

## Streszczenie w języku polskim

Niniejsza rozprawa doktorska obejmuje prace dotyczące przygotowania, charakterystyki i zastosowania sitodrukowanych elektrod węglowych modyfikowanych błonką bizmutu lub ołowiu bez i z wykorzystaniem mediatora w oznaczeniach śladowych stężeń jonów metali (Cd(II), Pb(II), Tl(I), U(VI) i Mo(VI)) w próbkach wód środowiskowych.

Badania realizowane w ramach niniejszej pracy obejmowały optymalizację procedury modyfikacji powierzchni sitodrukowanych elektrod węglowych błonką bizmutu lub ołowiu, tj. dobór rodzaju i stężenia jonów modyfikatora, potencjału oraz czasu osadzania błonki, stężenia oraz potencjału i czasu usuwania mediatora z powierzchni elektrody. Modyfikacja powierzchni sitodrukowanych elektrod węglowych błonką ołowiu i bizmutu przyczyniła się do znaczącego wzmocnienia sygnałów analitycznych oznaczanych jonów Cd(II), Pb(II), Tl(I), U(VI) i Mo(VI). Dodatkowe wzmocnienie sygnałów Cd(II) i Pb(II) uzyskano dzięki zastosowaniu odtwarzalnie osadzanego mediatora w etapie osadzania błonki bizmutu.

Morfologia powierzchni elektrod niemodyfikowanych oraz modyfikowanych błonką metalu została zbadana z wykorzystaniem: mikroskopii i profilometrii optycznej, mikroskopii sił atomowych, elektronowej mikroskopii skaningowej i transmisyjnej. Skład chemiczny powierzchni elektrod niemodyfikowanych i modyfikowanych zbadano z wykorzystaniem rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów i spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego. Otrzymane wyniki potwierdziły między innymi istotne różnice w strukturze, morfologii i składzie powierzchni elektrod niemodyfikowanych i modyfikowanych błonką metalu oraz zależność mikroskopowej struktury powierzchni od parametrów procedury osadzania błonki metalu. W celu dodatkowej charakterystyki powierzchni elektrody pracującej w pracy dotyczącej oznaczania Mo(VI) obliczono i porównano wielkość powierzchni aktywnej elektrody niemodyfikowanej względem modyfikowanej błonką ołowiu oraz szybkość przenoszenia elektronów. Na podstawie przeprowadzonych obliczeń stwierdzono, że modyfikacja powierzchni elektrody jedynie w nieznacznym stopniu zwiększyła powierzchnię aktywną elektrody, ale przyczyniła się do poprawy szybkości przenoszenia elektronów.

W trakcie realizacji badań do niniejszej rozprawy doktorskiej wykonano również optymalizację woltamperometrycznych procedur oznaczeń jonów Cd(II), Pb(II), Tl(I), U(VI) i Mo(VI), tj. rodzaju elektrolitu, jego stężenia i pH oraz typu i stężenia czynnika kompleksującego (w przypadku zastosowania adsorpcyjnej woltamperometrii strippingowej).

Ponadto, zoptymalizowano potencjał i czas zateżenia analitu na powierzchni elektrody. Dobrano także technikę rejestracji sygnału analitycznego oraz jej parametry, takie jak amplituda, częstotliwość, szybkość skanowania.

Woltamperometryczne procedury oznaczania wybranych jonów metali opisane w pracach zawartych w niniejszej rozprawie doktorskiej charakteryzują się jednymi z najniższych (w przypadku Cd(II) i Pb(II)) lub najniższymi (w przypadku Tl(I), U(VI), Mo(VI)) granicami wykrywalności spośród dostępnych w literaturze prac, w których do oznaczeń tych jonów wykorzystywano elektrody sitodrukowane. Dodatkową zaletą zaproponowanych elektrod jest prosty i szybki proces modyfikacji ich powierzchni.

W ramach badań objętych niniejszą rozprawą doktorską przeprowadzono również eksperymenty mające na celu sprawdzenie wpływu matrycy próbek wód środowiskowych (jonów metali i substancji powierzchniowo czynnych) na sygnał oznaczanych jonów. W przypadku występowania interferencji zaproponowano i zoptymalizowano procedury ich minimalizacji. Etap ten umożliwił zastosowanie opracowanych procedur do analizy wybranych jonów metali w próbkach wód bez konieczności ich mineralizacji. Negatywny wpływ jonów Cd(II) i Pb(II) na sygnał Tl(I) został zminimalizowany poprzez zastosowanie roztworu soli dwusodowej kwasu etylenodiaminotetraoctowego (EDTA) jako czynnika kompleksującego przeszkadzające jony. Natomiast efekt tłumienia sygnału analitycznego Tl(I), U(VI) oraz Mo(VI) przez substancje powierzchniowo czynne został zminimalizowany dzięki zastosowaniu żywicy adsorpcyjnej (Amberlite XAD-7 lub Amberlite XAD-16). Sposób ten jest korzystniejszy od stosowanej w warunkach laboratoryjnych mineralizacji próbki ze względu na krótszy czas usuwania matrycy organicznej z próbek wód oraz możliwość wykonania tego etapu w warunkach polowych. Stężenie EDTA, masa żywicy i czas jej wytrząsania z próbką zostały odpowiednio dobrane na podstawie przeprowadzonych badań eksperymentalnych.

Potwierdzenie możliwości zastosowania zaproponowanych elektrod sitodrukowanych w oznaczeniach śladowych stężeń jonów Cd(II), Pb(II), Tl(I), U(VI) i Mo(VI) osiągnięto wykonując analizę certyfikowanych materiałów odniesienia: TMRain-04 (woda deszczowa), SRM 1640a (woda naturalna) oraz SPS SW2 (woda powierzchniowa). W przypadku metody jednoczesnego oznaczania Cd(II) i Pb(II) wykonano również pomiary dla próbek wód z rzeki Krzny oraz Morza Bałtyckiego, natomiast procedurę oznaczania U(VI) zastosowano do analizy próbek pobranych z rzeki Bystrzycy. Wartości odzysków bliskie 100% potwierdzają niewielki wpływ matrycy analizowanych próbek wód na sygnał analityczny oznaczanych jonów metali.

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że opracowane woltamperometryczne procedury oznaczania Cd(II), Pb(II), Tl(I), U(VI) i Mo(VI) z wykorzystaniem sitodrukowanych elektrod węglowych modyfikowanych błonką bizmutu lub ołowiu mogą być stosowane w analizie próbek wód środowiskowych. Opracowane procedury z zastosowaniem sitodrukowanych elektrod węglowych modyfikowanych błonką bizmutu lub ołowiu mogą być stosowane nie tylko w warunkach laboratoryjnych, ale także w przenośnych analizatorach elektrochemicznych, umożliwiającym prowadzenie pomiarów w terenie.