

Streszczenie w języku polskim

Niniejsza rozprawa doktorska porusza problem obecności substancji czynnych powszechnie stosowanych leków w wodach naturalnych i oczyszczonych ściekach. Opracowane nowe procedury badawcze, opisane w publikacjach naukowych będących podstawą rozprawy doktorskiej (**Publikacje 1-4**), dotyczą przygotowania, charakterystyki i możliwość zastosowania czujników sitodrukowanych w analizie śladowych stężeń kofeiny, paracetamolu i diklofenaku. Obecność wyżej wymienionych związków w wodach powierzchniowych może mieć niekorzystny wpływ na funkcjonowanie ekosystemu, życie i zdrowie ludzi i zwierząt, a także potęguje problem lekooporności.

W celu wyjaśnienia wpływu modyfikacji powierzchni elektrody na sygnał analityczny badanych substancji zastosowano szereg technik instrumentalnych. Morfologię powierzchni czujników sitodrukowanych modyfikowanych błonką bizmutu, stosowanych do oznaczania kofeiny, zobrazowano za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej. Obecność metalicznego bizmutu na powierzchni elektrody pracującej potwierdzono za pomocą spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego. Wykazano, że w wyniku modyfikacji błonką bizmutu, liczba miejsc aktywnych na powierzchni elektrody pracującej uległa zwiększeniu powodując wzrost nagromadzenia analitu. Czujniki sitodrukowane modyfikowane nanowłóknami węglowymi (oznaczanie paracetamolu) i wielościennymi nanorurkami węglowymi funkcjonalizowanymi grupami karboksylowymi (oznaczanie diklofenaku oraz jednoczesne oznaczanie paracetamolu i diklofenaku) obrazowano przy użyciu mikroskopii i profilometrii optycznej, a także skaningowej mikroskopii elektronowej. Wykazano istotne różnice w morfologii czujników sitodrukowanych modyfikowanych nanomateriałami węglowymi w porównaniu do czujników niemodyfikowanych. Ponadto wykonano profile optyczne elektrod niemodyfikowanych i modyfikowanych. Niewielkie różnice w chropowatości powierzchni elektrod pracujących świadczą o tym że powierzchnia elektrody pokryta jest cienką, równomierną warstwą nanomateriałów węglowych. Potwierdzono z wykorzystaniem woltamperometrii cyklicznej, że modyfikacja za pomocą nanomateriałów węglowych w znaczący sposób przyczyniła się do rozwinięcia powierzchni aktywnej elektrod po jej modyfikacji.

Z wykorzystaniem woltamperometrii cyklicznej określono również odwracalność oraz charakter elektrodowy procesów zachodzących na powierzchni stosowanych elektrod. Wykazano, że zarówno kofeina na BiF/SPCE jak i paracetamol na SPCE/CNFs i SPCE/MWCNTs-COOH daje jeden pik utlenienia, przy jednoczesnym braku pików redukcji. Natomiast w przypadku oznaczeń diklofenaku na SPCE/MWCNTs-COOH rejestrowano jeden pik utleniania i jeden/dwa pików w części katodowej. Dodatkowy pik/piki utleniania przy potencjałach mniej dodatnich należy powiązać z powstawianiem elektrochemicznie aktywnych produktów utleniania diklofenaku. Stwierdzono, że proces odpowiedzialny za transport kofeiny do powierzchni BiF/SPCE odbywa się na drodze dyfuzji, natomiast elektrochemiczne utlenianie paracetamolu na SPCE/CNFs ma charakter adsorpcyjny. W przypadku oznaczania diklofenaku oraz jednoczesnego oznaczania paracetamolu i diklofenaku na SPCE/MWCNTs-COOH charakter procesu elektrodowego określono jako mieszany.

W trakcie prowadzonych badań sprawdzano selektywność opracowanych procedur. W większości przypadków nie stwierdzono znaczącego wpływu składników próbek wód na sygnały analityczne. Negatywny wpływ jonów miedzi(II) i żelaza(III) podczas oznaczania paracetamolu zminimalizowano za pomocą dodatku roztworu soli dwusodowej kwasu etylenodiaminotetraoctowego do elektrolitu podstawowego. Natomiast efekt tłumienia sygnału analitycznego przez substancje powierzchniowo czynne, obserwowany podczas jednoczesnego oznaczania paracetamolu i diklofenaku, zminimalizowano poprzez zastosowanie techniki nagromadzania impulsami potencjałowymi. Zaproponowana technika pozwoliła na minimalizację negatywnego wpływu Triton X-100 na sygnał analityczny paracetamolu i diklofenaku oraz zgodnie z moim stanem wiedzy po raz pierwszy została zastosowana do wzmocnienia sygnałów tych związków.

Zoptymalizowane procedury woltamperometryczne charakteryzują się szerokimi zakresami liniowymi krzywych kalibracyjnych oraz najniższymi granicami wykrywalności spośród dostępnych w literaturze prac opisujących oznaczanie kofeiny (LOD: $2,7 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹), paracetamolu (LOD: $5,4 \times 10^{-10}$ mol L⁻¹) i diklofenaku (LOD: $1,2 \times 10^{-11}$ mol L⁻¹) na czujnikach sitodrukowanych. Warto dodać, że są to pierwsze prace pokazujące zastosowanie czujników sitodrukowanych w oznaczeniach diklofenaku i jednoczesnych oznaczeniach paracetamolu i diklofenaku.

W celu potwierdzenia możliwości praktycznego zastosowania czujników sitodrukowanych do analizy wybranych substancji czynnych preparatów farmaceutycznych zbadano próbki wód z rzek: Wisły, Bystrzycy i Mlecznej oraz morza Bałtyckiego i oczyszczalni ścieków. Należy podkreślić, że próbki nie były w żaden sposób przygotowane przed pomiarem, co w dużej mierze czyni analizę bardzo prostą, szybką i łatwą do wykonania. Po raz pierwszy z wykorzystaniem czujników sitodrukowanych oznaczono rzeczywiste stężenie diklofenaku w próbce wody rzecznej ($4,2 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$) oraz jednocześnie diklofenak ($2,4 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$) i paracetamol ($3,7 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$) w próbce oczyszczonych ścieków. Zaprezentowane w niniejszej rozprawie doktorskiej badania potwierdzają możliwość praktycznego zastosowania powyższych procedur w warunkach laboratoryjnych, a także stwarzają możliwość przeprowadzenia analizy polowej z wykorzystaniem analizatorów przenośnych.