STRESZCZENIE PRACY DOKTORSKIEJ W JĘZYKU POLSKIM

Współczesny świat został całkowicie zdominowany przez człowieka i rewolucję przemysłową, co zrodziło poważne zagrożenia ekologiczne. Procesy antropogeniczne przyczyniają się do rozproszenia w środowisku wielu metali i wzrostu ich toksycznego wpływu na organizmy żywe poprzez zmianę ich formy, stopnia utlenienia czy stężenia. Niniejsza rozprawa doktorska porusza problem występowania metali ciężkich w ekosystemach wodnych i obejmuje 7 publikacji naukowych poświęconych nowo opracowanym woltamperometrycznym procedurom oznaczania wybranych pierwiastków śladowych, takich jak Bi(III) i Pb(II), Cd(II), Ga(III) i In(III), Ge(IV), Mo(VI) oraz V(V) w próbkach wód środowiskowych. Metalom tym można zawdzięczyć rozwój współczesnego przemysłu przez wzgląd na wszechstronne możliwości aplikacyjne. Ich transfer do środowiska za sprawą działalności człowieka zagraża jednak bezpieczeństwu ekologicznemu i przyczynia się do rozwoju jednostek chorobowych ściśle związanych z zanieczyszczeniem środowiska.

Zakres mojej pracy badawczej obejmował opracowanie prostych, szybkich a zarazem tanich procedur oznaczania wyżej wymienionych pierwiastków w próbkach środowiskowych. Pomiary prowadzone były metodą woltamperometrii stripingowej, a w celu uzyskania jak najlepszych rezultatów w przypadku wszystkich oznaczanych jonów pierwiastków przeprowadzonych zostało szereg badań optymalizacyjnych. W pierwszej kolejności dokonałam doboru odpowiedniego materiału elektrodowego. W badaniach wykorzystałam trzy różne elektrody pracujące bardziej przyjazne dla środowiska laboratoryjnego niż wisząca kroplowa elektroda rtęciowa (HMDE), takie jak: elektroda z odnawialnym filmem amalgamatu srebra (Hg(Ag)FE), błonkowa elektroda bizmutowa (BiFE) oraz błonkowa elektroda ołowiowa (PbFE). Elektrodę z odnawialnym filmem amalgamatu srebra wykorzystałam do opracowania procedur jednoczesnego oznaczania bizmutu i ołowiu, galu i indu oraz oznaczania kadmu. Błonkową elektrodę bizmutową zastosowałam w procedurach oznaczania germanu oraz jednoczesnego oznaczania galu i indu. Natomiast na błonkowej elektrodzie ołowiowej prowadziłam oznaczanie wanadu oraz molibdenu. Większość procedur opartych było na metodzie adsorpcyjnej woltamperometrii stripingowej (AdSV), co wymagało doboru odpowiedniego czynnika kompleksującego tworzącego elektroaktywne kompleksy z oznaczanymi jonami metali i zoptymalizowania jego stężenia. W procedurach

oznaczania Bi(III) i Pb(II), Ga(III) i In(III), Mo(VI), V(V) jako czynnik komplesujący zastosowałam kupferron, tylko w procedurze oznaczania Ge(IV) rolę czynnika kompleksującego pełnił kwas chloranilowy. Pozostałymi parametrami wymagającymi zoptymalizowania były: rodzaj i stężenie elektrolitu podstawowego, stężenie jonów bizmutu lub ołowiu (w procedurach opartych na wykorzystaniu BiFE lub PbFE) oraz parametry etapu zatężania (czas i potencjał).

W koncepcję niniejszej rozprawy doktorskiej wpisywały się również szczegółowe badania wpływu składników matrycy próbek wód środowiskowych (substancji powierzchniowo czynnych i substancji humusowych) na sygnał oznaczanych jonów. Do badań wykorzystałam następujące związki organiczne: Triton X-100, dodecylosiarczan sodu (SDS), bromek heksadecylotrimetyloamoniowy (CTAB), Rhamnolipid, kwasy humusowe (HA), kwasy fulwowe (FA) oraz naturalną materię organiczną (NOM). Wyniki przeprowadzonych eksperymentów badawczych potwierdziły, że obecność w analizowanych roztworach badanych substancji organicznych w stężeniu poniżej 1 mg L^{-1} w większości opracowanych przeze mnie procedur powoduje zmniejszenie bądź zanik sygnału analitycznego oznaczanego pierwiastka. W związku z tym opracowane przeze mnie procedury (z wyjątkiem procedury oznaczania Bi(III) i Pb(II) na Hg(Ag)FE) wzbogaciłam o dodatkowy etap eliminacji interferencji organicznych z wykorzystaniem żywicy Amberlite XAD-7. Wprowadzenie tego etapu wymagało zoptymalizowania masy żywicy oraz dobrania czasu wstępnego mieszania próbki z żywicą. W większości procedur, dzięki wstępnemu mieszaniu roztworów próbek z żywicą, możliwe było prowadzenie niezakłóconych oznaczeń w próbkach zawierających: 2,0 ± 0,5 mg L^{-1} Tritonu X-100; od 2 do 5 mg L^{-1} SDS i Rhamnolipidu; 1,5 ± 0,5 mg L^{-1} CTAB; od 0,5 do 5,0 mg L^{-1} substancji humusowych, w zależności od oznaczanego jonu metalu. Metoda wstępnego mieszania próbki z żywicą najlepsze efekty dała w procedurze oznaczania germanu, w której sygnał Ge(IV) okazał się być niewrażliwy na obecność nawet 20 mg L^{-1} Tritonu X-100, SDS i CTAB oraz 5 mg L^{-1} Ramnolipidu, HA, FA oraz NOM. Poprzedzenie analizy woltamperometrycznej wstępnym mieszaniem próbki z żywicą umożliwiło wykorzystanie opracowanych procedur do bezpośredniego ilościowego oznaczania wybranych jonów metali w próbkach wód bez konieczności poddawania ich procesowi czasochłonnej mineralizacji. Zastosowanie tej metody pozwala na skrócenie całkowitego czasu analizy oraz zmniejszenie jej kosztów, jak również stwarza możliwość zastosowania każdej z opracowanych procedur do analizy polowej.

Opracowane procedury zastosowałam do zbadania odzysków badanych jonów metali w próbkach wód rzecznych, wody wodociągowej oraz wody mineralnej. Uzyskane wartości odzysków w zakresie 100,0 ± 5,8% potwierdzają nieznaczny wpływ składników matrycy próbek wód na sygnał analityczny oznaczanych jonów metali. Ponadto procedury oznaczania ołowiu i bizmutu, kadmu, wanadu oraz molibdenu poddałam analizie walidacyjnej z wykorzystaniem certyfikowanych materiałów odniesienia SPS-WW1 (woda ściekowa) oraz SPS-SW1 (woda powierzchniowa), uzyskując wartości o bardzo dobrej zgodności z danymi certyfikowanymi.

Podsumowując, procedury opracowane z zastosowaniem pracujących elektrod błonkowych nadają się do oznaczania jonów metali w próbkach wód rzeczywistych o skomplikowanej matrycy bogatej w związki organiczne. Charakteryzują się szerokimi zakresami liniowości i niewiele wyższymi granicami wykrywalności niż te, które uzyskano w poprzednio opracowanych procedurach z użyciem elektrody HMDE, a przede wszystkim są bezpieczniejsze dla środowiska laboratoryjnego.