wg baz *Web of Science* i *Scopus*

Oświadczenia współautorów, określające indywidualny wkład każdego z nich w powstanie wymienionych prac, stanowią załącznik 6.

c) omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

WSTĘP I CEL BADAŃ

Każda ocena skuteczności polityki ochrony środowiska, jak i kontrola żywności, wymagają odpowiednich i wiarygodnych danych na temat stężenia zanieczyszczeń. Zanieczyszczenia są zwykle obecne w żywności i próbkach środowiskowych w bardzo niskich stężeniach (ng/g lub µg/g). Ponadto są one rozproszone w niezwykle złożonych, składających się z tysięcy różnych związków matrycach, co znacznie wpływa na niejednorodność próbek analitycznych [1,2]. Dlatego też, pomimo selektywności i czułości technik analitycznych takich jak absorpcyjna spektrometria atomowa (AAS, ang. *atomic absorption spectrometry*), konieczne stało się stosowanie wstępnego wzbogacania i wydzielania pierwiastków przed ich oznaczeniem [3].

Przygotowanie próbek do analizy ma kluczowe znaczenie dla uzyskania wiarygodnych informacji na temat stężenia oznaczanych pierwiastków w żywności i próbkach środowiskowych, a błędów popełnionych na tym etapie analizy nie można naprawić. Głównym celem przygotowania próbek do analizy jest często wstępne wzbogacenie pierwiastka oraz jego oddzielenie od pozostałych składników matrycy. Niestety proces ten jest zazwyczaj skomplikowany i czasochłonny, co znacznie wpływa na koszt analizy. Z tego powodu, jednym z kierunków rozwoju chemii analitycznej jest jak największe uproszczenie i skrócenie procedur przygotowania próbek, przy jednoczesnym zachowaniu ich efektywności i selektywności [4-6].

Głównym celem przeprowadzonych przeze mnie badań było zwiększenie możliwości analitycznych absorpcyjnej spektrometrii atomowej poprzez opracowanie efektywnych procedur wzbogacania i wydzielania wybranych pierwiastków z zastosowaniem ekstrakcji do fazy stałej (SPE, ang. *solid-phase extraction*) [H1,H2] oraz dyspersyjnej ekstrakcji do mikrofazy stałej (DMSPE, ang. *dispersive micro solid-phase extraction*) [H3-H10].

OZNACZANIE WYBRANYCH PIERWIASTKÓW W ŻYWNOSCI I PRÓBKACH ŚRODOWISKOWYCH Z ZASTOSOWANIEM ABSORPCYJNEJ SPEKTROMETRII ATOMOWEJ PO WSTĘPNYM WZBOGACANIU NA ADSORBENTACH

Na początku prowadzonych badań zajęłam się opracowaniem procedur wstępnego wzbogacania Fe i Zn [H1] oraz Cd [H2] z zastosowaniem ekstrakcji do fazy stałej (SPE, ang. *solid-phase extraction*).

Pierwsze doświadczenia z wykorzystaniem techniki SPE prowadzono już 50 lat temu, a po raz pierwszy do celów analitycznych wykorzystano ją w połowie lat 70. XX wieku. Do lat 80., ze względu na powszechne stosowanie ekstrakcji ciecz-ciecz (LLE, ang. *liquid-liquid extraction*) podczas przygotowania do analizy próbek ciekłych, rozwój techniki był powolny. Od tamtej pory nastąpił jej znaczny rozwój spowodowany m.in. stosowaniem nowych adsorbentów, a także miniaturyzacją i automatyzacją poszczególnych etapów ekstrakcji. Obecnie ekstrakcja do fazy stałej często zastępuje ekstrakcję ciecz-ciecz i stosowana jest jako alternatywna technika przygotowania próbek do analizy [3,7].

Podczas przeprowadzonych badań opracowałam procedurę wzbogacania i wydzielania Fe i Zn [H1] oraz Cd [H2] na komercyjnie dostępnych wielościennych nanorurkach węglowych (MWCNTs, ang. *multiwalled carbon nanotubes*). Stosowane kolumny ekstrakcyjne przygotowałam poprzez odważenie 50 mg adsorbentu i jego unieruchomienie we wnętrzu polipropylenowej kolumny. Przed przystąpieniem do badań złożę kondycjonowałam. W celu uzyskania maksymalnej efektywności ekstrakcji dokonałam wyboru następujących parametrów:

- pH próbki,
- masy adsorbentu,
- natężenia przepływu próbki przez złożę,
- objętości próbki nanoszonej na kolumnę,
- rodzaju i stężenia eluenta.

Stężenie Cd w wodach naturalnych oraz wodzie pitnej jest bardzo niskie i zazwyczaj nie przekracza 1 $\mu\text{g/L}$ [8]. Natomiast stężenia Fe i Zn w próbkach środowiskowych i wodzie pitnej są zazwyczaj wystarczająco wysokie, aby móc je oznaczyć z zastosowaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją elektrotermiczną (GF AAS, ang. *graphite-furnace atomic absorption spectrometry*) bez konieczności

wstępnego wzbogacania. Analizowane próbki środowiskowe, takie jak woda morska, mają jednak skomplikowany skład, co może w znacznym stopniu wpływać na dokładność otrzymywanych wyników. Dlatego, oprócz obniżenia granic wykrywalności, głównym celem prowadzonych przeze mnie badań było opracowanie procedur pozwalających na efektywne oddzielenie oznaczanych pierwiastków od pozostałych składników matrycy. Ze względu na to, iż analizowanymi próbkami były: woda z morza, woda z jeziora, woda z kopalni oraz woda pitna, zbadalam wpływ obcych jonów występujących w wodach naturalnych (m.in. Al, Ca, Cd, Cu, K, Mg, Na i Pb) na wyniki oznaczania Fe i Zn [H1] oraz Cd [H2] z zastosowaniem wysokorozdzielczego spektrometru absorpcji atomowej wyposażonego w źródło promieniowania ciągłego (HR-CS AAS, ang. *high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry*). Na podstawie otrzymanych wyników stwierdziłam, iż wzbogacanie i wydzielanie oznaczanych pierwiastków na wielościennych nanorurkach węglowych z zastosowaniem ekstrakcji do fazy stałej, oprócz obniżenia granic wykrywalności, pozwala na ograniczenie wpływu obcych jonów na wyniki analizy i uzyskanie wysokich odzysków w zakresie 91-98 % dla Fe i 92-98 % dla Zn [H1] oraz w zakresie 93-98 % dla Cd [H2].

Zastosowana podczas przeprowadzonych badań technika ekstrakcyjna jest szybsza niż ekstrakcja ciecz-ciecz. Ponadto jest ona bardziej ekonomiczna w wyniku mniejszego zużycia bardzo czystych odczynników i nakładu pracy. Dzięki mniejszemu zużyciu rozpuszczalników jest ona także bardziej przyjazna środowisku [9-11]. Podczas prowadzonych badań do wymycia z kolumny zaadsorbowanych pierwiastków stosowałam 1 mL HNO₃ o stężeniu 1 mol/L w przypadku Fe i Zn [H1] oraz 1 mL HNO₃ o stężeniu 0,5 mol/L w przypadku Cd [H2]. Zastosowanie ekstrakcji do fazy stałej pozwoliło na wzbogacanie pierwiastków z próbek o dużych objętościach (150 mL), co znacznie wpłynęło na obniżenie granic wykrywalności. Zastosowanie tej techniki ekstrakcyjnej pozwoliło na jednoczesne oddzielenie od matrycy i wzbogacenie dwóch pierwiastków (Fe i Zn), a zastosowanie wielościennych nanorurek węglowych jako adsorbentu wpłynęło pozytywnie na selektywność procesu [H1].

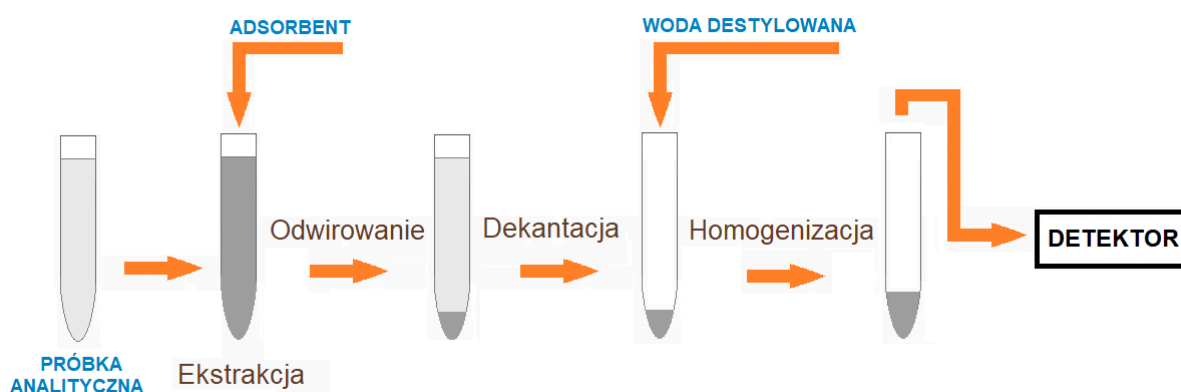
Niestety technika SPE, pomimo niezaprzeczalnych zalet decydujących o jej popularności, posiada także sporo wad. Jedną z nich jest konieczność regeneracji złoża przed kolejnym użyciem, co znacznie komplikuje i wydłuża czas analizy. Procedura wzbogacania z zastosowaniem techniki SPE wymaga także odmycia pozostałości matrycy po etapie

wzbogacania. Poza tym nanoszenie próbki na złożę jest czasochłonne, nawet pomimo prowadzenia procesu w warunkach podciśnienia lub zwiększonego ciśnienia. Także stosowanie nanomateriałów jako adsorbentów jest znacznie ograniczone, ponieważ może powodować powstawanie w kolumnie wysokiego ciśnienia zwrotnego, a w związku z tym wydłużenie czasu ekstrakcji. W przypadku wzbogacania Cd na wielościennych nanorurkach węglowych czas ekstrakcji wynosił nieco ponad 30 min [H2], a dla Fe i Zn aż 150 min [H1]. Dodatkowo przed przystąpieniem do oznaczania pierwiastki zatrzymane na kolumnie ekstrakcyjnej muszą zostać wymyte niewielką ilością odpowiednio dobranego rozpuszczalnika. Konieczna jest także optymalizacja natężenia przepływu próbki przez kolumnę. Powinno być ono tak dobrane, aby zapewnić skuteczną adsorpcję oznaczanych pierwiastków w stosunkowo krótkim czasie. Podczas wzbogacania Cd zastosowałam natężenie przepływu próbki przez kolumnę wynoszące 5 mL/min [H2]. W przypadku jednoczesnego wzbogacania Fe i Zn konieczny był dłuższy czas kontaktu próbki ze złożem w celu efektywnego wzbogacania oznaczanych pierwiastków. Podczas prowadzonych badań zastosowałam natężenie przepływu próbki wynoszące 1 mL/min [H1]. Poza tym kolumny stosowane podczas ekstrakcji do fazy stałej charakteryzują się małą sprawnością mierzoną ilością półek teoretycznych. Ponadto ich filtry wlotowe mogą ulegać zatkaniu przez zawiesiny obecne w analizowanych próbkach, w związku z czym konieczne jest odwirowanie lub sączenie próbki, co wydłuża czas analizy i może powodować straty oznaczanego pierwiastka. Rozpuszczalnik stosowany jako eluent powinien charakteryzować się dużą czystością, co zwiększa koszt analizy [9-11].

Ekstrakcja ciecz-ciecz oraz ekstrakcja do fazy stałej są technikami najczęściej stosowanymi do wzbogacania i wydzielania oznaczanych składników występujących w próbkach w śladowych ilościach. Jednak z powodu ich wad, w ostatnich latach wiele badań skupia się na opracowaniu nowych, efektywnych i niedrogich metod przygotowania próbek do analizy.

Obecnie coraz częściej wykorzystywana jest dyspersyjna ekstrakcja do mikrofazy stałej (DMSPE, ang. *dispersive micro solid-phase extraction*). Technika DMSPE polega na dyspersji adsorbentu w roztworze próbki, a następnie jego oddzieleniu od próbki ciekłej poprzez odwirowanie, sączenie lub zastosowanie zewnętrznego pola magnetycznego. Mała ilość adsorbentu (podczas prowadzonych badań stosowałam ilości od 100 µg [H3] do 20 mg [H5,H6]) jest wprowadzana do roztworu próbki zawierającego oznaczany pierwiastek,

gdzie ulega dyspersji pod wpływem ultradźwięków [12,**H4-H10**] lub mieszania mechanicznego [13,**H3**]. Pozwala to na szybką interakcję pomiędzy oznaczanymi składnikami obecnymi w próbce i powierzchnią adsorbentu, co znacznie wpływa na skrócenie czasu ekstrakcji. Podczas mieszania mechanicznego za pomocą wytrząsarki typu Vorteks czas ekstrakcji wynosił 5 min [**H3**]. W wyniku zastosowania ultradźwięków czas ekstrakcji uległ znacznemu skróceniu i wynosił od 5 s [**H7-H9**] do 30 s [**H4**]. Wspomaganie procesu ekstrakcji za pomocą ultradźwięków lub mieszania mechanicznego zapewnia kontakt całej objętości roztworu próbki z powierzchnią adsorbentu, co zwiększa efektywność wzbogacania oraz zapewnia lepszą powtarzalność procesu. Po rozdzieleniu faz i dekantacji roztworu z nad osadu, do sorbentu z zaadsorbowanym pierwiastkiem dodawałam niewielką ilość rozpuszczalnika (wody redestylowanej lub HNO_3) w celu utworzenia jednorodnej zawiesiny, którą poddawałam analizie. Po wzbogaceniu i wydzieleniu rtęci z zastosowaniem nanocząstek srebra możliwe było rozpuszczenie fazy stałej z zaadsorbowanym pierwiastkiem w HNO_3 o stężeniu 7 mol/L [**H4**]. Pozwoliło to na wyeliminowanie dozowania do atomizera zawiesiny (brak konieczności homogenizacji w celu utworzenia jednorodnej zawiesiny) i pozytywnie wpłynęło na powtarzalność wyników. Schemat dyspersyjnej ekstrakcji do mikrofazy stałej przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat dyspersyjnej ekstrakcji do mikrofazy stałej (DMSPE).

Dyspersyjna ekstrakcja do mikrofazy stałej (DMSPE) posiada kilka ważnych zalet w porównaniu z ekstrakcją do fazy stałej (SPE). Wzbogacanie z zastosowaniem tej techniki jest procesem mniej skomplikowanym, ponieważ nie wymaga kondycjonowania złoża ani wymywania oznaczanych składników ze złoża po ekstrakcji. Poza tym w technice DMSPE zużywa się mniejsze objętości rozpuszczalników oraz niewielkie ilości adsorbentów. Coraz częściej jako adsorbenty stosowane są nanomateriały, ponieważ posiadają one większą powierzchnię właściwą niż dotychczas stosowane sorbenty, co pozytywnie wpływa na efektywność ekstrakcji [14].

Technika DMSPE posiada także pewne wady. Choć jest ona techniką mniej czasochłonną i prostszą niż ekstrakcja do fazy stałej ciągle wymaga wykonania kilku operacji, które mogą być źródłem błędów (m.in. strat oznaczanego składnika lub zanieczyszczenia próbki) oraz mniejszej powtarzalności wyników. Poza tym w celu dokładnego zdyspergowania adsorbentu w rozworze próbki konieczne jest stosowanie ultradźwięków lub mieszania mechanicznego. Pozostałe wady techniki DMSPE dotyczą przede wszystkim stosowanych adsorbentów. Po oddzieleniu adsorbentu od próbki i dodaniu odpowiedniego rozpuszczalnika, konieczne jest utworzenie jednorodnej zawiesiny, która jest analizowana. Wiele sorbentów, głównie pochodzenia naturalnego, takich jak nanorurki haloizytowe [H7-H10] czy bentonit [H6], ma złożony i zmienny skład chemiczny, zależny od miejsca wydobycia. Może to powodować wzrost „ślepej” próby oraz liczne interferencje. Z kolei syntezy oraz chemiczna modyfikacja powierzchni adsorbentów są czasochłonne, a także wymagają stosowania dużych objętości reagentów i zużycia energii [14].

Podczas przeprowadzonych badań dyspersyjną ekstrakcję do mikrofazy stałej stosowałam w celu wzbogacania i wydzielania wybranych pierwiastkach przed ich oznaczeniem w próbkach środowiskowych oraz żywności (Tabela 1) [H3-H10]. W celu uzyskania maksymalnej efektywność ekstrakcji dokonałam wyboru parametrów takich jak:

- pH próbki,
- masa adsorbentu,
- czas ekstrakcji,
- czas wirowania.

Tabela 1. Przykłady zastosowania dyspersyjnej ekstrakcji do mikrofazy stałej podczas oznaczania wybranych pierwiastków w żywności oraz próbkach środowiskowych

Oznaczany pierwiastek	Technika ekstrakcyjna	Adsorbent	Technika detekcji	Analizowane próbki	Lit.
Bi	USA DMSPE ^a	Nanorurki haloizytowe	HR-CS GFAAS ^c	- Woda z morza - Woda z jeziora - Woda z rzeki - Woda ze strumienia - Deszczówka	[H7]
Cd i Pb	DMSPE z mieszanym mechanicznym ^b	Wielościennie nanorurki węglowe	HR-CS GFAAS ^c	- Woda z morza - Woda z jeziora - Woda z kopalni - Woda pitna	[H3]
Cd i Pb	USA DMSPE ^a	Nanorurki haloizytowe modyfikowane dendrymerami	HR-CS GFAAS ^c	- Woda z morza - Woda z jeziora - Woda z kopalni - Woda pitna - Woda ze strumienia	[H10]
F	USA DMSPE ^a	Nanocząstki TiO ₂	HR-CS GFAAS ^c	- Woda z morza - Woda z jeziora - Woda pitna - Zioła	[H5]
Ga, In i Tl	USA DMSPE ^a	Nanorurki haloizytowe	HR-CS GFAAS ^c	- Gleba - Woda z morza - Woda z jeziora - Woda z kopalni	[H9]
Hg	USA DMSPE ^a	Nanocząstki srebra	HR-CS GFAAS ^c	- Woda gruntowa - Woda źródłana - Woda pitna	[H4]
In i Ni	USA DMSPE ^a	Bentonit	HR-CS GFAAS ^c	- Gleba - Osad z jeziora	[H6]
Se	USA DMSPE ^a	Nanorurki haloizytowe	HR-CS GFAAS ^c	- Mąka kukurydziana - Mąka ryżowa - Mąka owsiana - Mąka gryczana - Czosnek - Żurawina - Jagody goji - Rodzynki	[H8]

^a Wspomagana ultradźwiękami dyspersyjna ekstrakcja do mikrofazy stałej.

^b Dyspersyjna ekstrakcja do mikrofazy stałej z mieszanym mechanicznym.

^c Wysokorozdzielcza absorpcyjna spektrometria atomowa z atomizacją elektrotermiczną.

Jednym z najważniejszych etapów w procesie optymalizacji wstępnego wzbogacania wybranych pierwiastków jest wybór odpowiedniego adsorbentu. W toku przeprowadzonych badań jako sorbenty stosowałam: wielościenne nanorurki węglowe [H1-H3,H6], nanocząstki srebra [H4], nanocząstki TiO₂ [H5, H6], nanocząstki ZnO [H6], bentonit [H6], ligninę [H6], chitosan [H6], chitynę [H6], nanorurki haloizytowe [H6-H9] oraz nanorurki haloizytowe modyfikowane dendrymerami [H10].

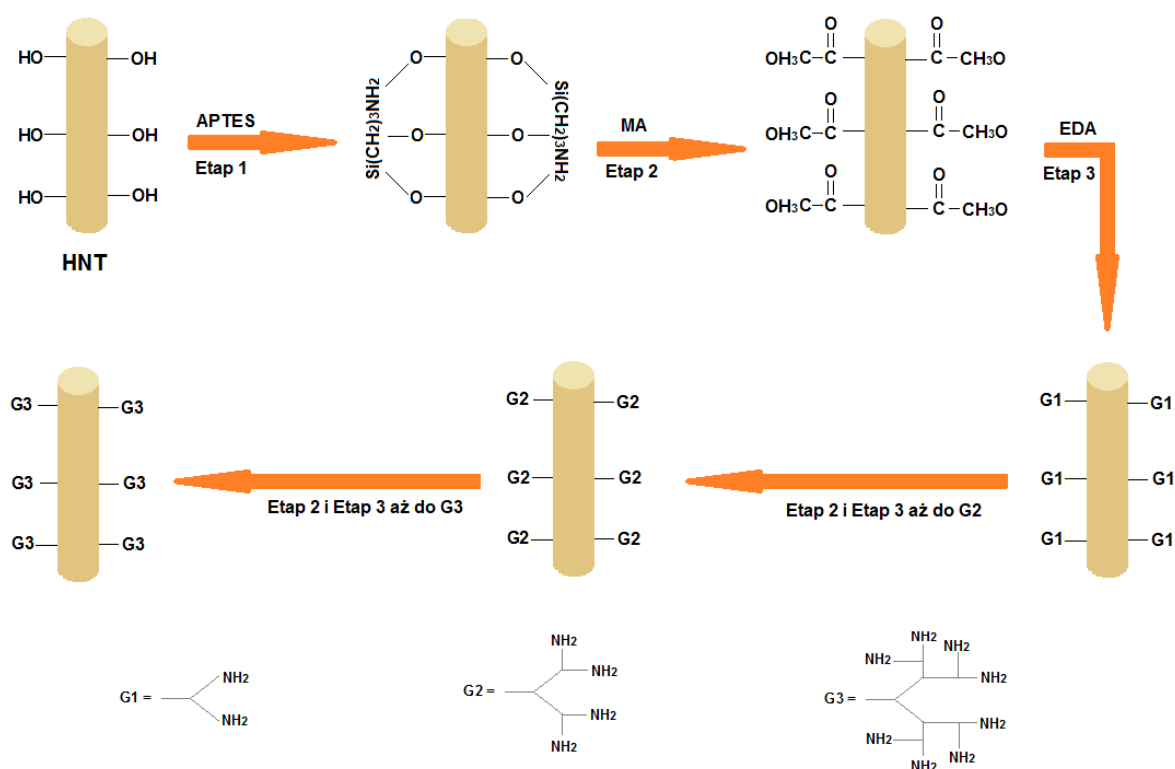
Od wielu lat jako adsorbenty w chemii analitycznej wykorzystywane są: chemicznie modyfikowany żel krzemionkowy, sorbenty polimerowe oraz węgiel aktywny [7]. Obecnie powszechnie stosowane są także nanorurki węglowe [15], nanowłókna [16] oraz grafen [17]. Podstawowym kryterium wyboru sorbentu są jego zdolności adsorpcyjne. Ponadto sorbenty wykorzystywane do celów analitycznych powinny charakteryzować się niską wartością „ślepej” próby. Poza tym ważne są także: łatwość stosowania, dostępność oraz niska cena sorbentu.

Jednym z głównych kierunków rozwoju dyspersyjnej ekstrakcji do mikrofazy stałej jest poszukiwanie nowych adsorbentów, których zastosowanie pozwoliłoby na zwiększenie efektywności procesu wzbogacania. Z tego powodu syntetyzuje się nowe adsorbenty lub modyfikuje powierzchnię już istniejących. Bardzo popularne stały się nanomateriały hybrydowe, składające się z dwóch składników powiązanych na poziomie molekularnym. Zwykle jeden ze składników ma charakter nieorganiczny, a drugi – organiczny.

Podczas przeprowadzonych przeze mnie badań zastosowałam materiał hybrydowy w postaci nanorurek haloizytowych modyfikowanych dendrymerami (HNTs-G3). Badania wykonałam we współpracy z naukowcami z Amirkabir University of Technology w Teheranie. Polegały one na zmodyfikowaniu powierzchni haloizytu dendrymerami pierwszej, drugiej i trzeciej generacji oraz wykorzystaniu otrzymanych adsorbentów do wstępnego wzbogacania Cd i Pb [H10].

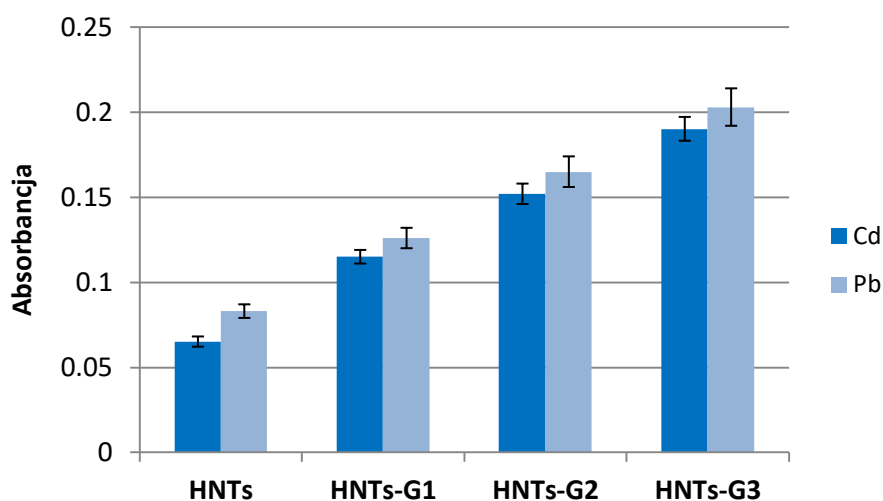
Dendrymery syntezowano metodą rozbieżną, która polega na sekwencyjnym dodawaniu powtarzających się fragmentów do rdzenia i tworzeniu warstw zwanych generacjami [18]. Proces modyfikacji nanorurek haloizytowych przebiegał w kilku etapach. Pierwszy etap polegał na wprowadzeniu na powierzchnię nanorurek grup aminowych. W tym celu do 30 g haloizytu dodano 150 mL toluenu oraz 40 mL 3-aminopropylotrietoksyilanu (APTES). Mieszaninę ogrzewano przez 12 godzin w temperaturze 60 °C. Powstałe w ten sposób połączenie HNTs-APTES stanowiło rdzeń dla wzrostu zakończonych grupami

aminowymi struktur dendrymerycznych. W drugim etapie do 31,25 g HNTs-APTES dodano 15 mL akrylanu metylu (MA) i ogrzewano w temperaturze 60 °C przez 24 godziny prowadząc addycję Michaela, po czym usunięto zanieczyszczenia i wysuszono zmodyfikowane nanorurki haloizytowe. Ostatni etap polegał na dodaniu etylenodiaminy (EDA) i ogrzewaniu przez 24 godziny w temperaturze 60 °C w celu przeprowadzenia aminolizy grup estrowych. W ten sposób otrzymano nanorurki haloizytowe zmodyfikowane dendrymerami pierwszej generacji (HNTs-G1). W wyniku dwukrotnego powtórzenia drugiego i trzeciego etapu syntezy uzyskano nanorurki haloizytowe zmodyfikowane dendrymerami trzeciej generacji (HNTs-G3) [H10]. Na rysunku 2 przedstawiono schemat syntezy zmodyfikowanych nanorurek haloizytowych (HNTs-G3).



Rys. 2. Schemat syntezy nanorurek haloizytowych zmodyfikowanych dendrymerami trzeciej generacji (HNTs-G3) [H10].

Tak przygotowany adsorbent wykorzystałam do wzbogacania Cd i Pb z zastosowaniem wspomaganej ultradźwiękami dyspersyjnej ekstrakcji do mikrofazy stałej (USA DMSPE). Było to pierwsze opisane w literaturze zastosowanie nanorurek haloizytowych zmodyfikowanych dendrymerami do wzbogacania Cd i Pb tą techniką ekstrakcyjną. Podczas przeprowadzonych badań wykazałam, że modyfikacja nanorurek haloizytowych za pomocą dendrymerów pozwala na zwiększenie efektywności ekstrakcji (rys.3), a tym samym na obniżenie granic wykrywalności dla Cd i Pb oznaczanych za pomocą wysokorozdzielczej absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją elektrotermiczną (HR-CS GFAAS) [H10].



Rys. 3. Porównanie sygnałów analitycznych otrzymanych dla Cd i Pb po wzbogacaniu na niemodyfikowanych oraz modyfikowanych dendrymerami nanorurkach haloizytowych (warunki ekstrakcji: stężenie Cd 0,05 $\mu\text{g/L}$; stężenie Pb 1,0 $\mu\text{g/L}$; pH 7; objętość próbki 10 mL; masa adsorbentu 3 mg; czas ekstrakcji 15 s; czas wirowania 3 min) [H10].

Coraz większym zainteresowaniem cieszą się także tanie adsorbenty pochodzenia naturalnego, często będące produktem ubocznym lub odpadem z procesów przemysłowych albo rolnictwa (ang. *low cost sorbents*), takie jak: zeolity, chitosan, chityna, minerały ilaste (np. bentonit i haloizyt), torf, lignina oraz różnego rodzaju biomasa (np. grzyby i bakterie) [19-25]. Jest to spowodowane ostatnimi doniesieniami na temat potencjalnej szkodliwości dla zdrowia ludzi oraz środowiska związanej ze stosowaniem niektórych popularnych adsorbentów, takich jak nanorurki węglowe (CNTs, ang. *carbon nanotubes*). Wyzwanie dla

toksykologii i chemii środowiska mogą także stanowić nowe modyfikacje stosowanych wcześniej adsorbentów, polegające na wprowadzeniu na ich powierzchnię odpowiednich grup funkcyjnych mających na celu zmianę ich właściwości [26]. Z tego powodu wielu naukowców pracuje nad możliwościami zastosowania niedrogich i przyjaznych dla środowiska adsorbentów. Podczas przeprowadzonych badań sprawdziłam możliwość zastosowania do celów analitycznych kilku należących do tej grupy sorbentów: bentonitu [H6], ligniny [H6], chitosanu [H6], chityny [H6] oraz nanorurek haloizytowych [H6-H9]. Opublikowane prace dotyczące możliwości zastosowania jako adsorbentów w dyspersyjnej ekstrakcji do mikrofazy stałej bentonitu do wzbogacania In i Ni [H6], a także nanorurek haloizytowych do wzbogacania Bi [H7], Se [H8] oraz Ga, In i Tl [H9] były pierwszymi doniesieniami literaturowymi na ten temat.

Podstawową wadą absorpcyjnej spektrometrii atomowej, w porównaniu z optyczną spektrometrią emisyjną (OES, ang. *optical emission spectrometry*), jest możliwość oznaczania w tym samym czasie tylko jednego pierwiastka, co znacznie wpływa na czas i koszt analizy. Z tego powodu interesującym rozwiązaniem jest zastosowanie wysokorozdzielczego spektrometru absorpcji atomowej ze źródłem promieniowania ciągłego (HR-CS AAS, ang. *high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry*) w postaci wysokociśnieniowej, krótkołukowej lampy ksenonowej (ang. *xenon short-arc lamp*). Promieniowanie powstaje w niej dzięki wyładowaniom elektrycznym pomiędzy dwoma wolframowymi elektrodami umieszczonymi w szklanej bańce wypełnionej ksenonem. Lampa ta pracuje w trybie tzw. „gorącej plamki” (ang. *hot spot*) ze specjalnym układem chłodzenia, co umożliwia wytwarzanie plazmy o niewielkich rozmiarach w pobliżu powierzchni katody. Zakres emitowanego promieniowania jest bardzo szeroki i wynosi od 190 nm do 900 nm, co daje możliwość przeprowadzenia analizy wielopierwiastkowej w układzie sekwencyjnym bez konieczności wymiany lampy [27]. Spektrometr ten wyposażony jest także w monochromator zbudowany z siatki dyfrakcyjnej typu Echelle. W skład układu optycznego wchodzi także pryzmat wstępnie wyodrębniający wiązkę promieniowania padającego na siatkę. Oba elementy monochromatora umieszczone są w układzie optycznym Littrowa, sprzężonym dwoma wklęsłymi zwierciadłami. Optymalne ustawienie elementów optyki względem siebie wpływa na znaczną poprawę rozdzielczości spektrometru w stosunku do rozwiązań stosowanych w klasycznych spektrometrach absorpcji atomowej. W wysokorozdzielczym spektrometrze absorpcji atomowej jako detektor stosowana jest

matryca CCD (ang. *charge-coupled device*), charakteryzująca się szerokim zakresem pomiarowym, co pozwala na równoczesny pomiar danej linii spektralnej oraz jej otoczenia w celu zapewnienia skutecznej korekcji tła [27,28].

Podczas badań przeprowadzonych z zastosowaniem wysokorozdzielczego spektrometru absorpcji atomowej oprócz analizy jednopierwiastkowej [H2,H4,H7,H8] opracowałam także procedury sekwencyjnego oznaczania Fe i Zn [H1], Cd i Pb [H3,H10] oraz Ga, In i Tl [H9].

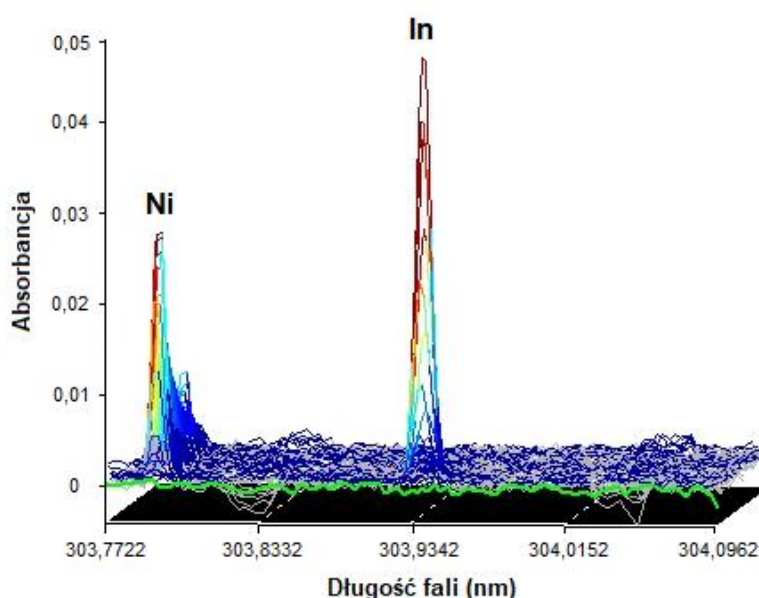
Oprócz sekwencyjnego oznaczania pierwiastków spektrometr ten umożliwia także jednoczesne oznaczanie kilku pierwiastków. W literaturze można znaleźć prace opisujące jednoczesne oznaczanie pierwiastków przy użyciu techniki HR-CS AAS. Technika ta została z powodzeniem zastosowana do jednoczesnego oznaczania: Fe i Ni [29], Cd i Fe [30-32], Cr i Fe [33], Co i V [34], Ni i V [35], Pd, Pt i Rh [36], Mo i Ti [37], Co, Fe, Ni i Pb [38], Mo i Ni [39,40], Co, Al i Fe [41], Cd, Fe i Sn [42], Cd, Cr, Fe i Al (w postaci cząsteczki AlH) [43], Co i Ni [44], Rh i Ru [45] oraz V, Ni i Fe [46].

Podczas przeprowadzonych badań opracowałam procedurę jednoczesnego oznaczania In i Ni w próbkach gleb i osadów po wstępnym wzbogacaniu na bentonicie z zastosowaniem techniki USA DMSPE. Było to pierwsze doniesienie literaturowe na temat możliwości jednoczesnego oznaczania In i Ni z zastosowaniem wysokorozdzielczego spektrometru absorpcji atomowej. Oprócz wyboru parametrów wpływających na efektywność ekstrakcji, takich jak: rodzaj adsorbentu, pH próbki, czas ekstrakcji, masa adsorbentu oraz czas wirowania, dobrałam także parametry wpływające na proces jednoczesnego oznaczania In i Ni. Podczas przeprowadzonych badań dokonałam wyboru analitycznych długości fal dla oznaczanych pierwiastków oraz zoptymalizowałam temperaturę pirolizy i atomizacji. Zbadałam także wpływ różnych modyfikatorów na wielkość sygnału analitycznego [H6].

Jednoczesne oznaczanie kilku pierwiastków jest możliwe wtedy, gdy ich linie analityczne znajdują się wystarczająco blisko siebie, tak, by mogły być zarejestrowane przez detektor w tym samym czasie. Wysokorozdzielczy spektrometr absorpcji atomowej umożliwia obserwację części widma do 0,3 nm w zakresie ultrafioletu oraz do 0,5 nm w zakresie światła widzialnego. Z tego powodu konieczne jest znalezienie pierwiastków, których linie analityczne znajdują się wystarczająco blisko siebie [29].

Podczas jednoczesnego oznaczania pierwiastków dla In zastosowałam linię charakteryzującą się największą czułością (303,935 nm), natomiast Ni oznaczałam używając

mniej czulej linii analitycznej (303,793 nm). Obie linie są przesunięte względem siebie o 0,142 nm, są więc położone wystarczająco blisko (w odległości poniżej 0,3 nm), aby móc jednocześnie oznaczyć obu pierwiastki z zastosowaniem techniki HR-CS GFAAS. Ponadto linia analityczna Ni jest około dwudziestokrotnie mniej czuła niż linia analityczna In. Zatem stosunek czułości obu linii w przybliżeniu odpowiada stosunkowi stężeń In i Ni w próbkach środowiskowych [H6]. Na rysunku 4 przedstawiono przykładowe widmo absorpcyjne uzyskane dla In i Ni podczas jednoczesnego oznaczania z zastosowaniem techniki HR-CS GFAAS po wstępnym wzbogacaniu na bentonicie z zastosowaniem wspomaganiej ultradźwiękami dyspersyjnej ekstrakcji do mikrofazy stałej (USA DMSPE).



Rys. 4. Przykładowe widmo absorpcyjne uzyskane podczas jednoczesnego oznaczania In i Ni z zastosowaniem techniki HR-CS GFAAS. Warunki: stężenie In = 0,25 $\mu\text{g/L}$; stężenie Ni = 4 $\mu\text{g/L}$; pH próbki = 3; masa sorbentu = 20 mg; objętość próbki = 10 mL; czas ekstrakcji= 10 s; czas wirowania = 3 min.

W celu uzyskania poprawnych wyników analizy trzeba także zoptymalizować temperaturę pirolizy i atomizacji dla wszystkich oznaczanych pierwiastków oraz wybrać odpowiedni modyfikator [H6]. Jeśli oznaczane pierwiastki mają podobne właściwości termiczne, optymalizacja programu temperaturowego pieca grafitowego oraz dobór modyfikatora nie są zbyt skomplikowane. Natomiast, gdy oznaczane pierwiastki znacznie

różnią się lotnością, należy zastosować warunki kompromisowe analizy. Wtedy temperatura pirolizy powinna być dobrana tak, aby uniknąć strat najbardziej lotnych pierwiastków, zapewniając równocześnie odparowanie większości składników matrycy. Temperatura atomizacji powinna być wystarczająco wysoka, aby umożliwić skuteczną atomizację i odparowanie najmniej lotnych pierwiastków bez znacznych strat pierwiastków bardziej lotnych. Najbardziej lotne pierwiastki powinny być stabilizowane termicznie za pomocą odpowiednio dobranego modyfikatora [47,48].

Metody spektroskopowe, takie jak optyczna spektrometria emisyjna z plazmą sprzężoną indukcyjnie (ICP-OES, ang. *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*) czy absorpcyjna spektrometria atomowa (AAS), nie są stosowane do oznaczania fluoru ze względu na wysoki potencjał jonizacji tego pierwiastka (17.42 eV), a także dlatego, że jego analityczne długości fal znajdują się poniżej 100 nm. Alternatywną metodą oznaczania fluoru jest absorpcyjna spektrometria cząsteczkowa (MAS, ang. *molecular absorption spectrometry*). Metodę tą można także stosować do oznaczania innych niemetali (np. jodu czy bromu) w postaci cząsteczek dwuatomowych [28].

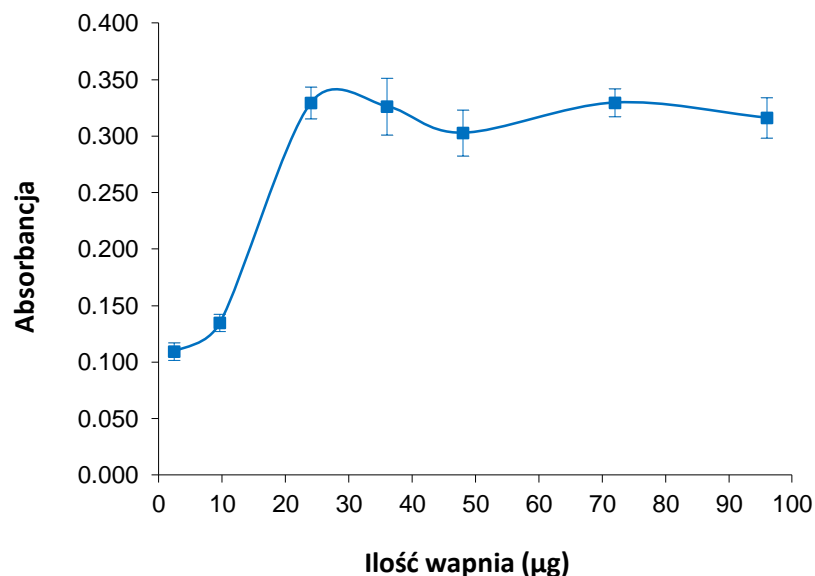
Metoda oznaczania fluoru w postaci cząsteczek dwuatomowych opiera się na tworzeniu trwałych monofluorków glinu [49-51], galu [52-57], wapnia [58-60] lub strontu [61]. Cząsteczki dwuatomowe mogą absorbować promieniowanie o określonej długości fali emitowane przez wysokociśnieniową, krótkołukową lampę ksenonową, tworząc widma absorpcji cząsteczkowej. Widma te są bardziej skomplikowane i składają się z większej liczby linii niż widma atomowe. Zastosowanie wysokorozdzielczego spektrometru absorpcji atomowej daje jednak możliwość ich skutecznego rozdzielania i wykorzystania do celów analitycznych.

Podczas prowadzonych badań opracowałam procedurę oznaczania fluoru w postaci monofluorku wapnia (CaF) w ziołach i próbkach wód po wstępnym wzbogacaniu na nanocząstkach TiO_2 z zastosowaniem wspomaganej ultradźwiękami dyspersyjnej ekstrakcji do mikrofazy stałej [H5]. Było to pierwsze doniesienie literaturowe na temat oznaczania fluoru metodą absorpcyjnej spektrometrii cząsteczkowej po wstępnym wzbogacaniu i wydzielaniu na nanocząstkach TiO_2 .

Tworzenie cząsteczek innych niż pożądanе cząsteczki dwuatomowe jest jednym z potencjalnych źródeł błędów w absorpcyjnej spektrometrii cząsteczkowej. Zmniejsza się wtedy stężenie cząsteczek dwuatomowych oznaczanego pierwiastka w fazie gazowej,

co znacznie wpływa na czułość techniki. Ze względu na stosunkowo wysokie stężenie wapnia występujące w analizowanych próbkach wód i żywności, fluor oznaczałam w postaci monofluorku wapnia. Cząsteczka CaF jest stabilna (energia dysocjacji wiązania wynosi około 529 kJ/mol), a najintensywniejsze pasmo absorpcyjne występuje przy długości fali 606.440 nm [62,63]. Występuje ono zatem w zakresie widzialnym, w którym tylko nieliczne atomy mają linie absorpcyjne. Minimalizuje to możliwość wystąpienia interferencji spektralnych. Jednakże możliwe są zakłócenia spowodowane obecnością chloru. Szerokie pasmo absorpcyjne pochodzące od cząsteczki CaCl może nałożyć się na widmo charakterystyczne dla monofluorku wapnia [64]. W toku badań nie zaobserwowałam znacznych interferencji spektralnych, co mogło być spowodowane skutecznym oddzieleniem oznaczanego pierwiastka od matrycy próbki podczas ekstrakcji.

Podczas przeprowadzonych badań zoptymalizowałam proces tworzenia cząsteczek monofluorku wapnia. Oprócz wpływu temperatury pirolizy i temperatury tworzenia cząsteczek dwuatomowych na wielkość absorbancji zbadalam także wpływ ilości wapnia, ponieważ efektywność tworzenia cząsteczek CaF w znacznym stopniu od niej zależy. Dlatego powinna być ona wystarczająca dla zapewnienia maksymalnej czułości podczas oznaczania fluoru w różnych próbkach rzeczywistych. Wpływ ilości dodawanego do próbki wapnia zbadalam w zakresie od 2,4 do 96 µg. Uzyskane wyniki badań przedstawiłam na rysunku 5. Absorbancja wzrastała wraz ze wzrostem ilości dodawanego wapnia w zakresie od 2,4 do 24 µg. Maksimum absorbancji uzyskałam po dodaniu do próbki 24 µg wapnia. Po dodaniu do próbki większych ilości wapnia nie stwierdziłam znacznego wzrostu sygnału analitycznego, dlatego do dalszych badań wybrałam ilość 24 µg wapnia. W tak dobranych warunkach stosunek molowy wapnia i fluoru ([Ca]:[F]) wyznaczony podczas analizy 20 µL roztworu wzorcowego fluoru w stężeniu 50 µg/L wynosił 11 [H5].



Rys. 5. Wpływ ilości wapnia na sygnał analityczny podczas oznaczania fluoru w postaci monofluorku wapnia. Warunki: stężenie $F = 50 \text{ ng mL}^{-1}$; pH próbki = 3,5; masa adsorbentu = 20 mg; objętość próbki = 10 mL; czas ekstrakcji = 10 s; czas wirowania = 4 min [H5].

W absorpcyjnej spektrometrii atomowej korzystne jest wprowadzanie próbki do atomizera po uprzednim przeprowadzeniu jej w stan gazowy, co pozwala na oddzielenie oznaczanego pierwiastka od pozostałych składników matrycy. Pierwiastki takie jak: As, Bi, Ge, Pb, Se oraz Te łatwo można przeprowadzić z fazy ciekłej do fazy gazowej za pomocą generowania wodorków (HG, ang. *hydride generation*). Lotne formy oznaczanych pierwiastków powstają w wyniku reakcji z silnymi reduktorami (np. NaBH_4) w środowisku kwaśnym [65]. Podczas oznaczania kadmu często stosowana jest technika generowania zimnych par (CVG, ang. *cold vapor generation*), w której jako reduktor zazwyczaj stosowany jest tetrahydroboran(III) sodu (NaBH_4) [65].

Oprócz redukcji z wykorzystaniem klasycznych reduktorów możliwe jest generowanie zimnych kadmu przy udziale promieniowania ultrafioletowego (UV, ang. *ultraviolet*) w obecności niskocząsteczkowych związków organicznych (m.in. kwasu mrówkowego, kwasu octowego lub kwasu propionowego) [66]. W wyniku ich rozpadu pod wpływem promieniowania UV powstają reaktywne indywidua chemiczne, które mogą brać udział w generowaniu lotnych form oznaczanego pierwiastka [67].

Mechanizm generowania lotnych form pierwiastków z udziałem promieniowania UV nie jest do końca poznany. Zakłada się jednak, że w procesie tym mogą zachodzić reakcje, w wyniku których powstają wolne rodniki biorące udział w generowaniu zimnych par [67,68]:



Zastosowanie generowania lotnych form oznaczanych pierwiastków przy udziale promieniowania UV pozwala uniknąć konieczności stosowania szkodliwych dla środowiska reduktorów. Ponadto roztwory zazwyczaj wykorzystywanych reduktorów, takich jak NaBH_4 , są bardzo nietrwałe, w związku z czym konieczna jest ich stabilizacja i przestrzeganie ściśle określonych zasad przechowywania. Dodatkowo podczas stosowania generowania lotnych form pierwiastków przy udziale promieniowania UV nie obserwuje się tak dużego, jak podczas stosowania klasycznych reduktorów, przedostawania kropelek cieczy do układu pomiarowego [H2].

Podczas przeprowadzonych badań zastosowałam reaktor przepływowy skonstruowany w laboratorium. Zbudowany był on z niskociśnieniowej lampy UV o mocy 15 W, emitującej promieniowanie o długości fali do 253,7 nm oraz kwarcowego zwoju umieszczonego wokół lampy, przez który przepływała analizowana próbka z dodatkiem kwasu propionowego. Próbka naświetlana była przez 8 min, po czym trafiała do rozdzielacza faz gaz-ciecz. Lotne formy oznaczanego pierwiastka w strumieniu gazu nośnego kierowane były do atomizera, którym była ogrzewana elektrycznie kwarcowa rurka spektrometru absorpcji atomowej (QTA AAS, ang. *quartz tube atomizer atomic absorption spectrometry*) [H2].

Praca, w której zaproponowałam połączenie wstępnego wzbogacania kadmu na wielościennych nanorurkach węglowych z zastosowaniem ekstrakcji do fazy stałej oraz generowania jego lotnych form przy udziale promieniowania UV i oznaczania techniką absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w ogrzewanej elektrycznie rurce kwarcowej była pierwszym doniesieniem literaturowym na ten temat [H2].

Podczas przeprowadzonych badań wyznaczyłam podstawowe parametry analityczne dla wybranych pierwiastków oznaczanych techniką absorpcyjnej spektrometrii atomowej po wstępnym wzbogacaniu na adsorbentach z zastosowaniem ekstrakcji do fazy stałej oraz dyspersyjnej ekstrakcji do mikrofazy stałej. Wyznaczone parametry analityczne zostały przedstawione w tabeli 2.

Tabela 2. Podstawowe parametry analityczne wyznaczone podczas oznaczania wybranych pierwiastków techniką absorpcyjnej spektrometrii atomowej po wstępnym wzbogacaniu na adsorbentach

Oznaczany pierwiastek	LOD ^a [µg/L]	PF ^b	RSD ^c [%]	Lit.
Bi	0,005	32	4	[H7]
Cd	25	8,8	15	[H2]
Cd	0,001	30	3	[H3]
Cd	0,0005	46	4	[H10]
F	0,13	7	3-15	[H5]
Fe	0,004	25	6	[H1]
Ga	0,02	33	4	[H9]
Hg	0,005	15	6-11	[H4]
In	0,01	37	2-11	[H6]
In	0,01	37	5	[H9]
Ni	0,26	35	2-11	[H6]
Pb	0,03	15	4	[H3]
Pb	0,01	41	5	[H10]
Se	0,01	18	6-9	[H8]
Tl	0,04	31	3	[H9]
Zn	0,0005	20	4	[H1]

^a Granica wykrywalności.

^b Współczynnik wzbogacenia obliczone ze wzoru: $PF = \frac{c_1}{c_2}$, gdzie c_1 – stężenie oznaczanego pierwiastka w fazie stałej, c_2 – stężenie oznaczanego pierwiastka w próbce ciekłej.

^c Względne odchylenie standardowe.

PODSUMOWANIE

Podczas prowadzonych badań opracowałam szereg nowatorskich procedur analitycznych pozwalających na oznaczanie wybranych pierwiastków w próbkach środowiskowych i żywności. Zastosowanie wstępnego wzbogacania oraz wydzielania oznaczanych pierwiastków za pomocą ekstrakcji do fazy stałej [H1,H2] oraz dyspersyjnej ekstrakcji do mikrofazy stałej [H3-H10] pozwoliło na obniżenie granic wykrywalności absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

Podczas przeprowadzonych przeze mnie badań zastosowałam klasyczne adsorbenty, takie jak MWCNTs [H1-H3], nanocząstki TiO_2 [H5], czy nanocząstki srebra [H4], a także tanie sorbenty pochodzenia naturalnego (nanorurki haloizytowe [H6-H9], bentonit [H6], ligninę [H6], chitynę [H6] czy chitosan [H6]) oraz materiał hybrydowy w postaci nanorurek haloizytowych modyfikowanych dendrymerami [H10]. Opracowałam szereg nie stosowanych wcześniej procedur analitycznych pozwalających na zwiększenie możliwości analitycznych absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

Podczas wzbogacania i wydzielania oznaczanych pierwiastków za pomocą dyspersyjnej ekstrakcji do mikrofazy stałej zastosowałam ultradźwięki, co pozwoliło na znaczne skrócenie procesu ekstrakcji [H4-H10].

Wzbogacania Fe i Zn [H1] oraz Cd [H2] z zastosowaniem ekstrakcji do fazy stałej na wielościennych nanorurkach węglowych prowadziłam na przygotowanych w laboratorium kolumnach ekstrakcyjnych, uzyskując wysokie współczynniki wzbogacenia i znaczne obniżenie granic wykrywalności.

Zastosowanie wysokorozdzielczego spektrometru absorpcji atomowej pozwoliło na przeprowadzenie analizy jednopierwiastkowej [H2, H4, H7, H8], a także oznaczania Fe i Zn [H1], Cd i Pb [H3, H10] oraz Ga, In i Tl [H9] w układzie sekwencyjnym.

Podczas przeprowadzonych badań opracowałam procedurę oznaczania fluoru w postaci monofluorku wapnia w ziołach i próbkach wód po wstępnym wzbogacaniu na nanocząstkach TiO_2 z zastosowaniem wspomaganej ultradźwiękami dyspersyjnej ekstrakcji do mikrofazy stałej [H5]. Było to pierwsze doniesienie literaturowe na temat oznaczania fluoru metodą absorpcyjnej spektrometrii cząsteczkowej po wstępnym wzbogacaniu i wydzielaniu na nanocząstkach TiO_2 .

Opracowałam również procedurę jednoczesnego oznaczania In i Ni w glebach i osadach po wstępnym wzbogacaniu na bentonicie z zastosowaniem techniki USA DMSPE [H6]. Praca opisująca możliwości jednoczesnego oznaczania In i Ni z zastosowaniem wysokorozdzielczego spektrometru absorpcji atomowej była pierwszym doniesieniem literaturowym na ten temat.

Nowatorskim rozwiązaniem było także połączenie wstępnego wzbogacania i wydzielania Cd na wielościennych nanorurkach węglowych z zastosowaniem ekstrakcji do fazy stałej oraz generowania jego lotnych form przy udziale promieniowania UV i oznaczania techniką absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w ogrzewanej elektrycznie rurce kwarcowej [H2].

Literatura

- [1] A. Andrade-Eiroa, V. Leroy, P. Dagaut, Y. Bedjanian, *Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in kerosene and bio-kerosene soot*, Chemosphere 78 (2010) 1342-1349.
- [2] A. Azzouz, E. Ballesteros, *Combined microwave-assisted extraction and continuous solid-phase extraction prior to gas chromatography-mass spectrometry determination of pharmaceuticals, personal care products and hormones in soils, sediments and sludge*, Sci. Total Environ. 419 (2012) 208-215.
- [3] A. Andrade-Eiroa, M. Canle, V. Leroy-Cancellieri, V. Cerdà, *Solid-phase extraction of organic compounds: a critical review (Part I)*, TrAC-Trend Anal. Chem. 80 (2016) 641-654.
- [4] B. Buszewski, M. Szultka, *Past, present, and future of solid phase extraction: a review*, Crit. Rev. Anal. Chem. 42 (2012) 198-213.
- [5] Y. Hu, J. Pan, K. Zhang, H. Lian, G. Li, *Novel applications of molecularly-imprinted polymers in sample preparation*, TrAC-Trend Anal. Chem. 43 (2013) 37-52.
- [6] K. Pyrzyńska, *Use of nanomaterials in sample preparation*, TrAC-Trend Anal. Chem. 43 (2013) 100-108.
- [7] I. Liška, *Fifty years of solid-phase extraction in water analysis – historical development and overview*, J. Chrom. A 885 (2000) 3-16.
- [8] G.F. Nordberg, B.A. Fowler, M. Nordberg, L.T. Friberg, *Handbook on the Toxicology of Metals*, (Third Edition), Academic Press 2007.

- [9] P. Stepnowski, E. Synak, B. Szafranek, Z. Kaczyński, *Techniki separacyjne*, Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk, 2010.
- [10] I. Liška, J. Krupčík, P.A. Leclercq, *The use of solid sorbents for direct accumulation of organic compounds from water matrices - a review of solid-phase extraction techniques*, J. High Res. Chromatogr. 12 (1989) 577-590.
- [11] V. Camel, *Solid phase extraction of trace elements*, Spectrochim. Acta B 58 (2003) 1177-1233.
- [12] A.M. Ghaedi, *Trace determination of safranin O dye using ultrasound assisted dispersive solid-phase micro extraction: artificial neural network-genetic algorithm and response surface methodology*, Ultrason. Sonochem. 33 (2016) 129-140.
- [13] P. Salisaeng, P. Arnnok, N. Patdhanagul, R. Burakham, *Vortex-assisted dispersive micro-solid phase extraction using CTAB modified zeolite NaY sorbent coupled with HPLC for the determination of carbamate insecticides*, J. Agric. Food Chem. 64 (10) (2016) 2145-2152.
- [14] T. Khezeli, A. Daneshfar, *Development of dispersive micro-solid phase extraction based on micro and nano sorbents*, TrAC-Trend Anal. Chem. 89 (2017) 99-118.
- [15] B. Socas-Rodríguez, A.V. Herrera-Herrera, M. Asensio-Ramos, J. Hernández-Borges, *Recent applications of carbon nanotube sorbents in analytical chemistry*, J. Chromatogr. A 1357 (2014) 110-146.
- [16] S. Chigome, N. Torto, *A review of opportunities for electrospun nanofibers in analytical chemistry*, Anal. Chim. Acta 706 (2011) 25-36.
- [17] R. Sitko, B. Zawisza, E. Malicka, *Graphene as a new sorbent in analytical chemistry*, TrAC-Trend Anal. Chem. 51 (2013) 33-43.
- [18] G.R. Newkome, E. He, C.N. Moorefield, *Suprasupramolecules with Novel Properties: Metallodendrimers*, Chem. Rev. 99 (1999) 1689-1746.
- [19] S. Babel, T.A. Kurniawan, *Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review*, J. Hazard. Mater. B97 (2003) 219-243.
- [20] D. Sud, G. Mahajan, M.P. Kaur, *Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions: a review*, Bioresour. Technol. 99 (2008) 6017-6027.
- [21] V.K. Gupta, P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, Suhas, *Low-cost adsorbents: growing approach to wastewater treatment- a review*, Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 39 (2009) 783-842.
- [22] W.S. Wan Ngah, M.A.K.M. Hanafiah, *Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review*, Bioresour. Technol. 99 (2008) 3935-3948.

- [23] A. Demirbas, *Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review*, J. Hazard. Mater. 157 (2008) 220-229.
- [24] G.H. Pino, L.M.S. de Mesquita, M.L. Torem, G.A.S. Pinto, *Biosorption of heavy metals by powder of green coconut shell*, Sep. Sci. Technol. 41 (2006) 3141-3153.
- [25] Ş. Kubilay, R. Gürkan, A. Savran, T. Şahan, *Removal of Cu(II), Zn(II) and Co(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto natural bentonite*, Adsorption 13 (2007) 41-51.
- [26] J. Sanchis, M. Farre, D. Barcelo, *Nanoparticles in environmental waters, determination of*, Encyclopedia of Analytical Chemistry, Vols. 1-16, John Wiley & Sons Ltd., 2012.
- [27] B. Welz, H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann, *High-resolution continuum source AAS. The better way to do atomic absorption spectrometry*, Weinheim, Wiley-VCH Verlag, 2005.
- [28] R. Dobrowolski, M. Otto, A. Adamczyk, *Wysokorozdzielcza absorpcyjna spektrometria atomowa cz. I. Nowe możliwości analityczne*, Analityka 1 (2011) 35-38.
- [29] B. Gomez-Nieto, M.J. Gismera, M.T. Sevilla, J.R. Procopio, *Simultaneous and direct determination of iron and nickel in biological solid samples by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry*, Talanta 116 (2013) 860-865
- [30] F. Vignola, D.L.G. Borges, A.J. Curtius, B. Welz, H. Becker-Ross, *Simultaneous determination of Cd and Fe in sewage sludge by high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry with slurry sampling*, Microchem. J. 95 (2010) 333-336.
- [31] L.M.G. dos Santos, B. Welz, R.G.O. Araujo, S.D.C. Jacob, M.G.R. Vale, A. Martens, I.B. Gonzaga Martens, H. Becker-Ross, *Simultaneous determination of Cd and Fe in beans and soil of different regions of Brazil using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sampling*, J. Agric. Food Chem. 57 (2009) 10089-10094.
- [32] L.M.G. dos Santos, R.G.O. Araujo, B. Welz, S.D.C. Jacob, M.G.R. Vale, H. Becker-Ross, *Simultaneous determination of Cd and Fe in grain products using direct solid sampling and high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry*, Talanta 78 (2009) 577-583.
- [33] I.M. Dittert, J.S.A. Silva, R.G.O. Araujo, A.J. Curtius, B. Welz, H. Becker-Ross, *Direct and simultaneous determination of Cr and Fe in crude oil using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry*, Spectrochim. Acta Part B 64 (2009) 537-543.
- [34] I.M. Dittert, J.S.A. Silva, R.G.O. Araujo, A.J. Curtius, B. Welz, H. Becker-Ross, *Simultaneous determination of cobalt and vanadium in undiluted crude oil using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom. 25 (2010) 590-595.

- [35] D.P.C. Quadros, E.S. Chaves, F.B.G. Lepri, D.L.G. Borges, B. Welz, H. Becker-Ross, A.J. Curtius, *Evaluation of Brazilian and Venezuelan crude oil samples by means of the simultaneous determination of Ni and V as their total and non-volatile fractions using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry*, Energy Fuels 24 (2010) 5907-5911.
- [36] M. Resano, M.D. Florez, I. Queralt, E. Margui, *Determination of palladium, platinum and rhodium in used automobile catalysts and active pharmaceutical ingredients using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis*, Spectrochim. Acta Part B 105 (2015) 38-46.
- [37] L. Rello, A.C. Lapeña, M. Aramendía, M.A. Belarra, M. Resano, *A dried urine spot test to simultaneously monitor Mo and Ti levels using solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry*, Spectrochim. Acta Part B 81 (2013) 11-19.
- [38] M. Resano, E. Bolea-Fernandez, E. Mozas, M.R. Florez, P. Grinberg, R.E. Sturgeon, *Simultaneous determination of Co, Fe, Ni and Pb in carbon nanotubes by means of solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom. 28 (2013) 657-665.
- [39] W. Boschetti, A.R. Borges, A.T. Duarte, M.B. Dessuy, M.G.R. Vale, J.B. De Andrade, B. Welz, *Simultaneous determination of Mo and Ni in wine and soil amendments by HR-CS GFAAS*, Anal. Methods 6 (2014) 4247-4256.
- [40] D.V. de Babos, M.A. Bechlin, A.I. Barros, E.C. Ferreira, J.A. Gomes Neto, S.R. de Oliveira, *Cobalt internal standard for Ni to assist the simultaneous determination of Mo and Ni in plant materials by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry employing direct solid sample analysis*, Talanta 152 (2016) 457-462.
- [41] N. Ozbek, M. Ozcan, *Simultaneous determination of Co, Al and Fe by HR-CS GFAAS*, Talanta 148 (2016) 17-21.
- [42] D.J. Leao, M.M.S. Junior, G.C. Brandao, S.L.C. Ferreira, *Simultaneous determination of cadmium, iron, and tin in canned foods using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry*, Talanta 153 (2016) 45-50.
- [43] W. Boschetti, M. Orlando, M. Dullius, M.B. Dessuy, M.G.R. Vale, B. Welz, J.B. de Andrade, *Sequential and simultaneous determination of four elements in soil samples using high-resolution continuum source graphite furnace atomic and molecular absorption spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom. 31 (2016) 1269-1277.
- [44] F. Rovasi Adolfo, P. Cícero do Nascimento, D. Bohrer, L. Machado de Carvalho, C. Viana, A. Guarda, A. Nunes Colim, P. Mattiazzi, *Simultaneous determination of cobalt and nickel in vitamin B12 samples using high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry*, Talanta 147 (2016) 241-245.

- [45] E. Zambrzycka-Szelewa, M. Lulewicz, B. Godlewska-Żyłkiewicz, *Simultaneous determination of rhodium and ruthenium by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry*, Spectrochim. Acta Part B 133 (2017) 81-87.
- [46] A. Cárdenas Valdivia, E. Vereda Alonso, M.M. López Guerrero, J. Gonzalez-Rodriguez, J.M. Cano Pavón, A. García de Torres, *Simultaneous determination of V, Ni and Fe in fuel fly ash using solid sampling high resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry*, Talanta 179 (2018) 1-8.
- [47] M. Resano, M.R. Flórez, E. García-Ruiz, *High-resolution continuum source atomic absorption spectrometry for the simultaneous or sequential monitoring of multiple lines. A critical review of current possibilities*, Spectrochim. Acta Part B 88 (2013) 85-97.
- [48] M. Resano, L. Rello, M. Flórez, M.A. Belarra, *On the possibilities of high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for the simultaneous or sequential monitoring of multiple atomic lines*, Spectrochim. Acta Part B 66 (2011) 321-328.
- [49] M. Gomez Gomez, M.A. Palacios Corvilio, C. Cámara Rica, *Determination of fluoride in drinking water and sea water by aluminium monofluoride molecular absorption spectrometry using an electrothermal graphite furnace*, Analyst 113 (1988) 1109-1112.
- [50] M. Gómez, I. Rodriguez, C. Cámara, M. A. Palacios, *Evaluation of biological sample mineralisation determination of fluorine by graphite furnace absorption spectrometry*, Analyst 115 (1990) 553-557.
- [51] É.L.M. Flores, J.S. Barin, É.M.M. Flores, V.L. Dressler, *A new approach for fluorine determination by solid sampling graphite furnace molecular absorption spectrometry*, Spectrochim. Acta B 62 (2007) 918-923.
- [52] M.D. Huang, H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann, M. Okruss, *Determination of halogens via molecules in the air-acetylene flame using high-resolution continuum source absorption spectrometry: Part I. Fluorine*, Spectrochim. Acta B 61 (2006) 572-578.
- [53] U. Heitmann, H. Becker-Ross, S. Florek, M.D. Huang, M. Okruss, *Determination of non-metals via molecular absorption using high resolution continuum source absorption spectrometry and graphite furnace atomization*, J. Anal. At. Spectrom. 21 (2006) 1314-1320.
- [54] H. Gleisner, B. Welz, J.W. Einax, *Optimization of fluorine determination via the molecular absorption of gallium mono-fluoride in a graphite furnace using a high-resolution continuum source spectrometer*, Spectrochim. Acta B 65 (2010) 864-869.
- [55] H. Gleisner, J.W. Einax, S. Morés, B. Welz, E. Carasek, *A fast and accurate method for the determination of total and soluble fluorine in toothpaste using high-resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry and its comparison with established techniques*, J. Pharm. Biomed. Anal. 54 (2011) 1040-1046.

- [56] Z. Qin, D. McNee, H. Gleisner, A. Raab, K. Kyeremeh, M. Jaspars, E. Krupp, H. Dengand, J. Feldmann, *Fluorine speciation analysis using reverse phase liquid chromatography coupled off-line to continuum source molecular absorption spectrometry (CS-MAS): identification and quantification of novel fluorinated organic compounds in environmental and biological samples*, Anal. Chem., 84 (2012) 6213-6219.
- [57] I. Würtenberger, R. Gus, *A highly sensitive method for in vitro testing of fluorinated drug candidates using high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry (HR-CS MAS)*, Anal. Bioanal. Chem. 406 (2014) 3431-3442.
- [58] S. Morésa, G.C. Monteiro, F. da Silva Santos, E. Carasek, B. Welz, *Determination of fluorine in tea using high-resolution molecular absorption spectrometry with electrothermal vaporization of the calcium mono-fluoride CaF*, Talanta 85 (2011) 2681-2685.
- [59] N. Ozbek, S. Akman, *Determination of fluorine in milk samples via calcium-monofluoride by electrothermal molecular absorption spectrometry*, Food Chem. 138 (2013) 650-654.
- [60] N. Ozbek, S. Akman, *Optimization and application of a slurry sampling method for the determination of total fluorine in flour using a high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometer*, Food Anal. Meth. 9 (2016) 2925-2932.
- [61] N. Ozbek, S. Akman, *Method development for the determination of fluorine in water samples via the molecular absorption of strontium monofluoride formed in an electrothermal atomizer*, Spectrochim. Acta B 69 (2012) 32-37.
- [62] N. Ozbek, S. Akman, *Determination of fluorine in Turkish wines by molecular absorbance of CaF using a high resolution continuum source atomic absorption spectrometer*, LWT Food Sci Technol. 61 (2015) 112-116.
- [63] A.R. Borges, L.L. François, B. Welz, E. Carasek, M.G.R. Vale, *Determination of fluorine in plant materials via calcium mono-fluoride using high-resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry with direct solid sample introduction*, J. Anal. At. Spectrom. 29 (2014) 1564-1569.
- [64] M.D. Huang, H. Becker-Ross, M. Okruss, S. Geisler, S. Florek, S. Richter, A. Meckelburg, *Direct determination of fluorine in niobium oxide using slurry sampling electrothermal high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry*, Spectrochim Acta B. 94-95 (2014) 34-38.
- [65] J. Dědina, D.L. Tsalev, *Hydride generation atomic absorption spectrometry*, Wiley, Chichester, 1995.
- [66] Y. He, X. Hou, Ch. Zheng, R.E. Sturgeon, *Critical evaluation of the application of photochemical vapor generation in analytical atomic spectrometry*, Anal Bioanal. Chem. 388 (2007) 769-774.

[67] Ch. Han, Ch. Zheng, J. Wang, G. Cheng, Y. Lv, X. Hou, *Photo-induced cold vapor generation with low molecular weight alcohol, aldehyde, or carboxylic acid for atomic fluorescence spectrometric determination of mercury*, Anal Bioanal. Chem. 388 (2007) 825-830.

[68] R.E. Sturgeon, P. Grinberg, *Some speculations on the mechanisms of photochemical vapor generation*, J. Anal. At. Spectrom. 27 (2012) 222-231.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych

W latach 2006 - 2009 opublikowałam 9 prac (8 w czasopismach o międzynarodowym zasięgu oraz 1 w czasopiśmie polskojęzycznym). W pracach tych przedstawiłam wyniki badań, które stanowiły podstawę mojej rozprawy doktorskiej. Głównym celem badań było zwiększenie możliwości oznaczania wybranych pierwiastków (As, Bi, Cd, Hg, In, Pb, Sb, Se, Te i Tl) techniką płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej (FAAS, ang. *flame atomic absorption spectrometry*) poprzez opracowanie nowej techniki sprzężonej (HG IAT FAAS, ang. *hydride generation-integrated atom trapping-atomic absorption spectrometry*). Podczas prowadzonych przeze mnie badań zastosowałam generowanie wodorków jako efektywny sposób wprowadzania pierwiastków do układu pomiarowego oraz wzbogacanie i atomizację *in situ* w przystawce aparaturowej łączącej nasadkę szczelinową z kolektorem rurkowym. Efektem połączenia obu technik było zwiększenie czułości i obniżenie granic wykrywalności dla oznaczanych pierwiastków.

Bezpośrednio po uzyskaniu stopnia doktora, w latach 2010 - 2012, kontynuowałam tematykę badawczą. W tym czasie byłam współautorką 3 prac opublikowanych w czasopismach o międzynarodowym zasięgu. Podczas przeprowadzonych badań opracowałam procedury oznaczania germanu [A1], srebra [A2] i niklu [A3] z zastosowaniem techniki sprzężonej HG IAT FAAS. W trakcie badań podjęłam także próbę oznaczenia specyjalnych form cyny (Sn(II) oraz Sn(IV)) [A1]. Podczas analizy wykorzystałam zależność efektywności generowania lotnych form pierwiastka od jego stopnia utlenienia. Opracowane procedury analityczne pozwoliły mi na oznaczenie germanu i cyny w popiołach lotnych, glebie, osadzie dennym, ściekach, wodzie z rzeki oraz czosnku. Nikiel oznaczyłam w popiołach lotnych, glebie, osadzie dennym, ściekach oraz wodzie z rzeki, a srebro – w popiołach lotnych, osadzie dennym oraz stopie niklu.

Podczas dalszych badań opracowałam procedurę oznaczania złota z zastosowaniem techniki generowania lotnych form [A4]. Badania prowadziłam z zastosowaniem wysokorozdzielczego spektrometru absorpcji atomowej z atomizacją w kwarcowej rurce ogrzewanej elektrycznie. Dokonałam także wyboru warunków generowania lotnych form złota. W tym celu zbadałam wpływ bromku didecyldimetyloamoniowego (DDAB) oraz dietyloditiokarbaminianu sodu (DDTC) na efektywność procesu generowania lotnych form oznaczanego pierwiastka. Opracowaną procedurę analityczną zastosowałam do oznaczenia złota w popiołach lotnych, osadzie dennym oraz stopie niklu.

W ostatnim czasie na rynku pojawiło się wiele preparatów witaminowych, których stosowanie jest zalecane w leczeniu i profilaktyce niedoboru makro- i mikroelementów. Suplementy te powinny zawierać wyłącznie składniki, których zawartość jest zadeklarowana przez producenta. Nie powinny one zawierać żadnych szkodliwych i niepożądanych substancji. Kilka badań dowiodło jednak, że preparaty witaminowe dostępne na rynku zawierają niewielkie ilości pierwiastków toksycznych, takich jak As, Cd czy Pb. Podstawową wadą absorpcyjnej spektrometrii atomowej, w porównaniu z optyczną spektrometrią emisyjną (OES, ang. *optical emission spectrometry*), jest możliwość oznaczania w tym samym czasie tylko jednego pierwiastka. Dlatego podczas przeprowadzonych badań opracowałam procedurę sekwencyjnego oznaczania As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb i Se w preparatach witaminowych za pomocą wysokorozdzielczego spektrometru absorpcji atomowej [A5]. Podczas analizy próbek stałych największą trudnością sprawia przeprowadzenie ich do roztworu. Z tego powodu zbadałam także możliwość praktycznego zastosowania opracowanej procedury analitycznej do bezpośredniego oznaczania wybranych pierwiastków w zawiesinach. Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdziłam, iż opracowana procedura analityczna pozwala na sekwencyjne oznaczanie As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb i Se w preparatach witaminowych, zarówno po przeprowadzeniu ich do roztworu, jak i w zawiesinach. Analizie poddałam trzy dostępne na rynku suplementy. Oznaczone stężenia Cr, Cu, Fe, Mn i Se porównałam z zawartościami podanymi przez producentów. Podczas prowadzonych badań oznaczyłam także pierwiastki toksyczne (As, Cd i Pb). Ich zawartość w preparatach farmaceutycznych jest różna i zależy przede wszystkim od procesu produkcji oraz czystości i pochodzenia użytych surowców.

Kadm i ołów są pierwiastkami toksycznymi, które ulegają akumulacji w liściach herbaty. Także glin łatwo akumuluje się w liściach herbaty. Ponadto, ostatnie badania

dowodły, że spożywanie nadmiernych jego ilości może być związane z występowaniem choroby Alzheimera. Mangan natomiast jest pierwiastkiem odgrywającym znaczącą rolę w procesach metabolicznych zachodzących w organizmach żywych. Z tego powodu, podczas prowadzonych badań oznaczyłam Al, Cd, Mn i Pb w liściach herbat białych, zielonych oraz czarnych, w ich naparach z dodatkiem i bez dodatku kwasu cytrynowego, a także w *Red Lapacho* [A6]. Zastosowanie wysokorozdzielczego spektrometru absorpcji atomowej pozwoliło na sekwencyjne oznaczenie wybranych pierwiastków występujących w analizowanych próbkach w niewielkich stężeniach. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, iż dodanie kwasu cytrynowego do naparów herbat białych, zielonych oraz czarnych, a także *Red Lapacho* powoduje zwiększenie stężenia pierwiastków takich jak Al, Cd i Pb. Znaczne stężenia tych pierwiastków oznaczono także w naparach herbat aromatyzowanych. Natomiast wzrost stężenia manganu po dodaniu kwasu cytrynowego zaobserwowano tylko w naparach herbat czarnych i *Red Lapacho*. Podczas prowadzonych badań zmierzono także aktywność przeciwutleniającą w analizowanych próbkach za pomocą tektów DPPH i ABTS. Badania prowadziłam we współpracy z dr inż. Magdaleną Jeszka-Skowron oraz dr hab. inż. Agnieszką Zgoła-Grześkowiak z Instytutu Chemii i Elektrochemii Technicznej Politechniki Poznańskiej.

W toku dalszych badań opracowałam procedurę oznaczania selenu w produktach bezglutenowych [A7]. Selen jest pierwiastkiem niezbędnym do prawidłowego funkcjonowania organizmów żywych, ponieważ wchodzi w skład około 20 enzymów będących silnymi przeciwutleniaczami, bierze udział w syntezie, aktywacji i metabolizmie hormonów tarczycy, chroni przed chorobami układu sercowo - naczyniowego oraz zmniejsza ryzyko wystąpienia niektórych nowotworów. Dieta bezglutenowa jest stosowana w terapii wielu chorób, np. celiakii, jednak na przestrzeni lat u pacjentów stosujących tą dietę zauważono objawy niedoboru selenu. Dlatego kontrola zawartości selenu w bezglutenowych produktach zbożowych jest konieczna. Podczas przeprowadzonych badań poddałam analizie produkty z popularnych zbóż bezglutenowych (kukurydza, ryż i gryka) oraz z nowszych i mniej popularnych na rynku zbóż, takich jak owies, amarant, teff i komosa ryżowa. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, iż w celu uniknięcia niedoborów selenu, pacjenci stosujący dietę bezglutenową powinni wybierać produkty zawierające mniej popularne zboża, a w szczególności owies. Badania prowadziłam we współpracy z dr hab. inż. Anną Gliszczyńską-Świgło, prof. nadzw. UEP i dr Igą Rybicką z Katedry

Technologii i Analizy Instrumentalnej Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu oraz dr inż. Ewą Staniszą z Instytutu Chemii i Elektrochemii Technicznej Politechniki Poznańskiej.

Wysokorozdzielczy spektrometr absorpcji atomowej z atomizacją elektrotermiczną zastosowałam także do oznaczania srebra w przesączu w celu określenia efektywności adsorpcji nanocząstek srebra na materiale hybrydowym krzemionka-lignina [A8]. Badania prowadziłam we współpracy z prof. dr hab. inż. Teofilem Jesionowskim oraz dr inż. Łukaszem Kłapiszewskim z Instytutu Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Poznańskiej.

Ze względu na ciągły rozwój chemii analitycznej konieczne jest nowe spojrzenie na obecność i rolę wielu pierwiastków występujących w środowisku. Niektóre szkodliwe dla człowieka pierwiastki, takie jak rtęć, arsen i selen, występują w środowisku w formie różnorodnych połączeń chemicznych. Formy te różnią się właściwościami i mają różną toksyczność. Z tego powodu, coraz częściej oznaczanie pierwiastków nie polega jedynie na stwierdzeniu ich obecności i ilościowej ocenie ich całkowitej zawartości w analizowanej próbce, ale ważne jest określenie postaci w jakiej dane pierwiastki występują. Dlatego podczas prowadzonych badań, opracowałam procedurę oznaczania specyficjnych formy rtęci po wzbogacaniu na nanocząstkach TiO_2 z zastosowaniem wspomaganą ultradźwiękami dyspersyjnej ekstrakcji do mikrofazy stałej [A9]. Procedurę analityczną zastosowałam do oznaczania rtęci w wodzie z jeziora oraz wodzie z rzeki. Badania prowadziłam we współpracy z dr inż. Ewą Staniszą z Instytutu Chemii i Elektrochemii Technicznej Politechniki Poznańskiej.

German jest pierwiastkiem występującym w próbkach w bardzo niskich stężeniach. Z tego powodu, często konieczne jest zastosowanie wstępnego wzbogacania germanu przed jego oznaczeniem. Podczas prowadzonych badań opracowałam procedurę oznaczania germanu za pomocą wysokorozdzielczego spektrometru absorpcji atomowej po wstępnym wzbogacaniu na nanocząstkach ZnO z zastosowaniem wspomaganą ultradźwiękami dyspersyjnej ekstrakcji do mikrofazy stałej [A10]. German oznaczyłam w próbkach żywności (herbacie, jagodach goji, soku z aloesu i korzeniu imbiru) oraz tabletkach imbirowych. Badania prowadziłam we współpracy z dr inż. Ewą Staniszą z Instytutu Chemii i Elektrochemii Technicznej Politechniki Poznańskiej.

W najbliższym czasie zamierzam kontynuować badania nad zastosowaniem nowych adsorbentów w dyspersyjnej ekstrakcji do mikrofazy stałej do wzbogacania wybranych pierwiastków przed ich oznaczaniem techniką absorpcyjnej spektrometrii atomowej z bezpośrednim wprowadzaniem do atomizera próbek stałych.

Skłama - loda