

Dr Katarzyna Tyszczyk-Rotko

Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

Wydział Chemii

Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej

Załącznik 2a

do wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego

AUTOREFERAT

(w języku polskim)

AUTOREFERAT¹

1. IMIĘ I NAZWISKO: **Katarzyna Tyszcuk-Rotko**

2. POSIADANE DYPLOMY, STOPNIE NAUKOWE – Z PODANIEM NAZWY, MIEJSCA I ROKU ICH UZYSKANIA ORAZ TYTUŁU ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

15.06.2004

Dyplom Magistra

Specjalność: chemia analityczno-nieorganiczna

Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

18.12.2006

Stopień naukowy Doktora nauk chemicznych w zakresie chemii

Specjalność: chemia analityczna

Tytuł rozprawy doktorskiej: „*Filmowa elektroda ołowiowa i galowa jako nowe elektrody w analizie strippingowej*”

Promotor rozprawy doktorskiej: Prof. dr hab. Mieczysław Korolczuk

Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

3. INFORMACJE O DOTYCHCZASOWYM ZATRUDNIENIU W JEDNOSTKACH NAUKOWYCH

12.02.2007 – do chwili obecnej

Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

Wydział Chemii,

Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej

Stanowisko: **Adiunkt**

¹ Autoreferat przygotowano zgodnie ze wzorem zamieszczonym na stronie internetowej Centralnej Komisji do Spraw Stopni i Tytułów

4. WSKAZANIE OSIĄGNIĘCIA WYNIKAJĄCEGO Z ART.16 UST. 2 USTAWY Z DNIA 14 MARCA 2003 R. O STOPNIACH I TYTULE W ZAKRESIE SZTUKI (DZ.U. NR 65, POZ. 595 ZE ZM.)

a) tytuł osiągnięcia naukowego

Jednotematyczny cykl publikacji zatytułowany „**Zastosowanie błonkowej elektrody ołowiowej w analizie śladowej związków biologicznie aktywnych i jonów metali z wykorzystaniem metody woltamperometrii strippingowej**”

b) wykaz publikacji stanowiących rozprawę habilitacyjną

IF – impact factor publikacji naukowych według listy Journal Citation Reports, zgodnie z rokiem opublikowania

CI – liczba cytowań (bez autocytowań) publikacji według bazy Web of Science

Artykuły stanowiące podstawę habilitacji oznaczyłam symbolem „H” [H1-H19]. Komentarz do publikacji przedstawiony w autoreferacie nie zawiera pełnego omówienia uzyskanych wyników, ale stanowi ich zwięzłą charakterystykę. Wszystkie szczegóły, takie jak: tabele, rysunki, równania oraz opis stosowanej aparatury, odczynników, procedury przygotowania próbek zawarte są w załączonych publikacjach. Wszystkie zawarte w komentarzu odniesienia do rysunków bądź tabel zamieszczonych w pracach wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej oznaczałam stosując następujący klucz: HX, tY i HX, rY, gdzie X oznacza numer artykułu a t i r oznacza odpowiednio tabelę lub rysunek o numerze Y (np. zapis H7, t1 oznacza tabelę nr 1 w publikacji H7).

Prace uszeregowałam biorąc pod uwagę realizowany w nich cel naukowy:

- zastosowanie błonkowej elektrody ołowiowej w analizie śladowej związków biologicznie aktywnych

H1. M. Korolczuk, **K. Tyszczyk**, Determination of folic acid by adsorptive stripping voltammetry at a lead film electrode. *Electroanalysis* 19 (2007) 1959-1962.

IF₂₀₀₇ = **2,949**, CI = 7

Mój wkład w powstawanie tej pracy polegał na: współdziałanie w tworzeniu koncepcji całej pracy, wykonaniu wszystkich doświadczeń do tej pracy, współdziałanie w opracowaniu wszystkich wyników. Mój udział procentowy szacuje na **40%**.

H2. M. Korolczuk, **K. Tyszczyk**, Adsorptive stripping voltammetry of trimethoprim at an in situ plated lead film electrode. *Chemical Analysis (Warsaw)* 52 (2007) 1015-1024.

IF₂₀₀₇ = **0,529**, CI = **2**

Mój wkład w powstawanie tej pracy polegał na: współudziale w tworzeniu koncepcji całej pracy, wykonaniu wszystkich doświadczeń do tej pracy, współudziale w opracowaniu wszystkich wyników, przygotowaniu rysunków zamieszczonych w pracy, współredagowaniu publikacji. Mój udział procentowy szacuje na **50%**.

H3. **K. Tyszczyk**, Application an in situ plated lead film electrode to the analysis of testosterone by adsorptive stripping voltammetry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 390 (2008) 1951-1956.

IF₂₀₀₈ = **3,328**, CI = **3**

Mój wkład w powstawanie tej pracy polegał na: stworzeniu koncepcji całej pracy, wykonaniu wszystkich doświadczeń do tej pracy, opracowaniu wszystkich wyników, przygotowaniu wszystkich rysunków, napisaniu całej pracy, korespondowaniu z edytorem, przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuje na **100%**.

H4. **K. Tyszczyk**, M. Korolczuk, In-situ plated lead film electrode for determination of glipizide in pharmaceutical formulation and human urine. *Chemical Analysis (Warsaw)* 54 (2009) 31-41.

IF₂₀₀₉ = **0,702**, CI = **1**

Mój wkład w powstawanie tej pracy polegał na: współudziale w tworzeniu koncepcji całej pracy, wykonaniu wszystkich doświadczeń do tej pracy, współudziale w opracowaniu wszystkich wyników, przygotowaniu rysunków zamieszczonych w pracy, współredagowaniu publikacji. Mój udział procentowy szacuje na **60%**.

H5. **K. Tyszczyk**, M. Korolczuk, New protocol for determination of rifampicine by adsorptive stripping voltammetry. *Electroanalysis* 21 (2009) 101-106.

IF₂₀₀₉ = **2,630**, CI = **3**

Mój wkład w powstawanie tej pracy polegał na: współudziale w tworzeniu koncepcji całej pracy, wykonaniu wszystkich doświadczeń do tej pracy, współudziale w opracowaniu wszystkich wyników, przygotowaniu rysunków zamieszczonych w pracy, współredagowaniu publikacji. Mój udział procentowy szacuje na **50%**.

H6. K. Tyszczyk, Sensitive voltammetric determination of rutin at an in situ plated lead film electrode. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 49 (2009) 558-561.

IF₂₀₀₉ = **2,453**, CI = **10**

Mój wkład w powstawanie tej pracy polegał na: stworzeniu koncepcji całej pracy, wykonaniu wszystkich doświadczeń, opracowaniu wszystkich wyników, przygotowaniu wszystkich rysunków, napisaniu całej pracy, korespondowaniu z edytorem, przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuje na **100%**.

H7. K. Tyszczyk, M. Korolczuk, Voltammetric methods for the determination of sildenafil citrate (Viagra) in pure form and in pharmaceutical formulations. *Bioelectrochemistry* 78 (2010) 113 – 117.

IF₂₀₁₀ = **3,520**, CI = **9**

Mój wkład w powstawanie tej pracy polegał na: współudziale w tworzeniu koncepcji całej pracy, wykonaniu wszystkich doświadczeń do tej pracy, współudziale w opracowaniu wszystkich wyników, przygotowaniu rysunków zamieszczonych w pracy, napisaniu pracy, korespondowaniu z edytorem, współudziale w przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuje na **60%**.

H8. K. Tyszczyk, M. Korolczuk, Analysis of organic compounds using an in situ plated lead film electrode, *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening* 13 (2010) 753-757.

IF₂₀₁₀ = **2,573**, CI = **1**

Mój wkład w powstawanie tej pracy polegał na: współudziale w tworzeniu koncepcji całej pracy, przygotowaniu rysunków zamieszczonych w pracy, napisaniu pracy, korespondowaniu z edytorem, współudziale w przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuje na **80%**.

H9. K. Tyszczyk, Determination of diazepam, temazepam and oxazepam at the lead film electrode by adsorptive cathodic stripping voltammetry. *Electroanalysis* 22 (2010) 1975-1984.

IF₂₀₁₀ = **2,721**, CI = **0**

Mój wkład w powstawanie tej pracy polegał na: stworzeniu koncepcji całej pracy, wykonaniu wszystkich doświadczeń, opracowaniu wszystkich wyników, przygotowaniu wszystkich rysunków, napisaniu całej pracy, korespondowaniu z edytorem, przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuje na **100%**.

H10. K. Tyszczuk, A. Skalska-Kamińska, A. Woźniak, Voltammetric method using a lead film electrode for the determination of caffeic acid in a plant material. *Food Chemistry* 125 (2011) 1498-1503.

IF₂₀₁₀ = **3,458**, CI = 2

Mój wkład w powstawanie tej pracy polegał na: współdziałanie w tworzeniu koncepcji całej pracy, wykonaniu wszystkich pomiarów woltamperometrycznych, opracowaniu wyników woltamperometrycznych oznaczeń kwasu kawowego, przygotowaniu wszystkich rysunków zamieszczonych w pracy, napisaniu pracy, korespondowaniu z edytorem, przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuje na **70%**.

H11. K. Tyszczuk-Rotko, New voltammetric procedure for determination of thiamine in commercially available juices and pharmaceutical formulation using a lead film electrode. *Food Chemistry* 134 (2012) 1239-1243.

IF₂₀₁₀ = **3,458**, CI = 0

Mój wkład w powstawanie tej pracy polegał na: stworzeniu koncepcji całej pracy, wykonaniu wszystkich doświadczeń, opracowaniu wszystkich wyników, przygotowaniu wszystkich rysunków, napisaniu całej pracy, korespondowaniu z edytorem, przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuje na **100%**.

H12. K. Tyszczuk-Rotko, I. H. Taşdemir, Application of an in situ plated lead film electrode to the determination of organic compounds in alkaline media. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 670 (2012) 11-15.

IF₂₀₁₀ = **2,732**, CI = 0

Mój wkład w powstawanie tej pracy polegał na: współdziałanie w tworzeniu koncepcji całej pracy, wykonaniu wszystkich doświadczeń, których wyniki zostały zamieszczone w tej pracy, współdziałanie w opracowaniu wszystkich wyników, przygotowaniu wszystkich rysunków zamieszczonych w pracy, napisaniu całej pracy, korespondowaniu z edytorem, przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuje na **85%**.

- zbadanie zależności między morfologią blonki a rejestrowanym sygnałem analitycznym i zakresem potencjałów pracy elektrody.

H13. K. Tyszczuk, The fabrication and characterization of an ex situ plated lead film electrode prepared with the use of a reversibly deposited mediator metal. *Electrochimica Acta* 56 (2011) 3975-3980.

IF₂₀₁₀ = **3,642**, CI = 0

Mój wkład w powstawanie tej pracy polegał na: stworzeniu koncepcji całej pracy, wykonaniu wszystkich doświadczeń do tej pracy, opracowaniu wszystkich wyników, przygotowaniu wszystkich rysunków, napisaniu całej pracy, korespondowaniu z edytorem, przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuje na **100%**.

H14. K. Tyszczyk, Correlation between the plating regime of lead film deposition and electrode response after accumulation of organic compound. Microscopic study. *Sensors and Actuators B: Chemical* 156 (2011) 899-905.

IF₂₀₁₀ = **3,368**, CI = 0

Mój wkład w powstawanie tej pracy polegał na: stworzeniu koncepcji całej pracy, wykonaniu wszystkich doświadczeń do tej pracy, opracowaniu wszystkich wyników, przygotowaniu wszystkich rysunków, napisaniu całej pracy, korespondowaniu z edytorem, przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuje na **100%**.

H15. K. Tyszczyk-Rotko, Influence of Pb(II) concentration and pH of acetate buffer on the potential window of a lead film electrode: an atomic force microscopic study. *Microscopy and Microanalysis* 18 (2012) 531-537.

IF₂₀₁₀ = **3,259**, CI = 0

Mój wkład w powstawanie tej pracy polegał na: stworzeniu koncepcji całej pracy, wykonaniu wszystkich doświadczeń do tej pracy, opracowaniu wszystkich wyników, przygotowaniu rysunków, napisaniu całej pracy, korespondowaniu z edytorem, przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuje na **100%**.

- rozszerzenie możliwości zastosowania błonkowej elektrody ołowiowej w analizie śladowej jonów metali

H16. K. Tyszczyk, M. Korolczuk, Adsorptive stripping voltammetric determination of trace concentrations of molybdenum at an in situ plated lead film electrode. *Analytica Chimica Acta* 624 (2008) 232-237.

IF₂₀₀₈ = **3,146**, CI = 9

Mój wkład w powstawanie tej pracy polegał na: współudziale w tworzeniu koncepcji całej pracy, wykonaniu wszystkich doświadczeń do tej pracy, współudziale w opracowaniu wszystkich wyników, przygotowaniu rysunków zamieszczonych w pracy, napisaniu pracy,

korespondowaniu z edytorem, współdziałał w przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuje na **60%**.

H17. K. Tyszczyk, I. Rutyna, M. Korolczuk, Determination of trace of cobalt in complex matrixes by catalytic adsorptive stripping voltammetry at a lead film electrode. *Electroanalysis* 21 (2009) 779-782.

IF₂₀₀₉ = **2,630**, CI = 1

Mój wkład w powstawanie tej pracy polegał na: współdziałał w tworzeniu koncepcji całej pracy, współdziałał w opracowaniu wyników i przygotowaniu rysunków zamieszczonych w pracy. Mój udział procentowy szacuje na **40%**.

H18. M. Korolczuk, A. Stepniowska, **K. Tyszczyk**, Determination of cadmium by stripping voltammetry at a lead film electrode. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 89 (2009) 727 – 734.

IF₂₀₀₉ = **1,703**, CI = 3

Mój wkład w powstawanie tej pracy polegał na: współdziałał w tworzeniu koncepcji całej pracy i opracowaniu wyników. Mój udział procentowy szacuje na **40%**.

H19. K. Tyszczyk-Rotko, J. Maj, A lead film electrode for adsorptive stripping voltammetric analysis of ultra trace tungsten(VI) in acidic medium. *Electroanalysis* 24 (2012) 101-106.

IF₂₀₁₀ = **2,721**, CI = 0

Mój wkład w powstawanie tej pracy polegał na: współdziałał w tworzeniu koncepcji całej pracy, wykonaniu wszystkich pomiarów woltamperometrycznych, opracowaniu wyników woltamperometrycznych oznaczeń W(VI), przygotowaniu wszystkich rysunków zamieszczonych w pracy, napisaniu pracy, korespondowaniu z edytorem, przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuje na **80%**.

Sumaryczny impact factor jednotematycznego cyklu publikacji wchodzącego w skład rozprawy habilitacyjnej według listy Journal Citation Reports, zgodnie z rokiem opublikowania: **51,522**

c) omówienie celu naukowego wyżej wymienionych prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

1) Wstęp i omówienie celu naukowego wyżej wymienionych prac

Wstęp

Terminem woltamperometria określa się zespół metod elektrochemicznych, które polegają na rejestracji zmiany natężenia prądu w zależności od przykładanego do stacjonarnej elektrody wskaźnikowej potencjału. Jedną z najczulszych metod stosowanych w analizie śladowej i analizie specyficzy jest woltamperometria strippingowa (SV) (zwana również woltamperometrią z zateżaniem lub woltamperometrią inwersyjną). Granice wykrywalności większości procedur opracowanych z wykorzystaniem tej metody są rzędu 10^{-10} lub 10^{-9} mol L⁻¹, a w sprzyjających warunkach wynoszą one nawet poniżej 10^{-13} mol L⁻¹.

Wysoka czułość i selektywność woltamperometrii strippingowej wynika z zateżania analitu przed właściwym procesem elektrodowym, stanowiącym podstawę oznaczenia [1]. Proces zateżania może zachodzić na drodze elektrolizy (anodowa woltamperometria strippingowa – ASV), adsorpcji (adsorpcyjna woltamperometria strippingowa – AdSV), reakcji elektrodowej prowadzącej do utworzenia trudno rozpuszczalnego związku na powierzchni elektrody (katodowa woltamperometria strippingowa – CSV) [2]. Po etapie zateżania następuje etap rejestracji sygnału analitycznego (etap strippingu) w wyniku utleniania, redukcji, a rzadko w wyniku desorpcji nagromadzonej substancji [2-4].

W metodzie woltamperometrii strippingowej stosuje się całą gamę elektrod pracujących. Zastosowany rodzaj elektrody pracującej w oznaczeniach metodą SV ma m.in. wpływ na możliwość uzyskania niskich granic wykrywalności i dobrego rozdzielania sygnałów analitycznych. Do 2000 roku w woltamperometrii strippingowej bardzo często stosowane były elektrody rtęciowe, takie jak: wisząca kroplowa elektroda rtęciowa (HMDE) i błonkowa elektroda rtęciowa (MFE) [2, 5-8]. Elektrody te pomimo wielu zalet posiadają jedną zasadniczą wadę, rtęć i sole rtęci są lotne i toksyczne. W związku z tym, dąży się do poszukiwania nowych materiałów pozwalających na otrzymanie elektrod, które posiadałyby zalety elektrod rtęciowych a jednocześnie byłyby mniej toksyczne. Niewątpliwym sukcesem w tej dziedzinie było wprowadzenie, przez grupę badawczą Pana Profesora J. Wanga, błonkowych elektrod bizmutowych [9].

W 2005 roku pod kierownictwem Pana Prof. dr hab. Mieczysława Korolczuka wprowadziliśmy do oznaczeń metodą adsorpcyjnej woltamperometrii strippingowej błonkową elektrodę ołowiową (PbFE) [publikacja nr 1 w wykazie prac opublikowanych przed

uzyskaniem stopnia naukowego doktora]. Pomimo, że ołów i związki ołowiu stosowane do przygotowania PbFE są toksyczne, ich lotność i toksyczność jest mniejsza w porównaniu z rtęcią i solami rtęci stosowanymi do przygotowania elektrod rtęciowych [10-12]. Z wykorzystaniem tego sensora w trakcie badań do rozprawy doktorskiej opracowałam szereg bardzo czułych i selektywnych woltamperometrycznych procedur oznaczania śladowych stężeń jonów metali, takich jak Ni(II), Co(II), U(VI) [publikacje nr 1, 2, 5 w wykazie prac naukowych opublikowanych przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora i publikacje nr 2 i 3 w wykazie prac opublikowanych po uzyskaniu stopnia naukowego doktora].

Cel naukowy ww. prac

Oznaczanie śladowych zawartości substancji organicznych w preparatach farmaceutycznych, próbkach biologicznych i środowiskowych jest jednym z podstawowych zadań nowoczesnej chemii analitycznej. Do oznaczeń tych wykorzystuje się zazwyczaj metody chromatograficzne i spektroskopowe, które wymagają często czasochłonnego etapu przygotowania próbki. Wśród technik elektrochemicznych woltamperometria, a w szczególności adsorpcyjna woltamperometria strippingowa jest szybko rozwijającą się techniką z wieloma możliwościami zastosowania w analizie związków organicznych, ze względu na jej wysoką czułość, dokładność, precyzję i niski koszt aparatury [13-17]. Większość opisanych w literaturze woltamperometrycznych procedur oznaczania substancji organicznych wymaga zastosowania elektrod rtęciowych [18-27]. W literaturze opisane są również procedury z wykorzystaniem innych elektrod, takich jak: modyfikowane i niemodyfikowane elektrody z węgla szklistego [28, 29], modyfikowane i niemodyfikowane pastowe elektrody węglowe [30-37], czy elektrody diamentowe domieszkowane borem [38-42]. Elektrody te charakteryzują się niższą toksycznością od elektrod rtęciowych, ale w wielu przypadkach oferują wyższe granice wykrywalności niż te uzyskane na HMDE i MFE.

Już w trakcie prowadzonych przeze mnie eksperymentów do rozprawy doktorskiej udało mi się potwierdzić możliwość wykorzystania błonkowej elektrody ołowiowej do oznaczania związków biologicznie aktywnych metodą woltamperometrii strippingowej. W związku z tym po uzyskaniu stopnia naukowego doktora i rozpoczęciu pracy na stanowisku adiunkta na Wydziale Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, tj. w lutym 2007 roku, moim **głównym celem naukowym było zastosowanie błonkowej elektrody ołowiowej do oznaczania śladowych stężeń związków biologicznie aktywnych metodą adsorpcyjnej woltamperometrii strippingowej**. W efekcie tej działalności naukowo-

badawczej powstało 12 artykułów, wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej [publikacje oznaczone symbolem **H1-H12**]. Część tych badań była realizowana w ramach projektu badawczego Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego pt. „Analiza strippingowa związków biologicznie czynnych z wykorzystaniem błonkowej elektrody ołowiowej” (*Numer projektu*: N N204 1472 33) oraz grantu indywidualnego Prorektora UMCS ds. Nauki pt. „Oznaczanie witaminy B₁ na generowanej in situ filmowej elektrodzie ołowiowej metodą adsorpcyjnej woltamperometrii strippingowej”.

W przypadku elektrod modyfikowanych, mikroskopowa struktura elektrochemicznie osadzonej błonki zależy od wielu czynników, takich jak: potencjał i czas osadzania, skład roztworu, z którego generowana jest błonka, rodzaj zastosowanej metody osadzania błonki. Czynniki te mają m.in. bardzo duży wpływ na wysokość i kształt otrzymywanych pików, a w konsekwencji na granice wykrywalności, jak również na zakres potencjałów pracy elektrody. W związku z tym **innym celem naukowym prac wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej było zbadanie wpływu tych czynników na mikroskopową strukturę osadzonej błonki ołowiu oraz zbadanie zależności między morfologią błonki, a rejestrowanym sygnałem analitycznym i zakresem potencjałów pracy elektrody.** Efektem tej pracy są 3 artykuły opublikowane w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym [publikacje oznaczone symbolem **H13-H15**].

W rozprawie doktorskiej przedstawiłam procedury oznaczania, takich jonów jak: Ni(II), Co(II) i U(VI) metodą adsorpcyjnej woltamperometrii strippingowej na błonkowej elektrodzie ołowiowej. Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora prowadziłam również badania, których **celem naukowym było rozszerzenie możliwości praktycznego zastosowania błonkowej elektrody ołowiowej w monitoringu śladowych stężeń jonów metali w próbkach o skomplikowanej matrycy, jak również w oznaczeniach śladowych stężeń innych jonów metali niż te, których procedury zostały opisane w mojej rozprawie doktorskiej.** W efekcie tej działalności naukowo-badawczej powstały 4 artykuły wchodzące również w skład rozprawy habilitacyjnej [publikacje oznaczone symbolem **H16-H19**].

2) omówienie osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

Głównym przedmiotem moich zainteresowań po uzyskaniu stopnia naukowego doktora było zastosowanie błonkowej elektrody ołowiowej do oznaczania związków biologicznie aktywnych metodą adsorpcyjnej woltamperometrii strippingowej. Opracowałam woltamperometryczne procedury oznaczania, takich związków jak: kwas foliowy [**H1**], trimetoprim [**H2**], testosteron [**H3**], glipizyd [**H4**], rifampicyna [**H5**], rutyna [**H6**], cytrynian

sildenafilu [H7], diazepam, temazepam i oxazepam [H9], kwas kawowy [H10], tiamina [H11], dizopiramid [H12]. Ponadto, na zaproszenie Pana Profesora Sibela A. Ozkana przygotowałam pracę przeglądową dotyczącą oznaczania związków biologicznie aktywnych na PbFE. Artykuł pt. „Analysis of organic compounds using an in situ plated lead film electrode” został opublikowany w *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening* w 2010 roku [H8].

Oznaczanie związków biologicznie aktywnych w lekach jest niezwykle ważne, ze względu na konieczność wprowadzania do organizmu ściśle zalecanej dawki. Zalecane dawki leku ustalane są m.in. biorąc pod uwagę zdolności organizmu ludzkiego do metabolizowania oraz wydalania leku. Wydalanie leku lub jego metabolitów przyczynia się bowiem do zmniejszenia zawartości substancji czynnej w organizmie. Stąd konieczność oznaczania zawartości substancji czynnych leków i ich metabolitów w płynach ustrojowych. Ponadto, np. u sportowców wykonuje się analizę płynów ustrojowych na obecność substancji dopingujących, takich jak testosteron.

Do oznaczeń tych wykorzystuje się zazwyczaj metody chromatograficzne [43-66] i spektroskopowe [67-73], które wymagają często oczyszczenia próbek z interferentów, jak również zagęszczenia analitu, co przyczynia się do wydłużenia czasu analizy. W literaturze opisane są również metody elektrochemiczne, pozwalające na oznaczanie śladowych stężeń badanych przez mnie związków biologicznie aktywnych, ale są one rzadko wykorzystywane m.in. ze względu na konieczność stosowania toksycznych elektrod rtęciowych. W swoich badaniach chciałam powiązać zalety metody adsorpcyjnej woltamperometrii stripingowej, czyli jej wysoką czułość, dokładność, precyzję i niski koszt aparatury z zaletami stosowania w tej metodzie błonkowej elektrody ołowiowej, czyli m.in. jej niższą toksyczność od elektrod rtęciowych, jak również możliwość zateżenia na błonce ołowiu związków biologicznie aktywnych.

Pierwsza opublikowana praca z tej dziedziny [H1] dotyczy oznaczania kwasu foliowego na PbFE metodą AdSV. Kwas foliowy to witamina z grupy B. Organizm ludzki nie potrafi go wytwarzać i musi być on dostarczony z pożywieniem bądź w postaci preparatów farmaceutycznych. Kwas foliowy bierze udział w syntezie kwasów nukleinowych, jest niezbędny w procesie wzrostu i rozmnażania. Jego obecność jest konieczna do powstawania w szpiku czerwonych krwinek, rozwoju i prawidłowego funkcjonowania układu nerwowego. Każdy pomiar w opisaney w pracy [H1] woltamperometrycznej procedurze składa się z następujących etapów:

- **I etap** - elektrochemiczne oczyszczanie elektrody po poprzednim pomiarze w wyniku polaryzacji elektrody do potencjałów bardziej dodatnich niż potencjał utleniania ołowiu (+0,5 V),
- **II etap** - jednoczesne osadzanie błonki ołowiu metodą in situ i nagromadzenie kwasu foliowego przy potencjale -0,88 V,
- **III etap** - redukcja nagromadzonego na błonce ołowiu kwasu foliowego w trakcie zmiany potencjału w zakresie od -0,88 do -1,2 V.

Pomiary prowadziłam z roztworów nieodtlenionych, co jest niewątpliwą zaletą PbFE w porównaniu do elektrod rtęciowych. Przyczynia się to bowiem do skrócenia czasu analizy. Otrzymana granica wykrywalności dla czasu nagromadzenia 300 s wynosi 7×10^{-10} mol L⁻¹ i jest wyższa niż te uzyskane przy oznaczaniu kwasu foliowego z wykorzystaniem elektrod rtęciowych, ale niższa niż te uzyskane na innych elektrodach stałych [74-87]. W celu sprawdzenia nowej procedury oznaczania kwasu foliowego na elektrodzie z węgla szklanego pokrytej elektrochemicznie błonką ołowiu, wykonałam analizę dwóch preparatów farmaceutycznych: Folovit i Acidum Folicum. Otrzymane wyniki porównałam do tych deklarowanych przez producenta (H1, t1). Na podstawie otrzymanych wyników zaprezentowanych w publikacji [H1] mogę stwierdzić, że generowana in situ błonkowa elektroda ołowiowa w niektórych przypadkach może zastąpić elektrody rtęciowe przy oznaczaniu kwasu foliowego w preparatach farmaceutycznych. Otrzymane sygnały analityczne kwasu foliowego na PbFE są dobrze ukształtowane i powtarzalne (względne odchylenie standardowe przy oznaczaniu kwasu foliowego o stężeniu 2×10^{-8} mol L⁻¹ wynosi 3,9% (n=5)).

W pracach [H2-H4] przedstawiłam woltamperometryczne procedury oznaczania trimetoprimu [H2], testosteronu [H3] i glipizydu [H4] na generowanej in situ błonkowej elektrodzie ołowiowej metodą adsorpcyjnej woltamperometrii strippingowej.

Trimetoprim to inhibitor reduktazy kwasu dihydrofoliowego (DHFR), pochodna diaminopirymidyny o działaniu bakteriostatycznym. Jest on składnikiem wielu preparatów farmaceutycznych stosowanych między innymi przy leczeniu zakażeń dróg moczowych i układu oddechowego. Testosteron (17β-hydroksy-4-androsten-3-on) popularnie jest nazywany „hormonem męskim”. Odpowiedzialny jest za procesy związane z mechanizmem życia płciowego mężczyzn. Współczesne badania potwierdzają, że testosteron przyczynia się do szybkiego spalania tłuszczu, poprawia samopoczucie i nadaje pewności siebie, dzięki czemu powszechnie jest stosowany w środkach dopingujących. Zbyt wysoka lub niedostateczna ilość testosteronu w organizmie może być przyczyną wielu schorzeń

i dolegliwości. Glipizyd (pochodna sulfonilomocznika) jest substancją czynną leków przeciwcukrzycowych. Jego działanie polega na zmniejszaniu stężenia glukozy we krwi pobudzając wydzielanie insuliny z komórek trzustki u osób z częściowo zachowanym wydzielaniem insuliny własnej. Zapobiega zlepianiu się krwinek oraz tworzeniu mikrozakrzepów w naczyniach. Zwiększa syntezę glikogenu w wątrobie, hamuje uwalnianie glukozy z wątroby, powoduje zwiększenie liczby receptorów insulinowych w wątrobie.

W pracach [H2-H4] sygnały analityczne oznaczanego trimetoprimu, testosteronu i glipizydu na generowanej in situ błonkowej elektrodzie ołowiowej otrzymywałam w wyniku ich redukcji po wcześniejszym ich nagromadzeniu w etapie załączenia. Pomiaru w tych trzech opracowanych procedurach prowadziłam z roztworów nieodtlenionych. W przypadku oznaczania trimetoprimu i testosteronu na PbFE nagromadzenie tych substancji prowadziłam jednocześnie z osadzaniem błonki ołowiu, odpowiednio przy potencjale -1,275 V i -1,1 V [H2, H3]. Przyczynia się to do skrócenia czasu analizy, ze względu na brak konieczności wprowadzania dodatkowego etapu osadzania błonki ołowiu na powierzchni elektrody z węgla szklanego. W pracach [H2, H3] pokazałam dodatkową zaletę błonkowej elektrody ołowiowej, a mianowicie możliwość pracy przy potencjałach ujemnych, które są nieosiągalne dla elektrod innych niż elektrody rtęciowe (potencjał piku trimetoprimu jest równy -1,48 V, zaś testosteronu -1,31 V). PbFE była w łatwy sposób regenerowana przez elektrochemiczne oczyszczanie przy potencjale +0,5 V po każdym pomiarze, a następnie osadzanie nowej błonki ołowiu przed każdym pomiarem. W przypadku oznaczania glipizydu [H4] osadzanie błonki ołowiu prowadziłam przy potencjale -1,25 V, zaś nagromadzenie glipizydu przy potencjale -0,6 V. Wartości granic wykrywalności otrzymane na PbFE przedstawione są w Tabeli 1. Otrzymane granice wykrywalności są nieco wyższe od tych uzyskanych na elektrodach rtęciowych, ale niższe niż te uzyskane na innych elektrodach stałych [88-96]. Otrzymane sygnały analityczne trimetoprimu, testosteronu i glipizydu na PbFE są dobrze ukształtowane i powtarzalne (względne odchylenie standardowe dla $n = 5$ przy oznaczaniu: trimetoprimu o stężeniu 1×10^{-7} mol L⁻¹ wynosi 4,2%, testosteronu o stężeniu 1×10^{-7} mol L⁻¹ wynosi 3,8%, glipizydu o stężeniu 5×10^{-9} mol L⁻¹ wynosi 3,5%). W celu sprawdzenia nowych procedur oznaczania tych substancji na generowanej in situ błonkowej elektrodzie ołowiowej wykonałam analizę preparatów farmaceutycznych zawierających odpowiednio trimetoprim, testosteron i glipizyd. Otrzymane wyniki porównałam do tych deklarowanych przez producenta, jak również w przypadku testosteronu i glipizydu do wyników otrzymanych metodami opisanymi w literaturze i uzyskałam zadowalające wyniki oznaczeń. W przypadku oznaczania trimetoprimu, testosteronu

i glipizydu w preparatach farmaceutycznych na generowanej in situ błonkowej elektrodzie ołowiowej nie obserwowałam interferencji od matrycy badanych leków.

Zaproponowane w pracach [H2-H4] woltamperometryczne procedury wykorzystane zostały również do oznaczania trimetoprimu, testosteronu i glipizydu w próbkach ludzkiego moczu. Próbki moczu były wprowadzane bezpośrednio do klasycznego naczynka elektrochemicznego. W celu minimalizacji interferencji od matrycy moczu w procedurach oznaczania stosowałam krótkie czasy nagromadzania tych substancji, odpowiednio: dla trimetoprimu 10 s, dla testosteronu 20 s i dla glipizydu 10 s. Granice wykrywalności trimetoprimu, testosteronu i glipizydu w próbkach ludzkiego moczu rozcieńczonego 100-krotnie wynoszą odpowiednio: $2,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, $4 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, $2 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. W celu obniżenia granicy wykrywalności testosteronu w próbkach moczu, w pracy [H3] przedstawiłam również procedurę oznaczania testosteronu z wykorzystaniem wstrzykowej analizy przepływowej. Dzięki zastosowaniu wstrzykowego układu przepływowego możliwa była wymiana elektrolitu w trakcie pomiaru. Po etapie zatężania (-1,1 V przez 12 s) przez naczynko przepuszczano roztwór buforu octanowego. Pozwoliło to na usunięcie z naczynka substancji obecnych w próbce, a mogących powodować interferencje w etapie detekcji. W tym przypadku, w porównaniu z zastosowaniem klasycznego naczynka elektrochemicznego czas kontaktu próbki moczu z powierzchnią elektrody został skrócony do 12 s. Otrzymana granica wykrywalności testosteronu w próbce moczu rozcieńczonego 10-krotnie wynosi $5 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. W literaturze można odnaleźć informacje dotyczące stężenia testosteronu w próbkach moczu sportowców zdyskwalifikowanych za używanie tej niedozwolonej substancji. Przykładowo dla mężczyzn stężenie to wynosi ok. $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ [97]. Wynika z tych danych, że zaprezentowana w pracy [H3] procedura oznaczania testosteronu w próbkach moczu na błonkowej elektrodzie ołowiowej z zastosowaniem wstrzykowej analizy przepływowej może być zastosowana do badań próbek moczu sportowców w trakcie testów dopingowych.

W pracach [H5, H6] przedstawiłam woltamperometryczne procedury oznaczania rifampicyny [H5] i rutyny [H6] na generowanej in situ błonkowej elektrodzie ołowiowej metodą adsorpcyjnej woltamperometrii strippingowej.

Rifampicyna należy do antybiotyków bakteriobójczych i jest używana w klinicznym leczeniu m.in. gruźlicy i trądu. Witamina P powszechnie zwana rutyną lub rutozydem jest jedną z trzech witamin (C, K, P) odgrywającą ważną rolę w zapewnieniu prawidłowej homeostazy organizmu. Jej brak lub niedobór w pożywieniu może powodować przedwczesną dezaktywację witaminy C, zmiany zwyrodnieniowe w obrębie tętnic i żył, nadmierną

przepuszczalność i kruchość naczyń krwionośnych oraz tendencję do miażdżycy, zawału i zatoru. Witamina P znalazła zastosowanie w leczeniu jako substancja uszczelniająca naczynia krwionośne.

W pracach [H5, H6] sygnały analityczne oznaczanej rifampicyny i rutyny otrzymywałam w wyniku ich utlenienia po wcześniejszym ich nagromadzeniu w etapie zateżnienia na błonce ołowiu (H5, r5; H6, r4). Na uwagę zasługuje fakt, że na błonkowej elektrodzie ołowiowej można uzyskiwać sygnały analityczne zarówno w wyniku redukcji nagromadzonych substancji organicznych, tak jak w przypadku stosowania elektrod rtęciowych, ale także w wyniku utleniania substancji zateżzonych na błonce ołowiu przy potencjałach bardziej dodatnich niż potencjał utleniania ołowiu. W przypadku oznaczania rifampicyny pomiar w opisanej w pracy [H5] woltamperometrycznej procedurze składa się z następujących etapów:

- **I etap** - elektrochemiczne oczyszczanie elektrody po poprzednim pomiarze w wyniku polaryzacji elektrody do potencjałów bardziej dodatnich niż potencjał utleniania ołowiu (+0,2 V),
- **II etap** - jednoczesne osadzanie błonki ołowiu metodą *in situ* i nagromadzanie rifampicyny przy potencjale -1,15 V,
- **III etap** - utlenianie nagromadzonej rifampicyny w trakcie zmiany potencjału w zakresie od -1,15 do +1,2 V.

W pracy tej zbadalam wpływ podłoża dla błonki ołowiu na sygnał analityczny rifampicyny. Jako nośnik stosowałam elektrodę złotą, elektrodę z węgla szklanego i elektrodę diamentową domieszkowaną borem. Największe natężenie prądu pikowego rifampicyny otrzymałam dla błonkowej elektrody ołowiowej, w której błonka ołowiu była elektrochemicznie osadzana na elektrodę z węgla szklanego (H5, r4). Elektroda ta była stosowana, jako podłoże dla błonki ołowiu we wszystkich opracowanych przeze mnie pracach wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej. Otrzymana granica wykrywalności dla czasu nagromadzenia 60 s wynosi $9 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$. Opracowaną procedurę oznaczania rifampicyny na błonkowej elektrodzie ołowiowej metodą adsorpcyjnej woltamperometrii stripingowej zastosowałam do określenia zawartości tej substancji w preparacie farmaceutycznym Rifampicyna. Dobra zgodność między uzyskanymi wynikami a danymi deklarowanymi przez producenta pozwala stwierdzić, że zaprezentowana woltamperometryczna procedura może być zastosowana do oznaczania rifampicyny w preparatach farmaceutycznych.

W pracy [H6] wykorzystałam niewątpliwą zaletę błonkowej elektrody ołowiowej przedstawioną po raz pierwszy w publikacji [H5], czyli możliwość uzyskiwania sygnału

analitycznego oznaczanych związków biologicznie aktywnych w wyniku utleniania substancji zateżonych na błonce ołowiu przy potencjałach bardziej dodatnich niż potencjał utleniania ołowiu, do opracowania procedury oznaczania rutyny. Podczas oznaczania rutyny na PbFE do klasycznego naczynka elektrochemicznego wprowadzałam 10 mL roztworu zawierającego: $0,075 \text{ mol L}^{-1}$ bufor octanowy ($\text{pH} = 4,6$), $7,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ i odpowiednie stężenie oznaczanej substancji. Potencjał przykładany do elektrody zmieniałam w następującej kolejności: $+0,5 \text{ V}$ przez 10 s, $-1,15 \text{ V}$ przez 25 s i $-0,75 \text{ V}$ przez 30 s. W pierwszym etapie następuje oczyszczanie elektrody po poprzednim pomiarze, zaś w dwóch następnych osadzanie błonki ołowiu na elektrodzie z węgla szklanego i zateżanie w wyniku adsorpcji rutyny. Sygnał analityczny uzyskiwałam przy zmianie potencjału w zakresie od $-0,75$ do $+1,0 \text{ V}$ stosując technikę fali prostokątnej. Pomiarzy prowadziłam z roztworów nieodtlenionych. Otrzymana granica wykrywalności rutyny dla czasu nagromadzenia 30 s wynosi $2,5 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$. Jest ona porównywalna do tej uzyskanej na HMDE i jest niższa niż w przypadku stosowania innych elektrod stałych [98, 99]. Powtarzalność sygnału rutyny zbadałam mierząc wielkość natężenia prądu pików otrzymanych przy oznaczaniu rutyny o stężeniu $5 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$, na tej samej elektrodzie osadzonej elektrochemicznie przed każdym pomiarem. Otrzymana wartość względnego odchylenia standardowego dla $n = 5$ wynosi 3,9%. Odtwarzalność sygnałów analitycznych rutyny o stężeniu $5 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ zbadałam na trzech błonkowych elektrodach ołowiowych przygotowanych niezależnie, najpierw po mechanicznym a następnie elektrochemicznym oczyszczeniu powierzchni elektrody. Otrzymana wartość względnego odchylenia standardowego dla $n = 15$ wynosi 4,9%. Otrzymane wyniki świadczą o tym, że opracowana procedura oznaczania rutyny na błonkowej elektrodzie ołowiowej metodą adsorpcyjnej woltamperometrii stripingowej charakteryzuje się dużą precyzją oznaczeń analitycznych. W celu sprawdzenia nowej procedury oznaczania rutyny wykonałam analizę leku Rutinoscorbin. Otrzymane wyniki porównałam do tych deklarowanych przez producenta, jak również do wyników otrzymanych metodą opisaną w literaturze [99]. Uzyskałam zadawalające wyniki oznaczeń, na podstawie których mogę stwierdzić, że opracowana procedura może być wykorzystana do oznaczania rutyny w lekach.

W pracy [H7] zastosowałam generowaną in situ błonkową elektrodę ołowiową do oznaczania cytrynianu sildenafilu metodą adsorpcyjnej woltamperometrii stripingowej.

Sildenafil w postaci cytrynianu jest lekiem do stosowania doustnego, przeznaczonym do leczenia mężczyzn, u których występują kłopoty w życiu intymnym, spowodowane: depresją, nadciśnieniem tętniczym i innymi chorobami układu krążenia. Sildenafil w postaci

cytrynianu jest podstawowym składnikiem zarówno Viagry (Pfizer) jak i innych leków takich jak: Kamagra, Caverta, Tadalafil (działający przez 36 godzin), Cialis (viagra weekendowa).

Ze względu na bardzo dużą popularność leków zawierających jako główny składnik cytrynian sildenafilu, konieczne jest oznaczanie jego zawartości w preparatach farmaceutycznych dostępnych na receptę, jak również w preparatach z „czarnego rynku”. W literaturze opisane są procedury dotyczące oznaczania cytrynianu sildenafilu metodami elektrochemicznymi z wykorzystaniem głównie wiszącej kroplowej elektrody rtęciowej [100, 101]. Najniższa otrzymana granica wykrywalności cytrynianu sildenafilu na HMDE wynosi 1×10^{-9} mol L⁻¹ dla czasu nagromadzenia 30 s [100]. W publikacji [H7] wykorzystałam fakt, że błonkowa elektroda ołowiowa charakteryzuje się szerokim zakresem potencjałów pracy. Zakres polaryzacji elektrody w roztworze buforu octanowego o pH = 5,0 mieści się w granicach od -0,6 do -1,5 V. Dzięki szerokiemu zakresowi potencjałów pracy elektrody możliwe jest rejestrowanie sygnałów analitycznych kilku oznaczanych substancji (np. jednoczesne oznaczanie Ni(II) i Co(II)), jak również trzech sygnałów analitycznych stopniowej redukcji cytrynianu sildenafilu (H7, r3). Wpływ pH elektrolitu podstawowego i stężenia jonów Pb(II) wprowadzanych do roztworu analizowanej próbki na zakres polaryzacji błonkowej elektrody ołowiowej dokładnie zbadalam w pracy [H15]. W opracowanej procedurze oznaczania cytrynianu sildenafilu elektrodę oczyszczałam po poprzednim pomiarze przez przyłożenie do elektrody potencjału +0,5 V przez 30 s, następnie przy potencjale -1,1 V następowała redukcja jonów Pb(II) wprowadzanych do roztworu analizowanej próbki na powierzchni elektrody z węgla szklatego. Nagromadzenie cytrynianu sildenafilu prowadziłam przy potencjale -0,75 V przez 30 s. Po etapie zateżnienia rejestrowałam sygnały analityczne redukcji cytrynianu sildenafilu w wyniku zmiany potencjału elektrody w zakresie od -0,75 do -1,55 V. Otrzymana granica wykrywalności dla czasu nagromadzenia 30 s wynosi 9×10^{-10} mol L⁻¹. Jest ona porównywalna do tej uzyskanej na HMDE i jest niższa niż te uzyskane na innych elektrodach stałych [100, 102, 103]. Opracowaną procedurę zastosowałam do oznaczania cytrynianu sildenafilu w preparacie farmaceutycznym Viagra 25 i 50 mg. Uzyskane wyniki porównałam do tych deklarowanych przez producenta i uzyskanych procedurą spektrofotometryczną opisaną w literaturze [72], jak również metodą elektrochemiczną z wykorzystaniem wiszącej kroplowej elektrody rtęciowej (HMDE) [100] (H7, t1). Dobra zgodność między rezultatami otrzymanymi proponowaną metodą a wartościami deklarowanymi przez producenta i wynikami otrzymanymi metodami rekomendowanymi w literaturze pozwala stwierdzić, że zaprezentowana procedura może być wykorzystana do oznaczania cytrynianu sildenafilu

w preparatach farmaceutycznych, jak również w preparatach z „czarnego rynku”. Procedura ta może być alternatywą dla procedur z wykorzystaniem elektrod rtęciowych i procedur spektrofotometrycznych.

Praca [H8] to publikacja przeglądowa opublikowana w 2010 roku w *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening* na zaproszenie Pana Profesora Sibela A. Ozkana. Zawiera ona informacje dotyczące: sposobu przygotowywania błonkowej elektrody ołowiowej, jej zalet i wad oraz możliwości zastosowania PbFE do oznaczania związków organicznych w preparatach farmaceutycznych i płynach ustrojowych przez ich utlenienie lub redukcję. Publikacja ta zawiera również informacje na temat zakresu potencjału pracy błonkowej elektrody ołowiowej w roztworze buforu octanowego o $\text{pH} = 4,6$ i porównanie tego zakresu do zakresu polaryzacji błonkowej elektrody bizmutowej w tych samych warunkach. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że wartość potencjału redukcji jonów wodorowych dla PbFE przesunięta jest w kierunku potencjałów bardziej ujemnych w porównaniu z wartością tego potencjału dla błonkowej elektrody bizmutowej. W pracy tej zebrana jest część wyników badań opublikowanych w pracach wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej [publikacje od H1 do H7].

Głównym celem naukowym pracy [H9] było opracowanie procedur oznaczania diazepam, temazepam i oxazepam (pochodnych z grupy 1,4-benzodiazepiny). Leki benzodiazepinowe to grupa leków o działaniu przeciwlękowym, uspokajającym, nasennym, przeciwdrgawkowym, miorelaksacyjnym i amnestycznym. W literaturze opisane są elektrochemiczne procedury oznaczania benzodiazepin, ale opierają się one głównie na ich redukcji na elektrodach rtęciowych [104-108]. Wśród tych procedur najniższa granica wykrywalności została otrzymana dla oxazepamu ($3,6 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ dla czasu nagromadzenia 30 s) [108]. Wadą tych procedur jest nie tylko konieczność stosowania toksycznych elektrod rtęciowych, ale również konieczność odtleniania próbki przed pomiarem, co z kolei wydłuża czas analizy. Elektrochemiczna redukcja benzodiazepin była również badana z wykorzystaniem modyfikowanych elektrod pastowych. W pracy [109] ta elektroda wykorzystana została do oznaczania diazepam, temazepam i oxazepam w płynach ustrojowych, jednakże wymagane jest przed pomiarem przeprowadzenie czasochłonnego etapu przygotowania próbki (ekstrakcja do fazy stałej). Opracowane przeze mnie woltamperometryczne procedury oparte są na adsorpcji diazepam, temazepam i oxazepam na powierzchni błonkowej elektrody ołowiowej (przy potencjale $-0,75 \text{ V}$ dla diazepam i temazepam oraz $-0,725 \text{ V}$ dla oxazepam) i następnie ich redukcji w etapie strippingu. Opracowana procedura oznaczania diazepam i temazepam na błonkowej

elektrodzie ołowiowej metodą adsorpcyjnej woltamperometrii strippingowej zastosowana została do oznaczania zawartości tych substancji w dwóch preparatach farmaceutycznych: Relanium i Signopam. Dobra zgodność między rezultatami otrzymanymi proponowaną metodą a wartościami deklarowanymi przez producenta i wynikami otrzymanymi metodami rekomendowanymi w literaturze [107] pozwala stwierdzić, że zaprezentowana procedura może być wykorzystana do oznaczania diazepam i temazepam w preparatach farmaceutycznych (H9, t2). Opracowana procedura oznaczania oxazepam wykorzystana została do oznaczania stężenia tej substancji w próbkach moczu, ponieważ jest on metabolitem diazepam, który jest wydalany wraz z moczem. Próbkę moczu są bardziej dostępne niż inne próbki biologiczne, ponadto w próbkach moczu można monitorować stężenie oxazepam nawet przez kilka dni, ponieważ jest on stosunkowo powoli wydalany z organizmu. Stężenie oxazepam w moczu mieści się w granicach od 0,05 do 0,5 mg L⁻¹ [110, 110]. W pracy [H9] pomiary dotyczące oznaczania oxazepam w próbkach moczu prowadziłam w układzie przepływowym. Po etapie zateżenia (-0,725 V przez 15 s) przez naczynko przepuszczałam roztwór buforu octanowego. Pozwoliło to na usunięcie z naczynka substancji obecnych w próbce, a mogących powodować interferencje w etapie rejestracji sygnału analitycznego. Otrzymana granica wykrywalności oxazepam w próbce moczu rozcieńczonego 10-krotnie wynosi 4×10^{-8} mol L⁻¹. Na podstawie otrzymanych wyników mogę stwierdzić, że opracowana procedura może być zastosowana do oznaczania oxazepam w próbkach moczu.

W październiku 2009 roku odbyłam kurs organizowany przez Katedrę Chemii Uniwersytetu Medycznego w Lublinie pt. „Podstawy nowoczesnej chromatografii cieczowej”. W trakcie tego kursu udało mi się nawiązać współpracę z pracownikami tej Katedry. W ramach współpracy z zespołem badawczym Pani Profesor Elżbiety Matysik powstała m.in. publikacja [H10]. Dotyczy ona zastosowania błonkowej elektrody ołowiowej do oznaczania kwasu kawowego w ekstraktach roślinnych.

Kwas kawowy należy do kwasów fenolowych. Występuje on w roślinach kwiatowych w postaci wolnej lub w postaci depsydowej (kwas chlorogenowy). Depsydy mają właściwości silnie odtruwające oraz zmniejszające ryzyko rozwoju raka. W kwasie chlorogenowym, kwas kawowy połączony jest przez grupę karbonylową z grupą fenolową kwasu chinowego, tworząc didepsyd o nazwie cynaryna. Wykazuje ona właściwości żółciopędne, bakteriostatyczne, przeciwzapalne, rozkurczowe, przeciwmiażdżycowe. Kwas kawowy oraz jego analogi, jako antyoksydanty wykazują zdolność do wiązania i neutralizacji tlenu singletowego, powstającego w skórze w wyniku ekspozycji na promieniowanie UVA. Kwas

kawowy występuje w takich roślinach jak: babka lancetowata, jemiola pospolita czy głóg. Z danych literaturowych wynika, że metody elektrochemiczne stosowane są przede wszystkim do badania mechanizmu utleniania kwasu kawowego. Tylko kilka prac opisuje zastosowanie technik elektrochemicznych do ilościowej analizy kwasu kawowego [112-114].

Każdy pomiar w opracowanej woltamperometrycznej procedurze oznaczania kwasu kawowego na PbFE metodą AdSV składa się z następujących etapów:

- **I etap** – elektrochemiczne oczyszczanie elektrody po poprzednim pomiarze w wyniku 10-krotnej cyklicznej polaryzacji elektrody w zakresie potencjałów od -0,55 do 0,5 V,
- **II etap** – osadzanie błonki ołowiu na elektrodzie z węgla szklitego w wyniku redukcji jonów Pb(II) do postaci metalicznej przy potencjale -1,3 V,
- **III etap** – adsorpcja kwasu kawowego na błonce ołowiu przy potencjale -0,65 V,
- **IV etap** – rejestracja sygnału analitycznego wyniku zmiany potencjału w zakresie od -0,65 do 1,5 V.

Otrzymana granica wykrywalności kwasu kawowego wynosi 4×10^{-9} mol L⁻¹ dla czasu nagromadzenia 30 s. Opracowana procedura oferuje niższą granicę wykrywalności niż te opisane w literaturze i otrzymane z wykorzystaniem innych niemodyfikowanych i modyfikowanych elektrod stałych. Zoptymalizowaną woltamperometryczną procedurę zastosowałam do oznaczania kwasu kawowego w ekstraktach z babki lancetowatej. Wyniki porównałam do tych otrzymanych przez zespół badawczy Pani Profesor Elżbiety Matysik z wykorzystaniem chromatografii cienkowarstwowej z detekcją densytometryczną. Dobra zgodność wyników oznaczeń kwasu kawowego w ekstraktach z babki lancetowatej otrzymana tymi dwoma metodami świadczy o tym, że opracowana procedura z wykorzystaniem błonkowej elektrody ołowiowej może być stosowana do oznaczania kwasu kawowego w ekstraktach roślinnych. W tej pracy PbFE została po raz pierwszy zastosowana do oznaczania związków biologicznie aktywnych w tak skomplikowanej matrycy jak ekstrakt roślinny. Opracowana procedura woltamperometryczna charakteryzuje się dużą selektywnością, ponieważ nie obserwowano interferencji od składników matrycy ekstraktu roślinnego na sygnał analityczny kwasu kawowego. W tej pracy pokazałam dodatkową zaletę błonkowej elektrody ołowiowej, a mianowicie możliwość prowadzenia selektywnych oznaczeń w bardzo skomplikowanej matrycy bez konieczności stosowania rozdzielu chromatograficznego. W publikacji [H10] pokazano, że metoda woltamperometrii strippingowej z wykorzystaniem błonkowej elektrody ołowiowej jako elektrody pracującej, może w niektórych przypadkach zastąpić powszechnie stosowane metody chromatograficzne lub może być stosowana, jako metoda porównawcza dla tych metod.

W pracy [H11] zastosowałam metodę adsorpcyjnej voltamperometrii strippingowej z wykorzystaniem generowanej *in situ* błonkowej elektrody ołowiowej do oznaczania tiaminy nie tylko w preparatach farmaceutycznych, ale również w dostępnych w handlu sokach. Badania do tej publikacji realizowałam w ramach przyznanego mi grantu indywidualnego Prorektora UMCS ds. Nauki.

Tiamina (witamina B₁) należy do grupy witamin rozpuszczalnych w wodzie. Wpływa ona korzystnie na układ nerwowy i mięśniowy, pracę serca, jak również na proces trawienia. Niedobór tiaminy w spożywanym pokarmie powoduje dolegliwości żołądkowo-jelitowe, osłabienie siły mięśniowej, dysfunkcję nerwów obwodowych. W przypadku silnej awitaminozy B₁ może wystąpić choroba beri-beri, objawiająca się zaburzeniami pracy neuronów i włókien mięśniowych.

W opracowanej procedurze opisanej w pracy [H11] osadzanie błonki ołowiu i nagromadzanie tiaminy prowadziłam jednocześnie przy potencjale -1,25 V. Po etapie zateżnienia sygnał analityczny pochodzący od redukcji nagromadzonej tiaminy rejestrowałam w zakresie potencjałów od -1,25 do -1,55 V stosując technikę fali prostokątnej. Otrzymana granica wykrywalności tiaminy na PbFE dla czasu nagromadzenia 120 s wynosi 2×10^{-8} mol L⁻¹. Na uwagę zasługuje fakt, że po raz pierwszy zaproponowana przeze mnie procedura została wykorzystana w oznaczeniach związku biologicznie aktywnego w takiej matrycy jak dostępne w handlu soki, jak również została zwalidowana z wykorzystaniem certyfikowanego materiału odniesienia BCR-485 (mieszanka warzyw) i uzyskałam zadowalające wyniki oznaczeń (H11, t1).

W przypadku elektrod modyfikowanych błonką metalu w literaturze opisane są najczęściej dwa sposoby stosowane do osadzania błonki na powierzchnię nośnika. Jest to metoda:

- *in situ* – sposób ten polega na tym, że jony metalu (np. Hg(II), Bi(III), Pb(II)) wprowadzane są do roztworu analizowanej próbki, następnie błonka odpowiedniego metalu jest osadzana na powierzchni elektrody podczas analizy,
- *ex situ* – sposób ten polega na tym, że błonka metalu osadzana jest z roztworu innego niż roztwór analizowanej próbki.

W procedurach (z wyjątkiem jednej opisanej w pracy H13) wchodzących w skład tej rozprawy habitaacyjnej i dotyczących oznaczania zarówno jonów metali, jak i związków biologicznie aktywnych na błonkowej elektrodzie ołowiowej stosowałam metodę *in situ* przygotowania tej elektrody [H1-H12, H14-H19]. W przypadku tej metody błonkę ołowiu

osadzałam z roztworu zawierającego $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ o stężeniu w zakresie od $7,5 \times 10^{-6}$ do $3,25 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} . Osadzanie błonki ołowiu metodą in situ skraca czas analizy w porównaniu z metodą ex situ, ponieważ nie ma konieczności wymiany elektrolitu po etapie generacji błonki.

W ramach nawiązanej przeze mnie współpracy z Panem dr I.H. Taşdemirem, pracownikiem Uniwersytetu Amasya w Turcji, opracowałam procedurę oznaczania dizopiramidu (leku antyarytmicznego) metodą adsorpcyjnej woltamperometrii strippingowej na generowanej in situ błonkowej elektrodzie ołowiowej. Wyniki przeprowadzonych badań przedstawione są w publikacji oznaczonej jako **[H12]**. Głównym celem naukowym tej pracy było pokazanie możliwości zastosowania PbFE do oznaczeń związków biologicznie czynnych w środowisku alkalicznym. W opracowanych do tej pory procedurach oznaczania związków biologicznie aktywnych na generowanej in situ błonkowej elektrodzie ołowiowej jako elektrolit podstawowy stosowałam roztwór buforu octanowego. Ponadto, w pracach, których tematyka badawcza opisana jest w mojej rozprawie doktorskiej [publikacje nr 1, 2, 5 w wykazie prac naukowych opublikowanych przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora i publikacja nr 3 w wykazie prac opublikowanych po uzyskaniu stopnia naukowego doktora] pokazałam, że w środowisku obojętnym i słabo alkalicznym można osadzać błonkę ołowiu metodą in situ, ponieważ nie zachodzi hydroliza soli $\text{Pb}(\text{II})$, ale tworzą się rozpuszczalne kompleksy jonów $\text{Pb}(\text{II})$ z ligandem kompleksującym, który jest wykorzystywany również do tworzenia kompleksów z jonami oznaczanymi, np. $\text{Co}(\text{II})$ z dimetyloglioksymem i $\text{Pb}(\text{II})$ z dimetyloglioksymem. W pracy **[H12]** po raz pierwszy pokazałam możliwość zastosowania generowanej in situ błonkowej elektrody ołowiowej do oznaczania związków biologicznie aktywnych w środowisku alkalicznym (środowisko buforu amonowego o pH w zakresie od 7,5 do 10) i w środowisku silnie zasadowym (środowisko zasady sodowej o pH = 13,3). Jako przykład zastosowania generowanej in situ błonkowej elektrody ołowiowej w takim środowisku wybrałam oznaczanie dizopiramidu. W celu uniknięcia hydrolizy soli $\text{Pb}(\text{II})$ w roztworze buforu amonowego, bezpośrednio do naczynka elektrochemicznego dodawałam $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ roztwór winianu potasowo-sodowego, który kompleksuje jony $\text{Pb}(\text{II})$. Generowana in situ błonkowa elektroda ołowiowa w środowisku obojętnym i w środowisku alkalicznym o pH w zakresie od 7,5 do 10, charakteryzuje się większą stabilnością jonów $\text{Pb}(\text{II})$ w porównaniu z jonami $\text{Bi}(\text{III})$ stosowanymi do przygotowania generowanej in situ błonkowej elektrody bizmutowej [115, 116 i praca 5 w wykazie prac opublikowanych po uzyskaniu stopnia naukowego doktora]. Jony $\text{Pb}(\text{II})$ są łatwo stabilizowane w postaci kompleksów z dimetyloglioksymem, nioksymem i winianem. Natomiast w przypadku

osadzanej in situ błonkowej elektrody bizmutowej w środowisku obojętnym i słabo alkalicznym jony Bi(III) muszą być wprowadzane do roztworu elektrolitu podstawowego już w postaci kompleksów z winianem i dodatkowo roztwór winianu musi być wprowadzany do elektrolitu podstawowego. W środowisku silnie alkalicznym (środowisko $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ zasady sodowej) sole Pb(II) podobnie jak sole Bi(III) nie ulegają hydrolizie, ponieważ jony Pb(II) i Bi(III) są kompleksowane przez jony OH^- . Powstają rozpuszczalne kompleksy (Pb(OH)_4^{2-} dla jonów Pb(II), Bi(OH)_4^{2-} dla jonów Bi(III)), które ulegają elektrochemicznej redukcji na powierzchni elektrody. Na uwagę zasługuje fakt, że w środowisku silnie alkalicznym sole Hg(II) ulegają hydrolizie, a więc błonkowa elektroda rtęciowa nie może być w tym środowisku osadzana metodą in situ [117, 118].

W zoptymalizowanych warunkach pomiaru (oznaczenia w roztworze o $\text{pH} = 9,0$ zawierającym: $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ bufor amonowy, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ winian potasowo-sodowy i $3,25 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ Pb(II)) granica wykrywalności dizopiramidu otrzymana dla czasu nagromadzenia 60 s wynosi $7 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$. Opracowaną procedurę zastosowałam do oznaczania dizopiramidu w preparacie farmaceutycznym Norpace CR i otrzymałam zadawalające wyniki oznaczeń.

W Tabeli 1 zebrałam związki biologicznie aktywne, których procedury oznaczeń opracowałam z zastosowaniem generowanej in situ błonkowej elektrody ołowiowej metodą adsorpcyjnej woltamperometrii strippingowej. Podałam również zakres liniowy krzywej kalibracyjnej, otrzymane granice wykrywalności oznaczanych substancji, względne odchylenie standardowe (RSD) obliczone na podstawie pięciu pomiarów natężenia prądu piku dla określonego stężenia oznaczanej substancji oraz rodzaj próbki, dla której dana procedura została zastosowana i może być w przyszłości wykorzystywana do oznaczania badanych związków biologicznie aktywnych. Zoptymalizowana wartość pH roztworów, zawierających bufor octanowy jako elektrolit podstawowy, podana jest również w Tabeli 1. Jedynym wyjątkiem spośród publikacji [H1-H12] jest praca [H12], w której jako elektrolit podstawowy stosowałam bufor amonowy.

Tabela 1. Charakterystyka procedur oznaczania związków biologicznie aktywnych na generowanej in situ błonkowej elektrodzie ołowiowej metodą adsorpcyjnej woltamperometrii strippingowej.

Związek biologicznie aktywny	pH	Zakres liniowy krzywej kalibracyjnej [mol L ⁻¹]	Granica wykrywalności [mol L ⁻¹]	Zastosowanie	RSD [%] (n = 5)	Symbol
Kwas foliowy	5,6	1 × 10 ⁻⁸ – 2 × 10 ⁻⁷ (120 s)	4 × 10 ⁻⁹ (120 s)	preparaty farmaceutyczne	3,9 (2 × 10 ⁻⁸)	[H1]
		2 × 10 ⁻⁹ – 5 × 10 ⁻⁸ (300 s)	7 × 10 ⁻¹⁰ (120 s)			
Trimetoprim	5,8	1 × 10 ⁻⁸ – 2 × 10 ⁻⁷ (60 s)	3,5 × 10 ⁻⁹ (60 s)	preparaty farmaceutyczne, próbki moczu	4,2 (1 × 10 ⁻⁷)	[H2]
Testosteron	5,2	2 × 10 ⁻⁸ – 3 × 10 ⁻⁷ (120 s)	9 × 10 ⁻⁹ (120 s)	preparaty farmaceutyczne, próbki moczu	3,8 (1 × 10 ⁻⁷)	[H3]
Glipizid	4,6	5 × 10 ⁻¹⁰ – 1 × 10 ⁻⁸ (120 s)	2,5 × 10 ⁻¹⁰ (120 s)	preparaty farmaceutyczne, próbki moczu	3,5 (5 × 10 ⁻⁹)	[H4]
Rifampicina	5,0	2,5 × 10 ⁻¹⁰ – 1 × 10 ⁻⁸ (60 s)	9 × 10 ⁻¹¹ (60 s)	preparaty farmaceutyczne	4,1 (5 × 10 ⁻⁹)	[H5]
Rutyna	4,6	5 × 10 ⁻¹⁰ – 1 × 10 ⁻⁸ (30 s)	2,5 × 10 ⁻¹⁰ (30 s)	preparaty farmaceutyczne	3,9 (5 × 10 ⁻⁹)	[H6]
Cytrynian sildenafilu	5,0	2 × 10 ⁻⁹ – 1,5 × 10 ⁻⁷ (30 s)	9 × 10 ⁻¹⁰ (30 s)	preparaty farmaceutyczne	3,2 (5 × 10 ⁻⁸)	[H7]
Diazepam	4,6	5 × 10 ⁻⁹ – 5 × 10 ⁻⁷ (60 s)	2 × 10 ⁻⁹ (60 s)	preparaty farmaceutyczne	3,1 (5 × 10 ⁻⁸)	[H9]
Temazepam		5 × 10 ⁻⁸ – 2 × 10 ⁻⁶ (30 s)	2 × 10 ⁻⁸ (30 s)	preparaty farmaceutyczne	2,9 (5 × 10 ⁻⁷)	
Oxazepam		1 × 10 ⁻⁸ – 1 × 10 ⁻⁶ (30 s)	5 × 10 ⁻⁹ (30 s)	próbki moczu	3,5 (5 × 10 ⁻⁷)	
Kwas kawowy	4,0	1 × 10 ⁻⁸ – 5 × 10 ⁻⁷ (30 s)	4 × 10 ⁻⁹ (30 s)	ekstrakty roślinne	2,8 (2 × 10 ⁻⁷)	[H10]
Tiamina	5,6	5 × 10 ⁻⁸ – 1 × 10 ⁻⁶ (120 s)	2 × 10 ⁻⁸ (120 s)	preparaty farmaceutyczne, dostępne w handlu soki, BCR-485	3,7 (2 × 10 ⁻⁷)	[H11]
Dizopiramid	9,0	2 × 10 ⁻⁸ – 1 × 10 ⁻⁶ (60 s)	7 × 10 ⁻⁹ (60 s)	preparaty farmaceutyczne	2,9 (5 × 10 ⁻⁷)	[H12]

W nawiasach podano czasy nagromadzenia oznaczanych substancji oraz stężenie oznaczanego związku biologicznie aktywnego [mol L⁻¹], dla którego wyznaczono RSD (względne odchylenie standardowe).

Nowy sposób przygotowania błonkowej elektrody ołowiowej z zastosowaniem odtwarzalnie osadzanego „mediatora” (cynku) opisałam w pracy [H13]. Elektroda ta wykorzystana została do oznaczania kwasu foliowego metodą adsorpcyjnej woltamperometrii strippingowej. W zaproponowanej metodzie osadzanie błonki ołowiu prowadziłam z roztworu zawierającego: $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ bufor octanowy ($\text{pH} = 3,5$), $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ Pb(II) i $7,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ Zn(II). Potencjał przykładany do elektrody zmieniałam w następującej kolejności: $+0,5 \text{ V}$ przez 30 s , $-1,4 \text{ V}$ przez 45 s , $-0,7 \text{ V}$ przez 45 s . W pierwszym etapie zachodziło oczyszczanie elektrody pracującej, czyli błonka z poprzedniego etapu ulegała rozтворzeniu. W czasie dwóch kolejnych etapów następowało jednoczesne osadzanie Pb i Zn („mediator”) na elektrodzie z węgla szklistego oraz utlenianie atomów Zn i dalsze osadzanie Pb. Następnie błonkową elektrodę ołowiową płukałam wodą i przenosiłam do roztworu do oznaczania kwasu foliowego, w którym jako elektrolit podstawowy stosowałam $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ ($\text{pH} = 5,6$). Elektrodę polaryzowałam przez 120 s przy potencjale $-0,88 \text{ V}$. W tym etapie nagromadzeniu na elektrodzie ulegał kwas foliowy. Sygnał redukcji zateżonego kwasu foliowego rejestrowałam w zakresie potencjałów od $-0,88$ do $-1,2 \text{ V}$ techniką fali prostokątnej.

Strukturę błonki ołowiu osadzonej z zastosowaniem i bez zastosowania „mediatora” zbadałam z wykorzystaniem mikroskopu sił atomowych (H13, r4). Zdjęcia AFM pokazują zależność mikroskopowej struktury błonki ołowiu od sposobu jej osadzania. Zastosowanie odtwarzalnie osadzanego „mediatora” przyczynia się do zwiększenia stopnia pokrycia powierzchni błonką ołowiu i jednocześnie przyczynia się do zwiększenia jej porowatości. Wyniki te dobrze korespondują z wynikami otrzymanymi z wykorzystaniem woltamperometrii z liniową zmianą potencjału. Ta technika pozwoliła mi na obliczenie z wykorzystaniem praw Faradaya masy osadzanego Pb z zastosowaniem i bez zastosowania odtwarzalnie osadzanego „mediatora” (H13, r3).

W zoptymalizowanych warunkach pomiaru granica wykrywalności kwasu foliowego otrzymana dla czasu nagromadzania 120 s wynosi $5 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$. Sposób przygotowania błonkowej elektrody ołowiowej opisany w pracy [H13] przyczynia się do wydłużenia czasu analizy, ale jednocześnie przyczynia się do obniżenia prądu tła, poprawienia kształtu pików, wzrostu natężenia prądu pików, a tym samym do obniżenia granicy wykrywalności w porównaniu z zastosowaniem generowanej in situ błonkowej elektrody ołowiowej w oznaczeniach kwasu foliowego metodą adsorpcyjnej woltamperometrii strippingowej [H1]. Na generowanej ex situ błonkowej elektrodzie ołowiowej przygotowanej bez zastosowania odtwarzalnie osadzanego „mediatora” nie obserwowałam pików redukcji kwasu foliowego

w badanym zakresie stężeń. Na podstawie otrzymanych wyników mogę spekulować, że błonka ołowiu przygotowana metodą in situ i ex situ bez zastosowania odtwarzalnie osadzanego „mediatora” ma gorsze właściwości adsorpcyjne niż błonka metalu przygotowana z wykorzystaniem odtwarzalnie osadzanego „mediatora”.

W pracy [119] opisano badania mikroskopowej struktury osadzonej błonki ołowiu metodą in situ z roztworu buforu amonowego, stosowanego bardzo często jako elektrolit podstawowy w oznaczeniach jonów metali (np. Ni(II), Co(II)) metodą adsorpcyjnej voltamperometrii strippingowej. Ponieważ, w przypadku oznaczeń śladowych stężeń związków biologicznie aktywnych na PbFE metodą AdSV, jako elektrolit podstawowy stosowałam głównie roztwór buforu octanowego, w pracy [H14] przedstawiłam badania mikroskopowej struktury błonki ołowiu osadzonej metodą in situ w tym środowisku.

Głównym celem naukowym pracy [H14] było zbadanie wpływu stężenia jonów Pb(II) oraz potencjału i czasu osadzania na:

- mikroskopową strukturę generowanej in situ błonki ołowiu,
- wielkość sygnału analitycznego oznaczanego związku biologicznie aktywnego.

Mikroskopową strukturę osadzonej w różnych warunkach błonki ołowiu zbadalam z wykorzystaniem mikroskopu sił atomowych. Obecność atomów ołowiu na powierzchni elektrody z węgla szklanego potwierdziłam stosując spektroskopię Ramana. Związkiem biologicznie aktywnym, który wykorzystałam w celu zbadania wpływu mikroskopowej struktury błonki ołowiu na wielkość sygnału analitycznego była bleomecyna (antybiotyk o działaniu przeciwnowotworowym). Wybór tej substancji podyktowany był faktem, że w roztworze buforu octanowego otrzymuje się dwa piki redukcji bleomecyny wcześniej zateżonej przy potencjale $-0,7\text{ V}$ na błonce ołowiu.

Opisane w pracy [H14] wyniki badań pokazują, że:

- błonka ołowiu nie jest osadzana na powierzchni elektrody z węgla szklanego w postaci jednolitego filmu,
- wraz ze wzrostem stężenia jonów Pb(II) w roztworze (zbadane stężenia Pb(II): $0, 1 \times 10^{-5}, 8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, błonkę osadzano przy potencjale $-1,25\text{ V}$ przez 30 s) rośnie stopień pokrycia powierzchni przez drobiny ołowiu, które rozmieszczone są najpierw w pobliżu mikrodefektów (zadrapań) powierzchni elektrody z węgla szklanego a następnie bardziej regularnie (H14, r3),

- wraz ze wzrostem stężenia jonów Pb(II) w roztworze błonka ołowiu staje się bardziej jednolita, zwiększa się tym samym liczba miejsc aktywnych, na których może się zaadsorbować oznaczana substancja i natężenie prądu pików bleomecyny wzrasta,
- wielkość drobin, z których składa się osadzana na powierzchni błonka ołowiu zależy również od potencjału i czasu osadzania,
- powierzchnia węgla szklonego, na którą osadzono błonkę ołowiu przy potencjale $-0,75$ V pokryta jest rozproszonymi drobinami ołowiu, zlokalizowanymi w pobliżu mikrodefektów powierzchni, w miarę jak potencjał staje się bardziej ujemny ($-1,25$ V) wielkość drobin rośnie i ich rozmieszczenie staje się bardziej regularne. Przy potencjale bardziej ujemnym ($-1,4$ V) widoczna jest tendencja do powstawania nowych drobin a nie do ich wzrostu, przez co wielkość drobin ołowiu maleje a błonka ołowiu staje się bardziej jednolita niż w przypadku zastosowania potencjału $-1,25$ V (H14, r4),
- maksymalne natężenie prądu pików bleomecyny uzyskano w zakresie potencjałów osadzania błonki ołowiu od $-1,2$ do $-1,3$ V (czas osadzania wynosił 30 s). Świadczy to o tym, że na bardziej niejednorodnej (mniej regularnej) błonce jest większa liczba miejsc aktywnych, na których może zaadsorbować się oznaczana substancja,
- wraz ze wzrostem czasu osadzania błonki ołowiu (zbadane czasy: 0, 30, 60, 120 s, potencjał osadzania wynosił $-1,25$ V) wielkość drobin rośnie a tym samym rośnie stopień pokrycia powierzchni przez drobiny ołowiu,
- sygnał analityczny bleomecyny rośnie (pik 1) wraz ze wzrostem czasu osadzania do 30 s, natomiast natężenie prądu pików 2 rośnie wraz ze wzrostem czasu osadzania do 120 s, ale jednocześnie rośnie natężenie prądu tła, dlatego za optymalny wybrano czas osadzania równy 30 s,
- zmieniając potencjał i czas osadzania oraz stężenie jonów Pb(II) w roztworze, z którego osadzana jest błonka, można kontrolować mikroskopową strukturę osadzanej błonki a tym samym wielkość sygnałów analitycznych oznaczanych substancji.

Elektroda modyfikowana błonką metalu stosowana w woltamperometrii strippingowej, jako elektroda pracująca powinna m.in. charakteryzować się dobrze odtwarzalną powierzchnią, szerokim zakresem potencjałów pracy oraz powinna zapewniać efektywną akumulację analitu. W pracy [H15] zbadalam zakres potencjałów pracy generowanej in situ

blonkowej elektrody ołowiowej w roztworach buforu octanowego o różnym pH i różnym stężeniu jonów Pb(II). Mikroskopową strukturę błonki ołowiu osadzanej na elektrodzie z węgla szklanego w badanych warunkach zbadalam za pomocą mikroskopu sił atomowych. Porównalam również zakres potencjałów pracy generowanej in situ blonkowej elektrody ołowiowej z zakresem polaryzacji generowanej in situ blonkowej elektrody bizmutowej i antymonowej.

Opisane w pracy [H15] wyniki badań pokazują, że:

- pH elektrolitu podstawowego wpływa na mikroskopową strukturę osadzanej błonki ołowiu (pH roztworu buforu octanowego zmieniano w zakresie od 3,5 do 6,1; błonkę ołowiu osadzano przy potencjale -1,1 V przez 50 s z roztworu zawierającego jony Pb(II) o stężeniu $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) (H15, r1),
- przy pH roztworu buforu octanowego równym 3,5 niewielka ilość drobin ołowiu zlokalizowana jest w pobliżu mikrodefektów (zadrapań) powierzchni elektrody z węgla szklanego,
- wraz ze wzrostem pH rośnie stopień pokrycia powierzchni przez drobiny ołowiu,
- przy pH roztworu octanowego równym 5,0 wielkość drobin ołowiu rośnie w porównaniu z pH roztworu równym 3,5 i 4,6 (widoczna jest tendencja do wzrostu kryształów ołowiu na powierzchni elektrody),
- w roztworze buforu octanowego o pH = 6,1 widoczna jest tendencja do powstawiania nowych drobin a nie do ich wzrostu, przez co wielkość drobin ołowiu maleje a błonka ołowiu staje się bardziej jednolita niż w przypadku zastosowania roztworów buforu octanowego o niższym pH,
- zakres polaryzacji PbFE ograniczony jest od strony potencjałów bardziej ujemnych rozkładem elektrolitu podstawowego (redukcją jonów wodorowych) a od strony potencjałów mniej ujemnych elektrochemicznym rozpuszczaniem błonki ołowiu osadzonej na powierzchni elektrody (pik utleniania ołowiu w całym zakresie badanego pH roztworu elektrolitu podstawowego zaczyna się przy potencjale ok. -0,6 V (vs. Ag/AgCl)),
- pH elektrolitu podstawowego wpływa na wartość potencjału redukcji jonów wodorowych (wraz ze wzrostem pH wartość tego potencjału przesuwa się w kierunku potencjałów bardziej ujemnych; dla pH = 3,5; potencjał ten jest równy -1,3 V; dla pH = 4,6 i 5,0 potencjał ten jest równy -1,5 V, dla pH = 6,1 potencjał ten jest równy -1,53 V) (H15, r2),

- stężenie jonów Pb(II) w roztworze wpływa na mikroskopową strukturę osadzonej błonki,
- wraz ze wzrostem stężenia jonów Pb(II) w roztworze (zbadane stężenia Pb(II): $0,5 \times 10^{-5}$, 2×10^{-4} mol L⁻¹, błonkę osadzano przy potencjale -1,1 V przez 50 s) rośnie stopień pokrycia powierzchni przez drobiny ołowiu (wyniki te dobrze korespondują z wynikami otrzymanymi z wykorzystaniem woltamperometrii z liniową zmianą potencjału (znając powierzchnie pod pikiem Pb i korzystając z praw Faradaya policzyłam, że 0,25 µg (dla stężenia Pb(II) 5×10^{-5} mol L⁻¹) i 1,3 µg (dla stężenia Pb(II) 2×10^{-4} mol L⁻¹) ołowiu jest usuwane z powierzchni elektrody z węgla szklanego)) (H15, r3),
- przy stężeniu jonów Pb(II) równym 2×10^{-4} mol L⁻¹ widoczna jest tendencja do powstawania nowych drobin a nie do ich wzrostu, przez co wielkość drobin ołowiu maleje a błonka ołowiu staje się bardziej jednolita niż w przypadku zastosowania stężenia 5×10^{-5} mol L⁻¹ (H15, r4),
- stężenie jonów Pb(II) w roztworze, z którego osadzana jest błonka metalu wpływa na wartość potencjału redukcji jonów wodorowych (wraz ze wzrostem stężenia Pb(II) wartość tego potencjału przesuwa się w kierunku potencjałów mniej ujemnych; dla stężenia 5×10^{-5} mol L⁻¹ potencjał ten jest równy -1,5 V; dla stężenia 2×10^{-4} mol L⁻¹ potencjał ten jest równy -1,45 V),
- wartości potencjałów, przy których zaczyna się elektrochemiczne rozpuszczanie błonki bizmutu i antymonu przesunięte są w kierunku potencjałów mniej ujemnych w porównaniu z wartością potencjału, przy którym zaczyna się elektrochemiczne rozpuszczanie błonki ołowiu (w 0,05 mol L⁻¹ roztworze buforu octanowego o pH = 5,0 potencjał ten jest równy -0,6 V (vs. Ag/AgCl) dla błonkowej elektrody ołowiowej, -0,3 V (vs. Ag/AgCl) dla błonkowej elektrody bizmutowej, -0,35 V (vs. Ag/AgCl) dla błonkowej elektrody antymonowej) (H15, r5),
- wartość potencjału redukcji jonów wodorowych dla PbFE przesunięta jest w kierunku potencjałów bardziej ujemnych w porównaniu z wartościami tego potencjału dla błonkowej elektrody bizmutowej i antymonowej (w 0,05 mol L⁻¹ roztworze buforu octanowego o pH = 5,0 potencjał ten jest równy -1,5 V (vs. Ag/AgCl) dla błonkowej elektrody ołowiowej, -1,25 V (vs. Ag/AgCl) dla błonkowej elektrody bizmutowej, -1,2 V (vs. Ag/AgCl) dla błonkowej elektrody antymonowej) (H15, r5).

Do najczęściej stosowanych metod analitycznych do oznaczania śladowych stężeń metali w próbkach środowiskowych należą: spektrofotometria UV-VIS, atomowa spektrometria absorpcyjna (AAS), atomowa spektrometria emisyjna z plazmą indukcyjnie sprzężoną (ICP-OES), fluorescencja rentgenowska (XRF) i spektrometria mas z plazmą sprzężoną indukcyjnie (ICP-MS). Metody te wymagają często czasochłonnego etapu przygotowania próbki i stosowana w tych metodach aparatura w odróżnieniu od metod elektrochemicznych jest bardziej kosztowana.

W swojej pracy badawczej chciałam zastosować metodę woltamperometrii strippingowej z wykorzystaniem błonkowej elektrody ołowiowej w monitoringu śladowych stężeń jonów metali w próbkach środowiskowych. W rozprawie doktorskiej przedstawiłam procedury oznaczania, takich jonów jak: Ni(II), Co(II) i U(VI) metodą adsorpcyjnej woltamperometrii strippingowej na generowanej in situ błonkowej elektrodzie ołowiowej. Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora prowadziłam również badania, których głównym celem naukowym było rozszerzenie możliwości zastosowania metody woltamperometrii strippingowej z wykorzystaniem PbFE w oznaczeniach śladowych stężeń jonów metali w próbkach o skomplikowanej matrycy, jak również w oznaczeniach śladowych stężeń innych jonów metali niż te, których procedury zostały opisane w mojej rozprawie doktorskiej. W efekcie tej działalności naukowo-badawczej opracowałam procedury oznaczania, takich jonów jak: Mo(VI) [H16], Co(II) w skomplikowanej matrycy [H17], Cd(II) [H18] i W(VI) [H19]. Podstawowe parametry analityczne zaproponowanych procedur przedstawiłam w Tabeli 2.

W pierwszej opracowanej procedurze na osadzonej metodą in situ błonce ołowiu nagromadzałam jony Mo(VI) w postaci kompleksu z Alizaryną S przy potencjale -0,6 V [H16].

Molibden jest niezbędny do prawidłowego rozwoju organizmów zwierzęcych i człowieka. Dostaje się on do organizmu drogą pokarmową, a następnie magazynowany jest w kościach, wątrobie, nerkach i w zębach. Funkcja molibdenu w organizmie związana jest z układem enzymatycznym. Bierze on udział w tworzeniu enzymów oksydacyjno-redukcyjnych (oksydazy, dehydrogenazy) oraz metaloenzymów, które katalizują metabolizm puryn i tłuszczów. Molibden jest pierwiastkiem, który spośród wszystkich mikroelementów występuje w roślinach w ilościach najmniejszych. Nie zmienia to jednak faktu, że jego obecność jest niezbędna do prawidłowego wzrostu roślin. Podstawową funkcją molibdenu przyswojonego przez rośliny jest udział w metabolizmie azotowym. Molibden wraz z żelazem

wchodzi w skład ważnych układów enzymatycznych, do których należą nitrogenaza i oksyreduktazy.

W trakcie opracowywania procedury oznaczania jonów Mo(VI) na PbFE metodą AdSV zoptymalizowałam warunki pomiaru, takie jak: pH i stężenie elektrolitu podstawowego, stężenie jonów Pb(II) wprowadzanych do roztworu analizowanej próbki, stężenie Alizaryny S, potencjał i czas osadzania błonki ołowiu, potencjał i czas nagromadzania kompleksu Mo(VI) z Alizaryną S. Na uwagę zasługuje fakt, że Alizaryna S po raz pierwszy zastosowana została, jako czynnik kompleksujący w oznaczeniach jonów Mo(VI) metodą AdSV z wykorzystaniem elektrody innej niż elektrody rtęciowe. Otrzymana granica wykrywalności Mo(VI) dla czasu nagromadzania 60 s wynosi 9×10^{-10} mol L⁻¹ i może być jeszcze obniżona przez wydłużenie czasu nagromadzania. Jest ona niższa niż ta otrzymana z wykorzystaniem popularnej obecnie, nietoksycznej błonkowej elektrody bizmutowej [120]. W przedstawionej przeze mnie pracy zbadałam również selektywność opracowanej woltamperometrycznej procedury. Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów stwierdziłam, że 100-krotny nadmiar takich jonów jak: Cu(II), Zn(II), Fe(III), Ni(II), Co(II), Mn(II), Cd(II), Cr(VI), Al(III), W(VI), Zr(IV), Sn(IV) i Mg(II) nie wpływa na natężenie prądu piku Mo(VI). 100-krotny nadmiar V(V) prowadzi do zmniejszenia prądu piku Mo(VI) do 60% jego oryginalnej wartości a 100-krotny nadmiar Ti(IV) do 80% jego oryginalnej wartości. Wpływ substancji powierzchniowo czynnych zbadałam stosując Triton X – 100 o stężeniu 0,1 mg L⁻¹. Stwierdziłam zmniejszenie prądu piku Mo(VI) do 18% jego oryginalnej wielkości. Dodatek do próbki EDTA, jako czynnika kompleksującego o stężeniu 1×10^{-4} mol L⁻¹ spowodował całkowite stłumienie piku Mo(VI). Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że z wykorzystaniem opracowanej woltamperometrycznej procedury można selektywnie oznaczać jony Mo(VI), ale konieczna jest mineralizacja próbek przed wykonaniem analizy.

Opracowaną procedurę zastosowałam do oznaczenia stężenia Mo(VI) w dwóch certyfikowanych materiałach odniesienia: NASS-5 (woda morska) i TMRIN-95 (woda deszczowa) (H16, t1). Na podstawie otrzymanych wyników mogę stwierdzić, że procedura zaproponowana w pracy [H16] może być wykorzystana do oznaczania Mo(VI) w próbkach wód, po przeprowadzeniu wstępnej mineralizacji.

W pracy [H17] przedstawiłam woltamperometryczną procedurę oznaczania jonów Co(II) na generowanej in situ błonkowej elektrodzie ołowiowej z wykorzystaniem układu katalitycznego Co(II) – nioksym (cykloheksano-1,2-dionedioksym) – PIPES (kwas piperazyno-1,4-bis(2-etanosulfonowy) – CTAB (bromek cetylotrimetyloamoniowy). Główny

nacisk w tej pracy położono na zbadanie interferencji od jonów Zn(II) i Ni(II), których duży nadmiar w stosunku do stężenia jonów Co(II) w próbkach naturalnych powoduje interferencje przy oznaczaniu jonów kobaltu [121, 122]. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że z wykorzystaniem opracowanej procedury oznaczenia śladowych stężeń jonów Co(II) można prowadzić w próbkach naturalnych zawierających 10^8 -krotny nadmiar jonów Zn(II) i 2×10^4 -krotny nadmiar jonów Ni(II). We wcześniejszej opisaney w literaturze procedurze oznaczanie Co(II) na błonkowej elektrodzie bizmutowej było możliwe w obecności 10^8 -krotnego nadmiaru jonów Zn(II) i tylko 100-krotnego nadmiaru jonów Ni(II) [123]. W pracy [H17] zbadano również wpływ innych jonów na natężenie prądu piku Co(II) i stwierdzono, że: 2×10^4 -krotny nadmiar jonów Fe(III), 1×10^4 -krotny nadmiar jonów Mn(II), 5×10^3 -krotny nadmiar jonów Cu(II), 1×10^3 -krotny nadmiar jonów VO_3^- , 1×10^2 -krotny nadmiar jonów Mo(V) nie wpływa na sygnał analityczny Co(II). Ze względu na zastosowanie CTAB w oznaczeniach Co(II) interferencje od substancji powierzchniowo czynnych w opracowanej procedurze zostały zminimalizowane w porównaniu z procedurami z zastosowaniem układu katalitycznego Co(II)-nioksym/dimetyloglioksym- NaNO_2 [publikacje nr 1, 2, 5 w wykazie prac naukowych opublikowanych przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora i publikacja nr 3 w wykazie prac opublikowanych po uzyskaniu stopnia naukowego doktora]. Oznaczanie jonów Co(II) na generowanej in situ błonkowej elektrodzie ołowiowej metodą adsorpcyjnej woltamperometrii stripingowej z zastosowaniem układu katalitycznego Co(II)-nioksym-PIPES-CTAB można prowadzić w obecności 50 mg L^{-1} Tritonu X-100 i SDS (dodecylosulfonian sodu). Krzywa kalibracyjna Co(II) dla czasu nagromadzenia 600 s jest liniowa w zakresie stężeń od 1×10^{-10} do $1 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$, a otrzymana granica wykrywalności wynosi $1,1 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$. Ze względu na fakt, że natężenie prądu piku Co(II) rośnie liniowo wraz ze wzrostem czasu nagromadzenia kompleksu Co(II) z nioksymem do 1800 s, w przypadku oznaczania niższych stężeń jonów Co(II) należy wydłużyć czas nagromadzenia. Dodatkową zaletą opracowanej procedury oznaczania Co(II) z wykorzystaniem układu katalitycznego Co(II)-nioksym-PIPES-CTAB jest fakt, że stężenia reagentów użytych jako elektrolit podstawowy są niskie, więc natężenie prądu tła jest małe. Opracowaną procedurę zastosowano do oznaczania jonów Co(II) w certyfikowanym materiale odniesienia TMRAIN-95 (woda deszczowa). Na podstawie otrzymanych wyników mogę stwierdzić, że z wykorzystaniem generowanej in situ błonkowej elektrody ołowiowej i układu katalitycznego Co(II)-nioksym-PIPES-CTAB metodą adsorpcyjnej woltamperometrii stripingowej można oznaczać śladowe stężenia Co(II) w próbkach naturalnych o wysokim stężeniu jonów Zn(II), Ni(II) i/lub Fe(III).

W pracy [H18] przedstawiłam procedurę oznaczania jonów Cd(II) na generowanej in situ błonkowej elektrodzie ołowiowej metodą woltamperometrii strippingowej.

Kadm nie jest potrzebny do rozwoju roślin, jest on jednak łatwo pobierany zarówno przez korzenie, jak i liście. Przy zbyt dużym stężeniu kadmu przyswojonego przez rośliny na ich blaszkach liściowych pojawiają się plamy chlorotyczne i brunatne, obserwuje się również zaczerwienienie żyłek. Liście ulegają skróceniu, a korzenie zgrubieniu i skróceniu. Kadm stanowi szczególne ryzyko dla zwierząt i człowieka, ponieważ jest łatwo wchłaniany i akumulowany w tkankach. Na toksyczne działanie kadmu zwrócono uwagę w latach sześćdziesiątych, gdy bardzo wielu Japończyków zachorowało po spożyciu ryżu zanieczyszczonego kadmem. Chorobę tą nazwano Itai – Itai. Charakteryzuje się ona silnymi bólami i zwiększoną łamliwością kości, będącą wtórnym efektem postępującej osteoporozy [124].

Opracowana procedura oznaczania Cd(II) na błonkowej elektrodzie ołowiowej składa się z trzech etapów:

- jednoczesne osadzanie błonki ołowiu i zateżanie kadmu na powierzchni elektrody z węgla szklanego przy potencjale -1,3 V,
- utlenianie osadzonego kadmu przy potencjale -0,6 V przez 1 s,
- rejestracja sygnału analitycznego redukcji jonów Cd(II) w zakresie -0,6 do -1,0 V techniką fali prostokątnej.

W trakcie prowadzonych do tej pracy badań stwierdzono, że dodatek do roztworu buforu octanowego $0,3 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ zwiększa stabilność i powtarzalność sygnałów analitycznych Cd(II). Do roztworu elektrolitu podstawowego wprowadzano również $0,025 \text{ mol L}^{-1} \text{ KI}$, który zgodnie z danymi literaturowymi powodował wzrost natężenia prądu pikowego Cd(II) [125]. W przedstawionej pracy zbadano wpływ szeregu jonów na natężenie prądu pikowego Cd(II) (H17, t10). Na uwagę zasługuje fakt, że poprzez zmodyfikowanie procedury oznaczeń polegającej na 1 s roztworzeniu pierwiastków osadzonych na elektrodzie i badaniu sygnału redukcji roztworzonego kadmu, zminimalizowano interferencje od jonów metali o podobnych właściwościach elektrochemicznych (Zn(II) i In(III)). Ponadto, wpływ substancji powierzchniowo czynnych na sygnał analityczny Cd(II) jest mniejszy niż w przypadku zastosowania nietoksycznej błonkowej elektrody bizmutowej [126] (H17, r4). Krzywa kalibracyjna Cd(II) dla czasu nagromadzenia 300 s jest liniowa w zakresie stężeń od 2×10^{-9} do $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ a otrzymana granica wykrywalności wynosi $6 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$. Jest ona niższa niż te

otrzymane z zastosowaniem błonkowych elektrod bizmutowych [126-129]. Opracowana procedura oznaczania Cd(II) na generowanej in situ błonkowej elektrodzie ołowiowej metodą woltamperometrii strippingowej została zastosowana do oznaczania tego jonu w certyfikowanym materiale odniesienia TMRAIN-95 (woda deszczowa). Na podstawie otrzymanych wyników mogę stwierdzić, że z wykorzystaniem generowanej in situ błonkowej elektrody ołowiowej można oznaczać śladowe stężenia Cd(II) w próbkach naturalnych po wstępnym etapie mineralizacji.

W pracy [H19] przedstawiłam woltamperometryczną procedurę oznaczania ultra śladowych stężeń W(VI) na generowanej in situ błonkowej elektrodzie ołowiowej metodą adsorpcyjnej woltamperometrii strippingowej.

Rośliny łatwo przyswajają wolfram, który występuje w związkach rozpuszczalnych. Wykazuje on tendencję do podstawiania molibdenu w enzymach zarówno roślinnych, jak i w organizmach zwierzęcych. Zaobserwowano jego antagonistyczny wpływ na aktywność molibdenu w procesie asymilacji azotu [130]. Najnowsze badania prowadzone na komórkach ludzkich i szczurzych dowodzą, że wolfram może wykazywać działanie synergiczne z kobaltem lub nikiem prowadzące do powstania nowotworów. Ponadto, rozpuszczalne sole wolframu mogą doprowadzić do uszkodzeń systemu nerwowego [131].

Opisana w pracy [H19] procedura polega na zateżeniu na błonce ołowiu kompleksów W(VI) z Alizaryną Red S przy potencjale $-0,575$ V, a następnie ich redukcji w wyniku zmiany potencjału elektrody w zakresie od $-0,575$ do $-1,25$ V. Na uwagę zasługuje fakt, że Alizaryna Red S została zastosowana po raz pierwszy jako czynnik kompleksujący w oznaczeniach W(VI) metodą AdSV. Przeprowadzone badania do tej publikacji miały m.in. na celu pokazanie możliwości zastosowania PbFE w oznaczeniach woltamperometrycznych prowadzonych w środowisku kwaśnym ($\text{pH} \leq 2$). Piki redukcji nagromadzonych kompleksów W(VI) z Alizaryną Red S otrzymałam, gdy jako elektrolit podstawowy stosowane były $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ roztwory kwasu chlorowodorowego, kwasu chlorowego(VII), kwasu azotowego(V) lub kwasu siarkowego(VI). Najwyższe natężenie prądu piku W(VI) uzyskałam stosując $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ roztwór kwasu chlorowodorowego, dlatego do dalszych pomiarów stosowałam roztwór HCl, jako elektrolit podstawowy. Krzywa kalibracyjna W(VI) dla czasu nagromadzania 30 s jest liniowa w zakresie stężeń od 2×10^{-11} do $2 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$, a otrzymana granica wykrywalności wynosi $8 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$. Jest ona porównywalna to tych uzyskanych na elektrodach rtęciowych [132, 133] i niższa niż te otrzymane z zastosowaniem innych elektrod stałych [134-136]. Opracowana procedura oznaczania W(VI) na generowanej in situ błonkowej elektrodzie ołowiowej metodą adsorpcyjnej woltamperometrii strippingowej

została zastosowana do oznaczania tego jonu w próbkach wody rzecznej (rzeka Bystrzyca) i wody mineralnej (H19, t2). Badane próbki były również analizowane z wykorzystaniem metody ICP-OES, jednak stężenia W(VI) były poza granicą wykrywalności tej metody. Na podstawie przeprowadzonych wyników opisanych w pracy [H19] mogę stwierdzić, że generowana in situ błonkowa elektroda ołowiowa może być zastosowana do oznaczania śladowych stężeń W(VI) w próbkach naturalnych po wstępnym etapie mineralizacji.

Tabela. 2. Charakterystyka procedur oznaczania śladowych stężeń Mo(VI), Co(II), Cd(II) i W(VI) na generowanej in situ błonkowej elektrodzie ołowiowej metodą woltamperometrii strippingowej.

Oznaczany jon	Elektrolit podstawowy i pH roztworu	Zakres liniowy krzywej kalibracyjnej [mol L ⁻¹] dla czasu nagromadzenia podanego w nawiasach	Granica wykrywalności [mol L ⁻¹] dla czasu nagromadzenia podanego w nawiasach	Symbol
Mo(VI)	0,1 mol L ⁻¹ bufor octanowy pH = 4,6	$2 \times 10^{-9} - 5 \times 10^{-8}$ (60 s)	9×10^{-10} (60 s)	[H16]
Co(II)	0,1 mol L ⁻¹ PIPES pH = 6,8	$5 \times 10^{-10} - 2 \times 10^{-8}$ (120 s) $1 \times 10^{-10} - 1 \times 10^{-9}$ (600 s)	$1,1 \times 10^{-11}$ (600 s)	[H17]
Cd(II)	0,25 mol L ⁻¹ bufor octanowy (pH = 4,6) + 0,3 mol L ⁻¹ KNO ₃ + 0,025 mol L ⁻¹ KI	$2 \times 10^{-9} - 1 \times 10^{-6}$ (300 s)	6×10^{-10} (300 s)	[H18]
W(VI)	0,01 mol L ⁻¹ HCl pH = 2	$2 \times 10^{-11} - 2 \times 10^{-9}$ (30 s)	8×10^{-12} (30 s)	[H19]

Podsumowanie:

Oznaczanie związków biologicznie aktywnych jest bardzo ważne z uwagi na fakt ich powszechnego zastosowania w medycynie, rolnictwie i przemyśle. W pracach wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej przedstawiłam procedury oznaczania związków biologicznie aktywnych, takich jak: kwas foliowy, trimetoprim, testosteron, glipizyd, rifampicyna, rutyna, cytrynian sildenafilu, pochodne 1,4-benzodiazepiny, kwas kawowy, tiamina, dizopiramid na błonkowej elektrodzie ołowiowej metodą adsorpcyjnej woltamperometrii stripingowej. Opracowane woltamperometryczne procedury są metodami tańszymi od powszechnie stosowanych metod chromatograficznych i spektroskopowych. Mogą być stosowane do oznaczania związków biologicznie aktywnych w preparatach farmaceutycznych, próbkach moczu i próbkach żywności.

We wszystkich opracowanych procedurach oznaczania substancji czynnych w preparatach farmaceutycznych na błonkowej elektrodzie ołowiowej metodą adsorpcyjnej woltamperometrii stripingowej stosowałam bardzo prosty i krótki wstępny etap przygotowania leku do analizy. Substancje czynne leków były ekstrahowane do fazy ciekłej z użyciem wytrząsarki i/lub łaźienki ultradźwiękowej. Następnie w większości przypadków próbki były odwirowywane. We wszystkich opracowanych procedurach nie obserwowałam interferencji od innych składników preparatów farmaceutycznych, co świadczy o dużej selektywności opracowanych procedur. W przypadku oznaczania związków biologicznie czynnych w próbkach moczu pomiary były prowadzone bez zastosowania wstępnego etapu ekstrakcji. Opracowane przeze mnie woltamperometryczne procedury z wykorzystaniem PbFE nie wymagają tak czasochłonnego etapu przygotowania próbki do analizy, jak w przypadku metod chromatograficznych i spektroskopowych. Niewątpliwą zaletą opracowanych procedur, ze względu na ich wysoką czułość, jest możliwość wykorzystania do badań bardzo małych objętości analizowanych próbek. Po wprowadzeniu do roztworu elektrolitu podstawowego ulegają one rozcieńczeniu, co z kolei przyczynia się do zminimalizowania interferencji od matrycy analizowanej próbki. Na podstawie otrzymanych wyników mogę stwierdzić, że błonkowa elektroda ołowiowa może w niektórych przypadkach zastąpić bardziej toksyczne elektrody rtęciowe. Ponadto, metoda adsorpcyjnej woltamperometrii stripingowej z zastosowaniem PbFE może w niektórych przypadkach, zastąpić powszechnie stosowane metody chromatograficzne i spektroskopowe, może być również stosowana jako metoda porównawcza dla tych metod.

Na podstawie przeprowadzonych przeze mnie badań do publikacji wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej mogę również stwierdzić, że:

- z wykorzystaniem tego sensora można rejestrować nie tylko piki redukcji, tak jak w przypadku elektrod rtęciowych, ale również piki utleniania nagromadzonych substancji biologicznie aktywnych przy potencjałach bardziej dodatnich niż potencjał utleniania ołowiu,
- w większości przypadków otrzymane granice wykrywalności oznaczanych związków biologicznie aktywnych na błonkowej elektrodzie ołowiowej są niewiele wyższe lub porównywalne do tych uzyskanych na elektrodach rtęciowych, a niższe niż te otrzymane z wykorzystaniem innych elektrod stałych,
- istnieje wyraźna zależność między morfologią błonki ołowiu a wielkością rejestrowanego sygnału analitycznego i zakresem potencjałów pracy elektrody,
- zmieniając potencjał i czas osadzania, stężenie jonów Pb(II) i pH roztworu, z którego osadzana jest błonka, można kontrolować mikroskopową strukturę osadzanej błonki a tym samym wielkość sygnałów analitycznych oznaczanych substancji,
- z wykorzystaniem generowanej in situ błonkowej elektrody ołowiowej metodą woltamperometrii strippingowej można oznaczać śladowe stężenia całej gamy jonów metali, nie tylko Ni(II), Co(II) i U(VI) (procedury oznaczania tych jonów opisane są w rozprawie doktorskiej), ale również Mo(VI), Cd(II), W(VI),
- z wykorzystaniem błonkowej elektrody ołowiowej i układu katalitycznego Co(II)-nioksym-PIPES-CTAB można oznaczać śladowe stężenia Co(II) w próbkach zawierających wysokie stężenie jonów Zn(II), Ni(II) i/lub Fe(III),
- w przypadku oznaczania Cd(II) na PbFE minimalizację interferencji, szczególnie od Zn(II), uzyskano poprzez zmodyfikowanie procedury oznaczeń polegającej na 1 s roztworzeniu pierwiastków osadzonych na elektrodzie i badaniu sygnału redukcji roztworzonego kadmu,
- otrzymane granice wykrywalności w przypadku oznaczania Mo(VI), Cd(II), Co(II) na błonkowej elektrodzie ołowiowej są niższe niż te otrzymane z wykorzystaniem nietoksycznych błonkowych elektrod bizmutowych,
- otrzymana granica wykrywalności W(VI) na generowanej in situ błonkowej elektrodzie ołowiowej jest porównywalna do tych otrzymanych na elektrodach rtęciowych i niższa niż te otrzymane na innych elektrodach stałych,

- opracowane procedury oznaczania Mo(VI), Cd(II), W(VI) i Co(II) z wykorzystaniem PbFE mogą być stosowane do oznaczania tych jonów w próbkach naturalnych,
- w większości opracowanych procedur opisanych w publikacjach wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej błonka ołowiu była elektrochemicznie osadzana na elektrodę z węgla szklanego metodą *in situ*, co pozwala na prowadzenie oznaczeń bez konieczności wymiany elektrolitu w trakcie pomiaru, co z kolei przyczynia się do skrócenia czasu analizy,
- przygotowanie generowanej *ex situ* błonkowej elektrody ołowiowej z zastosowaniem odtwarzalnie osadzanego „mediatora” wydłuża czasu analizy, ale jednocześnie przyczynia się do obniżenia prądu tła, poprawienia kształtu pików, wzrostu natężenia prądu pików, a tym samym do obniżenia granicy wykrywalności w porównaniu z zastosowaniem generowanej *in situ* błonkowej elektrody ołowiowej,
- we wszystkich opracowanych procedurach oznaczania związków biologicznie aktywnych i jonów metali opisanych w publikacjach wchodzących w skład tej rozprawy habilitacyjnej błonka ołowiu była osadzana przed każdym pomiarem, co eliminuje wpływ matrycy próbki poprzednio analizowanej na wynik analizy, co z kolei przyczynia się do lepszej powtarzalności wyników,
- błonkowa elektroda ołowiowa charakteryzuje się szerokim zakresem potencjałów pracy (w roztworze buforu octanowego o pH = 5,0 zakres ten mieści się w granicach od -0,6 do -1,5 V (vs. Ag/AgCl)),
- z wykorzystaniem generowanej *in situ* błonkowej elektrody ołowiowej można prowadzić woltamperometryczne pomiary w szerokim zakresie pH, od roztworów kwaśnych o pH ≤ 2 do roztworów silnie alkalicznych o pH = 13,3,
- pomiary z wykorzystaniem błonkowej elektrody ołowiowej we wszystkich opracowanych procedurach prowadzono z roztworów nieodtlenionych, co przyczynia się do skrócenia czasu analizy w porównaniu z pomiarami wykonywanymi z użyciem elektrod rtęciowych i popularnych obecnie elektrod bizmutowych (tlen rozpuszczony w analizowanych próbkach nie wpływa na sygnały analityczne oznaczanych związków biologicznie czynnych i jonów metali, ponieważ redukuje się poza zakresem potencjałów pracy błonkowej elektrody ołowiowej),
- z wykorzystaniem błonkowej elektrody ołowiowej uzyskano szerokie zakresy liniowości krzywych kalibracyjnych oznaczanych związków biologicznie aktywnych i jonów metali,

- błonkowa elektroda ołowiowa charakteryzuje się niższym prądem tła niż w przypadku stosowania błonkowej elektrody bizmutowej.

Literatura

- [1] G. Henze, Introduction to polarography and voltammetry, Metrohm 2003.
- [2] J. Wang, Stripping analysis (Principles, instrumentation and applications), VCH Publishers, Inc. Deerfield Beach, Florida 1985.
- [3] F. Vydra, K. Štulík, E. Juláková, Electrochemical stripping analysis, Ellis Horwood Limited, England 1976.
- [4] J. Saba, Wybrane metody instrumentalne stosowane w chemii analitycznej, Wydawnictwo Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin 2008.
- [5] L. Nyholm, F. Bjorefors, Anal. Chim. Acta, 327 (1996) 211.
- [6] A. Economou, P. R. Fielden, Analyst, 128 (2003) 207.
- [7] A. Economou, P. R. Fielden, Trends Anal. Chem., 16 (1997) 291.
- [8] W. Frenzel, Anal. Chim. Acta, 273 (1993) 123.
- [9] J. Wang, J. Lu, S. B. Hocevar, P. A. M. Farias, B. Ogorevc, Anal. Chem., 72 (2000) 3218.
- [10] G. Dave, R. Xiu, Arch. Environ. Contam. Toxicol., 21 (1991) 126.
- [11] T. Verslycke, M. Vangheluwe, D. Heijerick, K. De Schampelaere, Aquat. Toxicol., 64 (2003) 307.
- [12] Drinking water contaminants (United States Environmental Protection Agency) <http://water.epa.gov/drink/contaminants/#List>.
- [13] A.Z.A. Zuhri, W. Voelter, Fresenius J. Anal. Chem., 360 (1998) 1.
- [14] N.S. Lawrence, E.L. Beckett, J. Davis, R.G. Compton, Anal. Biochem., 303 (2002) 1.
- [15] S.A. Ozkan, B. Uslu, H.Y. Aboul-Enein, Crit. Rev. Anal. Chem., 33 (2003) 155.
- [16] N.A. El-Maali, Bioelectrochem., 64 (2004) 99.
- [17] B.Uslu, S.A. Ozkan, Anal. Lett., 40 (2007) 817.
- [18] M.M.C. Dos Santos, V. Famila, M.L.S. Goncalves, Anal. Bioanal. Chem., 374 (2002) 1074.
- [19] M.M.C. Dos Santos, V. Famila, M.L.S. Goncalves, Anal. Biochem., 303 (2002) 111.
- [20] J.J. Berzas, J. Rodriguez, G. Castaneda; M.J. Villaseñor, Anal. Chim. Acta, 417 (2000) 143.
- [21] J. Rodriguez, J.J. Berzas, G. Castaneda, N. Rodriguez, Talanta, 62 (2004) 427.
- [22] S. Hu, Z. Chen, T. Zhang, Fresenius J. Anal. Chem., 346 (1993) 1008.
- [23] A.A. Ensafi, R. Hajian, Electroanal., 18 (2006) 579.

- [24] A.Hason, J.Dvorak, F. Jelen, V. Vetterl, *Talanta*, 56 (2002) 905.
- [25] F. Jelen, A. Erdem, E.P. Palecek, *Bioelectrochem.*, 55 (2002) 165.
- [26] M.S. Ibrahim, I.S. Shehatta, A.A. Al-Nayeli, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 28 (2002) 217.
- [27] M.S. Ibrahim, *Anal. Chim. Acta*, 443 (2001) 63.
- [28] S.A.Ozkan, B. Uslu, P. Zuman, *Anal. Chim. Acta*, 501 (2004) 227.
- [29] M.E. Ghica, A.M.O. Brett, *Electroanal.*, 17 (2005) 313.
- [30] I. Svancara, K. Vytras, J. Barek, J. Zima, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 31 (2001) 311.
- [31] J. Barek, J.C. Moreira, J. Zima, *Sensors*, 5 (2005) 148.
- [32] T. Wahdan, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 50 (2005) 457.
- [33] E. Hammam, A.M. Beltagi, M.M. Ghoneim, *Microchem. J.*, 77 (2004) 53.
- [34] S. Gutierrez-Fernandez, M.C. Blanco-Lopez, M.J. Lobo-Castanon, A.J. Miranda-Ordieres, P. Tunon-Blanco, *Electroanal.*, 16 (2004) 1660.
- [35] S. Andreescu, J.L. Marty, *Biomol. Eng.*, 23 (2006) 1.
- [36] L. Baldrianova, P. Agrafiotou, K. Vytras, S. Sotiropoulos, *Electrochem. Commun.*, 10 (2008) 918.
- [37] M. Moreno, E. Bermejo, M. Chicharro, A. Zapardiel, A.S. Arribas, *Electroanal.*, 21 (2009) 415.
- [38] K. Cizek, J. Barek, J. Fischer, K. Peckova, J. Zima, *Electroanal.*, 19 (2007) 1295.
- [39] J. Barek, K. Jandova, K. Peckova, J. Zima, *Talanta*, 74 (2007) 421.
- [40] J. Cvacka, G.M. Swain, J. Barek, J. Zima, *Chem. Listy*, 96 (2002) 37.
- [41] K. Peckova, F. Mocko, G.M. Opekar, G.M. Swain, J. Zima, J. Barek, *Chem. Listy*, 100 (2006) 124.
- [42] J. Barek, J. Fischer, T. Navratil, K. Peckova, B. Yosypchuk, J. Zima, *Electroanal.*, 19 (2007) 2003.
- [43] S.G. Hu, L. Li, X.W. He, *Anal. Chim. Acta*, 537 (2005) 215.
- [44] J. Tuerk, M. Reinders, D. Dreyer, T.K. Kiffmeyer, K.G. Schmidt, H.M. Kuss, *J. Chromatogr. B*, 831 (2006) 72.
- [45] M.L. Qi, P.Wang, P. Sun, X. Liu, *J. Chromatogr. B*, 832 (2006) 307.
- [46] Z.Q. Ye, H.S. Weinberg, M.T. Meyer, *Anal. Chem.*, 79 (2007) 1135.
- [47] B. Starcevic, E. DiStefano, C. Wang, D. Catlin, *J. Chromatogr. B*, 792 (2003) 197.
- [48] J.F. Sheen, G.R. Her, *Anal. Bioanal. Chem.*, 380 (2004) 891.
- [49] D. Borrey, E. Moerman, A. Cockx, V. Engelrelst, M.R. Langlois, *Clin. Chim. Acta.*, 382 (2007) 134.
- [50] B.H. Ng, K.H. Yuen, *J. Chromatogr. B*, 793 (2003) 421.

- [51] V. Loi, M. Vertzoni, A. Vryonidou, C. Phenekos, *J. Pharmaceut. Biomed.*, 41 (2006) 527.
- [52] A. Dubey, I.C. Shukla, *J. Indian Chem. Soc.*, 81 (2004) 84.
- [53] S. Abu-Ruz, J. Millership, J. McElnay *J. Chromatogr. B*, 817 (2005) 277.
- [54] P. Venkatesh, T. Harisudhan, H. Choudhury, R. Mullangi, N.R. Srinivas, *Biomed. Chromatogr.*, 20 (2006) 1043.
- [55] E.N.M. Ho, K.C.H. Yiu, T.S.M. Wan, B.D. Stewart, K.L. Watkins, *J. Chromatogr. B*, 811 (2004) 65.
- [56] Z.P.J. Lin, D. Desai-Krieger, L. Shum, *J. Chromatogr. B*, 801 (2004) 265.
- [57] A.L. Allanson, M.M. Cotton, J.N.A. Tettey, A.C. Boyter, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 44 (2007) 963.
- [58] D. Bao, T.T. Truong, P.J. Renick, M.E. Pulse, W.J. Weiss, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 46 (2008) 723.
- [59] R. Fernandez-Torres, M.A. Bello-Lopez, M. Callejon-Mochon, J.C. Jimenez-Sanchez, *Anal. Chim. Acta*, 608 (2008) 204.
- [60] N.D. Dinesh, B.K. Vishukumar, P. Nagaraja, N.M. Made Gowda, K.S. Rangappa, *J. Pharmaceut. Biomed.*, 29 (2002) 743.
- [61] M.C. Tseng, J.H. Lin, *J. Food Drug Anal.*, 10 (2002) 112.
- [62] E.A. Abourashed, M.S. Abdel-Kader, A.A.M. Habib, *J. Planar Chromatogr.*, 18 (2005) 372.
- [63] C. Pistos, I. Papoutsis, A. Dona, M. Stefanidou, S. Athanaselis, C. Maravelias, C. Spiliopoulou, *Forensic Sci. Int.*, 178 (2008) 192.
- [64] A.W. Abu-Qare, M.B. Abou-Donia, *J. Chromatogr. B*, 754 (2001) 503.
- [65] W.M. Mullet, K. Levsen, D. Lubda, J. Pawliszyn, *J. Chromatogr. A*, 963 (2002) 325.
- [66] A. Buggy, C. Staub, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 35 (2004) 555.
- [67] A. Espinosa-Mansilla, F. Salinas, I. De Orbe Paya, *Anal. Chim. Acta*, 313 (1995) 103.
- [68] S.Z. Qureshi, M.I.H. Helaleh, N. Rahman, R.M.A.Q. Jamhour, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 357 (1997) 1005.
- [69] A.A. Salem, H.A. Mossa, B.N. Barsoum, *Spectrochim. Acta A*, 62 (2005) 466.
- [70] N.D. Dinesh, P. Nagaraja, N.M. Made Gowda, K.S. Rangappa, *Talanta*, 57 (2002) 757.
- [71] L. Shao-Pu, L. Fan, X.L. Hu, Z.F. Liu, S. Li, *Anal. Sci.*, 22 (2006) 819.
- [72] K. Harikrishna, B.S. Nagaralli, J. Seetharamappa, *J. Food Drug Anal.*, 16 (2008) 11.
- [73] S. McClean, E. O’Kane, J. Hillis, W.F. Smyth, *J. Chromatogr. A*, 838 (1999) 273.
- [74] D.B. Luo, *Anal. Chim. Acta*, 189 (1986) 277.

- [75] J.M.F. Alvares, A.C. Garcia, A.J.M.Ordieres, P.T. Blanco, *J. Electroanal. Chem.*, 225 (1987) 241.
- [76] S. Cakir, I. Atayman, O. Cakir, *Microchim. Acta*, 126 (1997) 237.
- [77] M.J.F. Villamil, A.J.M. Ordieres, A.C. Garcia, P.T. Blanco, *Anal. Chim. Acta*, 273 (1993) 377.
- [78] A.C.A. Le Gall, C.M.G. van den Berg, *Anal. Chim. Acta*, 282 (1993) 459.
- [79] J.A. Pozo, A.C. Garcia, P.T. Blanco, *Anal. Chim. Acta*, 273 (1993) 101.
- [80] J. Han, H. Chen, H. Gao, *Anal. Chim. Acta*, 252 (1991) 47.
- [81] W. Szczepaniak, M. Ren, *Electroanal.*, 6 (1994) 505.
- [82] S. Wei, F. Zhao, Z. Xu, B. Zeng, *Microchim. Acta*, 152 (2006) 285.
- [83] J. Ballantine, A.D. Woolfson, *J. Pharm. & Pharm.*, 32 (1980) 353.
- [84] T.J. O'Shea, A.C. Garcia, P.T. Blanco, M.R. Smyth, *J. Electroanal. Chem.*, 307 (1991) 63.
- [85] Q. Wan, N. Yang, *J. Electroanal. Chem.*, 527 (2002) 131.
- [86] H.X. Gou, Y.Q. Li, L.F. Fan, X.Q. Wu, M.D. Guo, *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 6230.
- [87] C. Wang, C. Li, L. Ting, X. Xu, C. Wang, *Microchim. Acta*, 152 (2006) 233.
- [88] L.G. Chatten, B.S. Pons, P. McLeod, *Analyst*, 107 (1982) 1026.
- [89] C. Yarnitzky, W. Franklin Smyth, *Int. J. Pharm.*, 75 (1991) 161.
- [90] J.J. Berzas, J. Rodriguez, G. Castaneda, *Anal. Chim. Acta*, 349 (1997) 303.
- [91] M. Kotoucek, J. Skopalova, D. Michalkova, *Anal. Chim. Acta*, 353 (1997) 61.
- [92] H.M. Carapuca, D.J. Cabral, L.S. Rocha, *J. Pharmaceut. Biomed.*, 38 (2005) 364.
- [93] S. Hu, Q. He, Z. Zhao. *Analyst*, 117 (1992) 181.
- [94] S. Hu, Z. Chen, T. Zhang, *Fresen. J. Anal. Chem.*, 346 (1993) 1008.
- [95] A. Radi, T. Wahdan, N. Abd El-Ghany, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 49 (2004) 627.
- [96] E.M. Ghoneim, M.A. El-Attar, E. Hammam, P.Y. Khashaba, *J. Pharmaceut. Biomed.*, 43 (2007) 1465.
- [97] R. Aguilera, T.E. Chapman, B. Starcevic, C.K. Hatton, D.H. Catlin, *Clin. Chem.*, 47 (2001) 292.
- [98] S.H. Wu, J.J. Sun, D.F. Zhang, Z.B. Lin, F.H. Nie, H.Y. Qiu, G. N. Chen, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 6596.
- [99] A.A. Ensafi, R. Hajian, *Electroanal.*, 18 (2006) 579.
- [100] J.J. Berzas, J. Rodríguez, G. Castañeda, M.J. Villaseñor, *Anal. Chim. Acta*, 417 (2000) 143.
- [101] J. Rodríguez, J.J. Berzas, G. Castañeda, N. Rodríguez, *Talanta*, 62 (2004) 427.

- [102] S.A. Özkan, B. Uslu, P. Zuman, *Anal. Chim. Acta*, 501 (2004) 227.
- [103] H. Sopha, S.B. Hocevar, B. Pihlar, B. Ogorevc, *Electrochim. Acta*, 60 (2012) 274.
- [104] L. Hernández, A. Zapardiel, J.A. Perez López, E. Bermejo, *Analyst*, 112 (1987) 1149.
- [105] A. Zapardiel, J.A. Perez López, E. Bermejo, L. Hernández, M. Chicharro, *Anal. Chim. Acta*, 244 (1991) 49.
- [106] L.J. Núñez-Vergara, S. Bollo, C. Olea-Azar, P.A. Navarrete-Encina, J.A. Squella, *J. Electroanal. Chem.*, 436 (1997) 227.
- [107] M.M.C. Santos, V. Famila, M.L.S Goncalves, *Anal. Bioanal. Chem.*, 374 (2002) 1074.
- [108] M.M.C. Santos, V. Famila, M.L.S Goncalves, *Anal. Biochem.*, 303 (2002) 111.
- [109] M.E. Lozano-Cheves, J.M. Palacios-Santander, L.M. Cubillana-Aguilera, I. Naranjo-Rodríguez, J.L. Hidalgo-Hidalgo-de-Cisneros, *Sensor. Actuat. B*, 115 (2006) 575.
- [110] I. Rasanen, M. Neuvonen, I. Ojanpera, E. Vuori, *Forensic Sci. Int.*, 112 (2000) 191.
- [111] A. Buggy, C. Staub, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 35 (2004) 555.
- [112] L.F Da Silva, N.R. Stradiotto, H.P. Oliveira, *Electroanal.*, 20 (2008) 1252.
- [113] M. Nardini, A. Ghiselli, *Food Chem.*, 84 (2004) 137.
- [114] W.R. Sousa, C. da Rocha, C.L. Cardoso, D.H.S. Silva, M.V.B. Zanoni, *J. Food Compos. Anal.*, 17 (2004) 619.
- [115] M. Korolczuk, A. Mroziewicz, M. Grabarczyk, *Anal. Bioanal. Chem.*, 382 (2005) 1678.
- [116] I. Rutyna, M. Korolczuk, *Electroanal.*, 23 (2011) 637.
- [117] A. Economou, *Trends Anal. Chem.*, 24 (2005) 334.
- [118] I. Svancara, L. Baldrianova, E. Tesarava, S.B. Hocevar, S.A.A. Elsuccary, A. Economou, S. Sotiropoulos, B. Ogorevc, K. Vytras, *Electroanal.*, 18 (2006) 177.
- [119] A. Bobrowski, K. Kalcher, K. Kurowska, *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 7214.
- [120] J. Wang, S. Thongngamdee, D. Lu, *Electroanal.*, 18 (2006) 59.
- [121] S.B. Adeloju, A. Hadjichari, *Anal. Sci.*, 15 (1999) 95.
- [122] E.A. Hutton, B. Ogorevc, S.B. Hocevar, M.R. Smyth, *Anal. Chim. Acta*, 557 (2006) 57.
- [123] M. Korolczuk, M. Grabarczyk, A. Mroziewicz, *Electroanal.*, 19 (2007) 2155.
- [124] E. Bonda, T. Włostowski, A. Krasowska, *Kosmos*, 56 (2007) 87.
- [125] K. Wu, S. Hu, J. Fei, W. Bai, *Anal. Chim. Acta*, 489 (2003) 215.
- [126] G. Kefala, A. Economou, A. Voulgaropoulos, *Analyst*, 129 (2004) 1082.
- [127] R.T. Kachoosangi, C.E. Banks, X. Ji, R.G. Compton, *Anal. Sci.*, 23 (2007) 283.
- [128] L. Cao, J. Jia, Z. Wang, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 2177.
- [129] G.J. Lee, H.M. Lee, C.K. Rhee, *Electrochem. Commun.*, 9 (2007) 2514.

- [130] A. Kabata-Pendias, H. Pendias, *Biochemia pierwiastków śladowych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1999.
- [131] G. Kazantzis, P. Leffler, *Handbook on the toxicology of metals*, Academic Press, 2000.
- [132] J. Wang, J. Lu, *Talanta*, 39 (1992) 801.
- [133] R. Piech, A. Bugaja, S. Baś, W. W. Kubiak, *J. Electroanal. Chem.*, 644 (2010) 74.
- [134] G. N. Popkova, N. D. Fedorova, *Bull. Izobret.*, 25 (1992) 1746288.
- [135] L. A. Zaichko, A. A. Kaplin, G. S. Shamanskaya, *Bull. Izobret.*, 39 (1976) 532799.
- [136] N. A. Malakhova, G. N. Popkova, G. Wittmann, L. N. Kalnichevskaja, K. Z. Brainina, *Electroanal.*, 8 (1996) 375.

5. OMÓWIENIE POZOSTAŁYCH OSIĄGNIĘĆ NAUKOWO-BADAWCZYCH

Kierowanie międzynarodowymi lub krajowymi projektami badawczymi lub udział w tych projektach:

- Tematyka dotycząca oznaczania związków biologicznie czynnych z zastosowaniem błonkowej elektrody ołowiowej, którą się zajmuję została wysoko oceniona w 33 konkursie projektów badawczych Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Projekt zatytułowany: *„Analiza strippingowa związków biologicznie czynnych z wykorzystaniem filmowej elektrody ołowiowej”* (Numer projektu: N N204 1472 33) był realizowany w latach 2007-2009. Byłam głównym wykonawcą tego projektu. Kierownik projektu: Prof. dr hab. Mieczysław Korolczuk.
- Ponadto uzyskałam grant indywidualny Prorektora UMCS ds. Nauki (NB-13-2008), pt. *„Oznaczanie witaminy B₁ na generowanej in situ filmowej elektrodzie ołowiowej metodą adsorpcyjnej voltamperometrii strippingowej”*. Projekt został zrealizowany w 2008 roku.
- Współczesna chromatografia cieczowa wymaga użycia detektora, który powinien charakteryzować się liniowością w szerokim zakresie stężeń, posiadać wysoką czułość oraz stabilność wskazań. Detektor elektrochemiczny odznacza się niską granicą wykrywalności oraz wysoką selektywnością, gdyż wykorzystuje zjawiska utleniania lub redukcji substancji organicznych, które posiadają elektroaktywne grupy funkcyjne. W detektorze elektrochemicznym do wysokosprawnej chromatografii cieczowej stosowana jest najczęściej elektroda z węgla szklatego, jako elektroda pracująca. W opracowanych voltamperometrycznych procedurach oznaczania związków biologicznie czynnych na błonkowej elektrodzie ołowiowej wykazałam korzyści stosowania tej elektrody zamiast

elektrody z węgla szklistego. W trakcie tych eksperymentów pojawił się pomysł zastąpienia elektrod węglowych elektrodą ołowiową w detektorze elektrochemicznym do wysokosprawnej chromatografii cieczowej. Część wstępnych badań do tego projektu wykonałam w trakcie stażu, który odbyłam w Katedrze Chemii Uniwersytetu Medycznego w Lublinie (4-18.04.2011 roku). Wniosek na konkurs o finansowanie projektów badawczych, mających na celu stworzenie unikatowego warsztatu naukowego realizowanych przez osoby rozpoczynające karierę naukową posiadające stopień naukowy doktora, złożyłam do Narodowego Centrum Nauki w grudniu 2011 roku. Tytuł projektu „*Zastosowanie elektrody ołowiowej jako elektrody pracującej w detektorze elektrochemicznym do wysokosprawnej chromatografii cieczowej*”. Projekt nie został zaakceptowany do finansowania, ale po naniesieniu poprawek zostanie złożony ponownie do Narodowego Centrum Nauki na konkurs OPUS (konkurs na finansowanie projektów badawczych, w tym zakup lub wytwarzanie aparatury naukowo-badawczej niezbędnej do realizacji tych projektów).

Międzynarodowe lub krajowe nagrody za działalność naukową (rodzaj wyróżnienia, miejsce i data):

- Stypendium naukowe dla wybitnego młodego naukowca, Minister Nauki i Szkolnictwa Wyższego, **2011-2014**
- Stypendium dla młodych uczonych, Fundacja na rzecz Nauki Polskiej, Program „START”, Warszawa, **2011**
- Zespołowa nagroda Rektora UMCS za osiągnięcia naukowe, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, **2011**
- Stypendium konferencyjne dla młodych pracowników naukowych, Fundacja na rzecz Nauki Polskiej i Towarzystwo Naukowe Warszawskie, Warszawa, **2011**
- SCOPUS Perspektywy Young Researcher Award 2010, Warszawa, **2010**
- Stypendium dla młodych uczonych, Fundacja na rzecz Nauki Polskiej, Program „START”, Warszawa, **2010**
- Stypendium habilitacyjne, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, **2010**
- Zespołowa nagroda Rektora UMCS za osiągnięcia naukowe, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, **2010**

- Nagroda Dziekana Wydziału Chemii UMCS za najlepszą pracę doktorską obronioną na tym Wydziale w 2006 roku, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, **2007**
- Nagroda Rektora UMCS za przygotowanie i obronę z wyróżnieniem pracy doktorskiej w czasie 2,5 roku, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, **2007**
- Wyróżnienie rozprawy doktorskiej przez Radę Wydziału Chemii UMCS, **2006**

Wygłoszenie referatów na międzynarodowych lub krajowych konferencjach tematycznych

W czasie mojej pracy naukowej (studia doktoranckie + praca na stanowisku adiunkta) prezentowałam wyniki badań na 14 konferencjach krajowych i 10 międzynarodowych między innymi na **Węgrzech** (Mátrafüred, *International Conference in Electrochemical Sensors*, 5-10.10.2008, 19-24.06.2011), w **Republice Czeskiej** (Prague, *Modern Electroanalytical Methods 2009*, 9-13.12.2009), we **Francji** (Nice, *The 61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*, 26.09-1.10.2010), w **Finlandii** (Turku, *9th Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry*, 9-13.05.2011) i w **Hiszpanii** (Barcelona, *Desalination for the environment clean water and energy*, 22-26.04.2012).

- W 2007 roku na VII Konferencji „Elektroanaliza w teorii i praktyce” w Krakowie wygłosiłam komunikat pt. „*Oznaczanie wybranych związków organicznych z wykorzystaniem filmowej elektrody ołowiowej*”
- 26.10.2009 roku uczestniczyłam w seminarium naukowym na Uniwersytecie Warszawskim, gdzie wygłosiłam wykład na zaproszenie Pana Prof. dr hab. J. Golimowskiego, kierownika Pracowni Chemii Analitycznej Stosowanej UW. Tytuł wykładu: „*Błonkowa elektroda ołowiowa i jej zastosowanie*”
- W 2010 roku na konferencji „Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości” w Lublinie wygłosiłam komunikat pt. „*Spektrofotometryczna i woltamperometryczna procedura oznaczania cytrynianu sildenafilu (viagry)*”
- W 2011 roku w trakcie 54 Zjazdu PTChem i SITPChem w Lublinie wygłosiłam wykład pt. „*Zastosowanie błonkowej elektrody do oznaczania związków biologicznie czynnych metodą adsorpcyjnej woltamperometrii strippingowej*”

- W 2011 roku na konferencji „Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości” w Lublinie wygłosiłam wykład pt. „*Oznaczanie śladowych stężeń uranu, molibdenu i wolframu różnymi metodami analitycznymi*”
- Otrzymałam zaproszenie do wygłoszenia wykładu na II Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Szkoleniowej ”Plant – the source of research material” (18-20.10.2012, Lublin). Wygłoszę na tej konferencji wykład pt. “*Application of lead film electrode in stripping electroanalysis of biological active compounds*”.

Inne osiągnięcia naukowo-badawcze

- Zastosowanie generowanej in situ błonkowej elektrody ołowiowej do oznaczania śladowych stężeń jonów Ni(II) i Co(II) metodą adsorpcyjnej woltamperometrii strippingowej z wykorzystaniem dimetyloglioksymu/nioksymu, jako czynnika kompleksującego [prace nr 1 i 5 w wykazie prac opublikowanych przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora i praca nr 3 w wykazie prac opublikowanych po uzyskaniu stopnia naukowego doktora]. Publikacje te pokazują możliwość osadzania metodą in situ błonki ołowiu w środowisku obojętnym i słabo alkalicznym, ze względu na stabilizację jonów Pb(II) przez czynnik kompleksujący wykorzystywany również do tworzenia kompleksów z jonami oznaczanymi. Opracowane procedury jednoczesnego oznaczania jonów Ni(II) i Co(II) mogą być zastosowane w analizie śladowej próbek wód po wstępnym etapie mineralizacji. Należy nadmienić, że brałam również udział w badaniach naukowych, których celem było opracowanie procedury oznaczania jonów Co(II) na błonkowej elektrodzie ołowiowo-miedziowej z wykorzystaniem układu katalitycznego Co(II)-dimetyloglioksym-NaNO₂. W efekcie tej działalności powstała publikacja oznaczona nr 2 w wykazie prac opublikowanych przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora. W pracy tej pokazano, że wzrost stężenia jonów Cu(II) w roztworze analizowanej próbki przyczynia się do poprawienia powtarzalności wyników oznaczeń Co(II).
- Udział w badaniach, których celem naukowym było opracowanie procedury oznaczania chromu całkowitego w próbkach środowiskowych metodą adsorpcyjnej woltamperometrii strippingowej [praca nr 3 w wykazie prac opublikowanych przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora]. Zaproponowana procedura oznaczania całkowitego stężenia chromu składa się z trzech głównych etapów:
 - redukcji obecnego w próbce Cr(VI) do Cr(III) z wykorzystaniem NaHSO₃,

- zateżania kompleksów Cr(III)-H₂DTPA na wiszącej kroplowej elektrodzie rtęciowej przy potencjale -1,0 V,
- redukcji kompleksów Cr(III)-H₂DTPA w obecności jonów NO₃⁻ w trakcie zmiany potencjału w zakresie od -1,0 do -1,375 V.

Pomiary były prowadzone w naczynku termostatowanym w 5°C, ponieważ wraz z obniżaniem temperatury konwersja elektrochemicznie aktywnych kompleksów Cr(III)-H₂DTPA w formę nieaktywną elektrochemicznie Cr(III)-DTPA (kwas dietylenotriaminopentaoctowy) przebiega wolniej. Otrzymana granica wykrywalności dla czasu nagromadzenia 60 s wynosi 8×10^{-11} mol L⁻¹. Zaproponowana procedura została zwalidowana z wykorzystaniem certyfikowanych materiałów odniesienia (INCT-TL-1 (liście herbaty), INCT-MPH-2 (mieszanka polskich ziół), TMRAIN-95 (woda deszczowa) i SLEW-3 (woda z ujścia rzeki)) i uzyskano zadawalające wyniki oznaczeń.

- Udział w badaniach naukowych, których celem było opracowanie procedury ekstrakcji Cr(VI) z próbek gleb [praca nr 4 w wykazie prac opublikowanych przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora]. W zaproponowanej procedurze do ekstrakcji wszystkich form Cr(VI) (rozpuszczalnych, częściowo rozpuszczalnych jak i nierozpuszczalnych) z próbek gleb wykorzystano roztwór buforu amonowego zawierający DTPA. Obecność czynnika kompleksującego (DTPA) w mieszaninie ekstrakcyjnej zapewnia ilościowe przejście wszystkich form Cr(VI) do roztworu i zapobiega utlenianiu Cr(III) do Cr(VI) podczas ekstrakcji.
- Zastosowanie generowanej ex situ błonkowej elektrody galowej do minimalizacji interferencji od Cu(II) w oznaczeniach jonów Zn(II) metodą anodowej woltamperometrii stripingowej [praca nr 1 w wykazie prac opublikowanych po uzyskaniu stopnia naukowego doktora]. Oznaczenia Zn(II) z wykorzystaniem zaproponowanej procedury mogą być prowadzone w obecności 10-krotnego nadmiaru Cu(II). Procedura ta zastosowana została do oznaczenia stężenia Zn(II) w certyfikowanym materiale odniesienia (TMRAIN-95) oraz w próbkach wody kranowej i uzyskano zadawalające wyniki oznaczeń.
- Zastosowanie generowanej in situ błonkowej elektrody ołowiowej do oznaczania jonów U(VI) metodą adsorpcyjnej woltamperometrii stripingowej [praca nr 2 w wykazie prac opublikowanych po uzyskaniu stopnia naukowego doktora]. W opracowanej procedurze kompleksy U(VI) z kupferronem był zateżane z roztworu

buforu octanowego o pH = 4,2 na błonce ołowiu przy potencjale -0,65 V. Otrzymana granica wykrywalności U(VI) dla czasu zateżenia 180 s wynosi 2×10^{-10} mol L⁻¹. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że błonkowa elektroda ołowiowa może być zastosowana do oznaczania U(VI) w próbkach wód po wstępnym etapie mineralizacji.

- Udział w badaniach, których celem naukowym było opracowanie procedury oznaczania śladowych stężeń talu. W efekcie tej działalności powstała publikacja oznaczona nr 4 w wykazie prac opublikowanych po uzyskaniu stopnia naukowego doktora. W publikacji tej przedstawiono procedurę oznaczania Tl(I) w układzie przepływowym metodą anodowej woltamperometrii strippingowej z zastosowaniem błonkowej elektrody bizmutowej. Otrzymana granica wykrywalności Tl(I) dla czasu zateżenia 300 s wynosi 6×10^{-10} mol L⁻¹. W publikacji tej przedstawiono również procedurę usuwania jonów przeszkadzających w oznaczeniach Tl(I) w próbkach o skomplikowanej matrycy. Procedura ta opiera się na skompleksowaniu jonów przeszkadzających z EDTA i następnie adsorpcji powstałych kompleksów na żywicy Dowex 1 X 8.
- Udział w badaniach, których celem naukowym było opracowanie procedury oznaczania Ni(II) na generowanej in situ błonkowej elektrodzie bizmutowej. W efekcie tej działalności powstała publikacja oznaczona nr 5 w wykazie prac opublikowanych po uzyskaniu stopnia naukowego doktora. W publikacji tej po raz pierwszy osadzana in situ błonkowa elektroda bizmutowa zastosowana została w oznaczeniach metodą adsorpcyjnej woltamperometrii strippingowej w środowisku alkalicznym, do pH = 10. Ze względu na hydrolizę soli Bi(III) w tym środowisku, stabilizowano jony Bi(III) za pomocą roztworu winianu potasowo-sodowego. Kompleks jonów Bi(III) z winianem był wprowadzany do roztworu buforu amonowego (elektrolit podstawowy do oznaczania jonów Ni(II)), który zawierał dodany wcześniej roztwór winianu potasowo-sodowego.
- Porównanie metod spektroskopowych i elektrochemicznych na przykładzie procedur oznaczania U(VI), Mo(VI) i W(VI). Informacje te były prezentowane w trakcie wygłoszonego przeze mnie wykładu na konferencji „Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości” w 2011 roku. Opublikowany został również artykuł pt. „Oznaczanie śladowych stężeń uranu, molibdenu i wolframu różnymi metodami analitycznymi” w pracy zbiorowej pod

redakcją Pana Prof. dr hab. Z. Hubickiego „Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości”, Wydział Chemii, UMCS, Lublin 2011, str. 550-557. W pracy tej porównałam m.in. granice wykrywalności otrzymane z wykorzystaniem opracowanych przeze mnie procedur oznaczania U(VI), Mo(VI) i W(VI) [publikacja oznaczona nr 2 w wykazie prac opublikowanych po uzyskaniu stopnia naukowego doktora i prace [H17], [H19] wchodzące w skład tej rozprawy habilitacyjnej] z granicami wykrywalności otrzymanymi z wykorzystaniem powszechnie stosowanych metod spektroskopowych. Na podstawie otrzymanych danych mogę stwierdzić, że granice wykrywalności uranu i molibdenu otrzymane z wykorzystaniem opracowanych przeze mnie procedur są nieznacznie wyższe od tych otrzymanych metodą ICP-MS, ale niższe od tych otrzymanych technikami AAS. Granica wykrywalności wolframu otrzymana metodą adsorpcyjnej woltamperometrii stripingowej jest znacznie niższa od granic wykrywalności wolframu dla metody ICP-OES i ICP-MS. Przedstawione dane sugerują, że metoda adsorpcyjnej woltamperometrii stripingowej z wykorzystaniem błonkowej elektrody ołowiowej może być alternatywą dla metod spektroskopowych.

- W ramach nawiązanej współpracy z dr A. Błazewicz (Katedra Chemii Uniwersytetu Medycznego w Lublinie) i lek. med. Andrzejem Prystupą (Katedra i Klinika Chorób Wewnętrznych Uniwersytetu Medycznego w Lublinie) wykonywałam oznaczenia zawartości molibdenu w próbkach osocza pacjentów ze zdiagnozowanym napadowym migotaniem przedsionków opracowaną przez siebie woltamperometryczną procedurą [H16]. Metoda adsorpcyjnej woltamperometrii stripingowej posłużyła jako metoda porównawcza dla wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją spektrofotometryczną. Potwierdzona przeprowadzonymi badaniami korelacja między zawartością molibdenu w osoczu a chorobami kardiologicznymi, wyjaśnia przypadki ponownego zwężenia naczyń (restenoza) u pacjentów uczulonych na molibden po implantacji stentu. Rezultaty przeprowadzonych badań zostały zaprezentowane na VIII Polskiej Konferencji Chemii Analitycznej.
- Udział w badaniach naukowych realizowanych przy współpracy z Panem Prof. dr hab. K. Vytřasem i dr R. Metelką. Badania dotyczą optymalizacji procedur przygotowania porowatych błonkowych elektrod ołowiowych i ich zastosowania w analizie stripingowej. Elektrody te przygotowuje się na sitodrukowanych elektrodach węglowych z wykorzystaniem polistyrenowej matrycy. Wstępne badania do tego

projektu wykonałam w trakcie stażu na Uniwersytecie w Pardubicach (Republika Czeska, 17-25.10.2011).

- Udział w badaniach naukowych realizowanych przy współpracy z dr B. Czech, pracownikiem Zakładu Chemii Środowiskowej Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. Badania dotyczą zastosowania fotokatalizy na tlenkach tytanu modyfikowanych różnymi metalami do mineralizacji próbek wód przed woltamperometrycznym oznaczeniem śladowych stężeń jonów metali.
- Udział w badaniach naukowych realizowanych przy współpracy z dr B. Mirosław pracownikiem Zakładu Krystalografii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej. Badania dotyczą zastosowania woltamperometrii cyklicznej do określania stopnia utlenienia pierwiastków w kryształach.

Lublin, 26.06.2012
Katarzyna Tyśczyk-Rotko