

**Załącznik 2**  
*(wersja w języku polskim)*

**AUTOREFERAT**  
**do wniosku o nadanie stopnia naukowego**  
**doktora habilitowanego**

Osiągnięcie naukowe zgłoszone do postępowania habilitacyjnego stanowi jednotematyczny cykl dziewięciu publikacji naukowych wydanych po uzyskaniu stopnia naukowego doktora

**Tytuł osiągnięcia naukowego:**

**„Metody badania specjacji chromu w wodach i glebie  
z wykorzystaniem sorbentów selektywnie rozpoznających  
jony Cr(III) oraz technik łączonych”**

**Barbara Agata Leśniewska**

Instytut Chemii, Wydział Biologiczno-Chemiczny  
Uniwersytet w Białymstoku

Białystok 2019

1. **Imię i nazwisko:** Barbara Agata Leśniewska
2. **Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej**

- **doktor nauk chemicznych**

Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Biologiczno-Chemiczny, 16.12.2004 r.

Tytuł rozprawy doktorskiej: „*Metodologiczne problemy oznaczania platyny i palladu w roślinach i pyłe drogowym*”

Promotor: prof. dr hab. Adam Hulanicki

Rozprawa doktorska obroniona z wyróżnieniem.

Nagroda Komitetu Chemii Analitycznej PAN za najlepszą pracę doktorską ze spektrometrii analitycznej - 2005 r.

- **magister chemii**

Uniwersytet Warszawski, Filia w Białymstoku, Wydział Matematyczno- Przyrodniczy, 7.07.1995 r.

Tytuł pracy magisterskiej: „*Oznaczanie spektrofotometryczne magnezu w surowicy krwi metodą  $\beta$ -korekcji i próby wstępnego rozdziału kompleksów magnezu*”

Promotor: prof. dr hab. Adam Hulanicki

3. **Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych**

od 1.08.2006 r.	adiunkt, Instytut Chemii, Wydział Biologiczno-Chemiczny, Uniwersytet w Białymstoku
19.06.1997 - 31.07.2006 r.	asystent, Instytut Chemii, Wydział Biologiczno-Chemiczny, Uniwersytet w Białymstoku
1.10.1995 – 19.06.1997 r.	asystent, Instytut Chemii, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Uniwersytet Warszawski, Filia w Białymstoku
1.05.2002-30.06.2002 r. (2 miesiące)	staż naukowy w zespole prof. Sergio Caroliego w Istituto Superiore di Sanita, Rzym, Włochy
1.11.2000-31.03.2001 r. (5 miesięcy)	stypendium naukowe Fundacji im. S. Batorego w zespole dr Norberta Jakubowskiego w Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie, Dortmund, Niemcy;
3.06.1997-22.11.1997 r.	urlop macierzyński

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

Osiągnięcie naukowe zgłoszone do postępowania habilitacyjnego stanowi jednotematyczny cykl dziewięciu publikacji naukowych wydanych po uzyskaniu stopnia naukowego doktora.

**A) Tytuł osiągnięcia naukowego:**

„**Metody badania specjacji chromu w wodach i glebie z wykorzystaniem sorbentów selektywnie rozpoznających jony Cr(III) oraz technik łączonych**”

**B) Wykaz publikacji stanowiących podstawę osiągnięcia naukowego**

(autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa, recenzenci wydawniczy)

- [H1] L. Trzonkowska, **B. Leśniewska\***, B. Godlewska-Żyłkiewicz - Recent advances in on-line methods based on extraction for speciation analysis of chromium in environmental matrices, *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 2016, 46: 305 - 322.  
**IF<sub>2016</sub>=4,000; IF<sub>5-letni</sub>=4,301; MNiSW = 35 pkt.; l. cyt.=8**
- [H2] **B. Leśniewska\***, A. Jeglikowska, B. Godlewska-Żyłkiewicz - Chromium speciation in wastewater and sewage by solid-phase extraction using a new diphenylcarbazone-incorporated resin. *Water, Air and Soil Pollution*, 2016, 227: 291.  
**IF<sub>2016</sub>=1,702; IF<sub>5-letni</sub>=1,932; MNiSW = 25 pkt.; l. cyt.=4**
- [H3] **B. Leśniewska\***, B. Godlewska-Żyłkiewicz, A.Z. Wilczewska - Separation and preconcentration of trace amounts of Cr(III) ions on ion imprinted polymer for atomic absorption determinations in surface water and sewage samples. *Microchemical Journal*, 2012, 105: 88 - 93.  
**IF<sub>2012</sub>=2,879; IF<sub>5-letni</sub>=2,850; MNiSW = 30 pkt.; l. cyt.=28**
- [H4] L. Trzonkowska, **B. Leśniewska**, B. Godlewska-Żyłkiewicz\* - Studies on the effect of functional monomer and porogen on the properties of ion imprinted polymers based on Cr(III)-1,10-phenanthroline complex designed for selective removal of Cr(III) ions. *Reactive and Functional Polymers*, 2017, 117, 131 - 139.  
**IF<sub>2017</sub>=2,975; IF<sub>5-letni</sub>=2,843; MNiSW = 35 pkt.; l. cyt.=4**
- [H5] L. Trzonkowska, **B. Leśniewska**, B. Godlewska-Żyłkiewicz - Wpływ reagentów procesu polimeryzacji na selektywność polimerów z odwzorowanymi jonami Cr(III). W: *Nauka i przemysł - metody spektroskopowe, nowe wyzwania i możliwości. Praca zbiorowa pod red. Z. Hubickiego, Wydawnictwo Uniwersytetu M. Curie-Skłodowskiej, Lublin 2016, t. II, str. 508-515. MNiSW = 5 pkt.*
- [H6] **B. Leśniewska\***, L. Trzonkowska, E. Zambrzycka, B. Godlewska-Żyłkiewicz - Multi-commutation flow system with on-line solid phase extraction exploiting the ion-imprinted polymer and FAAS detection for chromium speciation analysis in sewage samples. *Analytical Methods*, 2015, 7: 1517 - 1526.  
**IF<sub>2015</sub>=1,915; IF<sub>5-letni</sub>=1,906; MNiSW = 25 pkt.; l. cyt.=19**
- [H7] **B. Leśniewska**, I. Jakubowska, E. Zambrzycka, B. Godlewska-Żyłkiewicz\* - A novel ion-imprinted polymeric sorbent for separation and determination of chromium(III) species in wastewater. *Turkish Journal of Chemistry*, 2016, 40: 933 - 943.  
**IF<sub>2016</sub>=1,292; IF<sub>5-letni</sub>=1,352; MNiSW = 20 pkt.; l. cyt.=2**
- [H8] **B. Leśniewska\***, M. Gontarska, B. Godlewska-Żyłkiewicz - Selective separation of chromium species from soils by single-step extraction methods: a critical appraisal. *Water, Air and Soil Pollution*, 2017, 228(8): 274.  
**IF<sub>2017</sub>=1,769; IF<sub>5-letni</sub>=1,972; MNiSW = 25 pkt.**
- [H9] **B. Leśniewska\***, B. Godlewska-Żyłkiewicz - Speciation of chromium in alkaline soil extracts by ion-pair reversed phase HPLC-ICP MS method. *Molecules*, 2019, 24, 1172.  
**IF<sub>2018</sub>=3,098; IF<sub>5-letni</sub>=3,268; MNiSW = 30 pkt.**

\*-autor korespondencyjny

**l. cyt - liczba cytowań według Web of Science**

**IF sumaryczny =19,630;**

**IF średni na publikację [H1-H9] = 2,066; IF średni na publikację bez [H5] = 2,454;**

**IF<sub>5-letni</sub>=20,441; liczba punktów MNiSW = 230 pkt.; l. cyt.=65**

Kopie prac będących podstawą postępowania habilitacyjnego zamieszczono w załączniku 3 do Wniosku. Oświadczenia współautorów określające indywidualny wkład każdego z nich w powstanie poszczególnych publikacji znajdują się w załączniku 5 do Wniosku.

### **C) Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania**

#### **I. Wstęp**

Chrom w środowisku występuje głównie w postaci związków na + III i +VI stopniu utlenienia, których właściwości chemiczne, oddziaływanie biologiczne i toksykologiczne na organizmy żywe jest odmienne<sup>1,2</sup>. Pierwotnym źródłem występowania chromu w środowisku są procesy erozji skał i gleb, depozycja aerozoli i wybuchy wulkanów. Znacznie większe ilości chromu trafiają do środowiska ze źródeł antropogenicznych, na skutek działalności człowieka, ze względu na szerokie stosowanie tego metalu w wielu gałęziach przemysłu<sup>1,3</sup>. Światowa produkcja chromu w latach 2010-2017 znacznie wzrosła od 23,7 mln ton do 31 mln ton<sup>4</sup>. Całkowita emisja chromu w USA w 2009 r. wynosiła 2 700-2 900 ton, w Chinach 21 000 ton<sup>5</sup>, natomiast w krajach Unii Europejskiej w 2013 r. wynosiła 336 ton, w Polsce 47 ton<sup>6</sup>. Głównym źródłem zanieczyszczenia atmosfery związkami chromu jest spalanie węgla i paliw płynnych oraz produkcja żelaza, stali i cementu<sup>1,5</sup>. Chrom uwalniany do atmosfery w postaci lotnych popiołów z elektrowni i innych obiektów przemysłowych, w zależności od rozmiaru cząstek, może osadzać się na roślinach i glebie w pobliżu źródła emisji lub być transportowany przez wiatr na duże odległości. Usuwane z atmosfery razem z deszczem cząstki zawierające chrom trafiają do wód powierzchniowych lub osadzają się na powierzchni ziemi, powodując zanieczyszczenie tych elementów środowiska. Innym źródłem chromu w wodach powierzchniowych i glebie są ścieki ciekłe i odpady stałe z różnych gałęzi przemysłu (np. z wydobycia metali nieżelaznych, produkcji stali, z przemysłu garbarskiego, farbiarskiego, ciepłowniczego, spożywczego, elektrogalwanizacji)<sup>3</sup>. Zanieczyszczenie gleb i wód powierzchniowych chromem jest niebezpieczne ze względu na ryzyko pobierania go przez rośliny uprawiane na takich glebach, przenikania chromu do wód gruntowych oraz zanieczyszczenia ujęć wód przeznaczonych do spożycia. Z tych powodów w 2015 roku chrom został zakwalifikowany jako jeden z sześciu zanieczyszczeń środowiska stwarzających poważne zagrożenie dla zdrowia ludzkiego<sup>7</sup>.

Oddziaływanie chromu na organizmy żywe zależy od formy jego występowania. Chrom(III) uważany jest za niezbędny składnik odżywczy. Uczestniczy w procesach regulacji stężenia glukozy we krwi, bierze udział w regulacji metabolizmu białek i lipidów, reguluje poziom cholesterolu<sup>8</sup>. Wchodzi także w skład wielu enzymów trawiennych np. trypsyny. Jednak w ostatnich latach jego znaczenie biologiczne, szczególnie w tzw. czynniku tolerancji glukozy, jest podważane<sup>9</sup>. Również suplementacja związkami Cr(III) z kwasem pikolinowym i nikotynowym w leczeniu cukrzycy typu 2 oraz otyłości budzi kontrowersje, ponieważ nie potwierdzono korzystnego wpływu ich stosowania na zmianę masy ciała, a badania dotyczące łagodzenia objawów cukrzycy są niejednoznaczne<sup>9</sup>. Natomiast Cr(VI) jest toksyczny i wywiera patogeniczny wpływ na organizmy żywe<sup>10</sup>. Związki wchłonięte drogą oddechową są o wiele bardziej toksyczne niż przyswajane drogą pokarmową. Zatrucia Cr(VI) objawiają się zmianami skórnymi i alergią, a także zaburzeniami układu oddechowego oraz krążenia. Dobrze rozpuszczalne w wodzie aniony chromianowe(VI) wnikają do organizmu i dzięki podobieństwu do anionów fosforanowych(V) i siarczanowych(VI) przenikają przez błony komórkowe do wnętrza komórek. W wyniku redukcji Cr(VI) w komórkach organizmu powstają formy pośrednie: Cr(V), Cr(IV), wolne rodniki, reaktywne formy tlenu oraz produkt końcowy - Cr(III). Każda z tych form może potencjalnie działać destrukcyjnie na DNA, a

tworzenie adduktów Cr(III)-DNA uważane jest za decydujący czynnik zachodzenia procesu kancerogenezy<sup>11</sup>. Długa ekspozycja na Cr(VI) może prowadzić do powstawania nowotworów płuc. Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem (IARC) zalicza Cr(VI) do grupy 1, czyli czynników o udowodnionym epidemiologicznym działaniu rakotwórczym<sup>10</sup>. Związki chromu(VI) o mniejszej rozpuszczalności są znacznie bardziej aktywne i potencjalnie wykazują większe działanie szkodliwe dla płuc niż sole dobrze rozpuszczalne. Oprócz tego Cr(VI) posiada także właściwości teratogenne i mutagenne<sup>8</sup>.

Do oceny oddziaływania chromu na organizmy żywe i środowisko naturalne niewystarczające jest oznaczanie jego całkowitej zawartości w tych elementach środowiska. Wynika to z odmiennych właściwości fizykochemicznych form chromu na różnych stopniach utlenienia, co wpływa na ich zdolność do migracji, przyswajania i akumulacji oraz na toksyczność w stosunku do organizmów żywych. Konieczne jest więc badanie specjacji chromu, czyli uzyskanie informacji na temat poszczególnych indywiduów chemicznych tego pierwiastka występujących w badanych próbkach.

Ze względu na zdrowie człowieka i ochronę środowiska naturalnego dopuszczalne stężenia chromu ogólnego i jego formy toksycznej, Cr(VI), w różnych elementach środowiska, na stanowiskach pracy oraz w gotowych produktach jest regulowane aktami prawnymi. W Polsce dopuszczalne stężenie chromu ogólnego w wodzie powierzchniowej przeznaczonej do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia wynosi  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ , a Cr(VI)  $20 \mu\text{g L}^{-1}$ <sup>12</sup>, natomiast dopuszczalne stężenie chromu ogólnego w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi wynosi  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ <sup>13</sup> i jest zgodne z dyrektywą Unii Europejskiej 98/83/EC<sup>14</sup>. W przypadku gleby, limit całkowitej zawartości chromu w gruntach rolnych w zależności od właściwości gleby ustalono na poziomie  $150 - 500 \text{ mg kg}^{-1}$ <sup>15</sup>. Dopuszczalne stężenie chromu ogólnego w ściekach wprowadzanych do wody lub gleby zostało ustalone na poziomie  $500 - 1000 \mu\text{g L}^{-1}$ , natomiast Cr(VI) na poziomie  $50 - 100 \mu\text{g L}^{-1}$ , w zależności od rodzaju przemysłu<sup>16</sup>. Wypełnienie obowiązku monitorowania poziomów chromu w środowisku wymaga zastosowania metod analitycznych umożliwiających oznaczanie chromu ogólnego i jego formy Cr(VI) z odpowiednią czułością, czyli metod badania specjacji chromu.

Oznaczanie form specjacyjnych chromu i innych pierwiastków w próbkach środowiskowych jest nadal wyzwaniem dla analityków<sup>17</sup>. Wynika to z niskich poziomów stężeń analitów (rzędu  $\text{ng L}^{-1}$  w wodach naturalnych), złożonego składu matrycy (ścieki, gleby) oraz przekształceń form specjacyjnych chromu zachodzących naturalnie w środowisku lub podczas przechowywania, przygotowania czy analizy. Dlatego w swojej pracy podjęłam się opracowania nowych metod badania specjacji chromu w próbkach środowiskowych. Przystępując do badań przeanalizowałam procedury badania specjacji chromu w takich matrycach przedstawione w literaturze. Na tej podstawie stwierdziłam, że większość metod stosowanych w analizie specjacyjnej chromu polega na oznaczeniu jego jednej formy występującej w próbce oraz oznaczeniu całkowitej zawartości chromu. Zawartość drugiej formy jest określana na podstawie różnicy pomiędzy całkowitą zawartością chromu a zawartością pierwszej oznaczonej formy. W takich przypadkach procedury analityczne wymagają zastosowania metod łączonych, czyli połączenia selektywnych i efektywnych metod wydzielenia/ rozdzielania form specjacyjnych chromu z czułymi metodami ich oznaczania<sup>18-20</sup>. Do rozdzielania form specjacyjnych chromu stosowane są metody strąceniowe (współstrącanie), ekstrakcyjne (ekstrakcja ciecz-ciecz (*ang. liquid-liquid extraction* - LLE), ekstrakcja do fazy stałej (*ang. solid phase extraction* - SPE), ekstrakcja do punktu zmętnienia (*ang. cloud point extraction* - CPE)) oraz chromatograficzne. Natomiast do oznaczania chromu stosowane są metody spektrometrii atomowej, takie jak: atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją płomieniową (FAAS) i elektrotermiczną (ETAAS), optyczna spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP OES), spektrometria mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP MS) oraz metody spektrofotometryczne,

chemiluminescencyjne i elektrochemiczne<sup>18-20</sup>. Dużym zainteresowaniem cieszy się połączenie on-line chromatografii cieczonej z ICP-MS, które jest realizowane w jednym integralnym układzie pomiarowym, HPLC-ICP-MS<sup>21</sup>. Spośród technik ekstrakcyjnych najczęściej stosowana jest SPE w połączeniu on-line lub off-line z FAAS, ETAAS lub ICP-MS. Do rozdzielania form specjacyjnych chromu w takich układach stosowano komercyjnie dostępne sorbenty adsorpcyjne, żywice chelatujące i jonowymienne. Jednak sorbenty takie często wykazywały małą selektywność w stosunku do rozdzielanych form chromu, niskie współczynniki zateżania analitów oraz małą pojemność sorpcyjną. Dlatego ciągle poszukuje się nowych materiałów, które charakteryzowałyby się dobrymi właściwościami sorpcyjnymi w stosunku do form specjacyjnych chromu oraz niskimi kosztami wytwarzania i użytkowania. Skłoniło to mnie do podjęcia badań nad zaprojektowaniem i otrzymaniem nowych sorbentów dedykowanych specjalnie do rozdzielania form specjacyjnych chromu w wodach i glebie.

### **Cel badań prowadzonych w ramach habilitacji**

Głównym celem przeprowadzonych przeze mnie badań naukowych przedstawionych w pracach zgłoszonych do niniejszego postępowania habilitacyjnego [H1-H9] było opracowanie dokładnych i czułych metod badania specjacji chromu w wodach naturalnych, ściekach i glebie. Realizacja założonego celu wymagała opracowania selektywnych i efektywnych metod rozdzielania form specjacyjnych chromu połączonych z czułymi i wolnymi od interferencji metodami ich oznaczania.

Przeprowadzone badania można podzielić na dwa etapy, w których zastosowałam różne sposoby rozdzielania i oznaczania form specjacyjnych chromu w badanych próbkach:

#### **1. Opracowanie metod analitycznych badania specjacji chromu w wodach naturalnych i ściekach z wykorzystaniem specjalnie zaprojektowanych do tego celu stałych sorbentów selektywnie rozpoznających jony Cr(III) w połączeniu z absorpcyjną spektrometrią atomową [H1-H7].**

Do realizacji tego celu niezbędne było zaprojektowanie i zsyntezowanie nowych sorbentów selektywnie rozpoznających jony Cr(III). Wiązało się to z wyborem odpowiednich ligandów wiążących jony Cr(III), reagentów tworzących strukturę materiałów sorpcyjnych oraz metod ich syntezy. W celu wykorzystania takich materiałów jako sorbentów w technice SPE w układach przepływowych konieczne było zbadanie ich właściwości fizykochemicznych. Niezbędne było również zbadanie ich właściwości sorpcyjnych w stosunku do jonów Cr(III), ponieważ mają one decydujący wpływ na przydatność otrzymanych materiałów do rozdzielania form specjacyjnych chromu. Sorbenty o najlepszych właściwościach wykorzystywałam do opracowania metod badania specjacji chromu w wodach i ściekach. Wymagało to zoptymalizowania warunków wydzielania form specjacyjnych chromu na stałych sorbentach i ich oznaczania technikami FAAS i ETAAS. Opracowane metody poddałam walidacji, aby potwierdzić ich przydatność do danego celu i zapewnić uzyskanie wiarygodnych wyników analiz. W końcowym etapie potwierdziłam użyteczność opracowanych metod do badania specjacji chromu w wodach naturalnych i ściekach przez ich zastosowanie w analizie wody pitnej i rzecznej oraz ścieków komunalnych.

#### **2. Opracowanie metody analitycznej badania specjacji chromu w glebie z wykorzystaniem chromatografii cieczonej połączonej ze spektrometrią mas z plazmą indukcyjnie sprzężoną (HPLC-ICP MS) [H8-H9].**

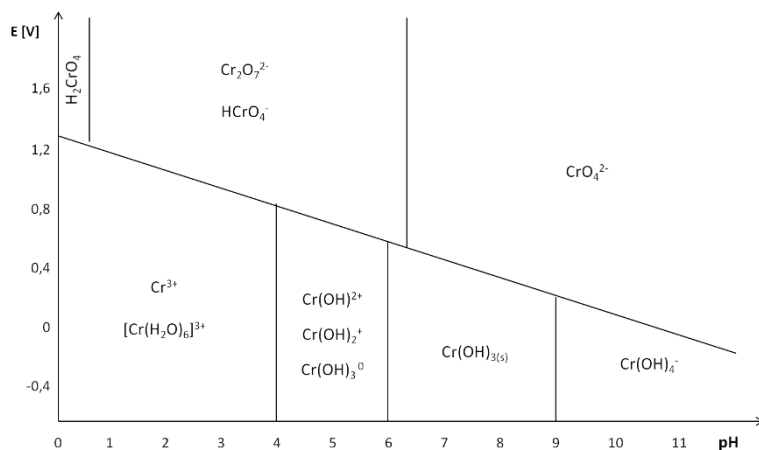
Do realizacji tego celu, w pierwszym etapie, niezbędne było opracowanie procedur ekstrakcji form specjacyjnych chromu z gleby. Wymagało to oceny efektywności ekstrakcji form chromu z gleby z zastosowaniem różnych roztworów ekstrakcyjnych i wyboru najbardziej efektywnego z nich. Następnie zoptymalizowałam procedury ekstrakcji z zastosowaniem wybranego ekstrahenta i poddałam walidacji opracowane procedury. Kolejnym etapem było określenie form chromu występujących w ekstraktach gleby. W tym celu zastosowałam metodę chromatografii cieczowej połączoną on-line z ICP MS. Wymagało to modyfikacji i optymalizacji warunków rozdzielania form chromu z alkalicznych ekstraktów gleby metodą chromatografii par jonowych w odwróconym układzie faz (IP RP HPLC). Konieczna było również optymalizacja warunków oznaczania chromu metodą ICP-MS oraz walidacja metody łączonej IP RP HPLC-ICP MS. W końcowym etapie potwierdziłam użyteczność opracowanej metody do badania specjacji chromu w glebie przez jej zastosowanie w analizie gleby zanieczyszczonej chromem, pobranej z terenu dawnej garbarni.

Do opracowania odpowiednich procedur analitycznych badania specjacji chromu w wodach i glebie niezbędna była wiedza na temat trwałości, reaktywności i możliwości przekształceń form chromu występujących w takich matrycach. Podczas swoich badań zwracałam również szczególną uwagę na prawidłowe pobieranie i przygotowanie do analizy próbek wód, ścieków i gleby, unikanie strat i przekształceń analitów oraz unikanie zanieczyszczenia próbek. Tylko takie postępowanie, w połączeniu z zastosowaniem dokładnych i czułych metod analitycznych, zapewniało uzyskanie wiarygodnych informacji o specjacji chromu w oryginalnych próbkach, odzwierciedlających ich pierwotny stan.

## II. Omówienie najważniejszych wyników badań

### 1. Opracowanie metod analitycznych badania specjacji chromu w wodach naturalnych i ściekach z wykorzystaniem specjalnie zaprojektowanych do tego celu stałych sorbentów selektywnie rozpoznających jony Cr(III) w połączeniu z absorpcyjną spektrometrią atomową [H1-H7].

Metody analityczne badania specjacji chromu w wodach i ściekach powinny uwzględniać charakterystykę takich próbek oraz zmienność ich składu. W wodach naturalnych chrom może występować w postaci połączeń Cr(III) i Cr(VI). Obecność i stosunek ilościowy tych form zależy od chemicznych i fotochemicznych reakcji redox, procesów rozpuszczania, strącania, adsorpcji/desorpcji czy też kompleksowania<sup>1</sup>, a także od stężenia chromu, pH i potencjału redox (rysunek 1) [H1].



Rysunek 1. Formy specjacyjne chromu w wodach [H1]

Chrom(III) w roztworach wodnych o  $\text{pH} < 4$  występuje w postaci inertnego akwakompleksu  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ <sup>1,8</sup>. W miarę wzrostu  $\text{pH}$  do  $\text{pH} 6$  cząsteczki wody ze strefy koordynacyjnej  $\text{Cr}(\text{III})$  są zastępowane przez bardziej reaktywne grupy wodorotlenowe, tworząc bardziej labilne obojętne lub kationowe formy kompleksowe, tj.  $\text{Cr}(\text{OH})_{3\text{aq}}$ ,  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$ ,  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})^{2+}$  lub  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_2^+$ . W środowisku obojętnym i lekko alkalicznym  $\text{Cr}(\text{III})$  wytrąca się w postaci wodorotlenku  $\text{Cr}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ , natomiast przy  $\text{pH} > 9$  wytrącony osad przekształca się w rozpuszczalny kompleks  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ . Chrom(VI) w środowisku wodnym występuje w kilku formach, zależnych od  $\text{pH}$ . W zakresie  $\text{pH} 1 - 6$  dominującą formą są jony  $\text{HCrO}_4^-$ , natomiast powyżej  $\text{pH} 7$  w roztworze występują jony  $\text{CrO}_4^{2-}$  w całym zakresie stężeń. Anion  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  zwykle nie występuje w środowisku wodnym, ponieważ tworzy się przy  $\text{pH} < 1$  oraz stężeniu powyżej  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ . Formy tego typu mogą jedynie występować w odciekach z wysypisk przemysłowych<sup>1,3</sup>.

Obecność i stężenie poszczególnych form chromu w ściekach przemysłowych jest uzależnione od rodzaju przemysłu i stosowanych związków chromu. W ściekach przemysłu metalurgicznego, galwanicznego, materiałów ogniotrwałych i barwników mogą dominować formy  $\text{Cr}(\text{VI})$ , natomiast w ściekach z zakładów garbarskich i tekstylnych - formy  $\text{Cr}(\text{III})$ . Na specjację chromu w ściekach mają wpływ ich właściwości fizykochemiczne:  $\text{pH}$ , obecność czynników kompleksujących, utleniających i redukujących, materii organicznej oraz innych jonów metali. Na skutek procesów przebiegających w takich próbkach, reakcji redox czy kompleksowania, może dochodzić do przekształcania form chromu z utworzeniem innych, bardziej toksycznych form, oraz ich wytrącania czy unieruchamiania. W procesach oczyszczania ścieków szeroko stosuje się metodę redukcji  $\text{Cr}(\text{VI})$  do  $\text{Cr}(\text{III})$ , który następnie strąca się w postaci nierozpuszczalnego wodorotlenku  $\text{Cr}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ . Jednak nawet oczyszczone ścieki, wprowadzane do wód lub gleby zawierają pewne ilości chromu, które mogą stanowić zagrożenie dla środowiska.

W swojej pracy podjęłam się opracowania metod analitycznych umożliwiających badanie specjacji chromu w takich próbkach jak wody i ścieki. Badania te były częściowo realizowane w ramach grantu NCN Opus 4 „*Nowoczesne metody badania specjacji chromu w próbkach środowiskowych wykorzystujące selektywne materiały sorpcyjne z odwzorowanymi jonami chromu*” (lata 2013-2016), którego byłam głównym wykonawcą. Opracowane metody powinny charakteryzować się dobrymi parametrami analitycznymi: wysoką selektywnością w stosunku do form specjacyjnych chromu, niskimi granicami wykrywalności, dobrą powtarzalnością i dokładnością, oraz technicznymi, takimi jak łatwość wykonania, krótki czas i niski koszt analizy oraz dostępność aparatury i reagentów. Najważniejszą cechą takich metod powinna być realna możliwość ich zastosowania w analizie próbek środowiskowych i uzyskanie wiarygodnych wyników.

Aby spełnić przedstawione powyżej wymagania w swojej pracy zastosowałam technikę ekstrakcji do fazy stałej z wykorzystaniem specjalnie zaprojektowanych sorbentów [H2-H7]. Rozdzielanie form specjacyjnych chromu na stałych sorbentach realizowałam w układach przepływowych off-line [H2-H5, H7] lub on-line [H6], które pozwalają na zmniejszenie zużycia próbki i odczynników, modyfikację składu próbki i zmniejszenie ryzyka jej zanieczyszczenia, skrócenie czasu analizy oraz uzyskanie dobrej powtarzalności procesów rozdzielania. Jako techniki oznaczania chromu, po rozdzieleniu jego form specjacyjnych, wybrałam techniki atomowej spektrometrii absorpcyjnej, FAAS [H2, H6, H7] i ETAAS [H3-H5], ze względu na koszty i czas analizy oraz powszechną dostępność aparatury w laboratoriach środowiskowych.

Najwięcej uwagi w swojej pracy poświęciłam zaprojektowaniu i otrzymaniu nowych sorbentów SPE do selektywnego rozdzielania form specjacyjnych chromu [H2-H7]. Sorbent taki powinien charakteryzować się dobrymi właściwościami sorpcyjnymi, czyli wysoką efektywnością i dużą szybkością procesu sorpcji i desorpcji analitu oraz dużą pojemnością



sorpcyjną, dostosowaną do rodzaju analizowanych próbek. Bardzo ważna jest również selektywność sorbentu, która określa zdolność sorbentu do zatrzymywania jednej formy chromu (analitu) w obecności innych jonów obecnych w próbce. Może być ona wyrażana jako współczynnik selektywności -  $\alpha$ , wyznaczany jako stosunek współczynników podziału analitu i jonu towarzyszącego między fazę stałą sorbentu a ciekłą w warunkach ich jednakowych stężeń [H2, H4-H7], albo jako nadmiar jonów towarzyszących, które nie mają wpływu na odzysk analitu z sorbentu [H3]. Ważne są także właściwości fizykochemiczne sorbentu, które decydują o możliwości jego wielokrotnego stosowania w cyklach sorpcji/desorpcji analitu w układach przepływowych. Sorbenty stosowane jako wypełnienia kolumn w technice SPE powinny charakteryzować się odpowiednimi rozmiarami cząstek, porowatością, trwałością mechaniczną i odpornością chemiczną. Wielkość cząstek wpływa na stopień upakowania sorbentu w kolumnie i decyduje o prędkości przepływu reagentów, a tym samym o czasie analizy. Porowatość sorbentu ma wpływ na wielkość powierzchni właściwej i dostępność miejsc wiążących analit. Trwałość sorbentów, ich odporność na stosowane reagenty chemiczne, wpływa na koszty i czasochłonność analizy.

Efektywność rozdzielania form specyjalnych chromu na stałych sorbentach zależy również od rodzaju analizowanych próbek, dlatego przy projektowaniu sorbentów należało uwzględnić charakterystykę wód naturalnych i ścieków. Zatrzymywanie analitu na sorbentach jest wypadkową formy chemicznej chromu w próbce, siły jego oddziaływania z grupami funkcyjnymi oraz dostępności miejsc wiążących. Dlatego skład próbki, całkowite stężenie chromu i innych jonów metali, obecność substancji organicznych oraz pH decydują o formach specyjalnych chromu, a tym samym o zdolności do oddziaływania z miejscami wiążącymi sorbentów.

W swoich poszukiwaniach nowych sorbentów do badania specjacji chromu początkowo uwagę zwróciłam na sorbenty funkcjonalizowane, zawierające specjalnie wprowadzone grupy funkcyjne odpowiedzialne za charakterystyczne oddziaływania z analitem. Do syntezy takiego sorbentu wybrałam ligand - 1,5-difenylokarbazon (DPCO), który w postaci kompleksu Cr(III)-DPCO został włączony do struktury metakrylowego polimeru poprzez oddziaływania niekowalencyjne [H2]. Kompleks Cr(III)-DPCO otrzymałam z jonów Cr(III) *in statu nascendi*, niehydratowanych cząsteczkami wody, powstających w wyniku redukcji jonów Cr(VI) 1,5-difenylokarbazidem (DPC), oraz 1,5-difenylokarbazonu powstałego z utlenienia DPC<sup>22</sup>. Po procesie polimeryzacji jony Cr(III) zostały wymyte w celu utworzenia w sorbencie selektywnych miejsc wiążących.

Następnie zbadalam właściwości sorpcyjne otrzymanego sorbentu z grupami DPCO. Określiłam efektywność sorpcji jonów Cr(III) jako analitu oraz jonów Cr(VI) jako formy chromu oddzielanej od analitu, selektywność sorbentu w stosunku do Cr(III) w obecności Cr(VI) i innych jonów współwystępujących w wodach i ściekach oraz pojemność sorpcyjną. W celu określenia efektywności sorpcji jonów Cr(III) zoptymalizowałam warunki zatrzymywania i elucji analitu, tj. masę i warunki kondycjonowania sorbentu, pH i prędkość przepływu próbki, rodzaj, stężenie i prędkość przepływu eluenta. Pojemność sorpcyjną wyznaczyłam metodą dynamiczną analizując wyciek z kolumny wypełnionej sorbentem, na którą nanosiłam roztwór analitu ze stałą prędkością. Oceniałam również trwałość sorbentu poprzez określenie liczby cykli sorpcji/desorpcji analitu bez utraty właściwości sorpcyjnych. Oznaczanie chromu prowadziłam techniką FAAS.

Najwyższą efektywność zatrzymywania jonów Cr(III) (95±1%) uzyskiwałam z roztworów o pH 9. Do elucji zatrzymanego Cr(III) zastosowałam kwasy mineralne (HCl, HNO<sub>3</sub>) i kwas organiczny (CH<sub>3</sub>COOH) oraz odczynniki kompleksujące (tiomocznik, EDTA). Najwyższą efektywność elucji jonów Cr(III) otrzymałam stosując 0,1 mol L<sup>-1</sup> roztwór EDTA (99±5%). W przypadku jonów Cr(VI), efektywność ich zatrzymywania z roztworów o pH 9 wynosiła 20%, i można było wymyć je z sorbentu wodą dejonizowaną. Sorbent ten zastosowałam do

rozdzielania Cr(III) i Cr(VI) z roztworów zawierających obydwie formy w stosunku 1:1 i 1:5. Stężenie jonów Cr(VI) obliczałam jako różnicę pomiędzy całkowitym stężeniem chromu a stężeniem jonów Cr(III) wydzielonych na sorbencie. Uzyskałam dobre wartości odzysku Cr(III) (86-87%) i Cr(VI) (103-113%). Ze względu na planowane zastosowanie sorbentu w badaniu specjacji chromu w ściekach zbadałam jego selektywność w obecności jonów metali: Cu(II), Ni(II), Mn(II) i Ca(II), które występują w takich próbkach i mogą tworzyć połączenia kompleksowe z DPC. Otrzymane wartości współczynników selektywności ( $\alpha = 5,0 - 8,3$ ) świadczyły o znacznie większej selektywności sorbentu w stosunku do jonów Cr(III) niż do jonów towarzyszących. Nie zaobserwowałam obniżenia efektywności zatrzymywania Cr(III) i jego odzysku w obecności 50-krotnego nadmiaru jonów Cu(II) i 10-krotnego nadmiaru jonów Mn(II). Sorbent ten charakteryzował się dobrą pojemnością sorpcyjną w stosunku do Cr(III) ( $5,4 \text{ mg g}^{-1}$ ) oraz dobrą trwałością (ponad 180 cykli sorpcji/desorpcji analitu) (tabela 1).

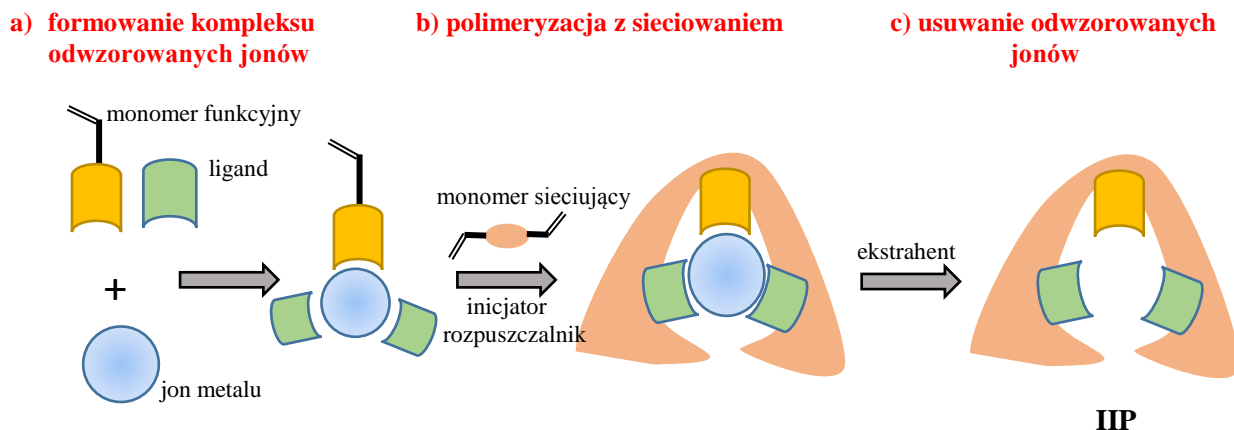
Sorbent z grupami DPCO, charakteryzujący się dobrymi właściwościami sorpcyjnymi w stosunku do jonów Cr(III), zastosowałam do opracowania metody badania specjacji chromu w ściekach komunalnych techniką FAAS [H2]. Wyznaczyłam parametry analityczne metody: liniowość, granicę wykrywalności (LOD - ang. *limit of detection*) i oznaczalności (LOQ - ang. *limit of quantification*), oraz dokładność prowadząc analizę materiału odniesienia ścieku komunalnego RES 10.2 (ielab) (tabela 2). Proponowana metoda charakteryzuje się dobrą powtarzalnością i czułością, porównywalną do innych metod wykorzystujących ligand DPC do wydzielania chromu<sup>22-24</sup>, natomiast jest od nich szybsza (7 próbek/h) i łatwiejsza w wykonaniu. Dobre wartości odzysku Cr(III) (93-109%) potwierdziły użyteczność opracowanej metody w analizie ścieków komunalnych, podczas gdy w literaturze jest niewiele doniesień o zastosowaniu SPE i FAAS w analizie tak złożonych próbek<sup>25,26</sup>.

Do rozdzielania form specjacyjnych chromu postanowiłam wykorzystać nowe materiały sorpcyjne - **polimery z odwzorowanymi jonami (ang. Ion Imprinted Polymer - IIP)**, które wykazują unikalne właściwości, wysoką selektywność, dużą pojemność sorpcyjną oraz odporność na czynniki chemiczne i mechaniczne. IIP wywodzą się od polimerów z odwzorowanymi cząsteczkami (ang. *Molecularly Imprinted Polymer* – MIP), których burzliwy rozwój i szerokie zastosowanie w analizie chemicznej nastąpił w latach 90-tych XX w., po przyznaniu w 1987 r. Nagrody Nobla Donaldowi J. Cramowi, Jean-Marie Lehnowi oraz Charlesowi J. Pedersenowi za badania dające początek chemii supramolekularnej<sup>27</sup>. Pierwsze polimery z odwzorowanymi jonami otrzymali Nishide i współ. w 1976 r., niedługo po opublikowaniu pierwszej pracy o przygotowaniu MIP w 1972 r.<sup>28</sup>. Od początku lat 2000 obserwuje się znaczące zainteresowanie IIP oraz ich zastosowaniem w analizie chemicznej, jako sorbentami w SPE do wydzielania i/lub wzbogacania jonów metali z próbek środowiskowych, klinicznych i żywności oraz w analizie specjacyjnej, które wyraźnie rośnie w ciągu ostatnich lat<sup>28,29</sup>.

Polimery IIP otrzymuje się w oparciu o koncepcję odwzorowania jonowego, nowoczesną metodę syntezy sorbentów o założonych właściwościach. Koncepcja ta zakłada wykorzystanie jonów, w stosunku do których ma być selektywny dany polimer IIP, już w etapie ich przygotowania. Otrzymywanie polimerów IIP polega na unieruchomieniu matrycy, czyli kompleksu odwzorowanego jonu z odpowiednim ligandem, w strukturze polimeru w wyniku reakcji kopolimeryzacji monomerów funkcyjnych i sieciujących. Proces syntezy IIP (rysunek 2) przebiega w trzech etapach: a) formowanie kompleksu odwzorowanych jonów, b) polimeryzacja z sieciowaniem i c) usuwanie odwzorowanych jonów. Po usunięciu z polimeru odwzorowanych jonów w strukturze pozostają specjalne miejsca wiążące, odpowiadające im rozmiarem, kształtem oraz rozmieszczeniem grup funkcyjnych, które odpowiedzialne są za selektywne rozpoznawanie i ponowne wiązanie jonów metali z różnego rodzaju próbek<sup>30</sup>.

Unieruchomienie matrycy w strukturze IIP może zachodzić na drodze oddziaływań kowalencyjnych lub niekowalencyjnych pomiędzy kompleksem odwzorowanego jonu a

monomerami funkcyjnymi<sup>28</sup>. Wiązania kowalencyjne tworzone są przed procesem polimeryzacji, a po wyekstrahowaniu jonów metalu analit wiązany jest w strukturze polimeru za pomocą wiązań kowalencyjnych. Jednak z uwagi na specyficzną w stosunku do ograniczonej grupy związków oraz trudności z ekstrakcją jonów metalu sposób oparty na oddziaływaniach kowalencyjnych jest rzadko stosowany w syntezie IIP. Częściej syntezuje się polimery IIP wykorzystując podejście oparte na oddziaływaniach niekowalencyjnych pomiędzy matrycą a monomerem funkcyjnym (wiązania koordynacyjne, jonowe, wodorowe, van der Waalsa), które mogą powstawać wcześniej przed polimeryzacją lub zachodzić w mieszaninie reakcyjnej jednocześnie z procesem polimeryzacji.



Rysunek 2. Schemat otrzymywania polimerów z odwzorowanymi jonami (IIP) (na podstawie<sup>29</sup>)

Odwzorowywane jony metalu, posiadające deficyt elektronów na powłoce walencyjnej, mogą tworzyć wiązania donorowe z heteroatomami (np. N, O, S) występującymi w cząsteczkach monomerów funkcyjnych i sieciujących. Ze względu na niespecyficzny charakter tych oddziaływań do mieszaniny polimeryzacyjnej niejednokrotnie wprowadzany jest ligand, który tworzy trwały kompleks z odwzorowywanymi jonami metalu<sup>28-30</sup>. Ligandy mogą oddziaływać tylko z jonami metalu, lub z jonami metalu oraz monomerami sieciującymi, które mogą pełnić jednocześnie rolę monomerów funkcyjnych. Odpowiedni ligand powinien mieć grupy funkcyjne zdolne do tworzenia specyficznych wiązań z odwzorowywanym jodem i do niekowalencyjnych oddziaływań z monomerem funkcyjnym, oraz tworzyć kompleksy trwałe w warunkach polimeryzacji. Monomer funkcyjny jest dobierany do matrycy zgodnie z zasadą, że do matryc o charakterze zasadowym stosowane są monomery posiadające grupy funkcyjne o charakterze kwasowym (np. kwas metakrylowy - MAA), natomiast do matryc o charakterze kwasowym stosowane są monomery posiadające grupy funkcyjne o właściwościach zasadowych (np. 4-winylopirydyna - 4VP)<sup>28-30</sup>. W obu przypadkach mogą być wykorzystane monomery funkcyjne o charakterze obojętnym, takie jak styren (ST) i akrylamid (AA). Monomer funkcyjny powinien również posiadać grupy funkcyjne zdolne do tworzenia trwałych wiązań z monomerem sieciującym, tak aby zapewnić utworzenie sztywnej, porowatej, trójwymiarowej struktury polimeru. Dlatego monomery sieciujące dobierane są do charakteru stosowanych monomerów funkcyjnych, a więc w syntezie wykorzystującej kwas metakrylowy i akrylamid do sieciowania stosuje się dimetakrylan glikolu etylowego (EGDMA), natomiast do sieciowania styrenu stosuje się diwinylobenzen (DVB). Rodzaj zastosowanego monomeru sieciującego decyduje o trwałości i właściwościach mechanicznych polimerów, natomiast ilość użytego monomeru sieciującego wpływa na rozmiar cząstek i jednorodność polimeru. Rozpuszczalnik, czyli porogen, ma za zadanie przeprowadzić wszystkie składniki mieszaniny reakcyjnej w fazę ciekłą<sup>28-30</sup>. Odpowiada on za porowatą strukturę polimeru, wielkość powierzchni właściwej, dostępność miejsc wiążących, a także za strukturę porów, rozkład

wielkości porów, pęcznienie, morfologię, odporność na obciążenia dynamiczne. Jego właściwości wpływają na właściwości sorpcyjne, selektywność oraz trwałość polimerów<sup>28-30</sup>. Do otrzymywania IIP mogą być stosowane rozpuszczalniki niepolarne (chloroform, toluen) oraz polarne (metanol, etanol, dichlorometan, acetonitryl). Do zapoczątkowania i przyspieszenia reakcji polimeryzacji wolnorodnikowej niezbędne jest zastosowanie odpowiedniego inicjatora reakcji<sup>28-30</sup>. Inicjator polimeryzacji pod wpływem czynników fizycznych: podwyższonej temperatury, promieniowania jonizującego (UV,  $\gamma$ ) lub w wyniku reakcji chemicznej, rozpada się z wytworzeniem wolnych rodników, które reagują z monomerami funkcyjnymi powodując wzrost łańcucha polimerowego. Jako inicjator polimeryzacji może być stosowany 2,2'-azoizobutyronitryl (AIBN) lub nadtlenek lauroilu (LPO). Wybór metody polimeryzacji zależy od oczekiwanych właściwości i fizycznej postaci polimeru<sup>28-30</sup>. Polimeryzacja w masie, ze względu na prostą aparaturę oraz łatwy sposób kontrolowania samego procesu, jest najbardziej uniwersalną i najczęściej stosowaną metodą służącą do otrzymywania polimerów IIP. Przebiega ona w fazie organicznej, którą tworzą rozpuszczalnik, kompleks odwzorowywanego jonu metalu, monomer funkcyjny, monomer sieciujący i inicjator. Jej produktem jest twardy blok polimerowy, który należy mechanicznie rozdrobnić, a następnie oddzielić frakcję o odpowiedniej średnicy ziaren. W polimeryzacji strąceniowej wszystkie składniki: kompleks odwzorowanego jonu metalu, monomer funkcyjny, monomer sieciujący i inicjator rozpuszcza się w odpowiednim rozpuszczalniku. Polimeryzację prowadzi się w odpowiednio dobranej temperaturze, przy odpowiedniej prędkości mieszania reagentów przez odpowiedni czas. Powstający produkt nie rozpuszcza się w środowisku reakcji i strąca się w postaci osadu.

W swoich badaniach podjęłam się zaprojektowania i zsyntezowania nowych materiałów sorpcyjnych – polimerów z odwzorowanymi jonami chromu(III) (Cr(III)-IIP) w oparciu o niekowalencyjne oddziaływania pomiędzy kompleksem odwzorowanych jonów metalu a monomerem funkcyjnym [H3-H7]. W chwili rozpoczęcia przeze mnie badań opisanych w niniejszej pracy, w literaturze dostępnych było tylko 5 prac dotyczących polimerów z odwzorowanymi jonami chromu<sup>31-35</sup>. Następne prace ukazywały się równolegle do moich publikacji. Według mojej wiedzy, w sumie jest jedynie 6 prac innych autorów dotyczących polimerów z odwzorowanymi jonami Cr(III)<sup>31-33,36-38</sup> oraz 14 prac dotyczących polimerów z odwzorowanymi jonami Cr(VI)<sup>34,35,39-50</sup> (stan na 01.2019 r.). W pracach opisanych w literaturze do otrzymania polimerów Cr-IIP najczęściej wykorzystano połączenia jonów Cr(III) i jonów chromianowych(VI) z monomerami funkcyjnymi o rozbudowanych cząsteczkach, posiadających w swojej strukturze atomy azotu i siarki, pełniących jednocześnie funkcję ligandów kompleksujących analit i oddziałujących z monomerami sieciującymi. Do syntezy Cr(III)-IIP zastosowano kompleksy z metakrylohistydyną (MAH)<sup>31</sup>, ditizonem (DZ)<sup>36</sup> oraz z monomerami funkcyjnymi: 3-(2-aminoetylamino) propylotrimetoksylanem (AAPT)<sup>32</sup>, polietylenoiminą (PEI)<sup>33</sup>, 3-aminopropylotrietoksylanem/ tetraetyloortosilanem (APTES/TEOS)<sup>37</sup>, 3-glicydoksypropylotrimetoksylanem funkcjonalizowanym kwasem iminodioctowym (IDA/GLYMO)<sup>38</sup>. Polimery Cr(VI)-IIP zsyntezowano z jonów chromianowych(VI) tworzących połączenia z monomerami funkcyjnymi, m.in. 4-winylopirydyną (4-VP)<sup>44,45</sup>, 2-winylopirydyną (2-VP)<sup>35</sup>, metakrylohistydyną/ metakrylanem 2-hydroksyetylu (MAH/ HEMA)<sup>46</sup>, 4VP z metakrylanem N,N-dietylaminoetylu (4VP/DEAEM)<sup>47</sup> lub HEMA<sup>34,48-50</sup>. Zauważyłam, że znaczna część opublikowanych prac dotyczyła tylko opracowania warunków syntezy polimerów IIP oraz badania ich właściwości fizykochemicznych<sup>31,33-35,39,40,43-49</sup>. W przypadku nielicznych prac otrzymane polimery IIP znalazły zastosowanie jako sorbenty do wydzielania jonów chromu z wód powierzchniowych<sup>32,36,41,42,50</sup> i ścieków<sup>37,38</sup>. Najczęściej procesy wydzielania analitów prowadzone były metodą statyczną<sup>31,33-50</sup>.

Otrzymanie polimerów Cr(III)-IIP spełniających wymagania sorbentów SPE oraz posiadających odpowiednie właściwości w stosunku do jonów Cr(III) wymagało uwzględnienia wpływu wielu czynników chemicznych i fizycznych na proces polimeryzacji, które zostały opisane powyżej. Dlatego podczas projektowania Cr(III)-IIP zwróciłam szczególną uwagę na wybór poszczególnych składników mieszaniny polimeryzacyjnej oraz ich wzajemnych proporcji. W celu otrzymania polimerów o wysokiej selektywności, dużej pojemności sorpcyjnej i dobrej trwałości<sup>28-30</sup> wybierałam ligandy, monomery funkcyjne i sieciujące, inicjatory i rozpuszczalniki, oraz warunki polimeryzacji. Najważniejszym etapem projektowania Cr(III)-IIP było wybranie odpowiedniego ligandu tworzącego kompleks z odwzorowanymi jonami chromu(III), ponieważ miał on znaczący wpływ na właściwości rozpoznające IIP. Mimo, że Cr(III) tworzy liczne połączenia kompleksowe z ligandami elektronodonorowymi, trudno było wybrać odpowiedni ligand, ponieważ kompleksy Cr(III) powstają dość wolno, często wymagają podwyższonej temperatury oraz są bierne w roztworach wodnych. Ilości reagentów i ich wzajemne stosunki w mieszaninach polimeryzacyjnych dobierałam w oparciu o dane literaturowe, wcześniejsze doświadczenia w syntezie IIP z odwzorowanymi jonami platynowców<sup>51,52</sup>, jak również na podstawie obserwacji i uzyskanych wyników w trakcie prac nad syntezą Cr(III)-IIP. W warunkach analogicznych jak podczas otrzymywania Cr(III)-IIP przygotowałam polimery kontrolne (CP) (takie same składniki mieszaniny polimeryzacyjnej bez jonów Cr(III)). Zoptymalizowane składy mieszanin reakcyjnych podałam przy omawianiu konkretnych polimerów Cr(III)-IIP oraz w tabeli 1.

Do syntezy pierwszego polimeru z odwzorowanymi jonami Cr(III) jako matrycę odwzorowanych jonów zastosowałam chelatowy kompleks tris[pirolidyno-1-ditioato-S,S']-chrom(III) (Cr(III)-PDC) [H3], który otrzymałam w wyniku reakcji jonów Cr(III) z pirolidynoditiokarbaminianem amonowym (APDC)<sup>53</sup>. Jony Cr(VI) również reagują z APDC, jednak w wyniku reakcji następuje redukcja jonów Cr(VI) do jonów Cr(III) i utlenianie PDC. Powstają wtedy dwa różne kompleksy: bis[pirolidyno-1-ditioato-S,S']-[pirolidyno-1-oskoditioato-O,S]-chrom(III) (produkt główny, 92,3%) oraz kompleks Cr(III)-PDC (produkt uboczny, 7,7%). W swojej pracy zdecydowałam się wykorzystać kompleks Cr(III)-PDC do syntezy polimeru IIP, ponieważ oczekiwałam, że otrzymany polimer będzie bardziej selektywny w stosunku do jonów Cr(III) niż do jonów Cr(VI) ze względu na kształt i rozmieszczenie grup funkcyjnych w miejscach wiążących, komplementarnych do jonów Cr(III). Ze względu na obojętny charakter kompleksu Cr(III)-PDC jako monomer funkcyjny zastosowałam akrylamid, zaś jako monomer sieciujący EGDMA. Rozpuszczalnikiem reagentów polimeryzacji był chloroform, natomiast inicjatorem AIBN. Polimeryzację przeprowadziłam metodą polimeryzacji w masie. Na podstawie badania polimeru metodą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR) potwierdziłam odwzorowanie jonów Cr(III) w strukturze polimeru, dzięki obecności w widmie charakterystycznych pasm, pochodzących od ugrupowań atomów w ligandzie.

Badania właściwości sorpcyjnych polimeru Cr(III)-PDC-IIP prowadziłam w układzie off-line SPE z zastosowaniem techniki ETAAS. W tym celu zoptymalizowałam warunki sorpcji jonów Cr(III) i ich elucji oraz określiłam selektywność, pojemność sorpcyjną i trwałość polimeru. Badania rozpocząłam od określenia wpływu roztworów do kondycjonowania polimeru (HCl, HNO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COOH/CH<sub>3</sub>COONa, APDC) oraz składu roztworów próbki (CH<sub>3</sub>COOH/CH<sub>3</sub>COONa, APDC) na efektywność zatrzymywania Cr(III). Największą efektywność sorpcji Cr(III) (83-87%) uzyskałam z roztworów wodnych stosując 0,1 mol L<sup>-1</sup> bufor octanowy lub 0,01% roztwór APDC do kondycjonowania polimeru. Obecność buforu octanowego w roztworze próbki spowodowała natomiast znaczny spadek zatrzymywania Cr(III), prawdopodobnie na skutek tworzenie połączeń kompleksowych Cr(III)-octan, które nie oddziałują z miejscami wiążącymi polimeru. Wpływ pH roztworu próbki na zatrzymywanie Cr(III) i Cr(VI) na polimerze IIP zbadałam w zakresie pH od 1 do 7. Najwyższa sorpcja Cr(III)

zachodziła z roztworów o pH 3,75-4,75. Świadczyło to o oddziaływaniu Cr(III) z grupami chelatującymi ligandu, unieruchomionymi w strukturze polimeru, w warunkach podobnych do tworzenia kompleksu Cr(III)-PDC (bufor octanowy, pH 4,6). Do elucji zatrzymanych jonów Cr(III) zastosowałam 0,2 mol L<sup>-1</sup> roztwór kwasu azotowego(V).

Tabela 1. Warunki syntezy i charakterystyka otrzymanych sorbentów selektywnie rozpoznających jony Cr(III) [H2, H3, H4, H5, H6, H7]

Nazwa sorbentu	Synteza sorbentu: reagenty <sup>a</sup> i warunki <sup>b</sup>	BET <sup>c</sup> , m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> / V <sub>porów</sub> , cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	Pojemność sorpcyjna	Trwałość <sup>d</sup>	Selektywność, α <sub>Cr(III)/Me</sub>	Publikacja
Sorbent z grupami DPCO	MAA/ EGDMA/ EtOH/LPO A: 60°C, 18 h	185/ 0,056	5,4 mg g <sup>-1</sup>	180	Ni(II): 8,3 Cu(II): 5,0 Mn(II): 5,0 Ca(II): 7,0	[H2]
Cr(III)-PDC-IIP	AA/ EGDMA/ chloroform/ AIBN A: 80°C, 12 h		1,3 µg g <sup>-1</sup>	200	<sup>e</sup> Ni(II): 1000 <sup>e</sup> Cu(II): 1000 <sup>e</sup> Fe(III): 10	[H3]
Cr(III)-fen-IIP: (MAA-LPO)	MAA/ EGDMA/ EtOH/ LPO A: 60°C, 24 h	50,6/ 0,022	0,3 µg g <sup>-1</sup>	50	Fe(III): 3,3 Cu(II): 1,0 Mn(II): 2,6	[H4]
(ST-LPO)	ST/ DVB/ ACN/ LPO A: 80°C, 24 h	339/ 0,176	0,7 µg g <sup>-1</sup>	90	Fe(III): 8,0 Cu(II): 8,8 Mn(II): 3,4	[H4]
(ST-AIBN)	ST/ DVB/ ACN/ AIBN A: 80°C, 24 h	365/ 0,241	1,2 µg g <sup>-1</sup>	100	Fe(III): 9,6 Cu(II): 16,7 Mn(II): 4,4	[H4, H5]
(ST-4VP-AIBN)	ST- 4VP/ DVB/ ACN/ AIBN A: 80°C, 24 h	281/ 0,091	0,4 µg g <sup>-1</sup>	90	Fe(III): 15,4 Cu(II): 21,8 Mn(II): 175,5	[H5]
Cr(III)-8HQ-IIP	ST/ DVB/ chloroform/ AIBN A: 80°C, 12 h	26,9	8,5 mg g <sup>-1</sup>	100	Ca(II): 147 Cu(II): 45 Mg(II): 1444	[H6]
Cr(III)-nik-IIP	AA/ EGDMA/ DMSO-ACN/ AIBN B: 60°C, 24 h	340/ 0,230	4,5 mg g <sup>-1</sup>	100	Ni(II): 2,5 Cu(II): 5,1 Mn(II): 3,7	[H7]

<sup>a</sup> reagenty: monomer funkcyjny/ monomer sieciujący/ rozpuszczalnik/ inicjator,

<sup>b</sup> metoda polimeryzacji: A - w masie, B - strąceniowa,

<sup>c</sup> BET- powierzchnia właściwa wyznaczona metodą Brunauera - Emmetta - Tellera,

<sup>d</sup> liczba cykli sorpcji/desorpcji jonów Cr(III),

<sup>e</sup> selektywność wyrażona jako nadmiar jonów Me w stosunku do jonów Cr(III).

DPCO - difenylokarbazon, PDC - pirolidynoditiokarbaminian, fen - 1,10-fenantrolina, 8HQ - 8 hydroksychinolina, nik- kwas nikotynowy, AA - akrylamid, MAA - kwas metakrylowy, ST - styren, 4-VP - 4-winylopirydyna, EGDMA - dimetakrylan glikolu etylenowego, DVB - diwinylobenzen, EtOH - etanol, ACN - acetonitryl, DMSO - dimetylosulfotlenek, LPO - nadtlenek lauroilu, AIBN - 2,2'-azobutyronitryl

Zatrzymywanie Cr(VI) na polimerze Cr(III)-PDC-IIP było na poziomie 9-15% i było znacznie niższe niż w przypadku polimerów Cr(III)-MAH-IIP<sup>31</sup> i Cr(III)-AAPTSS-IIP<sup>32</sup>. Świadczy to o dobrej selektywności otrzymanego polimeru w stosunku do jonów Cr(III) i możliwości jego wykorzystania do rozdzielania form specjacyjnych chromu. Zostało to potwierdzone dobrymi

wartościami odzysku Cr(III) (92-112%) z roztworów zawierających obie formy chromu w stosunkach 5:1 i 1:1. Selektywność polimeru Cr(III)-PDC-IIP zbadalam podczas wydzielania jonów Cr(III) w obecności jonów występujących w wodach, o promieniach jonowych zbliżonych do promienia jonów Cr(III) oraz takich, które mogą reagować z APDC: Fe(III), Cu(II) i Ni(II). Nie stwierdziłam wpływu jonów Cu(II) i Ni(II) przy 1000-krotnym nadmiarze w stosunku do Cr(III) na zatrzymywanie i odzysk analitu. Natomiast jony Fe(III) w 100-krotnym nadmiarze w stosunku do Cr(III) obniżały jego odzysk o 50%. Wynikało to z dużego podobieństwa jonów Fe(III) i Cr(III) (stopień utlenienia, liczba koordynacyjna, promień jonowy) i świadczyło o dużym ich współzawodnictwie do miejsc wiążących polimeru. Wyznaczyłam pojemność sorpcyjną polimeru w stosunku do jonów Cr(III), która wynosiła 1,3  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Stwierdziłam, że polimer Cr(III)-PDC-IIP charakteryzuje się dobrą trwałością, ponieważ był stosowany w ponad 200 cyklach sorpcji/desorpcji analitu bez utraty właściwości sorpcyjnych (tabela 1).

Otrzymany polimer Cr(III)-PDC-IIP zastosowałam do opracowania metody oznaczania jonów Cr(III) w wodach powierzchniowych techniką ETAAS [H3]. Metoda charakteryzowała się dobrymi parametrami analitycznymi (tabela 2), a ponadto umożliwiała 10-krotne zatężanie analitu, co pozwoliło na obniżenie granicy wykrywalności analitu do 0,018  $\text{ng mL}^{-1}$ . Opracowaną metodę zastosowałam do oznaczania Cr(III) w wodzie wodociągowej, wodzie rzecznej i oczyszczonych ściekach komunalnych, wzbogaconych w analit. Dobry odzysk Cr(III) (90-100%) potwierdził możliwość zastosowania polimeru Cr(III)-PDC-IIP do badania specjacji chromu w próbkach wód niezanieczyszczonych, o niskim stężeniu chromu.

Równoległe do prac eksperymentalnych, związanych z syntezą nowych sorbentów, analizowałam procedury badania specjacji chromu w matrycach środowiskowych i biologicznych przedstawione w literaturze. Na tej podstawie przygotowałam pracę przeglądową [H1] opisującą metody przepływowe łączące on-line różne techniki niechromatograficzne (LLE, SPE, CPE) z technikami oznaczania, które pozwalają na bezpośrednie oznaczanie form specjacyjnych chromu. W pracy [H1] skupiłam się przede wszystkim na doniesieniach, w których granice wykrywalności metod wskazywały na możliwość ich rzeczywistego zastosowania w analizie próbek środowiskowych. Stwierdzono, że najczęściej stosowaną techniką wydzielania/ rozdzielania form chromu w układach on-line była technika SPE z zastosowaniem jednej lub dwóch kolumn sorpcyjnych (w 78% prac opublikowanych w latach 1998-2013). Na tej podstawie zaproponowano klasyfikację strategii postępowania prowadzących do określenia form specjacyjnych chromu i przedstawiono je w postaci schematów [rysunek 2 i 3, H1]. Przedstawiono również charakterystykę metod on-line badania specjacji chromu, dzięki czemu możliwe było porównanie warunków zatrzymywania i elucji form specjacyjnych chromu, parametrów analitycznych procedur (współczynników zatężania, granic wykrywalności, technik oznaczania oraz liczby analiz w czasie 1h), oraz rodzaju analizowanych próbek [tabela 1 i 2, H1]. Omówiono również postęp w miniaturyzacji układów przepływowych łączących on-line etap wydzielania form specjacyjnych chromu z etapem ich oznaczania.

Właściwości sorpcyjne polimeru Cr(III)-PDC-IIP [H3], a szczególnie mała pojemność sorpcyjna ograniczająca jego zastosowanie do próbek o prostej matrycy, skłoniły mnie do eksperymentalnego sprawdzenia wpływu reagentów polimeryzacji: monomeru funkcyjnego, rozpuszczalnika i inicjatora, na właściwości fizykochemiczne i sorpcyjne polimerów Cr(III)-IIP [H4, H5]. Należy podkreślić, że są to nowatorskie badania dotyczące wpływu kilku składników mieszaniny polimeryzacyjnej na właściwości polimerów z odwzorowanymi jonami. Ponieważ właściwości sorpcyjne polimerów IIP związane są z kształtem cząstek, morfologią ich powierzchni i rozmiarem porów badania fizykochemiczne polimerów rozszerzyłam o zastosowanie skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz metody niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu (izotermi Brunauera - Emmetta - Tellera,



BET). Określiłam również procentową efektywność odwzorowania jonów Cr(III) w polimerach oraz ich wymywania ze struktury IIP w etapie przygotowania.

Systematyczne badania dotyczące wpływu reagentów procesu polimeryzacji na morfologię polimerów, ich właściwości sorpcyjne, selektywność i trwałość przeprowadziłam dla polimerów z odwzorowanymi jonami Cr(III) w postaci kompleksu z 1,10-fenantroliną [H4, H5]. Do syntezy Cr(III)-IIP wybrałam selektywny ligand - 1,10-fenantrolinę, która oddziałuje z jonami Cr(III) poprzez donorowe atomy azotu, tworząc kompleks  $\text{CrCl}_2(\text{fen})_2^+\text{Cl}^-$  - chlorek *cis*-dichlorobis(1,10-fenantrolino)chromu(III) (nazywany dalej jako Cr(III)-fen)<sup>54</sup>, natomiast nie reaguje z jonami Cr(VI). Ponieważ siła oddziaływań pomiędzy kompleksem odwzorowanych jonów, Cr(III)-fen, a monomerem funkcyjnym znacząco wpływa na tworzenie miejsc wiążących oraz powinowactwo IIP do odwzorowanych jonów, a przez to na selektywność polimeru<sup>28-30</sup>, w badaniach zastosowałam monomery różniące się charakterem oddziaływań z kompleksem Cr(III)-fen. Ze względu na kationową postać kompleksu Cr(III)-fen do syntezy Cr(III)-IIP wykorzystałam monomer o charakterze kwasowym - kwas metakrylowy (MAA). W drugim przypadku zastosowałam monomer o charakterze obojętnym - styren (ST), który tworzy wiązania  $\pi$ - $\pi$  z pierścieniami aromatycznymi fenantroliny z kompleksu Cr(III)-fen [H4]. Aby zapewnić większą stabilność polimeru i zapobiec wymywaniu ligandu podczas ekstrakcji jonów Cr(III), do mieszaniny reakcyjnej wprowadziłam dodatkowo 4-winylopirydynę (4-VP) [H5]. Utworzony potrójny kompleks Cr(III)-fen-4VP był zdolny do tworzenia wiązań chemicznych z monomerem sieciującym. W pracach [H4, H5] zbadalam również wpływ rodzaju i objętości rozpuszczalnika (etanol, acetonitryl) oraz inicjatora polimeryzacji (LPO i AIBN) na właściwości Cr(III)-IIP otrzymanych metodą polimeryzacji w masie. W tej części opisu skróty nazw polimerów z odwzorowanymi jonami Cr(III) w postaci kompleksów z 1,10-fenantroliną będą zawierały skrót zastosowanego monomeru funkcyjnego i inicjatora, np. Cr(III)-IIP-ST-LPO. Większość polimerów otrzymałam z zastosowaniem 4 mL rozpuszczalnika, dlatego w celu rozróżnienia polimerów otrzymanych z zastosowaniem 10 mL rozpuszczalnika w nawiasie pomiędzy monomerem funkcyjnym a inicjatorem umieściłam liczbę 10, np. Cr(III)-IIP-ST(10)LPO.

Ocenę wpływu monomerów funkcyjnych rozpoczęłam od badania mechanicznych właściwości polimerów. Zauważyłam, że polimery otrzymane z MAA były bardziej kruche i mniej twarde niż polimery otrzymane z zastosowaniem ST. Na podstawie zdjęć SEM [rysunek 1, H4] i analizy BET stwierdziłam, że polimery Cr(III)-IIP-ST-LPO charakteryzowały się większymi rozmiarami cząstek, znacznie większą powierzchnią właściwą oraz objętością i polem powierzchni porów niż polimery Cr(III)-IIP-MAA-LPO. Natomiast wprowadzenie dodatkowego monomeru funkcyjnego, 4VP, spowodowało zmniejszenie powierzchni właściwej i wielkości porów polimeru Cr(III)-IIP-ST-4VP-AIBN [H5] (tabela 1). Badając efektywność odwzorowania jonów Cr(III) w polimerach stwierdziłam, że polimery otrzymane w obecności MMA zawierały więcej odwzorowanych jonów Cr(III) (51-76%) niż polimery ze styrenem (37-44%) [H4]. Mogło to być spowodowane oddziaływaniami elektrostatycznymi anionów MAA nie tylko z kationowym kompleksem Cr(III)-fen, ale również z wolnymi kationami Cr(III). Mniej jonów Cr(III) (13%) zostało wymytych podczas przygotowywania polimerów Cr(III)-IIP-MAA-LPO, co wskazywało na silne wiązanie tych jonów w strukturze polimerów. W przypadku zastosowania styrenu, który oddziaływał tylko z kompleksem Cr(III)-fen, większa efektywność wymywania odwzorowanych jonów Cr(III) (40-55%) wskazywała na ich słabsze wiązanie w strukturze Cr(III)-IIP-ST-LPO, co okazało się być korzystne podczas wielokrotnego używania tego polimeru (kinetyka sorpcji/desorpcji) w układzie przepływowym.

Zbadałam również wpływ reagentów polimeryzacji na właściwości sorpcyjne polimerów. W tym celu zoptymalizowałam warunki zatrzymywania i elucji jonów Cr(III), określiłam ich selektywność w obecności jonów Cr(VI) i innych jonów towarzyszących oraz



wyzaczyłam pojemność sorpcyjną i trwałość. Zauważyłam, że efektywne zatrzymywanie jonów Cr(III) (86-93%) na polimerach otrzymanych z MAA, ST i ST - 4VP zachodziło z roztworów o pH 4,5-5, a więc w warunkach analogicznych do tworzenia kompleksu Cr(III)-fen (pH 4,5). Świadczy to o specyficznym oddziaływaniu jonów Cr(III) z grupami chelatującymi ligandu obecnymi w strukturze polimerów. Zastosowanie monomeru o charakterze kwasowym (MAA) spowodowało powstanie większej ilości niespecyficznych miejsc wiążących analit (wynikających z obecności w strukturze polimeru wolnych grup karboksylowych), co było widoczne podczas zatrzymywania jonów Cr(III) na polimerach kontrolnych w optymalnych warunkach pH (89% na CP z MAA *versus* 46% na CP ze ST). Do elucji analitu zastosowałam reagenty kompleksujące jony Cr(III): kwas octowy ( $\log \beta = 4,63$ ) i EDTA ( $\log \beta = 23,4$ ). Największe wartości odzysku analitu (77-94%) z wszystkich polimerów uzyskałam stosując 1 mL 0,1 mol L<sup>-1</sup> roztworu EDTA. Różnica w wartościach odzysku Cr(III) z polimerów Cr(III)-IIP-MAA-LPO (77%) i Cr(III)-IIP-ST-LPO (91%) wskazywała na silniejsze oddziaływania jonów Cr(III) z polimerem otrzymanym z MAA. Wszystkie polimery charakteryzowały się dobrą selektywnością w stosunku do Cr(III) w obecności jonów Cr(VI), gdyż zatrzymywanie Cr(VI) w optymalnych warunkach wynosiło ok. 10-21%. Zastosowanie płukania polimerów wodą dejonizowaną przed elucją jonów Cr(III) pozwoliło na wymycie 80% niespecyficznie zatrzymanych jonów Cr(VI) bez strat analitu [H4, H5]. Selektywność otrzymanych polimerów w stosunku do jonów Cr(III) zbadałam w obecności jonów Mn(II), Cu(II) i Fe(III), które tworzą kompleksy z 1,10 - fenantroliną oraz mają promienie jonowe zbliżone do promienia jonu Cr(III). Stwierdziłam, że polimer otrzymany z MAA charakteryzował się niższą selektywnością ( $\alpha = 1,0 - 3,3$ ) niż polimer otrzymany ze ST ( $\alpha = 3,4 - 8,8$ ). Zdecydowaną poprawę selektywności polimerów ( $\alpha = 15 - 176$ ) uzyskałam poprzez wprowadzenie dodatkowego monomeru funkcyjnego - 4VP [H5]. Polimer Cr(III)-IIP-MAA-LPO charakteryzował się najmniejszą pojemnością sorpcyjną (0,32  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) oraz trwałością (50 cykli) spośród otrzymanych polimerów. Największą pojemnością sorpcyjną (1,18  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) i trwałością (100 cykli) charakteryzował się polimer ze ST otrzymany w obecności AIBN: Cr(III)-IIP-ST-AIBN [H4]. Natomiast obecność 4VP, mimo znacznej poprawy selektywności, zmniejszyła pojemność sorpcyjną oraz trwałość polimeru Cr(III)-IIP-ST-4VP-AIBN (0,40  $\mu\text{g g}^{-1}$ ; 70 cykli) [H5] (tabela 1).

Zdolność rozpuszczalnika do tworzenia wiązań wodorowych, jego względna przenikalność elektryczna i polarność wpływa na siłę oddziaływania pomiędzy monomerem funkcyjnym a odwzorowywaną matrycą<sup>28-30</sup>. Rozpuszczalniki niepolarne, o niskiej względnej przenikalności elektrycznej, takie jak chloroform i toluen, korzystnie wpływają na oddziaływania niekowalencyjne (wiązania wodorowe i oddziaływania elektrostatyczne) pomiędzy monomerem i matrycą. Natomiast rozpuszczalniki polarne, o wysokiej względnej przenikalności elektrycznej, np. acetonitryl, metanol, etanol, zmniejszają powinowactwo pomiędzy monomerem funkcyjnym a matrycą. Rozpuszczalniki polarne, protyczne mogą prowadzić nawet do rozrywania wiązań wodorowych pomiędzy monomerami a matrycą<sup>29</sup>. W przypadku odwzorowania niekowalencyjnego, będącego kombinacją oddziaływań elektrostatycznych i hydrofobowych, korzystne jest aby rozpuszczalnik posiadał małą skłonność do tworzenia wiązań wodorowych<sup>55</sup>. Dlatego, w celu uzyskania dobrej efektywności odwzorowania matrycy, często stosowane są rozpuszczalniki organiczne polarne aprotyczne (acetonitryl) i niepolarne (toluen, chloroform)<sup>29-30</sup>. W literaturze naukowej znalazłam prace w odmienny sposób przedstawiające wpływ rozpuszczalnika na właściwości IIP. Gladis i Rao<sup>56</sup> stwierdzili, że najlepszą selektywnością i pojemnością sorpcyjną charakteryzował się polimer z odwzorowanymi jonami  $\text{UO}_2^{2+}$  otrzymany w obecności średnio polarnego, protycznego 2-metoksyetanolu. W swojej wcześniejszej pracy, dotyczącej polimerów z odwzorowanymi jonami Pd(II)<sup>51</sup>, stwierdziłam, że najwyższą selektywnością charakteryzował się polimer otrzymany w niepolarnym rozpuszczalniku, chloroformie. Natomiast Ren i wsp.<sup>44</sup> nie

zauważyli wpływu alkoholu izopropylowego (polarny, protyczny), acetonu (polarny, aprotyczny) i ich mieszanin z wodą na właściwości polimeru Cr(VI)-4VP-EGDMA. Ze względu na różne doniesienia o wpływie rozpuszczalnika na właściwości IIP oraz na planowane zastosowanie IIP do wydzielania Cr(III) z próbek wodnych, w badaniach zastosowałam rozpuszczalniki polarne mieszające się z wodą o charakterze protycznym - etanol i aprotycznym - acetonitryl. Stwierdziłam, że zastosowanie etanolu osłabiało oddziaływanie pomiędzy matrycą a monomerem funkcyjnym, ponieważ powstawały wiązania wodorowe pomiędzy cząsteczkami etanolu oraz cząsteczkami etanolu a cząsteczkami monomeru funkcyjnego o charakterze kwasowym, MAA. Zauważyłam dwukrotne zmniejszenie pojemności sorpcyjnej polimeru Cr(III)-IIP-MAA-LPO przygotowanego w etanolu ( $0,32 \mu\text{g g}^{-1}$ ) w stosunku do polimeru Cr(III)-IIP-ST-LPO przygotowanego w acetonitrylu ( $0,70 \mu\text{g g}^{-1}$ ), chociaż mógł być to wspólny efekt rozpuszczalnika i monomeru funkcyjnego [H4].

Rodzaj i objętość zastosowanego rozpuszczalnika wpływa także na strukturę porów, rozkład wielkości porów, morfologię i odporność IIP na obciążenia dynamiczne<sup>28-30</sup>. Wzrost objętości rozpuszczalnika w odpowiednim zakresie może prowadzić do wzrostu stopnia usieciowania polimeru i wzrostu jego porowatości. Zauważyłam, że zastosowanie większej objętości rozpuszczalnika (10 mL) zwiększyło efektywność odwzorowania jonów Cr(III) w polimerach (odpowiednio z 51% do 76% w Cr(III)-IIP-MAA(10)-LPO i z 37% do 44% w Cr(III)-IIP-ST(10)-LPO) oraz wpłynęło na morfologię IIP. Na podstawie zdjęć SEM [rysunek 1, H4] stwierdziłam, że polimery otrzymane z większą objętością rozpuszczalnika charakteryzowały się bardziej nierówną i rozwiniętą powierzchnią, natomiast analiza BET wykazała wzrost ich powierzchni właściwej, objętości i powierzchni porów (tabela 1). Podczas badania właściwości sorpcyjnych polimerów Cr(III)-IIP-ST-LPO i Cr(III)-IIP-ST(10)-LPO w optymalnych warunkach (pH = 4,5) zauważyłam, że procesy sorpcji/desorpcji analitu zachodziły z podobną efektywnością oraz powtarzalnością (RSD = 3-5%). Pojemność sorpcyjna polimeru przygotowanego z 10 mL ACN ( $0,40 \mu\text{g g}^{-1}$ ) była 1,75 razy mniejsza niż Cr(III)-IIP-ST-LPO ( $0,70 \mu\text{g g}^{-1}$ ), polimeru przygotowanego z 4 mL ACN.

Wpływ inicjatora na właściwości Cr(III)-fen-IIP zbadałam stosując powszechnie wykorzystywany AIBN oraz rzadko stosowany LPO [H4, H5]. Wybrane inicjatory charakteryzowały się podobnym czasem połowicznego rozpadu ( $t_{1/2} = 10 \text{ h}$  w temp.  $62^\circ\text{C}$  - LPO, i  $64^\circ\text{C}$  - AIBN) oraz szybkością rozpadu (AIBN:  $3,2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  w temp.  $70^\circ\text{C}$ , LPO:  $9,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  w temp.  $60^\circ\text{C}$ ). Zauważyłam, że polimer Cr(III)-IIP-ST-AIBN otrzymany w obecności AIBN charakteryzuje się gładszą powierzchnią oraz większymi rozmiarami porów i ich objętością w porównaniu do polimeru Cr(III)-IIP-ST-LPO. Mogło to wpłynąć na większą dostępność miejsc wiążących, a przez to na większą pojemność sorpcyjną polimeru Cr(III)-IIP-ST-AIBN ( $1,18 \mu\text{g g}^{-1}$ ) niż Cr(III)-IIP-ST-LPO ( $0,70 \mu\text{g g}^{-1}$ ). Podczas badania właściwości sorpcyjnych polimerów otrzymanych w obecności AIBN i LPO nie stwierdziłam różnic w efektywności (90-93%) i powtarzalności procesów sorpcji/ desorpcji jonów Cr(III) (RSD = 1,1-3,7%). Uzyskałam natomiast wyższe współczynniki selektywności polimeru Cr(III)-IIP-ST-AIBN w stosunku do jonów Cr(III) w obecności jonów Mn(II), Fe(III) i Cu(II) ( $\alpha = 4,4 - 16,7$ ) niż polimeru Cr(III)-IIP-ST-LPO ( $\alpha = 3,4 - 8,8$ ). Niższa selektywność i pojemność sorpcyjna polimeru Cr(III)-IIP-ST-LPO mogła być spowodowana wyższą temperaturą polimeryzacji w obecności większej masy LPO, co mogło prowadzić do rozrywania wiązań pomiędzy odwzorowywaną matrycą a monomerem. Zauważyłam wpływ inicjatora na właściwości mechaniczne i trwałość polimerów. Polimer otrzymany w obecności AIBN charakteryzował się lepszymi właściwościami mechanicznymi oraz większą trwałością (100 cykli sorpcji/ desorpcji analitu) niż polimer otrzymany w obecności LPO (90 cykli sorpcji/ desorpcji analitu) (tabela 1).

Oceniłam użyteczność polimerów charakteryzujących się najlepszą selektywnością - Cr(III)-IIP-ST-4VP-AIBN i największą pojemnością sorpcyjną - Cr(III)-IIP-ST-AIBN w analizie specyjnej chromu w mieszaninach zawierających obie formy chromu. Stwierdziłam,

że obydwie polimery pozwalają na selektywne wydzielanie jonów Cr(III) w obecności 10-krotnego nadmiaru jonów Cr(VI) [H5]. Metodę z wykorzystaniem polimeru Cr(III)-IIP-ST-AIBN z zastosowaniem do oznaczania jonów Cr(III) w roztworach modelowych.

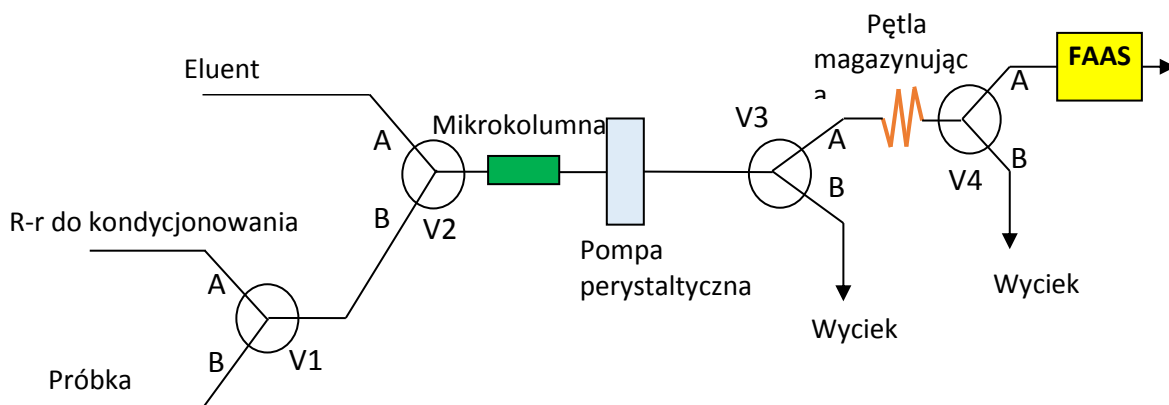
Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdziłam, że składniki mieszaniny polimeryzacyjnej, takie jak monomer funkcyjny, rozpuszczalnik i inicjator, wpływały na ilość specyficznych i niespecyficznych miejsc wiążących powstających w polimerach, a tym samym na ich selektywność, pojemność sorpcyjną i trwałość. Zaobserwowałam, że dobrą selektywność polimerów i pojemność sorpcyjną w stosunku do odwzorowanych jonów można uzyskać stosując obojętne monomery funkcyjne (ST), aprotyczne rozpuszczalniki (ACN) i inicjator azowy (AIBN). Dobre właściwości mechaniczne i trwałość wykazują polimery zsyntezowane z zastosowaniem styrenu jako monomeru funkcyjnego i diwinylobenzenu jako monomeru sieciującego.

Biorąc pod uwagę wnioski z poprzednich prac [H4, H5] zaprojektowałam następny polimer z odwzorowanymi jonami Cr(III). Do kompleksowania jonów Cr(III) zastosowałam 8-hydroksychinolinę (8HQ), która reaguje z jonami Cr(III) szybciej niż inne ligandy, a powstający kompleks tris[chinolin-8-olan]chrom(III) (Cr(III)-8HQ) charakteryzuje się dobrą trwałością ( $\log \beta = 9,8$ )<sup>57</sup> [H6]. Dodatkowo 8HQ nie reaguje z jonami Cr(VI), dzięki czemu otrzymany polimer powinien być selektywny w stosunku do jonów Cr(III). Ze względu na obojętny charakter kompleksu Cr(III)-8HQ zastosowałam obojętny monomer funkcyjny ST oraz DVB jako monomer sieciujący. Wiązanie ligandu w strukturze polimeru odbywało się poprzez oddziaływania  $\pi$ - $\pi$  pomiędzy pierścieniem aromatycznym ligandu i pierścieniem aromatycznym styrenu. Polimer Cr(III)-8HQ-IIP zsyntezowałam metodą polimeryzacji w masie stosując niepolarny rozpuszczalnik - chloroform i inicjator azowy - AIBN. Otrzymany polimer charakteryzował się dużą twardością, co utrudniało otrzymanie cząstek polimeru o małych rozmiarach. Na podstawie zdjęć SEM [rysunek 2, H6] stwierdziłam, że cząstki polimeru mają nieregularny kształt, różne rozmiary (30 - 120  $\mu$ m) oraz rozwiniętą powierzchnię (tabela 1). Widma FT-IR potwierdziły obecność ligandu w strukturze polimeru.

Właściwości sorpcyjne polimeru Cr(III)-8HQ-IIP badałam w układzie przepływowym off-line z oznaczaniem analitu techniką FAAS [H6]. Zoptymalizowałam warunki zatrzymywania i elucji jonów Cr(III). Stwierdziłam, że efektywne zatrzymywanie jonów Cr(III) (92-95%) na polimerze Cr(III)-8HQ-IIP zachodziło w środowisku alkalicznym (pH 8-9,5). Skutecznym eluentem zatrzymanych jonów Cr(III) okazał się 0,1 mol L<sup>-1</sup> roztwór HNO<sub>3</sub>. Do ilościowej elucji analitu z Cr(III)-8HQ-IIP wystarczyła niewielka objętość eluenta - tylko 0,3 mL. Stwierdziłam, że otrzymany polimer wykazywał dobrą selektywność w stosunku do jonów Cr(III) w obecności jonów Cr(VI), ponieważ zatrzymywanie Cr(VI) nie przekraczało 10% w całym badanym zakresie pH (2-10). Świadczy to o możliwości wykorzystania tego polimeru w analizie specyjnej chromu oraz jest jego zaletą w stosunku do innych Cr-IIP, które zatrzymywały obie formy chromu przy różnych wartościach pH<sup>32</sup>. Zbadałam również selektywność otrzymanego polimeru Cr(III)-8HQ-IIP w obecności innych jonów występujących w wodach i ściekach, o promieniach jonowych zbliżonych do promienia jonów Cr(III) oraz takich, które mogą reagować z 8HQ: Ca(II), Mg(II) i Cu(II). Stwierdziłam, że współczynniki selektywności polimeru Cr(III)-8HQ-IIP w obecności jonów Mg(II), Ca(II) i Cu(II) (tabela 2) były jednymi z najwyższych spośród opublikowanych w literaturze dla polimerów z odwzorowanymi jonami Cr(III) (wyższe niż dla polimerów Cr(III)-PEI-IIP<sup>33</sup> i Cr(III)-APTES/TEOS-IIP<sup>37</sup>, Cr(III)-fen-IIP-ST-4VP-AIBN [H5]). Świadczy to o dużej selektywności zatrzymywania jonów Cr(III) na tym polimerze w obecności jonów towarzyszących [H6]. Nadmiar jonów Fe(III) i Mn(II) w stosunku do jonów Cr(III) w roztworach dwuskładnikowych, jak również w mieszaninach jonów Fe(III), Mn(II), Cu(II), Mg(II) i Ca(II) nie wpływał na zatrzymywanie analitu (98-100%) i jego odzysk (87-94%) z polimeru. Polimer Cr(III)-8HQ-IIP charakteryzował się dobrą pojemnością sorpcyjną

(8,5 mg g<sup>-1</sup>) oraz dobra trwałością (170 cykli sorpcji/desorpcji analitu) (tabela 1), znacznie lepszą niż trwałość innych polimerów z odwzorowanymi jonami chromu<sup>31,32,46</sup>.

Ze względu na bardzo dobre właściwości fizykochemiczne i sorpcyjne polimeru Cr(III)-8HQ-IIP postanowiłam zastosować go do opracowania nowej, w wysokim stopniu zautomatyzowanej metody badania specjacji chromu w ściekach. W metodzie tej wykorzystywałam nowoczesną multikomutacyjną analizę przepływową (MCFA – *ang. multi-commutation flow analysis*) do połączenia on-line procesu wydzielania Cr(III) techniką SPE z jego oznaczaniem techniką FAAS. Wykorzystałam tutaj zalety układów on-line i MCFA (omówione w pracy [H1]), techniki FAAS oraz nowego sorbentu Cr(III)-8HQ-IIP. W tym celu zaprojektowano i skonstruowano układ MCFA-FAAS składający się, m.in. z mikrokolumny wypełnionej polimerem IIP połączonej poprzez zawory V<sub>3</sub> i V<sub>4</sub> z rozpylaczem spektrometru FAAS (rysunek 3).



Rysunek 3. Schemat układu on-line MCFA-FAAS z zastosowaniem polimeru Cr(III)-8HQ-IIP jako wypełnienia mikrokolumny [H6]. V<sub>1</sub>-V<sub>4</sub> - trójdrożne zawory elektromagnetyczne, A,B - kanały zaworów elektromagnetycznych.

W proponowanym układzie wielopozycyjny zawór wstrzykowy typowego układu FIA zastąpiono czterema trójdrożnymi zaworami elektromagnetycznymi sterowanymi komputerowo za pomocą specjalnego interfejsu (KPS, Polska). Odpowiedni program kontrolował pracę pompy perystaltycznej oraz zaworów umożliwiając zmiany prędkości przepływu i czasu wprowadzania roztworów próbki i odczynników do układu. Zawory elektromagnetyczne ustawione w odpowiedniej pozycji pozwalały na wprowadzanie na mikrokolumnę odpowiednich segmentów roztworu kondycjonującego, próbki o pH 9 oraz 0,1 mol L<sup>-1</sup> roztworu HNO<sub>3</sub> jako eluenta. Ze względu na różnicę prędkości przepływu eluenta przez mikrokolumnę (1 mL min<sup>-1</sup>) i prędkości wprowadzania roztworu do rozpylacza FAAS (2,53 mL min<sup>-1</sup>) zastosowałam pętlę magazynującą eluat pomiędzy zaworem V<sub>3</sub> za mikrokolumną a zaworem V<sub>4</sub> przed rozpylaczem FAAS. Po etapie elucji odpowiednią partię zgromadzonego eluatu (0,3 mL) wprowadzałam do spektrometru FAAS i na podstawie sygnału z charakterystycznym plateau określałam stężenie analitu. Cały cykl analityczny dla 1 mL próbki trwał 4,5 minuty, co pozwalało na analizę 12 próbek w ciągu 1 h, większej liczby próbek niż w przypadku wykorzystania innych Cr-IIP w układach przepływowych<sup>31,35</sup>.

Opracowana metoda MCFA-FAAS charakteryzowała się dobrymi parametrami analitycznymi (tabela 2). Otrzymana granica wykrywalności Cr(III) (2,1 ng mL<sup>-1</sup> po uwzględnieniu 33-krotnego zateżenia analitu) należy do najniższych uzyskanych w układach on-line SPE-FAAS i jest porównywalna do wartości uzyskanych po wydzielaniu Cr(VI) na sorbentach, takich jak Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub><sup>58</sup>, NH<sub>2</sub>-SBA-15<sup>59</sup> i PTFE<sup>60</sup>. Tylko w przypadku jednego polimeru z odwzorowanymi jonami Cr(III)-MAH-IIP<sup>31</sup> stosowanego w układzie statycznym uzyskano podobną granicę wykrywalności. Uzyskany współczynnik zateżenia Cr(III) był

zbliżony do współczynników w wymienionych powyżej procedurach<sup>58-60</sup>. Opracowana procedura może być zastosowana do zateżniania analitu z próbek o niskim stężeniu analitu oraz oznaczania form chromu w próbkach o różnym stosunku Cr(III):Cr(VI) (od 1:1 do 1:5) (odzysk Cr(III) 94-108%). Z powodu braku certyfikowanych materiałów odniesienia do analizy specjacyjnej chromu w ściekach, dokładność metody potwierdziłam analizując materiał odniesienia ścieku komunalnego RES 10.2 (ielab). Uzyskałam wynik zgodny z wartością certyfikowaną, co potwierdzało obecność tylko formy Cr(III) w materiale RES 10.2. Opracowaną metodę zastosowałam do analizy specjacyjnej chromu w ściekach komunalnych. Ze względu na niskie stężenie Cr(III) w badanych próbkach (poniżej LOD) wzbogacono je w obie formy chromu przed analizą. Otrzymane wartości odzysku obu form chromu (90-109%) potwierdziły użyteczność metody MCFA-FAAS w analizie specjacyjnej chromu w ściekach komunalnych.

Polimer Cr(III)-8HQ-IIP charakteryzował się dobrymi właściwościami sorpcyjnymi [H6], jednak jego duża twardość i trudność rozdrobnienia stanowiły pewne niedogodności w jego stosowaniu. Wynikały one w znacznym stopniu z wad metody polimeryzacji w masie: konieczności rozdrobnienia bloku polimeru, a w konsekwencji otrzymaniu cząstek o nieregularnym kształcie i różnej wielkości, oraz utraty części miejsc wiążących analit na skutek ich uszkodzenia podczas mielenia polimeru. Dlatego do syntezy kolejnego polimeru z odwzorowanymi jonami Cr(III) postanowiłam zastosować polimeryzację strąceniową [H7], której zaletą jest otrzymywanie polimeru w formie nadającej się bezpośrednio do użytku. Cząsteczki takiego polimeru mają stosunkowo jednakowe kształty i rozmiary na poziomie nano- i mikrometrów, natomiast wokół odwzorowanego jonu nie tworzy się silnie usieciowana struktura, co ułatwia jego usuwanie i nie powoduje zniszczenia utworzonych miejsc wiążących polimeru.

Do otrzymania polimeru z odwzorowanymi jonami Cr(III) metodą polimeryzacji strąceniowej wybrałam kompleks Cr(III) z kwasem nikotynowym (Cr(III)-nik) [H7]. Kompleks Cr(nik)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(OH)·H<sub>2</sub>O otrzymałam w pH 4 zgodnie z procedurą proponowaną w pracy<sup>61</sup>. Jony Cr(VI) nie reagowały z kwasem nikotynowym. Ze względu na obojętny charakter kompleksu Cr(III)-nik do syntezy IIP zastosowałam monomer funkcyjny o charakterze obojętnym - akrylamid, natomiast EGDMA i AIBN użyłam odpowiednio jako monomer sieciujący i inicjator. Rozpuszczalnikami reagentów polimeryzacji była mieszanina aprotycznych rozpuszczalników - dimetylosulfotlenku (DMSO) i acetonitrylu, ponieważ kompleks Cr(III)-nik wykazywał słabą rozpuszczalność w wodzie i innych rozpuszczalnikach<sup>61</sup>. Polimer otrzymałam w postaci osadu. Na podstawie zdjęć SEM stwierdziłam, że cząstki polimeru Cr(III)-nik-IIP tworzyły skupiska cząstek w kształcie „kwiatów kalafiora” o rozmiarach 100-200 μm [rysunek 2, H7]. Zagregowane cząstki polimeru wykazywały porowatą strukturę i rozwiniętą powierzchnię (tabela 1).

Badania właściwości sorpcyjnych polimeru Cr(III)-nik-IIP prowadziłam w układzie przepływowym off-line z oznaczaniem analitu techniką FAAS [H7]. Ze względu na małe rozmiary cząstek polimeru otrzymanego metodą strąceniową występował problem z przepływem roztworu próbki przez kolumnę wypełnioną polimerem. Zastosowanie środka powierzchniowo czynnego, 0,1% roztworu dodecylosiarczanu sodu (SDS), podczas kondycjonowania polimeru i jako dodatek do próbki pozwoliło na zmniejszenie napięcia powierzchniowego i międzyfazowego występującego pomiędzy roztworem próbki a sorbentem. Zatrzymywanie jonów Cr(III) na polimerze Cr(III)-nik-IIP wzrastało dla roztworów o pH>6 i osiągnęło maksimum (93-100%) dla roztworów o pH 9-10. Ilościową elucję analitu z polimeru Cr(III)-nik-IIP uzyskałam stosując 4 mol L<sup>-1</sup> roztwór CH<sub>3</sub>COOH jako reagent kompleksujący jony Cr(III). Stwierdziłam, że otrzymany polimer Cr(III)-nik-IIP jest selektywny w stosunku do jonów Cr(III) w obecności jonów Cr(VI), ponieważ sorpcja Cr(VI) wynosiła ok. 20% i wynikała prawdopodobnie z niespecyficznych oddziaływań tych jonów z

sorbentem. Wprowadzenie etapu wymywania jonów Cr(VI) wodą dejonizowaną przed etapem elucji Cr(III) umożliwiło zastosowanie tego polimeru do rozdzielania form specyacyjnych chromu z ich mieszanin i uzyskanie dobrych wartości odzysku Cr(III). Zbadalam również selektywność polimeru Cr(III)-nik-IIP w stosunku do jonów Cr(III) w obecności jonów Mn(II), Cu(II), Ni(II) i Co(II). Otrzymane współczynniki selektywności ( $\alpha = 2,5 - 5,1$ ) wskazywały na selektywne zatrzymywanie jonów Cr(III) w obecności jonów towarzyszących. Polimer Cr(III)-nik-IIP charakteryzował się dobrą pojemnością sorpcyjną ( $4,5 \text{ mg g}^{-1}$ ) oraz dobrą trwałością (100 cykli sorpcji/desorpcji analitu) (tabela 1), znacznie lepszą niż trwałość innych polimerów z odwzorowanymi jonami chromu<sup>31,32,46</sup>.

Polimer Cr(III)-nik-IIP zastosowałam do opracowania metody oznaczania form specyacyjnych chromu w ściekach komunalnych. Zaproponowana metoda charakteryzowała się dobrymi parametrami analitycznymi w stosunku do jonów Cr(III) (tabela 2). Do oceny dokładności opracowanej metody wykorzystałam materiał odniesienia ścieków komunalnych RES 25.2 (ielab) z certyfikowanym stężeniem chromu ogólnego. Bezpośrednie oznaczenie chromu w materiale RES 25.2 metodą FAAS nie było możliwe ze względu na duży wpływ składników matrycy ścieku na sygnał chromu (odzysk chromu wyniósł tylko 55% w stosunku do wartości certyfikowanej). W celu skompensowania wpływu matrycy zastosowałam metodę dodatku wzorca, jednak wartość odzysku chromu wzrosła tylko do 84%. Wcześniejsze badania wpływu pierwiastków występujących w wodach powierzchniowych i ściekach na sygnały analityczne chromu mierzone bezpośrednio techniką FAAS wykazały, że jony Fe(III) i Co(II) przy 40-krotnym nadmiarze powodowały obniżenie absorbancji chromu o 30-40%. Dlatego dokładne wyniki oznaczania chromu techniką FAAS w próbkach o złożonej matrycy można uzyskać tylko po oddzieleniu chromu od interferujących składników. Potwierdzeniem tego była dobra wartość odzysku chromu (90%) z materiału odniesienia RES 25.2 (ielab) otrzymana po zastosowaniu opracowanej metody z wydzielaniem jonów Cr(III) na polimerze Cr(III)-nik-IIP. Obecność tylko formy Cr(III) została potwierdzona podczas analizy tego materiału metodą chromatografii jonowymiennej z ICP-MS. Opracowaną metodę zastosowałam do analizy ścieków komunalnych wzbogaconych w jony Cr(III).

Podsumowując mogę stwierdzić, że opracowane metody analityczne badania specjacji chromu są odpowiednie do analizy wód naturalnych i ścieków [H2-H7]. Metody te charakteryzują się dobrymi parametrami analitycznymi w stosunku do jonów Cr(III): dobrą czułością, niskimi granicami wykrywalności, dobrą powtarzalnością i dokładnością (tabela 2), porównywalnymi lub lepszymi od innych metod opisanych w literaturze<sup>22-24,58-60</sup>. Dobrą charakterystykę metod łączonych uzyskałam dzięki zastosowaniu sorbentów selektywnie rozpoznających jony Cr(III) do wydzielania/ rozdzielania form specyacyjnych chromu. Wszystkie metody są odpowiednie do badania specjacji chromu w wodach i ściekach dzięki wysokiej selektywności zsyntezowanych sorbentów w stosunku do jonów Cr(III) w obecności jonów Cr(VI) oraz innych metali. Duża pojemność sorpcyjna sorbentu z grupami DPCO, polimerów Cr(III)-8HQ-IIP i Cr(III)-nik-IIP umożliwia ich stosowanie w analizie próbek o złożonych matrycach, takich jak ścieki [H2, H6, H7]. Uzyskane współczynniki zateżenia (10-33) pozwalają na obniżenie granic wykrywalności analitu metodami ETAAS i FAAS. Dzięki temu metoda on-line MCFA-FAAS ( $\text{LOD } 2,1 \text{ ng mL}^{-1}$ ) [H6], która jest tańsza i szybsza niż ETAAS, może być stosowana nie tylko w analizie ścieków, ale również w monitoringu jakości wody pitnej i wód powierzchniowych zgodnie z RMZ<sup>13</sup> i RMS<sup>15</sup>. Opracowane metody charakteryzują się dobrą dokładnością, co zostało potwierdzone podczas analizy materiałów odniesienia ścieków komunalnych RES 10.2 (ielab) [H2, H6] i RES 25.2 (ielab) [H7]. Ich zaletą jest również krótki czas analizy, dzięki otrzymaniu sorbentów o odpowiednich właściwościach fizykochemicznych do stosowania w układach przepływowych umożliwiających ich automatyzację, w stosunku do większości metod z zastosowaniem Cr-IIP w układach statycznych<sup>31,33-50</sup>. Metody te charakteryzują się niskimi kosztami analizy, dzięki

dużej trwałości sorbentów i możliwości ich wielokrotnego stosowania w porównaniu do innych Cr-IIP<sup>31,33-50</sup>, niewielkiego zużycia odczynników oraz dostępności technik FAAS i ETAAS w laboratoriach środowiskowych.

Do badania specjacji chromu w wodzie pitnej oraz wodach naturalnych niezanieczyszczonych polecam metody z zastosowaniem polimerów Cr(III)-PDC-IIP [H3] i Cr(III)-fen-IIP [H4, H5] jako sorbentów SPE do selektywnego wydzielania formy Cr(III) z jej oznaczaniem off-line metodą ETAAS. W przypadku próbek o złożonej matrycy, takich jak ścieki komunalne lub inne próbki zanieczyszczone chromem, proponuję metody z wykorzystaniem sorbentu z grupami DPCO [H2] oraz polimerów Cr(III)-8HQ-IIP [H6] i Cr(III)-nik-IIP [H7] oraz metody FAAS.

Przeprowadzone badania pozwoliły na sformułowanie wniosków, które można wykorzystać przy projektowaniu kolejnych sorbentów do wydzielania jonów Cr(III). Aby otrzymać sorbenty selektywnie rozpoznające jony Cr(III), charakteryzujące się dobrymi właściwościami sorpcyjnymi i fizykochemicznymi, odpowiednimi do ich zastosowania w technice SPE w układach przepływowych należy odpowiednio dobrać reagenty polimeryzacji. Do utworzenia w sorbentach miejsc wiążących selektywnie rozpoznających jony Cr(III) należy wybrać ligandy tworzące trwałe kompleksy z Cr(III), które nie reagują z jonami Cr(VI). W przypadku syntezy IIP polecam stosowanie monomerów funkcyjnych o charakterze obojętnym, np. ST i AA, ze względu na ograniczenie powstawania niespecyficzných miejsc wiążących. Korzystne jest również stosowanie monomerów winylowych, np. 4VP, które oddziałują specyficznie z odwzorowywaną matrycą oraz monomerem sieciującym, co pozwala na utworzenie miejsc wiążących dobrze dopasowanych do kształtu odwzorowanych jonów. Na właściwości mechaniczne polimerów duży wpływ mają monomery sieciujące tworzące trwałą strukturę IIP, rozpuszczalniki odpowiedzialne za ich porowatość, oraz inicjatory polimeryzacji. Aby otrzymać polimery łatwiejsze do rozdrobnienia, o mniejszej twardości proponuję stosowanie EGDMA w połączeniu z AA, natomiast bardzo twarde polimery, o większych cząstkach po rozdrobnieniu, można otrzymać stosując DVB ze styrenem. Rozpuszczalniki niepolarne (chloroform) i polarne aprotyczne (ACN) pozytywnie wpływają na odwzorowanie matrycy w strukturze polimeru, a inicjator azowy, AIBN, pozwala na otrzymanie polimeru o jednorodnej strukturze, z dobrze wykształconymi miejscami wiążącymi. Trwałość polimerów jest wypadkową jego właściwości mechanicznych i sorpcyjnych oraz odporności na reagenty stosowane do elucji i kondycjonowania polimerów, dlatego wszystkie omówione powyżej czynniki mają na nią wpływ. Trudno jednoznacznie wskazać lepszy sposób otrzymywania IIP, ponieważ w przypadku polimerów otrzymanych metodą polimeryzacji w masie dochodzi do utraty miejsc wiążących podczas rozdrabniania polimerów, co prowadzi do zmniejszenia ich pojemności sorpcyjnej. Natomiast podczas polimeryzacji strąceniowej otrzymany polimer charakteryzuje się bardzo małymi rozmiarami cząstek, co utrudnia jego stosowanie w układach przepływowych.

Tabela 2. Wybrane parametry analityczne opracowanych metod SPE-AAS badania specjacji chromu z wykorzystaniem sorbentów selektywnie rozpoznających jony Cr(III) [H2, H3, H4, H5, H6, H7]

Sorbent SPE	pH próbki	Efektywność sorpcji Cr(III) ± SD, %, n=6	Eluent	Odzysk Cr(III) ± SD, %, n=6	RSD <sup>a</sup> , %	PF <sup>b</sup>	Metoda oznaczenia, LOD <sup>c</sup> , ng mL <sup>-1</sup>	Czas analizy <sup>d</sup>	Analizowane próbki	Odzysk Cr(III) <sup>e</sup> , %	Publikacja
Sorbent z grupami DPCO	9	95 ± 1	0,1 mol L <sup>-1</sup> EDTA	99 ± 5	<5,0		FAAS 30	22 min	ścieki komunalne, RES 10.2 <sup>f</sup>	93 - 109	[H2]
Cr(III)-PDC-IIP	4	87 ± 3	0,2 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub>	96 ± 7	1,9 – 5,8	10	ETAAS 0,018	17 min	woda pitna, woda mineralna, ścieki komunalne	90 - 100	[H3]
Cr(III)-fen-ST-AIBN	4,5	93 ± 1	0,1 mol L <sup>-1</sup> EDTA	92 ± 3	1,1 – 3,7		ETAAS	15 min	próbki modelowe	92	[H4, H5]
Cr(III)-8HQ-IIP	9	91 ± 2	0,1 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub>	93 ± 2	0,5 – 3,4	33	FAAS 2,1	11 min (on-line)	woda rzeczna, ścieki komunalne, RES 10.2 <sup>f</sup>	90 - 107	[H6]
Cr(III)-nik-IIP	9	94 ± 4	4 mol L <sup>-1</sup> CH <sub>3</sub> COOH	89 ± 4	4,6 – 7,5		FAAS 80	30 min	ścieki komunalne, RES 25.2 <sup>f</sup>	80 - 90	[H7]

<sup>a</sup> powtarzalność procedury SPE-AAS dla jonów Cr(III) jako względne odchylenie standardowe,

<sup>b</sup> granica wykrywalności Cr po uwzględnieniu współczynnika zateżenia,

<sup>c</sup> czas analizy próbki o objętości 10 mL,

<sup>e</sup> odzysk obliczony dla próbek po dodaniu Cr(III) lub dla materiałów odniesienia z certyfikowanym stężeniem chromu

<sup>f</sup> materiały odniesienia ścieków komunalnych z certyfikowanym stężeniem chromu, RES 10.2: 4,55 ± 0,055 µg mL<sup>-1</sup> Cr; RES 25.2: 1,72 ± 0,026 µg mL<sup>-1</sup> Cr;

SD (*ang. standard deviation*) - odchylenie standardowe,

RSD (*ang. relative standard deviation*) - względne odchylenie standardowe,

PF (*ang. preconcentration factor*) - współczynnik zateżenia obliczony jako stosunek objętości próbki do objętości eluatu.



## 2. Opracowanie metody analitycznej badania specjacji chromu w glebie z wykorzystaniem chromatografii cieczowej połączonej z spektrometrią mas z plazmą indukcyjnie sprzężoną (HPLC-ICP MS) [H8-H9]

Obecność chromu w glebie wynika ze składowania odpadów stałych, wprowadzania ścieków przemysłowych do wód i gleby oraz depozycji suchej i mokrej. Zachowanie chromu w glebie i jego pobieranie przez rośliny zależy od formy specjacyjnej oraz właściwości gleby, takich jak pH, wielkość cząstek, zdolność wymiany kationów, zawartość materii organicznej, zawartość i rodzaj minerałów ilastych, tlenków glinu, żelaza i manganu, oraz potencjału redoks<sup>1,62</sup>. Chrom(III) w glebie o pH 4-8 występuje głównie w formie nierozpuszczalnego  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  i ma tendencję do adsorbowania na powierzchni związków makrocząsteczkowych (np. gliny, kwasów humusowych), co zapobiega jego wyługowaniu do wód gruntowych i pobieraniu przez rośliny. Rozpuszczalność  $\text{Cr}(\text{III})$  w glebie i jego mobilność wzrasta na skutek tworzenia rozpuszczalnych kompleksów z substancją organiczną, np. kwasem cytrynowym, kwasem dietylenotriaminopentaoctowym (DTPA) i kwasami fulwowymi, co ułatwia jego utlenianie do  $\text{Cr}(\text{VI})$ . Niskie pH gleby ułatwia kompleksowanie  $\text{Cr}(\text{III})$ , natomiast w środowisku alkalicznym (pH 7-10) proces strącania  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  przeważa nad kompleksowaniem. W glebach o odczynie obojętnym i alkalicznym  $\text{Cr}(\text{VI})$  występuje głównie w postaci dobrze rozpuszczalnych chromianów ( $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ), ale mogą występować również nierozpuszczalne formy, takie jak  $\text{BaCrO}_4$  i  $\text{PbCrO}_4$ . Najbardziej mobilnymi formami  $\text{Cr}(\text{VI})$  są jony  $\text{CrO}_4^{2-}$  i  $\text{HCrO}_4^-$ , które mogą być pobierane przez rośliny lub mogą przedostawać się do głębszych warstw powodując zanieczyszczenie wód gruntowych.

W zależności od warunków panujących w środowisku glebowym (stężenia rozpuszczalnego w wodzie chromu, stężenia tlenu, pH gleby, ilości materii organicznej, obecności reduktorów) może dochodzić do przemiany jednej formy chromu w drugą<sup>1,62-64</sup>. Proces redukcji  $\text{Cr}(\text{VI})$  w postaci  $\text{CrO}_4^{2-}$  i  $\text{HCrO}_4^-$  przebiega przy udziale redukujących związków nieorganicznych ( $\text{Fe}(\text{II})$ ,  $\text{S}^{2-}$ ) lub substancji organicznej (kwasów karboksylowych i hydroksykarboksylowych, aldehydów, fenoli, kwasu fulwowego). Stopień redukcji  $\text{Cr}(\text{VI})$  przez kwasy humusowe wzrasta wraz ze spadkiem pH gleby<sup>3</sup>. Redukcja  $\text{Cr}(\text{VI})$  w środowisku lekko alkalicznym jest możliwa, kiedy gleba jest dobrze napowietrzona i zawiera odpowiednią ilość materii organicznej. Niektóre mikroorganizmy posiadają również zdolność redukcji  $\text{Cr}(\text{VI})$ <sup>3,63</sup>. Proces odwrotny, czyli utlenienie  $\text{Cr}(\text{III})$  do  $\text{Cr}(\text{VI})$  zachodzi w obecności  $\text{MnO}_2$  i tlenu cząsteczkowego, tylko w szczególnych warunkach<sup>1,63,64</sup>. Według Dhala i współpracowników<sup>3</sup> tlen reaguje z  $\text{Cr}(\text{III})$  w znikomym stopniu, natomiast utlenianie  $\text{Cr}(\text{III})$  przez  $\text{MnO}_2$  zależy od stężenia rozpuszczalnego w wodzie chromu, pH gleby i ilości materii organicznej. Mimo, że redukcja  $\text{Cr}(\text{VI})$  i utlenianie  $\text{Cr}(\text{III})$  są reakcjami termodynamicznie spontanicznymi, to proces redukcji w warunkach środowiskowych zachodzi łatwiej niż utlenianie<sup>1,3,61,62</sup>.

Analiza specjacyjna chromu w glebie wymaga wydzielenia jego form specjacyjnych z zastosowaniem odpowiedniej procedury ekstrakcji. Procedura taka nie może powodować zmian oryginalnej specjacji chromu w glebie, dlatego podczas jej wyboru należy wziąć pod uwagę reaktywność i trwałość form chromu występujących w glebie oraz możliwości ich wzajemnych przekształceń.

Główną ideą pracy [H8] było opracowanie prostej i efektywnej metodyki jednoetapowej ekstrakcji  $\text{Cr}(\text{VI})$  lub  $\text{Cr}(\text{III})$  z gleby. W celu wydzielenia  $\text{Cr}(\text{VI})$  z gleby w literaturze proponowane są różne reagenty<sup>65-69</sup>. Brakuje jednak systematycznego porównania mocy ekstrakcyjnej proponowanych reagentów w stosunku do różnych form chromu w zależności od rodzaju gleby. Dlatego w swojej pracy dokonałam porównania efektywności ekstrakcji form  $\text{Cr}(\text{III})$  i  $\text{Cr}(\text{VI})$  z zastosowaniem ekstrahentów należących do różnych grup: a) kwasów:  $0,43 \text{ mola L}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOH}$ <sup>65</sup>, b) buforowanych soli:  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ <sup>66</sup>, c) soli obojętnych:  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ <sup>67</sup> i

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ <sup>68</sup> oraz d) odczynników kompleksujących: EDTA<sup>65</sup> i DTPA<sup>69</sup>. Badania prowadziłam z wykorzystaniem naturalnych gleb: gleby mineralnej i organicznej, wzbogaconych w rozpuszczalne i trudno rozpuszczalne związki Cr(III) ( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) i Cr(VI) ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{BaCrO}_4$ ). Związki chromu były wprowadzone do gleby w postaci roztworów i substancji stałych, aby umożliwić ocenę mobilności chromu w glebie zanieczyszczonej ściekami i odpadami stałymi zgromadzonymi na składowiskach. Proponowane w literaturze reagenty stosowane były w różnych warunkach ekstrakcji (stosunek masy gleby do roztworu ekstrakcyjnego, temperatura, czas)<sup>65-69</sup>. W celu porównania mocy ekstrakcyjnej wybranych reagentów ekstrakcję prowadziłam zawsze w jednakowych warunkach (1 g gleby, 50 mL roztworu ekstrakcyjnego, temperatura pokojowa, 16 h mieszania). Stężenie chromu w ekstraktach oznaczałam metodą ETAAS. Dla porównania zastosowałam procedurę ekstrakcji z zastosowaniem 0,1 mol L<sup>-1</sup> roztworu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  w podwyższonej temperaturze (90-95°C, 10 min)<sup>68</sup>. Na podstawie wartości odzysku form Cr(III) i Cr(VI) określiłam selektywność ekstrahentów i wybrałam najbardziej efektywne procedury ekstrakcji.

Uzyskane wyniki badań pozwoliły mi uszeregować ekstrahenty wg ich potencjału ekstrakcyjnego w stosunku do form Cr(III) i Cr(VI), czego wcześniej nie opisano w literaturze. Zauważyłam również różnice potencjału ekstrakcyjnego stosowanych reagentów w zależności od formy chemicznej chromu, postaci fizycznej związków chromu oraz rodzaju gleby.

Stwierdziłam, że efektywność ekstrakcji chromu z naturalnych gleb była niewielka, od 0,3% ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) do 4,4 - 6% ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$  i  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  w podwyższonej temperaturze) dla gleby mineralnej i do 12,8 - 14,2% (DTPA i  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  w podwyższonej temperaturze) dla gleby organicznej. Świadczy to o silnym unieruchomieniu chromu w glebach i niewielkiej jego mobilności. Żaden z testowanych reagentów nie pozwolił na całkowity odzysk wprowadzonych do gleb form Cr(III), co świadczy o silnym oddziaływaniu Cr(III) ze składnikami gleby. Całkowity odzysk dodatku Cr(VI) w postaci stałej z gleby organicznej uzyskano stosując roztwory  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , DTPA i EDTA, natomiast z gleby mineralnej z zastosowaniem roztworów DTPA i EDTA. Dobrą wydajność ekstrakcji Cr(VI) z obu gleb wzbogaconych w rozpuszczalne i trudno rozpuszczalne związki  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  i  $\text{BaCrO}_4$  w postaci stałej (98-100%) uzyskano przy użyciu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  w podwyższonej temperaturze.

Stwierdziłam, że najmniejszą moc ekstrakcyjną w stosunku do wszystkich form chromu wykazały roztwory  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  i  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , które w literaturze były polecane do ekstrakcji łatwo rozpuszczalnych form Cr(VI)<sup>65,66</sup>. Roztwór  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  okazał się również mało efektywny w stosunku do Cr(VI), mimo że był polecany do ekstrakcji rozpuszczalnych i trudno rozpuszczalnych form Cr(VI)<sup>67</sup>. Największą moc ekstrakcyjną w stosunku do wszystkich form Cr(VI) wykazały roztwory  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ <sup>68</sup>, EDTA i DTPA<sup>69</sup>.

Na podstawie uzyskanych wyników do selektywnej ekstrakcji Cr(VI) z gleb mineralnych i organicznych zaproponowałam procedurę z zastosowaniem 0,1 mol L<sup>-1</sup> roztworu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  w temperaturze pokojowej, ponieważ umożliwia ona uzyskanie ilościowego odzysku Cr(VI) przy niewielkiej ekstrakcji Cr(III). Procedura ekstrakcji z zastosowaniem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  w podwyższonej temperaturze (90-95°C, 10 min) może być polecana do ekstrakcji gleb mineralnych, ponieważ pozwala na ilościowy odzysk Cr(VI) oraz dodatkowo na skrócenie czasu ekstrakcji. Ze względu na ryzyko przekształcania form specyjalnych chromu w warunkach ekstrakcji, procedura ta nie jest polecana dla gleb organicznych. Warto zauważyć, że opracowane procedury są prostsze od jedynej znormalizowanej procedury EPA 3060A<sup>70</sup> (60 min gotowania próbki w temp. 90 °C w roztworze 0,28 mol L<sup>-1</sup>  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 0,5 mol L<sup>-1</sup>  $\text{NaOH}$ , 4 mol L<sup>-1</sup>  $\text{MgCl}_2$  w 1 mol L<sup>-1</sup> buforze fosforanowym) pod względem składu roztworu ekstrakcyjnego (tylko roztwór  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), warunków ekstrakcji (temperatura pokojowa) i czasu ekstrakcji (10 min w przypadku procedury z zastosowaniem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  w podwyższonej temperaturze).

Kolejnym osiągnięciem naukowym w tej pracy jest wykazanie, że nie tylko stopień utlenienia chromu i właściwości gleby, ale również postać fizyczna wprowadzanego związku

chromu ma wpływ na jego rozpuszczalność i mobilność w glebie. Ma to duże znaczenie w ocenie mobilności chromu z odpadów wprowadzanych do środowiska w różnych postaciach. Zaobserwowałam silne oddziaływanie wprowadzonych związków chromu z glebą. Cr(III) wprowadzony w postaci stałej ( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) był słabo rozpuszczalny i niemobilny (odzysk 2% (gleba mineralna) - 4% (gleba organiczna), maksymalnie 10% (ekstrakcja z DTPA)). Dodanie Cr(III) w postaci roztworu spowodowało wzrost jego mobilności, ale nie pozwoliło na ilościowy odzysk (<17% - gleba mineralna, <37% - gleba organiczna, maksymalnie 50% - ekstrakcja z DTPA). Wprowadzone kationy Cr(III) mogły ulegać sorpcji/ unieruchomieniu na powierzchni ujemnie naładowanych cząstek gleby, takich jak materiały ilaste. Mogły również ulegać wytrąceniu w postaci  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , który stopniowo ulega odwodnieniu i krystalizacji do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . W glebach organicznych może zachodzić tworzenie rozpuszczalnych kompleksów Cr(III) z kwasem cytrynowym i kwasami humusowymi/ fulwowymi (wyższe odzyski 35-48% z  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , EDTA i DTPA) lub unieruchomienie Cr(III) z substancjami humusowymi. Niewykluczone są również procesy przekształcania form chromu w reakcjach utleniania-redukcji<sup>1-3</sup>. Utlenianie dodatków Cr(III) podczas ekstrakcji w temperaturze pokojowej było mało prawdopodobne ze względu na ograniczoną ilość Cr(III) w fazie wodnej na skutek jego adsorpcji na cząstkach gleby, wytrącania i tworzenia trwałych kompleksów z substancjami humusowymi. Natomiast w procedurze opartej na ekstrakcji gleby roztworem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  w podwyższonej temperaturze prawdopodobnie dochodziło do utleniania Cr(III), szczególnie w glebie organicznej, ponieważ znacząco wzrósł odzysk chromu (do 73%). Można więc stwierdzić, że warunki alkaliczne podczas ekstrakcji (roztwór  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), wysoka temperatura (90-95°C) i obecność materii organicznej sprzyjają utlenianiu Cr(III) do formy Cr(VI) (dlatego procedura ta nie jest polecana do gleb organicznych).

Chrom(VI), uważany za bardziej mobilny niż Cr(III), dodany do gleby w postaci roztworu był trudniej ekstrahowany niż dodany w postaci substancji stałej (rozpuszczalnej i nierozpuszczalnej soli). W przypadku gleby organicznej zawartość materii organicznej (18,1%) i kwasowe warunki (pH 6,1) ułatwiły w znacznym stopniu redukcję dodanego Cr(VI) do Cr(III). Powstające formy Cr(III) zostały prawdopodobnie unieruchomione na cząstkach gleby i dlatego we wszystkich badanych roztworach ekstrakcyjnych odzysk Cr(VI) dodanego jako roztwór był niemal taki sam jak odzysk Cr(III) dodanego w postaci roztworu. W przypadku gleby mineralnej warunki kwasowe (pH 5,4) mogły zwiększyć szybkość uwalniania Fe(II) z minerałów ilastych i prowadzić do redukcji Cr(VI) w fazie wodnej gleby. Jednak wyższe odzyski Cr(VI) niż Cr(III) (oba dodane w postaci ciekłej) wskazują, że mniejsza ilość Cr(VI) została przekształcona do Cr(III) w glebie mineralnej (również w procedurze z  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  w podwyższonej temperaturze). Nie zauważyłam różnic w odzyskach Cr(VI) wprowadzonego do gleby jako rozpuszczalne i trudno rozpuszczalne sole w postaci stałej, co wskazuje na ich podobną mobilność w glebie.

Bardzo ważnym osiągnięciem pracy [H8] jest przeprowadzenie pełnej walidacji opracowanych procedur ekstrakcji Cr(VI) z gleby z oszacowaniem niepewności wyników, co było po raz pierwszy przedstawione w literaturze. Walidacja metody analitycznej jest bardzo istotna, ponieważ potwierdza przydatność metody do realizacji założonego celu. Najczęściej walidowane są metody końcowego oznaczania analitów bez uwzględnienia etapu przygotowania próbki do analizy. W swojej pracy [H8] podczas walidacji procedur ekstrakcji Cr(VI) z gleby z zastosowaniem roztworu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  w temperaturze pokojowej i w podwyższonej temperaturze wykorzystałam certyfikowany materiał odniesienia gleby wzbogaconej formą Cr(VI), CRM 041. Wartości odzysku Cr(VI) (95-100%) potwierdziły przydatność opracowanych procedur do analizy gleby. Niepewność zawartości Cr(VI) w glebie wyekstrahowanej roztworem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wyznaczyłam zgodnie z zasadami opisanymi w „Przewodniku wyrażania niepewności pomiarów” (GUM 2008)<sup>71</sup> stosując podejście oparte na równaniu modelowym. Wyznaczyłam niepewność rozszerzoną (U) oraz dokonałam analizy

budżetu niepewności. Stwierdziłam, że największy udział w wartości niepewności rozszerzonej wykazywała standardowa niepewność odzysku Cr(VI) z materiału odniesienia CRM 041. Niepewność rozszerzona pomiarów zawartości Cr(VI) w glebie wyekstrahowanej roztworem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> w temperaturze pokojowej (U = 9,7%, k = 2) była nieco wyższa niż w przypadku procedury ekstrakcji w podwyższonej temperaturze (U = 6,3%, k = 2) ze względu na większą wartość niepewności standardowej odzysku Cr(VI) z CRM 041. Zwalidowane procedury ekstrakcji zastosowałam do badania specjacji chromu w glebach pobranych z terenu byłej garbarni (województwo podlaskie). Uzyskane wyniki wykazały, że udział Cr(VI) w badanych glebach był bardzo niski (tylko 0,8-4,5%), niezależnie od zawartości chromu ogólnego, przekraczającej w niektórych próbkach dopuszczalne wartości dla gleb ornych i terenów produkcyjnych<sup>12</sup>. Potwierdza to, że chrom w glebie jest obecny w postaci niemobilnej, prawdopodobnie jako związki Cr(III).

W następnym etapie pracy podjęłam próbę identyfikacji form chromu w otrzymanych ekstraktach gleby, ponieważ 0,1 mol L<sup>-1</sup> roztwór Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, oprócz Cr(VI) ekstrahował niewielkie ilości dodanego do gleby Cr(III), a metoda oznaczania chromu (ETAAS) nie pozwalała na rozróżnienie tych form w ekstrakcie. Ze względu na złożony skład ekstraktów gleby, zastosowałam opracowane wcześniej procedury rozdzielania form chromu z wykorzystaniem polimerów Cr(III)-8HQ-IIP [H6] i Cr(III)-nik-IIP [H7], które charakteryzowały się dużą pojemnością sorpcyjną i dobrą selektywnością. Uzyskałam niewielkie zatrzymywanie chromu (ok. 20-40%) na sorbentach, co mogło wskazywać na występowanie niewielkich ilości Cr(III) w ekstraktach oraz/albo na zatrzymywanie Cr(VI) i innych składników ekstraktów gleby. Niewielki odzysk chromu z sorbentów (15-20%) wskazywał na możliwość występowania chromu w postaci połączeń nie oddziałujących z eluentami. Ponieważ przeprowadzone analizy nie pozwoliły na określenie form chromu występujących w ekstraktach, w kolejnej swojej pracy [H9] postanowiłam zastosować metodę łączoną, chromatografię cieczową (HPLC) ze spektrometrią mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP MS).

Zaproponowana w pracy [H8] procedura ekstrakcji chromu z gleby 0,1 mol L<sup>-1</sup> roztworem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> była czasochłonna (16 h wytrąsania), dlatego w celu skrócenia czasu ekstrakcji, w oparciu o swoje wcześniejsze doświadczenia<sup>72</sup>, zaproponowałam zastosowanie ultradźwięków [H9]. Przyspieszenie ekstrakcji metali z gleby pod działaniem ultradźwięków zachodzi dzięki procesowi kawitacji i powstawania fal udarowych, które rozbijają cząstki gleby na mniejsze i ułatwiają uwalnianie analitów do roztworu<sup>73</sup>. Jako źródło ultradźwięków zastosowałam sondę ultradźwiękową i łaźnię ultradźwiękową. Podczas ekstrakcji utrzymywałam temperaturę 25 ± 5°C, aby zapobiec przekształcaniu form chromu na skutek wzrostu temperatury podczas sonikacji. Stwierdziłam, że stosowanie sondy i łaźni ultradźwiękowej przez 50 min do wspomaganie ekstrakcji pozwala na uzyskanie ilościowego odzysku chromu z gleby wzbogaconej w trudno rozpuszczalny BaCrO<sub>4</sub>. Ze względu na możliwość prowadzenia ekstrakcji wielu próbek jednocześnie, wybrałam łaźnię ultradźwiękową jako źródło ultradźwięków w procesie ekstrakcji chromu z gleby w dalszych badaniach.

Oznaczanie chromu techniką ICP MS obarczone jest interferencjami spektralnymi pochodzącymi od wieloatomowych połączeń węgla, siarki i chloru, t.j.: <sup>40</sup>Ar<sup>12</sup>C<sup>+</sup>, <sup>35</sup>Cl<sup>16</sup>O<sup>1</sup>H<sup>+</sup>, <sup>35</sup>Cl<sup>17</sup>O<sup>+</sup>, <sup>34</sup>S<sup>18</sup>O<sup>+</sup> i <sup>36</sup>S<sup>16</sup>O<sup>+</sup> podczas pomiarów <sup>52</sup>Cr<sup>+</sup> oraz <sup>40</sup>Ar<sup>13</sup>C<sup>+</sup>, <sup>40</sup>Ar<sup>12</sup>C<sup>1</sup>H<sup>+</sup>, <sup>37</sup>Cl<sup>16</sup>O<sup>+</sup>, <sup>35</sup>Cl<sup>17</sup>O<sup>1</sup>H<sup>+</sup>, <sup>35</sup>Cl<sup>18</sup>O<sup>+</sup> i <sup>36</sup>S<sup>17</sup>O<sup>+</sup> podczas pomiarów <sup>53</sup>Cr<sup>+</sup><sup>74</sup>. W celu eliminacji interferencji i prowadzenia dokładnych oznaczeń chromu w alkalicznych ekstraktach gleby oraz form specjacyjnych chromu rozdzielonych na kolumnie chromatograficznej zastosowałam spektrometr 8800 ICP QQQ wyposażony w dwa kwadrupole, Q1 i Q2, pomiędzy którymi znajdowała się komora kolizyjno-reakcyjna ORS<sup>3</sup> [H9]. Oznaczenia prowadziłam w układzie tandemowym MS/MS, w którym pierwszy Q1 działał jako filtr masy przepuszczający do komory ORS<sup>3</sup> jony tylko o wybranym stosunku *m/z*, a zatrzymujący pozostałe jony. Po

eliminacji jonów interferujących w komorze ORS<sup>3</sup> do analizatora, Q2, docierały jony analitów i mierzona była ich intensywność. Zoptymalizowałam warunki oznaczania chromu w ekstraktach gleb dla jonu  $^{52}\text{Cr}^+$  ( $m/z$  52) z zastosowaniem helu jako gazu kolizyjnego oraz dla jonu  $^{52}\text{Cr}^{16}\text{O}^+$  ( $m/z$  68) powstającego podczas stosowania tlenu jako gazu reakcyjnego. Na podstawie analizy CRM 041 i CRM 060 stwierdziłam, że zastosowanie obu gazów komorowych umożliwia skuteczną eliminację interferencji i dokładne oznaczanie chromu metodą ICP MS w badanych próbkach. Zauważyłam, że czułość oznaczania chromu z zastosowaniem helu jako gazu kolizyjnego była wyższa niż podczas pomiarów z zastosowaniem tlenu jako gazu reakcyjnego, prawdopodobnie ze względu na niską efektywność tworzenia jonu  $^{52}\text{Cr}^{16}\text{O}^+$ . W układzie łączonym HPLC-ICP MS do oznaczania form specyjalnych chromu można zastosować tylko jeden tryb pomiarowy, dlatego wybrałam tryb MS/MS z helem jako gazem kolizyjnym, ze względu na wyższą czułość oznaczeń analitu.

Do badania form specyjalnych chromu w alkalicznych ekstraktach gleb zastosowałam chromatografię par jonowych w odwróconym układzie faz, IP RP HPLC, z oznaczaniem techniką ICP MS. Metoda ta była stosowana w analizie wód powierzchniowych<sup>21</sup> i w analizie ekstraktów gleb<sup>75-77</sup>. Polega ona na skompleksowaniu Cr(III), występującego w roztworze w postaci kationu, roztworem EDTA z utworzeniem kompleksu Cr(III)-EDTA<sup>-</sup>. Następnie z anionowych form chromu, Cr(III)-EDTA<sup>-</sup> i CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, w obecności odczynnika parującego, np. wodorotlenku tetrabutylamonowego (TBAH), powstają pary jonowe o ładunku obojętnym, które rozdzielane są na kolumnie C8 dzięki różnicy w polarności. Ze względu na inny skład ekstraktów glebowych w moich badaniach niż przedstawione w literaturze<sup>75-77</sup>, konieczna była modyfikacja metody IP RP HPLC. W tym celu zoptymalizowałam skład i prędkość przepływu fazy ruchomej, czas analizy oraz przeprowadziłam charakterystykę analityczną metody. Dokładność metody potwierdziłam analizując certyfikowane materiały odniesienia gleby CRM 041 i CRM 060.

W ekstraktach gleb pobranych z zanieczyszczonych terenów dawnej garbarni (województwo podlaskie), otrzymanych z zastosowaniem opracowanej wcześniej procedury ekstrakcji, przeprowadziłam oznaczenie chromu metodą ICP-MS oraz form specyjalnych chromu zoptymalizowaną metodą IP RP HPLC-ICP MS. Stwierdziłam, że ilość chromu wyekstrahowanego z gleb do ekstraktu alkalicznego stanowiła jedynie 1,5-5,4% jego całkowitej zawartości, co wskazuje na obecność chromu w badanych glebach w postaci niemobilnej i jest to zgodne z ogólną wiedzą na temat mobilności chromu w glebie<sup>1,3</sup>. Podczas analizy materiałów CRM uzyskałam dobrą zgodność wyników zawartości Cr(VI) oznaczonych metodami ICP-MS i HPLC-ICP MS z wartościami certyfikowanymi. Potwierdza to dobrą efektywność ekstrakcji Cr(VI) z CRM oraz dokładność metod ICP-MS i HPLC ICP MS. Należy jednak podkreślić, że matryca CRM (piaszczysto-gliniasta gleba o niskiej zawartości substancji organicznej i substancji humusowych) była prostsza niż matryce analizowanych gleb, co pozwoliło na ilościową ekstrakcję Cr(VI). W przypadku badanych gleb, porównanie mas frakcji chromu oznaczonych obiema metodami wykazało, że rozdzielaniu chromatograficznemu ulegało od 5 do 87% całkowitej ilości Cr występującego w ich alkalicznych ekstraktach. Znacznie niższy udział masy Cr uzyskałam dla gleb organicznych, co wskazuje na znaczący wpływ matrycy gleby na formy chromu obecne w ich ekstraktach węglanowych.

Stwierdziłam, że we wszystkich ekstraktach dominującą formą jest toksyczna forma Cr(VI). W przypadku gleb organicznych pojawiał się pik pochodzący od formy Cr(III). W celu wyjaśnienia, czy sygnał ten pochodził od oryginalnej formy Cr(III) w glebie, czy też od formy, która powstała w wyniku przekształcania chromu podczas ekstrakcji lub analizy podjęłam szereg badań. Stwierdziłam, że utlenianie Cr(III) do Cr(VI) w ekstraktach badanych gleb jest mało prawdopodobne, ponieważ masa frakcji Mn, wyekstrahowana roztworem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, była niższa niż przedstawiana w literaturze masa MnO<sub>2</sub>, która może wywołać ten proces<sup>78</sup>. Oprócz tego w roztworze Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> następuje szybsze „starzenie się” wytrąconego osadu Cr(OH)<sub>3</sub>, co

również ogranicza proces utleniania Cr(III). Dobre odzyski Cr(III) i Cr(VI) z ekstraktów różnych gleb wskazywały, że inne składniki gleby nie wpływały na utlenianie/ redukcję form chromu w ekstraktach.

Zbadałam wpływ rodzaju gleby (organiczna i mineralna) na specjację chromu, który został wprowadzony do gleb powietrznie suchych w postaci trudno rozpuszczalnego BaCrO<sub>4</sub>. Dodatkowo, w celu symulacji warunków środowiskowych, porcje gleb zwilżyłam wodą do osiągnięcia naturalnej wilgotności i pozostawiłam na 24 h przed etapem ekstrakcji. Na podstawie analizy chromatograficznej potwierdziłam obecność tylko formy Cr(VI) w otrzymanych ekstraktach gleb. Stwierdziłam też dobrą zgodność wyników oznaczania Cr w ekstraktach gleb uzyskanych metodami ICP MS i IP RP HPLC-ICP MS. Zaobserwowałam natomiast różnice w wartościach odzysku Cr w stosunku do dodatku BaCrO<sub>4</sub> w powietrznie suchej glebie organicznej (70%) oraz wilgotnej glebie mineralnej (78%) i organicznej (52%). Świadczyło to o redukcji Cr(VI) do Cr(III), który po wytrąceniu jako Cr(OH)<sub>3</sub> został usunięty z ekstraktu na etapie jego wirowania i filtrowania przed analizą. Redukcja Cr(VI) zachodziła z większą efektywnością w glebie organicznej po doprowadzeniu jej do naturalnej wilgotności, ponieważ obecne w glebie substancje humusowe podczas jej suszenia uległy rozpadowi na mniejsze cząstki, łatwiej utleniające po ponownym zwilżeniu wodą. Oprócz tego w alkalicznym ekstrakcie gleby organicznej występują rozpuszczone substancje humusowe i formy Fe(III). W obecności rozpuszczalnego żelaza(III) substancje humusowe ulegały utlenieniu, prowadząc do powstawania Fe(II), które następnie redukowało Cr(VI). W przypadku wilgotnej gleby mineralnej, redukcja Cr(VI) zachodziła w obecności Fe(II) uwolnionego z minerałów gleby podczas ekstrakcji. Innym, mniej prawdopodobnym, powodem niskiego odzysku Cr(VI) mogła być adsorpcja formy Cr(VI) na cząstkach stałych gleby.

Różnice mas frakcji chromu w badanych glebach oznaczone bezpośrednio metodą ICP MS oraz IP RP HPLC-ICP MS wskazywały, że chrom występuje w ekstraktach w formie, która nie daje żadnego piku w zastosowanych warunkach chromatograficznych [tabela 5, H9]. Aby sprawdzić, która z form chromu może tworzyć takie połączenia, do roztworów wzorcowych Cr(VI) i Cr(III) dodałam kwasów humusowych, pozostawiłam w temperaturze pokojowej na 24 h, a następnie poddałam rozdzielaniu chromatograficznemu. Stwierdziłam, że Cr(VI) uległ częściowej redukcji do Cr(III), który tylko w niewielkim stopniu zatrzymywał się na kolumnie C8. W przypadku Cr(III) nie uzyskałam sygnałów charakterystycznych dla tej formy, co świadczyło o utworzeniu obojętnych połączeń Cr(III) z kwasami humusowymi, które silnie zatrzymywały się na kolumnie C8.

Na podstawie przeprowadzonych badań można wnioskować, że w ekstraktach gleb mineralnych chrom występuje głównie w postaci jonowej, jako Cr(VI) (85-92%), oraz w niewielkich ilościach we frakcji niepolarniej (8-15%). W ekstraktach gleb organicznych, oprócz form jonowych, Cr(VI) i Cr(III) (5-15%), chrom występuje we frakcji obojętnych (50-75%) i niepolarnych (20-35%) kompleksów Cr(III) z kwasami humusowymi. Należy dodać, że są to pierwsze badania dotyczące określenia innych frakcji chromu występujących w alkalicznych ekstraktach gleb, gdyż inni autorzy<sup>75-77</sup> skupiali się na oznaczaniu tylko form jonowych chromu, Cr(VI) i Cr(III), w takich ekstraktach.

### III. Podsumowanie osiągnięcia naukowego wraz ze wskazaniem elementów nowości

Rezultatem prac, stanowiących podstawę osiągnięcia naukowego, jest opracowanie i zwalidowanie metod badania specjacji chromu w wodach i ściekach z wykorzystaniem techniki SPE i atomowej spektrometrii absorpcyjnej oraz metod wydzielania chromu z gleby i



oznaczania jego form specjacyjnych metodą łączoną HPLC-ICP-MS. Metody te charakteryzują się dobrymi parametrami analitycznymi, krótkim czasem analizy, niewielkim zużyciem odczynników i niskimi kosztami analizy, a najważniejszą ich zaletą jest potwierdzona przydatność w analizie rzeczywistych zanieczyszczonych i niezanieczyszczonych próbek środowiskowych.

Do najistotniejszych osiągnięć przedstawionych prac, ze szczególnym uwzględnieniem elementów nowości zaliczam:

- zaproponowanie klasyfikacji strategii badania specjacji chromu w układach przepływowych on-line łączących wydzielanie form chromu na jednej lub dwóch kolumnach SPE z oznaczaniem metodami spektrometrii atomowej [H1],
- zaprojektowanie, zsyntezowanie i scharakteryzowanie nowych materiałów sorpcyjnych: sorbentu z grupami DPCO [H2] i polimerów Cr(III)-IIP [H3-H7], do otrzymania których wybrałam kompleksy Cr(III) z ligandami o niewielkich cząsteczkach, zawierające donorowe atomy siarki, azotu i/lub tlenu, różniące się wielkością i liczbą pierścieni heterocyklicznych. Wszystkie ligandy były po raz pierwszy zastosowane do syntezy sorbentów selektywnie rozpoznających jony Cr(III). Zbadałam wpływ monomeru funkcyjnego, rozpuszczalnika i inicjatora na właściwości fizykochemiczne i sorpcyjne polimerów IIP [H4, H5] oraz sformułowałam wskazówki dotyczące doboru składników mieszaniny polimeryzacyjnej. Stanowi to istotny wkład w stan wiedzy na temat czynników wpływających na właściwości IIP. Otrzymane sorbenty charakteryzowały się odpowiednimi właściwościami fizykochemicznymi i sorpcyjnymi do ich wykorzystania w technice SPE w układach przepływowych [H2-H7] do selektywnego rozdzielania form specjacyjnych chromu.
- opracowanie nowych metod badania specjacji chromu w wodach i ściekach, które charakteryzują się dobrymi parametrami analitycznymi (LOD, LOQ, współczynnikami zateżenia, dokładnością), krótkim czasem i niskimi kosztami analizy [H2, H3, H6, H7]. Na uwagę zasługuje nowoczesna metoda MCFA-FAAS, w której wykorzystalam multikomutacyjną analizę przeplywową do połączenia on-line rozdzielania Cr(III) na polimerze Cr(III)-8HQ-IIP z jego oznaczaniem metodą FAAS. Zaletą metody jest w duży stopień zautomatyzowania, dzięki czemu nie wymaga ona dużego zaangażowania od analityka [H6]. Potwierdziłam również, że opracowane metody badania specjacji chromu są odpowiednie do analizy wód powierzchniowych [H3, H4, H5] i ścieków komunalnych [H2, H6, H7].
- uporządkowanie ekstrahentów w szeregi według ich potencjału ekstrakcyjnego w stosunku do form Cr(III) i Cr(VI) wprowadzonych w postaci stałej i ciekłej do gleby mineralnej i organicznej, co zostało opisane po raz pierwszy w literaturze [H8]. Wykazałam, że nie tylko stopień utlenienia chromu i właściwości gleby, ale również postać fizyczna wprowadzanego chromu ma wpływ na jego rozpuszczalność i mobilność w glebie. Dlatego dane o źródłach zanieczyszczeń i pierwotnych formach chromu w odpadach są konieczne do lepszego przewidywania i oceny mobilności form specjacyjnych chromu w glebie [H8].
- opracowanie procedur alkalicznej ekstrakcji chromu z gleby z zastosowaniem 0,1 mol L<sup>-1</sup> roztworu Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wspomaganą przez wytrząsanie i ogrzewanie [H8] lub działanie ultradźwięków [H9], które są prostsze pod względem wykonania i składu roztworu ekstrakcyjnego od jedynej znormalizowanej procedury EPA 3060A<sup>70</sup>. Procedury ekstrakcji zostały w pełni zwalidowane, co zostało opisane po raz pierwszy w literaturze [H8].
- opracowanie metody IP RP HPLC-ICP MS oznaczania form specjacyjnych chromu w ekstraktach gleby bez konieczności ich zobojętniania, co ogranicza ryzyko redukcji

formy Cr(VI). W celu eliminacji interferencji i prowadzenia dokładnych oznaczeń chromu w alkalicznych ekstraktach gleby oraz form specjacyjnych chromu rozdzielonych na kolumnie chromatograficznej zastosowałam spektrometr 8800 ICP QQQ wyposażony w komorę kolizyjno-reakcyjną ORS<sup>3</sup> wypełnioną helem lub tlenem. Opracowana metoda może być polecana do badania specjacji chromu w ekstraktach gleb mineralnych [H9].

- przeprowadzenie analizy gleb z terenów dawnej garbarni metodą IP RP HPLC ICP MS i wykazanie niewielkiej obecności toksycznej formy Cr(VI) w stosunku do całkowitej zawartości chromu, co świadczy o małej mobilności chromu w glebie [H9]. Stwierdziłam, że w alkalicznych ekstraktach gleb chrom może występować w formach jonowych oraz jako frakcja obojętnych, niepolarnych połączeń, na co ma wpływ zawartość materii organicznej i wilgotności gleby [H9]. Wskazuje to na potrzebę znajomości właściwości fizykochemicznych gleby podczas interpretacji wyników badania specjacji chromu.

Opracowane metody mogą stanowić dobre narzędzia analityczne w analizie specjacyjnej chromu w wodach, ściekach i glebach, co może zostać wykorzystane w ocenie stanu środowiska naturalnego.

## Literatura

1. J. Kotaś, Z. Stasicka, Environ. Poll., 2000, 107, 263-283.
2. D. Metze, N. Jakubowski, D. Klockow, In Handbook of elemental speciation II: Species in the environment, food, medicine and occupational health, eds. R. Cornelis, H. Crews, J. Caruso, K.G. Heumann, John Wiley and Sons, Ltd. Chichester, UK, 2005, pp. 120-134.
3. B. Dhal, H.N. Thatoi, J. Hazard. Mater., 2013, 250-251, 272-291.
4. <https://www.statista.com/statistics/598320/mine-production-of-chromium-worldwide/> (10.10.2018)
5. H. Cheng, T. Zhou, Q. Li, L. Lu, C. Lin, PLoS ONE 2014, 9, e87753.
6. European Union emission inventory report 1990-2013 under the UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (LRTAP) EEA, Technical report No 8/2015, ISSN 1725-2237.
7. World's worst pollution problems 2015. The new top six toxic threats: a priority list for remediation. ([http://www.worstpolluted.org/docs/WWPP\\_2015\\_Final.pdf](http://www.worstpolluted.org/docs/WWPP_2015_Final.pdf)) (21.11.2018 r.)
8. P. Hoet, In: Handbook of Elemental Speciation II: Species in the Environment, Food, Medicine and Occupational Health, Cornelis, R.; Crews, H.; Caruso, J.; Heumann, K. G. Eds., John Wiley and Sons, Ltd.: Chichester, UK, 2005, pp. 135-157.
9. J.B. Vincent, Dalton Trans., 2010, 39, 3787-3794.
10. Chromium Hexavalent Compounds, In Report on Carcinogens (RoC), 13<sup>th</sup> Edition, National Toxicology Program, US Department of Health and Human Services, 2014, CAS No. 18540-29-9.
11. D.M. Stearns, K.D. Courtney, P.H. Giangrande, L.S. Phieffer, K.E. Wetterhahn, K.E., Environm. Health Perspect., 1994, 102, 21-25.
12. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 listopada 2002 r. w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia. Dziennik Ustaw Nr 204, poz. 1728.
13. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dziennik Ustaw 2017, poz. 2294.
14. Dyrektywa Rady 98/83/WE z dnia 3 listopada 1998 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.
15. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi. Dziennik Ustaw 2016, poz. 1395.
16. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. Dziennik Ustaw 2014, poz. 1800.



17. D. Barańkiewicz, E. Bulska, Specjacja Chemiczna - Problemy i możliwości, Wydawnictwo Malamut, 2009
18. K. Pyrżyńska, Trends Anal. Chem., 2012, 32, 100-112.
19. K. Pyrżyńska, Int. J. Environ. Anal. Chem., 2012, 92, 1298-1311.
20. J. Namieśnik, A. Rabajczyk, Crit. Rev. Environ. Sci. Technol., 2012, 42, 327-377.
21. B. Markiewicz, I. Komorowicz, A. Sajnóg, M. Belter, D. Barańkiewicz, Talanta, 2015, 132, 814-828.
22. A. Tunceli, A. Turker, Talanta, 2002, 57, 1199-1204.
23. I. Narin, Y. Surme, M. Soylak, M. Dogand, J. Hazard. Mater., 2006, B136, 579-584.
24. N. Rajesh, R.K. Jalan, P. Howany, J. Hazard. Mater., 2008, 150, 723-727.
25. M. Tuzen, O.D. Uluozlu, M. Soylak, J. Hazard. Mat., 2007, 144, 549-555.
26. B.C. Mondal, D. Das, A.K. Das, Talanta, 2002, 56, 145-152.
27. G. Vasapollo, R.D. Sole, L. Mergola, M.R. Lazzoi, A. Scardino, S. Scorrano, G. Mele, Int. J. Mol. Sci., 2011, 12, 5098-5945.
28. C. Branger, W. Meouche, A. Margailan, React. Funct. Polym., 2013, 73, 859-875.
29. L.D. Mafu, T.A.M. Msagati, B.B. Mamba, Environ. Sci. Pollut. Res., 2013, 20, 790-802.
30. J. Fu, L. Chen, J. Li, Z. Zhang, J. Mater. Chem., 2015, A 3, 13598.
31. E. Birlik, A. Ersoz, E. Acikkalp, A. Denizli, R. Say, J. Hazard. Mat., 2007, 140, 110-116.
32. N. Zhang, J.S. Suleiman, M. He, B. Hu, Talanta, 2008, 75, 536-543.
33. F. An, B. Gao, Desalination, 2009, 249, 1390-1396.
34. G. Bayramoglu, M.Y. Arica, J. Hazard. Mater., 2011, 187, 213-221.
35. V. Pakade, E. Cukrowska, J. Darkwa, N. Torto, L. Chimuka, Water SA, 2001, 37, 529-538.
36. M. Jashmidi, M. Ghaedi, K. Dashtian, S. Hajati, RSC Adv., 2015, 5, 105789-105799.
37. Y. Liu, X. Meng, J. Han, Z. Liu, M. Meng, Y. Wang, R. Chen, S. Tian, J. Sep. Sci., 2013, 36, 3949-3957.
38. S. Cen, W. Li, R. He, J. Tan, H. Wang, C. Wei, Y. Tang, RSC Adv., 2017, 7, 37778-37786.
39. R. Huang, X. Ma, X. Li, L. Guo, X. Xie, M. Zhang, J. Li, J. Colloid Interface Sci., 2018, 514, 544-553.
40. T. Velepini, K. Pillay, X.Y. Mbianda, O.A. Arotiba, Int. J. Biol. Macromol., 2017, 10, 837-844.
41. M. Mitreva, I. Dakova, T. Yordanova, I. Karadjova, Turk. J. Chem., 2016, 40, 921-932.
42. X. Qi, S. Gao, G. Ding, A.-N. Tang, Talanta, 2017, 162, 345-353.
43. M. Etemadi, S. Samadi, S.S Yazd, P. Jafari, N. Yousefi, M. Aliabadi, Int. J. Biol. Macromol., 2017, 95, 725-733.
44. Z. Ren, D. Kong, K. Wang, W. Zhang, J. Mater. Chem., 2014, A 2, 17952-17961.
45. N.T. Tavengwa, E. Cukrowska, L. Chimuka, Talanta, 2013, 116, 670-677.
46. M. Uygun, E. Feyzioğlu, E. Özçalışkan, M. Caka, A. Ergen, S. Akgöl, A. Denizli, J. Nanopart. Res., 2013, 15, 1-11.
47. D. Kong, F. Zhang, K. Wang, Z. Ren, W. Zhang, Ind. Eng. Chem. Res., 2014, 53, 4434-4441.
48. M. Taghizadeh, S. Hassanpour, Polymer, 2017, 132, 1-11.
49. S. Hassanpour, M. Taghizadeh, Y. Yamini, J. Polym. Environ., 2018, 26, 101-115.
50. Q. Liang, J. Geng, H. Luo, W. Fang, Y. Yin, J. Mol. Liq., 2017, 248, 767-774S.
51. B. Godlewska-Żyłkiewicz, B. Leśniewska, I. Wawreniuk, Talanta, 2010, 83, 596-604.
52. B. Leśniewska, M. Kosińska, B. Godlewska-Żyłkiewicz, E. Zambrzycka, A.Z. Wilczewska, Microchim. Acta, 2011, 175, 273-282.
53. C.M. Andriele, N. Jakubowski, J.A.C. Broekaert, Spectrochim. Acta B, 1997, 52, 189-200.
54. X. Gao, Acta Crystallogr., 2011, E67, m139.
55. F. Meier, B. Schott, D. Riedel, B. Mizaikoff, Anal. Chim. Acta, 2012, 744, 68-74.
56. J.M. Gladis, T.P. Rao, Microchim. Acta, 2004, 146, 251-258.
57. K. Isshiki, Y. Sohrin, H. Karatani, E. Nakayama, Anal. Chim. Acta, 1989, 224, 55-64.
58. E. Martendal, H.F. Maltez, E. Carasek, J. Hazard. Mater., 2009, 161, 450-456.
59. Z. Wang, D.M. Fang, Q. Li, L.X. Zhang, R. Qian, Y. Zhu, Anal. Chim. Acta, 2012, 725, 81-86.
60. A.N. Anthemidis, G.A. Zachariadis, J.S. Kougoulis, J.A. Stratis, Talanta, 2002, 57, 15-22.
61. T. H. N. Pham, J.B. Aitken, A. Levina, P.A. Lay, Inorg. Chem., 2014, 53, 10685-10694.

62. S. Avudainayagam, M. Megharaj, G. Owens, R.S. Kookana, D. Chittleborough, R. Naidu, *Rev. Environ. Contamin. Toxicol.*, 2003, 178, 53-91.
63. D.A. Brose, B.R. James, *Environ. Sci. Technol.*, 2010, 44, 9438-9444.
64. M. Panssar-Kallio, S.P. Reinikainen, M. Oksanen, *Anal. Chim. Acta*, 2001, 439, 9-17.
65. B. Lillengen, G. Wibetoe, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2002, 372, 187-195.
66. H. Rüdell, K. Terytze, *Chemosphere*, 1999, 39, 697-708.
67. K.L. Mandiwana, *Talanta*, 2008, 74, 736-740.
68. N. Panichev, K. Mandiwana, G. Foukaridis, *Anal. Chim. Acta*, 2003, 491, 81-89.
69. M. Grabarczyk, M. Korolczuk, K. Tyszczyk, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2006, 386, 357-362.
70. K. Tirez, H. Scharf, D. Calzolari, R. Cleven, M. Kisser, D. Luck, *J. Environ. Monit.*, 2007, 9, 749-759.
71. Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement. 2008. JCGM 100.
72. B. Leśniewska, M. Krymska, E. Świerad, J. Wiater, B. Godlewska-Żyłkiewicz, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2016, 23, 25093-25104.
73. C. Bendicho, I. De La Calle, F. Pena, M. Costas, N. Cabaleiro, I. Lavilla, *Trends Anal. Chem.*, 2012, 31, 50-60.
74. J. Ščančar, R. Milačič, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2014, 29 (3), 427-443.
75. R.E. Wolf, J.M. Morrison, M.B. Goldhaber, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2007, 22, 1051-1060.
76. R.E. Wolf, S.A. Morman, P.L. Hageman, T.M. Hoefen, G.S. Plumlee, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2011, 401, 2733-2745.
77. Ch.Y. Kuo, S.J. Jiang, A.C. Sahayam, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2007, 22, 636-641.
78. T. Zuliani, J. Ščančar, R. Milačič, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2013, 405, 7231-7240.

## 5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Moje zainteresowania naukowo-badawcze można ogólnie określić jako poznawanie roli pierwiastków w środowisku i ich wpływu na zdrowie człowieka i stan środowiska. W swojej pracy naukowej interesowałam się pierwiastkami istotnymi fizjologicznie (Mg) i toksycznymi (Cd, Pb, Cu, Ni, Al, Cr) dla człowieka i innych organizmów żywych oraz pierwiastkami, które stanowią nowe zanieczyszczenie środowiska (Pt, Pd, Rh, Ru), z drugiej zaś strony mogą wykazywać działanie farmakologiczne. W celu poznania zawartości pierwiastków w różnych elementach środowiska opracowałam nowe metody przygotowania próbek do analizy (ekstrakcja, mineralizacja, roztwarzanie) oraz nowe metody analityczne ich wydzielenia (SPE z zastosowaniem różnych sorbentów, chromatografia cieczowa, chromatografia wykluczania) i oznaczania (UV-VIS, FAAS, ETAAS, ICP-MS). Analizowałam różnego rodzaju próbki biologiczne (surowica, osocze, tkanki wątroby, nerek, mięśni) i środowiskowe (wody powierzchniowe, ścieki, pyły drogowe, rośliny, gleby). Ważne miejsce w moich badaniach zajmuje analiza specjacyjna metali. W celu uzyskania wiarygodnych wyników analiz dużo uwagi poświęcałam zapewnieniu jakości badań przez stosowanie certyfikowanych materiałów odniesienia i walidację procedur pomiarowych łącznie z szacowaniem niepewności wyników i analizą budżetu niepewności. Moje zainteresowania naukowe wiązały się z uczestnictwem w kilku projektach badawczych jako główny wykonawca: KBN nr 3 T09A 083 17 (1999-2002 r.), KBN Nr 4 T09A 081 25 promotorski (2003-2004 r.), NCN DEC-2012/07/B/ST4/01581 (2013-2016 r.) lub wykonawca: KBN Nr 3 T09A 146 26 (2004-2006 r.), MNiSW Nr N N204 246135 (2008-2011 r.), Grant MNiSW Nr N N310 375539 (2010-2013 r.). Spis publikacji i krótką charakterystykę osiągnięć naukowo-badawczych zdobytych przed uzyskaniem stopnia doktora nauk chemicznych zamieściłam w **rozdziale 5.1**, natomiast wykaz osiągnięć naukowo-badawczych po uzyskaniu stopnia doktora nauk chemicznych przedstawiałam w **rozdziale 5.2**.

### 5.1. Osiągnięcia naukowo-badawcze przed uzyskaniem stopnia doktora nauk chemicznych

#### 5.1.1. Badanie specjacji magnezu w surowicy krwi

Na początku swojej pracy badawczej zajmowałam się magnezem - pierwiastkiem istotnym fizjologicznie dla organizmu człowieka. Swoją pracę magisterską na temat „Oznaczanie spektrofotometryczne magnezu w surowicy krwi metodą  $\beta$ -korekcji i próby wstępnego rozdziału kompleksów magnezu” wykonałam pod kierunkiem prof. dr hab. Adama Hulanickiego. Wynikiem tych badań było opracowanie spektrofotometrycznej metody oznaczania magnezu w surowicy krwi z wykorzystaniem standardowo dostępnego zestawu odczynników i metody  $\beta$ -korekcji, która charakteryzowała się niską granicą wykrywalności oraz pozwalała na uzyskanie wyników zgodnych z otrzymanymi metodą FAAS [U1]. Zainteresowałam się wtedy specjacją metali i znaczeniem formy występowania pierwiastków dla zdrowia człowieka i innych organizmów żywych. Prowadziłam badania specjacji magnezu w surowicy krwi, których celem było określenie z jakim frakcjami białek jest on związany. Opracowałam metodę chromatograficznego rozdzielania białek surowicy krwi na kolumnie anionowymiennej HPLC-UV z oznaczaniem magnezu techniką ETAAS we frakcjach eluatu. Pozwoliło to na stwierdzenie, że magnez jest związany z frakcją albuminy i globuliny w surowicy krwi [U2]. Brałam również udział w badaniach dotyczących określenia wpływu różnych czynników na specjację magnezu w surowicy krwi [U3].

[U1] K. Wróbel, **B. Kwiecińska (Leśniewska)**, B. Godlewska, A. Hulanicki, Determination of total magnesium in serum using commercial spectrophotometric kit and  $\beta$ -correction method, *Chemical Analysis* (Warsaw), 1995, 40: 631-639. **IF=0,608**

- [U2] B. Godlewska-Żyłkiewicz, **B. Leśniewska**, A. Hulanicki, The study of magnesium speciation in serum by liquid chromatography and graphite furnace atomic absorption techniques, *Analytica Chimica Acta*, 1998, 358: 185-193. **IF<sub>1998</sub>=1,692**
- [U3] B. Godlewska-Żyłkiewicz, **B. Leśniewska**, M. Maj-Żurawska, A. Hulanicki, The parameters influencing the magnesium speciation in analysis of blood serum, *Magnesium Bulletin*, 1998, 20 (3): 65-68. **IF<sub>1998</sub>=0,244**

### 5.1.2. Oznaczanie platyny i palladu w pyłe drogowym i roślinach

Moje osiągnięcia naukowo - badawcze zdobyte podczas realizacji pracy doktorskiej dotyczyły oznaczania platyny i palladu w roślinach i pyłe drogowym technikami AAS i ICP-MS. Badania były częściowo realizowane w ramach grantu badawczego „Opracowanie metod zateżania i oznaczania niektórych platynowców w materiałach środowiskowych” (KBN nr 3 T09A 083 17, 1999-2002 r., kierownik grantu: dr Beata Godlewska-Żyłkiewicz) oraz grantu promotorskiego „Metodologiczne problemy oznaczania platyny i palladu w roślinach i pyłe drogowym” (KBN Nr 4 T09A 081 25, 2003-2004 r., kierownik grantu: prof. dr hab. Adam Hulanicki, grant promotorski). Opracowałam nowe, odpowiednio czułe i dokładne procedury postępowania analitycznego oznaczania tych metali. Zoptymalizowałam metodę usuwania jonów przeszkadzających na żywicach kationowymiennych o różnych matrycach i różnych grupach funkcyjnych. Zaproponowałam procedury wydzielania/ zateżania platyny i palladu techniką ekstrakcji do fazy stałej (SPE) na sorbentach o charakterze słabych anionitów: tlenku glinu, żelu krzemionkowym z grupami aminowymi, sorbencie celulozowym z grupami aminowymi - Cellex-T w układach przepływowych przed ich oznaczeniem metodą ETAAS [U4,U5]. Opracowałam procedury analityczne oznaczania platyny i palladu w próbkach środowiskowych metodą ICP-MS z wykorzystaniem zoptymalizowanych sposobów usuwania interferencji pochodzących od matrycy próbek: metody korekcji matematycznej, zatrzymywania jonów przeszkadzających na kationicie oraz wydzielania analitów na anionicie Cellex-T. Badania te prowadziłam podczas stażu naukowego w zespole prof. S. Caroliego (Istituto Superiore di Sanita, Rzym, Włochy, 2002 r.). Opracowane procedury wykorzystałam do pilotażowych badań zawartości platyny, palladu i rodu w pyłe drogowym i roślinach pobranych na terenie Białegostoku [U6]. Stwierdziłam podwyższony poziom tych metali w pyłe drogowym, pyłe tunelowym i roślinach rosnących na poboczu drogi, co wskazywało na emisję z katalizatorów samochodowych jako główne źródło platynowców w środowisku. Dodatkowo przeprowadziłam badania charakteru połączeń Pt, Pd i Rh powstających w trawie *Lolium multiflorum* narażonej na wysokie stężenia tych metali w pożywce (uprawa hydroponiczna) [U7]. Badania te prowadziłam w zespole dr N. Jakubowskiego (Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie (ISAS), Dortmund, Niemcy) podczas stypendium Fundacji im. S. Batorego (2000-2001 r.). Opracowałam metodykę badania połączeń platynowców w takich próbkach z wykorzystaniem chromatografii wykluczania (*ang. size exclusion chromatography*, SEC) połączonej on-line z wysokorozdzielczą (*ang. high resolution*, HR) spektrometrią mas z plazmą indukcyjnie sprzężoną (SEC-ICP-HRMS). Wskazałam możliwość wiązania Pt, Pd i Rh w roślinach przez fitochelatyny oraz węglowodany. Na podstawie wyznaczonych współczynników bioakumulacji analitów wskazałam, że Pt, Pd i Rh akumulowały się głównie w korzeniach roślin, a tylko niewielka frakcja ulegała metabolizmowi i transportowi do liści (Pt).

Uczestniczyłam również w opracowaniu metody spektrofotometrii pochodnej oznaczania platyny z wykorzystaniem kompleksu z rodaminą 6G po jej oddzieleniu od palladu na sorbencie Cellex-T [U8].

- [U4] B. Godlewska-Żyłkiewicz, **B. Leśniewska**, J. Michałowski, A. Hulanicki, Preconcentration of trace amounts of platinum in water on different sorbents, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1999, 75 (1-2): 1-11. **IF<sub>1999</sub>=0,796**
- [U5] B. Godlewska-Żyłkiewicz, **B. Leśniewska**, U. Gaśiewska, A. Hulanicki, Ion exchange preconcentration and separation of trace amounts of platinum and palladium, *Analytical Letters*, 2000, 33(13): 2805-2820. **IF<sub>2000</sub>=0,968**
- [U6] **B.A. Leśniewska**, B. Godlewska-Żyłkiewicz, B. Bocca, S. Caimi, S. Caroli, A. Hulanicki, Platinum, palladium and rhodium content in road dust, tunnel dust and common grass in Białystok area (Poland): a pilot study, *Science of the Total Environment*, 2004, 321(1-3): 93-104. **IF<sub>2004</sub>=1,925**
- [U7] **B. Leśniewska**, J. Messerschmidt, N. Jakubowski, A. Hulanicki, Bioaccumulation of platinum group elements and characterization of their species in *Lolium Multiflorum* by size-exclusion chromatography coupled with ICP-MS, *Science of the Total Environment*, 2004, 322: 95-108. **IF<sub>2004</sub>=1,925**
- [U8] B. Godlewska-Żyłkiewicz, **B. Leśniewska**, Determination of trace amounts of platinum by derivative spectrophotometry after column separation of palladium, *Journal of Trace and Microprobe Techniques*, 2001, 19(3): 345-354. **IF<sub>2001</sub>=1,038**

### 5.1.3. Przygotowanie wewnętrznego materiału odniesienia włosów i określenie źródeł błędów w pomiarach spektrometrycznych

Moje zainteresowania badawcze związane są również z zapewnieniem jakości badań analitycznych. Jednym ze sposobów oceny dokładności metod analitycznych jest analiza materiałów odniesienia. Dlatego we współpracy z zespołem badawczym z Uniwersytetu Warszawskiego (prof. dr hab. Ewa Bulska) przygotowano „wewnętrzny” materiał odniesienia włosów ludzkich do oznaczania zawartości pierwiastków istotnych fizjologicznie i toksycznych, który może być wykorzystany w laboratoriach klinicznych i środowiskowych. W ramach porównań międzylaboratoryjnych przeprowadzono oznaczenia Cd, Cu, Pb, Fe, Mg, Ca, Zn i Cr w zhomogenizowanych próbkach włosów i po opracowaniu statystycznym otrzymanych wyników zaproponowano wartości informacyjne zawartości wybranych pierwiastków [U9]. We współpracy z innym zespołem badawczym z Uniwersytetu Warszawskiego (prof. dr hab. Jerzy Golimowski) określono błędy systematyczne podczas oznaczania śladowych ilości metali techniką ETAAS związane z rodzajem stosowanych naczyń do przygotowania i przechowywania ich wzorców [U10]. Stwierdzono straty wzorców Cr i Ni w naczyniach z polietylenu, Pb w naczyniach kwarcowych i brak wpływu materiału naczyń na wzorce Co i Mn. Zauważono, że bezkrytyczne używanie komercyjnie dostępnych naczyń może być źródłem błędów podczas oznaczania śladowych ilości metali.

- [U9] B. Godlewska-Żyłkiewicz, **B. Leśniewska**, E. Bulska, Some problems in the production of hair intercomparison material, *Chemical Analysis (Warsaw)*, 2002, 47(5): 737-746. **IF=0,608**
- [U10] B. Godlewska-Żyłkiewicz, **B. Leśniewska**, J. Golimowski, Systematic errors in the determination of trace metals by GFAAS technique. Part I., *Microchimica Acta*, 2003, 143: 14-19. **IF<sub>2003</sub>=0,784**

## 5.2. Osiągnięcia naukowo-badawcze po uzyskaniu stopnia doktora nauk chemicznych

Po doktoracie kontynuowałam badania dotyczące platynowców oraz uczestniczyłam aktywnie w pracach naukowych Zakładu Chemii Analitycznej Instytutu Chemii UWB. Współpracowałam w opracowaniu procedur przygotowania próbek, wzbogacania, wydzielania metali (Pt, Pd, Ru, Cr) z wykorzystaniem SPE z zastosowaniem różnych sorbentów oraz opracowania i walidacji metod analitycznych oznaczania metali (Pt, Pd, Ru, Cr, Cu, Cd, Ni, Pb) w próbkach środowiskowych techniką AAS. Zajmowałam się również opracowaniem sposobów eliminacji błędów systematycznych oraz metod poprawy parametrów analitycznych

oznaczania pierwiastków śladowych technikami FAAS, ETAAS i ICP MS. Byłam głównym wykonawcą i wykonawcą 5 grantów badawczych.

Poniżej omówiłam najważniejsze osiągnięcia naukowo-badawcze moich zainteresowań naukowych, które podzieliłam na następujące obszary tematyczne:

### 5.2.1. Opracowanie metod oznaczania platyny i palladu technikami AAS i ICP MS po ich wydzielaniu na stałych sorbentach

Po zakończeniu pracy doktorskiej kontynuowałam badania dotyczące oznaczania platyny i palladu, poszerzając je o zastosowanie innych sorbentów do wydzielania/ zateżania analitów. Zakończyłam prace nad opracowaniem procedury roztwarzania pyłu drogowego i roślin z zastosowaniem wody królewskiej do oznaczania platyny i palladu technikami spektrometrycznymi [U11]. Opracowałam metodę oznaczania palladu techniką ETAAS po jego zateżaniu na fullerenach C<sub>60</sub> modyfikowanych ditiokarbaminianem, charakteryzującą się niską granicą wykrywalności, odpowiednią do analizy próbek środowiskowych [U12]. Przedstawiłam problemy występujące podczas oznaczania platynowców w pyłach drogowych i roślinach oraz zaproponowałam dokładne metody ich oznaczania [U13,U14,U15,U16]. Podczas oznaczania Pt techniką ICP-MS w próbkach środowiskowych, jako sposoby eliminacji interferencji spektralnych zaproponowałam zastosowanie korekcji matematycznej, usuwanie jonów przeszkadzających na kationicie Dowex 50WX-8 lub wydzielania analitu na anionicie Cellex-T. W przypadku oznaczania Pd tylko usuwanie jonów przeszkadzających na kationicie Dowex 50WX-8 pozwoliło na uzyskanie dokładnych wyników analiz [U15]. Przedstawiłam wyniki zawartości Pt i Pd w pyłach drogowych pobranych z terenu Białegostoku w latach 2000-2003 [U13,U15,U16]. W naszym zespole badawczym do wydzielania/ zateżania Pt i Pd stosowane były biosorbenty oparte na mikroorganizmach unieruchomionych na odpowiednim złożu. Szczególną uwagę zwrócono na sposób przygotowania próbki (roztwarzanie w wodzie królewskiej, 3-krotne odparowanie z HCl) do wydzielania analitów na biosorbencie ( grzyby *Aspergillus sp.* unieruchomione na złożu Cellex-T), który miał decydujący wpływ na otrzymywane wyniki [U17]. Opracowaną metodę zastosowano do oznaczenia Pt i Pd w pyłach drogowym pobranym w Białymstoku w latach 2000-2011. Uzyskane zawartości Pt i Pd były porównywalne do wartości z innych krajów UE i z USA oraz wskazywały na katalizatory samochodowe jako główne źródło emisji tych metali do środowiska.

- [U11] **B.A. Leśniewska**, B. Godlewska-Żyłkiewicz, A. Hulanicki, On the effect of hydrofluoric acid on determination of platinum and palladium in road dust, *Chemical Analysis (Warsaw)*, 2005, 50: 945-950. **IF<sub>2005</sub>=0,608**
- [U12] **B. Leśniewska**, I. Godlewska, B. Godlewska-Żyłkiewicz, The study of applicability of dithiocarbamate-coated fullerene C<sub>60</sub> for preconcentration of palladium for graphite furnace atomic absorption spectrometric determination in environmental samples, *Spectrochimica Acta Part B*, 2005, 60(3): 377-384. **IF<sub>2005</sub>=2,332**
- [U13] **B. Leśniewska**, Metodologiczne problemy oznaczania platyny i palladu w roślinach i pyłach drogowym, *Analityka*, 2005, 4: 13-19.
- [U14] B. Godlewska-Żyłkiewicz, **B. Leśniewska**, Sources of error and their elimination for spectrometric determination of palladium in environmental samples. In: *Palladium emissions in the environment. Analytical methods, environmental assessment and health effects*, Eds. F. Zereini, F. Alt, Springer Verlag 2006, pp. 97-109.
- [U15] **B.A. Leśniewska**, B. Godlewska-Żyłkiewicz, A. Ruszczyńska, E. Bulska, A. Hulanicki, Elimination of interferences in determination of platinum and palladium in environmental samples by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 2006, 564: 236-242. **IF<sub>2006</sub>=2,894**
- [U16] B. Godlewska-Żyłkiewicz, B. Leśniewska, Analiza pyłów drogowych: oznaczanie platyny i palladu technikami GFAAS i ICP MS. W: *Metody analitycznej spektrometrii atomowej. Teoria*

i praktyka, red. W. Żyrnicki, J. Borkowska-Burnecka, E. Bulska, E. Szmyd, Wydawnictwo Malamut, Warszawa 2010, str. 375-384.

- [U17] **B. Leśniewska**, S. Sawicka, B. Godlewska-Żyłkiewicz, On the underestimated factors influencing the accuracy of determination of Pt and Pd in environmental samples. In: Platinum Metals in the Environment. Ed. F. Zereini, C.L.S. Wiseman, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Environmental Science and Engineering, 2015, str. 53-65.

### 5.2.2. Opracowanie metod oznaczania platyny i palladu z wykorzystaniem biosorbentów oraz chemiluminescencji

Uczestniczyłam również w badaniach dotyczących realizacji grantu badawczego „Wykorzystanie mikroorganizmów do zateżnienia i wydzielania śladowych ilości platyny przed jej chemiluminescencyjnym oznaczeniem” (KBN Nr 3 T09A 146 26, 2004-2006 r., kierownik grantu: prof. dr hab. Anatol Kojło) jako wykonawca. W ramach tych badań opracowano metodę chemiluminescencyjną (CL) oznaczania platyny w warunkach przepływowej analizy wstrzykowej, wykorzystując katalityczny wpływ Pt(IV) na reakcję utleniania luminolu w środowisku zasadowym [U18]. Zwiększenie czułości chemiluminescencyjnej metody oznaczania platyny uzyskano wprowadzając do układu dodatkowy strumień z roztworem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> do utleniania luminolu [U19]. Jednak opracowana metoda charakteryzowała się niższą selektywnością względem niektórych jonów, m.in.: Co(II), Pb(II), Cr(III). Wprowadzenie do układu przepływowego mikrokolumny wypełnionej algami *Chlorella vulgaris* unieruchomionymi na sorbencie Cellex-T poprawiło selektywność metody CL i znacznie zwiększyło dopuszczalne stężenia interferentów w analizowanych próbkach [U20]. Zaproponowaną CL metodę oznaczania platyny ze wstępnym jej wydzieleniem na biosorbencie zastosowano w analizie wzbogaconych w analit wód rzecznych [U20]. W kolejnej pracy [U21] opracowano przepływowo-wstrzykową chemiluminescencyjną metodę oznaczania śladowych ilości Pt(IV) po jej wydzieleniu na innym biosorbencie, drożdżach *Saccharomyces cerevisiae* immobilizowanych w alginianie wapnia. Metoda ta charakteryzowała się niską granicą wykrywalności Pt, dobrą czułością i precyzją, i z powodzeniem została zastosowana do analizy wody rzecznej wzbogaconej w analit [U21]. Zastosowanie biosorbentu pozwoliło również na skuteczne oddzielenie interferującej matrycy próbek środowiskowych i dokładne oznaczenie Pt metodą ETAAS, co zostało potwierdzone poprzez analizę certyfikowanego materiału referencyjnego rudy platyny (SARM- 7), pyłu drogowego i trawy wzbogaconej w analit [U21].

- [U18] J. Malejko, P. Hałaburda, **B. Leśniewska**, B. Godlewska-Żyłkiewicz, A. Kojło, Oznaczenie śladowych ilości platyny metodą przepływową z detekcją chemiluminescencyjną. W: Analiza przepływowa. Metody i zastosowania, red. P. Kościelniak, M. Trojanowicz, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków 2005, str. 98-112.

- [U19] J. Malejko, R. Milewska, **B. Leśniewska**, B. Godlewska-Żyłkiewicz, A. Kojło, On the effect of hydrogen peroxide on the flow-injection determination of platinum based on luminol chemiluminescent reaction, Analytical Letters, 2007, 40: 961 – 973. **IF<sub>2007</sub>=1,361**

- [U20] B. Godlewska-Żyłkiewicz, J. Malejko, P. Hałaburda, **B. Leśniewska**, A. Kojło, Separation of matrix by mean of biosorption for flow-injection chemiluminescent determination of trace amounts of Pt(IV) in natural waters, Microchemical Journal, 2007, 85: 314 – 320. **IF<sub>2007</sub>=1,800**

- [U21] B. Godlewska-Żyłkiewicz, J. Malejko, **B. Leśniewska**, A. Kojło, Assessment of immobilized yeast for the separation and determination of platinum in environmental samples by flow-injection chemiluminescence and electrothermal atomic absorption spectrometry, Microchimica Acta, 2008, 163: 327-334. **IF<sub>2008</sub>=1,910**

### 5.2.3. Opracowanie metod oznaczania platynowców techniką AAS po ich wydzieleniu/zatężeniu na zaprojektowanych i zsyntezowanych polimerach z odwzorowanymi jonami Pt, Pd i Ru

Badania dotyczące metod wydzielenia platynowców rozszerzyłam o zastosowanie następnej grupy stałych sorbentów: polimerów z odwzorowanymi jonami. Badania te prowadziłam w ramach realizacji grantu badawczego „Opracowanie nowych sorbentów polimerowych i ich zastosowanie w analizie śladowej metali szlachetnych” (MNiSW Nr N N204 246135, 2008-2011 r., kierownik grantu: dr hab. Beata Godlewska-Żyłkiewicz), którego byłam wykonawcą. We współpracy z innymi badaczami z Zakładu Chemii Analitycznej i Zakładu Produktów Naturalnych ICh UwB wykorzystano koncepcję odwzorowania jonowego do otrzymania polimerów z odwzorowanymi jonami Pd(II), Pt(II) oraz Ru(III). Jony Pd(II) odwzorowywano w matrycy polimerowej w postaci kompleksów z N,N' - dietylotiomocznikiem, pirodityoditiokarbaminianem oraz dimetyloglioksymem [U22,U23]. Jony Pt(II) odwzorowywano w postaci kompleksów z acetaldehydem tiosemikarbazonu i benzaldehydem tiosemikarbazonu [U24]. Jony Ru(III) odwzorowywano w postaci kompleksów z tiosemikarbazodem, acetaldehydem tiosemikarbazonu i benzaldehydem tiosemikarbazonu [U25, U26] oraz acetylooctanem allilu (AAA) [U27]. Opracowano procedury syntezy polimerów IIP z wykorzystaniem różnych monomerów funkcyjnych (4-winylopirydyna, styren, kwas metakrylowy), monomerów sieciujących (DVB, EGDMA), przy zastosowaniu różnych rozpuszczalników (etanol, cykloheksanol, chloroform, metanol) oraz różnych metod polimeryzacji (polimeryzacja wolnorodnikowa w masie, polimeryzacja suspensyjna). Dokonano charakterystyki właściwości fizykochemicznych, struktury morfologicznej (SEM) oraz właściwości sorpcyjnych (efektywność sorpcji/desorpcji analitów, współczynniki selektywności, pojemność sorpcyjną) otrzymanych polimerów IIP. Polimery charakteryzujące się najlepszymi właściwościami separacyjnymi zastosowano do opracowania procedur oznaczania Pt, Pd i Ru technikami FAAS i ETAAS po ich wydzieleniu/zatężeniu na IIP [U22-U27]. Stwierdzono, że otrzymane polimery IIP charakteryzują się dobrą wydajnością wydzielenia analitów, powtarzalnością procesu rozdzielania, selektywnością, pojemnością sorpcyjną i stabilnością. Zastosowanie IIP pozwoliło na obniżenie granicy wykrywalności analitów metodami FAAS i ETAAS, co sprawiło, że metody te były odpowiednie do analizy próbek środowiskowych (wód powierzchniowych, ścieków, pyłu drogowego, rośliny) [U22-U27].

[U22] B. Godlewska-Żyłkiewicz, **B. Leśniewska**, I. Wawreniuk, Assessment of ion imprinted polymers based on Pd(II) chelate complexes for preconcentration and FAAS determination of palladium, *Talanta*, 2010, 83: 596-604. **IF<sub>2010</sub>=3,722**

[U23] B. Godlewska-Żyłkiewicz, **B. Leśniewska**, A.Z. Wilczewska, Evaluation of ion imprinted polymers for the solid phase extraction and electrothermal atomic absorption spectrometric determination of palladium in environmental samples, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2013, 93: 483-498. **IF<sub>2013</sub>=1,321**

[U24] **B. Leśniewska**, M. Kosińska, B. Godlewska-Żyłkiewicz, E. Zambrzycka, A.Z. Wilczewska, Studies of new sorbents based on imprinted complexes of Pt(II) with thiosemicarbazone derivatives for separation and determination of platinum in environmental samples by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Microchimica Acta*, 2011, 175: 273-282. **IF<sub>2011</sub>=3,033**

[U25] E. Zambrzycka, D. Roszko, **B. Leśniewska**, A.Z. Wilczewska, B. Godlewska-Żyłkiewicz, Studies of ion-imprinted polymers for solid-phase extraction of ruthenium from environmental samples before its determination by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, 2011, 66: 508-516. **IF<sub>2011</sub>=2,876**



- [U26] E. Zambrzycka, U. Kiedysz, A.Z. Wilczewska, **B. Leśniewska**, B. Godlewska-Żyłkiewicz, A novel ion imprinted polymer as a highly selective sorbent for separation of ruthenium ions from environmental samples, *Analytical Methods*, 2013, 5: 3096-3105. **IF<sub>2013</sub>=1,321**
- [U27] B. Godlewska-Żyłkiewicz, E. Zambrzycka, **B. Leśniewska**, A. Wilczewska, Separation of ruthenium from environmental samples on polymeric sorbent based on imprinted Ru(III)-allylacetate complex, *Talanta*, 2012, 89: 352-359. **IF<sub>2012</sub>=3,498**

#### 5.2.4. Opracowanie procedur analitycznych do oceny zawartości frakcji mobilnej wybranych pierwiastków w glebie

Badania prowadzone w ramach tego tematu związane były z realizacją grantu badawczego „Ocena rozpuszczalności pierwiastków śladowych w glebach uprawnych i ocena ich bioakumulacji w płodach rolnych” (MNiSW Nr N N310 375539, 2010-2013 r., kierownik grantu: prof. dr hab. Józefa Wiater) we współpracy z Politechniką Białostocką Wydziałem Budownictwa i Inżynierii Środowiska. Wynikiem badań było opracowanie procedur ekstrakcji sekwencyjnej wspomaganą ultradźwiękami (UASE) ołowiu, niklu, miedzi, kadmu i cynku z gleby w oparciu o zmodyfikowaną procedurę BCR [U28-U31]. Zastosowanie sondy ultradźwiękowej pozwoliło na skrócenie całkowitego czasu ekstrakcji frakcji metali z 48 h do 27 min (całkowity czas sonikacji). Ważnym osiągnięciem przeprowadzonych badań, po raz pierwszy opublikowanych w literaturze, było przeprowadzenie pełnej walidacji metod oznaczania ołowiu, niklu, miedzi, kadmu i cynku we wszystkich frakcjach gleby z oszacowaniem niepewności wyników i analizą budżetu niepewności [U30, U31]. Zaproponowane procedury UASE zostały zastosowane do określenia zawartości poszczególnych frakcji metali w glebach województwa podlaskiego oraz do oceny procentowego udziału mobilnej frakcji metali w ich pseudo-całkowitych zawartościach. Procedury są odpowiednie do szybkiej oceny zawartości mobilnej frakcji metali w glebie, dzięki czemu mogą być wykorzystane w badaniach ekotoksykologicznych i w ocenie ryzyka środowiskowego.

- [U28] **B. Leśniewska**, E. Świerad, A. Łukowski, J. Wiater, B. Godlewska-Żyłkiewicz, Ultrasound assisted extraction for determination of mobile fraction of copper in soil, *Roczniki Państwowego Zakładu Higieny*, 2014, 65(1): 67-74.
- [U29] A. Łukowski, J. Wiater, **B. Leśniewska**, Content and fractional composition of nickel in arable soils depending on physicochemical properties, *Ecological Chemistry and Engineering A*, 2013, 20(12): 1431-1439.
- [U30] **B. Leśniewska**, K. Kisielewska, J. Wiater, B. Godlewska-Żyłkiewicz, Fast and simple procedure for fractionation of zinc in soil using an ultrasound probe and FAAS detection. Validation of the analytical method and evaluation of the uncertainty budget, *Environmental Monitoring and Assessment*, 2016, 188, 29. **IF<sub>2016</sub>=1,687**
- [U31] **B. Leśniewska**, M. Krymska, E. Świerad, J. Wiater, B. Godlewska-Żyłkiewicz, An ultrasound-assisted procedure for fast screening of mobile fractions of Cd, Pb and Ni in soil. Insight into method optimization and validation, *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(24): 25093-25104. **IF<sub>2016</sub>=2,741**

#### 5.2.5. Opracowanie procedur ekstrakcji farmaceutyków z zastosowaniem cieczy jonowych.

Swoje doświadczenia dotyczące procedur przygotowania próbek środowiskowych do oznaczania metali wykorzystałam podczas opieki jako promotor pomocniczy w przewodzie doktorskim dr Ilony Kiszkiel - Taudul. Wynikiem tej współpracy było opracowanie procedury ekstrakcji farmaceutyków: ranitydyny i nizatydyny z próbek wody powierzchniowej przed ich oznaczeniem metodami spektrofotometrycznymi i chromatograficznymi [U32]. Zastosowanie cieczy jonowych do ekstrakcji analitów umożliwiło ich selektywne wydzielenie i zatężenie. Opracowana metoda może być stosowana do oznaczania analitów w wodach powierzchniowych.

[U32] I. Kiszkiel, B. Starczewska, **B. Leśniewska**, P. Późniak, Extraction of ranitidine and nizatidine with using imidazolium ionic liquids prior spectrophotometric and chromatographic detection, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2014, 106: 85-91. **IF<sub>2014</sub>=2,979**

### 5.2.6. Ocena właściwości przeciwutleniających substytutów kawy bogatych w polifenole i minerały

W ramach współpracy z Katedrą Chemii, Biologii i Biotechnologii Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Politechniki Białostockiej, uczestniczyłam w badaniach dotyczących oceny zawartości pierwiastków istotnych fizjologicznie (makro- i mikroelementów) i związków polifenolowych w substytutach kawy naturalnej oraz wpływu metali na ich właściwości przeciwutleniające. Zoptymalizowałam metody oznaczania metali: Al, Cu, Ni, Fe, Mn, Mg, Na, Co, Zn techniką ICP-MS oraz oznaczyłam całkowitą zawartość metali w kawach. Aktywność przeciwutleniającą oceniono z zastosowaniem rodników DPPH i ABTS oraz metodą FRAP. Wszystkie badane substytuty kawy zawierały duże ilości Mg, umiarkowane ilości Fe, Na, Mn, Al, Zn i Cu oraz śladowe ilości Ni, Cr i Co. Zauważono, że kawy o wyższej zawartości metali mają niższe właściwości przeciwutleniające, które mogą wskazywać na mniejszą biodostępność polifenoli. Stwierdzono, że kawa żołądziowa i kawa żołądziowa z żeń-szeniem posiada największą zawartość polifenoli, największą aktywność przeciwutleniającą i najniższe zawartości metali. Wynikiem badań jest wspólna praca [U33].

[U33] M. Samsonowicz, E. Regulska, D. Karpowicz, **B. Leśniewska**, Antioxidant properties of coffee substitutes rich in polyphenols and minerals, Food Chemistry, 2019, 278: 101-109. **IF<sub>2017</sub>=4,946**

### 5.2.7. Badania narażenia kormorana czarnego (*Phalacrocorax carbo*) na zanieczyszczenia środowiska wodnego

W ramach współpracy z Katedrą Farmakologii i Toksykologii, Wydziału Medyny Weterynaryjnej Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego uczestniczyłam w badaniach dotyczących narażenia kormorana czarnego (*Phalacrocorax carbo*), jako dobrego markera biologicznego, na zanieczyszczenia środowiska wodnego. W tym celu przeprowadziłam oznaczenia zawartości metali toksycznych Al, Cu, Ni, Cd, Pb w tkankach ptaków żerujących na zbiornikach naturalnych (zbiornik zaporowy Nysa Kłodzka) na terenach potencjalnie zanieczyszczonych oraz dla porównania na stawach rybnych (Gospodarstwo Rybackie w Krogulnej). Analizie poddano różne organy (wątroba, nerki) oraz mięśnie ptaków po mineralizacji na sucho i rozpuszczeniu otrzymanego popiołu w roztworze kwasu azotowego(V). Opracowałam metody oznaczania metali techniką ICP-MS z zastosowaniem komory dynamicznej wypełnionej helem w celu eliminacji interferencji spektralnych. Stwierdzono, że poziomy zawartości metali toksycznych, tj. Al, Pb i Cd w tkankach kormoranów były niższe niż notowane w podobnych badaniach w innych rejonach Polski. Zauważono znacznie wyższe zawartości Pb u ptaków żerujących na stawach rybnych niż na

zbiorniku zaporowym Nysa Kłodzka. Wyniki badań były prezentowane podczas XV Kongresu Polskiego Towarzystwa Nauk Weterynaryjnych w Lublinie [P1]. Aktualnie przygotowywana jest publikacja.

[P1] A. Spodniewska, D. Barski, **B. Leśniewska**, P. Hliwa, B. Godlewska-Żyłkiewicz, J. Król, P. Gomułka, A. Martyniak, Zawartość wybranych metali ciężkich w tkankach kormorana czarnego (*Phalacrocorax carbo*). Materiały konferencyjne XV Kongresu Polskiego Towarzystwa Nauk Weterynaryjnych, Lublin, 22 -24.09.2016, Wydawnictwo MORPOL s.c., ISBN 978-83-940360-2-2, str. 160.

### 5.2.8. Synteza i badania aktywności biologicznej kompleksów półsandwiczowych rodu, rutenu, osmu i irydu

W ramach współpracy z Katedrą Chemii Organicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego uczestniczę w pracach nad syntezą i badaniami aktywności biologicznej kompleksów półsandwiczowych rodu, rutenu, osmu i irydu. Dzięki zastosowaniu odpowiednich ligandów można uzyskać kompleksy platynowców wykazujące różne właściwości farmakologiczne, które mogą działać antyproliferacyjnie w stosunku do komórek nowotworowych, jednocześnie wykazując słabe efekty uboczne. W swojej pracy zajmuję się oznaczaniem Rh, Ru, Os i Ir w mineralizatach linii komórkowych poddanych działaniu odpowiednich kompleksów półsandwiczowych wybranych platynowców. W tym celu opracowałam metodę oznaczania Rh, Ru, Os i Ir techniką ICP-MS z zastosowaniem komory zderzeniowej wypełnionej helem w celu eliminacji interferencji spektralnych oraz przeprowadziłam oznaczenia analitów w kilku seriach próbek. Wyniki badań zostały zaprezentowane w postaci komunikatu ustnego podczas 9th Asian Biological Inorganic Chemistry Conference w Singapurze [P2]. Aktualnie trwają prace nad przygotowaniem publikacji.

[P2] M. Łomzik, M. Hanif, B. Rychlik, A. Blauz, T. Soehnel, S.M.F. Jamieson, A. Makal, **B. Leśniewska**, Ch.G. Hartinger, D. Płazuk, 2018, Half-sandwich complexes of quinazilin-4-(3h)-one as new antiproliferative active agents, 9<sup>th</sup> Asian Biological Inorganic Chemistry Conference, Singapore, 9-14.12.2018

### 5.2.9. Prace przeglądowe i rozdziały w monografiach

Wiedza oraz doświadczenie zdobyte podczas realizacji prac badawczych pozwoliły mi, razem z innymi badaczami, na przygotowanie i opublikowanie prac przeglądowych oraz rozdziałów w monografiach. Pierwsze prace dotyczyły przedstawienia stanu wiedzy na temat występowania platyny i palladu w środowisku, ich właściwości i biodostępności jako metali szlachetnych oraz zagrożeń związanych z zanieczyszczeniem środowiska tymi metalami [U34, U35]. Przedstawiłam metodologię badania specjacji Pt i Pd w roślinach z wykorzystaniem różnych technik chromatograficznych oraz czułych metod identyfikacji i oznaczania [U36]. Przygotowałam dwa rozdziały, w których scharakteryzowałam metody AAS i ICP-MS powszechnie stosowane do oznaczania platynowców w różnych matrycach [U37, U38]. Kolejny cykl prac były związane z otrzymywaniem i wykorzystaniem polimerów z odwzorowanymi jonami i cząsteczkami. Omówiono w nich polimery z odwzorowanymi jonami platynowców i ich zastosowanie do wydzielania i zateżniania analitów przed ich oznaczaniem technikami AAS [U39]. Przedstawiono sposoby otrzymywania polimerów z odwzorowanymi cząsteczkami, ich historię, zastosowanie w syntezie organicznej, technologiach dostarczania leków [U40] oraz w analizie chemicznej: w czujnikach i jako selektywne sorbenty w metodach wydzielania i rozdzielania [U41]. Natomiast pracę [U42] poświęcono polimerom z

odwzorowanymi jonami oraz ich zastosowaniu jako nowoczesnych sorbentów do wydzielania śladowych ilości metali oraz do rozdzielania ich form specjacyjnych. Zagadnienia dotyczące specjacji pierwiastków z wykorzystaniem stałych sorbentów w układach przepływowych, łączących on-line etap wydzielania z etapem ich oznaczania przedstawiono w pracy [U43].

- [U34] **B. Leśniewska**, K. Pyrżyńska, B. Godlewska-Żyłkiewicz, Platyna i jej związki w środowisku naturalnym człowieka- czy stanowią zagrożenie, *Wiadomości Chemiczne*, 2001, 55: 323-343.
- [U35] J. Malejko, **B. Leśniewska**, B. Godlewska-Żyłkiewicz, Czy metale szlachetne są szlachetne, czyli o biodostępności platyny i palladu, *Wiadomości Chemiczne*, 2007, 61: 387-416.
- [U36] **B. Leśniewska**, Badanie specjacji platyny i palladu w roślinach. W: *Specjacja chemiczna - problemy i możliwości*, red. D. Barańkiewicz, E. Bulska, Wydawnictwo Malamut, Warszawa 2009, str.147-158.
- [U37] **B. Leśniewska**, Atomowa spektrometria absorpcyjna i emisyjna. W: *Platynowce. Zastosowanie i metody oznaczania*, red. B. Godlewska-Żyłkiewicz, K. Pyrżyńska, Wydawnictwo Malamut, Warszawa 2012, str. 109-125.
- [U38] **B. Leśniewska**, Spektrometria mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej. W: *Platynowce. Zastosowanie i metody oznaczania*, red. B. Godlewska-Żyłkiewicz, K. Pyrżyńska, Wydawnictwo Malamut, Warszawa 2012, str. 134-150.
- [U39] B. Godlewska-Żyłkiewicz, **B. Leśniewska**, E. Zambrzycka Ekstrakcja platynowców z wykorzystaniem polimerów z odwzorowanymi jonami. W: *Platynowce. Zastosowanie i metody oznaczania*, red. B. Godlewska-Żyłkiewicz, K. Pyrżyńska, Wydawnictwo Malamut, Warszawa 2012, str. 283-292.
- [U40] B. Godlewska-Żyłkiewicz, E. Zambrzycka, **B. Leśniewska**, Polimery z odwzorowanymi cząsteczkami, cz. I, *Analityka*, 2013, 3: 22-26.
- [U41] B. Godlewska-Żyłkiewicz, E. Zambrzycka, **B. Leśniewska**, Polimery z odwzorowanymi cząsteczkami, cz. II. Zastosowanie polimerów z odwzorowanymi cząsteczkami w analizie chemicznej, *Analityka*, 2013, 4: 12-17.
- [U42] E. Zambrzycka, L. Trzonkowska, **B. Leśniewska**, B. Godlewska-Żyłkiewicz, Polimery z odwzorowanymi jonami w analizie chemicznej, *Analityka*, 2014, 4: 24-30.
- [U43] L. Trzonkowska, **B. Leśniewska**, B. Godlewska-Żyłkiewicz, Zastosowanie technik przepływowych w analizie specjacyjnej pierwiastków. W: *Analiza przepływowa – od teorii do praktyki*, red. K. Pyrżyńska, Wydawnictwo Malamut, Warszawa 2017, 294-319.

### 5.3. Dalsze plany naukowe

Ze względu na zdrowie człowieka analiza specjacyjna chromu jest ciągle ważnym zagadnieniem analitycznym. Dlatego zamierzam kontynuować prace badawcze dotyczące specjacji chromu w próbkach środowiskowych z wykorzystaniem różnych metod chromatografii cieczowej (np. anionowymiennej HPLC) i ICP MS. W celu lepszego zbadania i kontroli przekształceń form specjacyjnych chromu w badanych matrycach podczas przygotowania próbek do analizy i samej analizy planuję zastosowanie nowoczesnej metody rozcieńczenia izotopowego do form specjacyjnych (*ang. speciation isotope dilution –SID*) SID ICP-MS. Metoda ta polega na dodaniu do próbki stabilnego izotopu chromu w takiej samej formie specjacyjnej jak analizowana forma analitu, poddaniu próbki całej procedurze analitycznej i dekonwolucji otrzymanych sygnałów. Możliwe jest wykorzystanie jednej lub dwóch form chromu wzbogaconych w odpowiednie stabilne izotopy. Głównym problemem jest

osiągnięcie równowagi pomiędzy dodanymi wzbogaconymi izotopowo formami chromu a obecnymi naturalnie w badanych próbkach. Kolejnym problemem jest odpowiednie przygotowanie wzorców form specyjalnych chromu wzbogaconych w odpowiednie izotopy. Dlatego bardzo ważna będzie optymalizacja całej procedury analitycznej SID ICP MS, od etapu przygotowania próbki po opracowanie wyników. Zamierzam również sprawdzić możliwość eliminacji interferencji spektralnych podczas oznaczania chromu metodą ICP-MS przez zastosowanie amoniaku jako gazu reakcyjnego w komorze reakcyjno/zderzeniowej spektrometru ICP-MS oraz porównać oznaczenia tego analitu w trzech trybach pomiarowych: z helem, tlenem i amoniakiem. Badania specjacji chromu planuję rozszerzyć o analizę produktów żywnościowych. W tym celu konieczne będzie opracowanie odpowiednich procedur ekstrakcji specjów chromu z żywności.

Drugim obszarem badawczym, który zamierzam kontynuować, jest oznaczanie zawartości platynowców w różnego rodzaju matrycach. Nadal istnieje problem interferencji spektralnych podczas oznaczania platynowców w próbkach środowiskowych metodą ICP MS. Dlatego planuję sprawdzenie możliwości zastosowania różnych gazów komorowych (tlenu i amoniaku) do eliminacji takich interferencji. Innym sposobem może okazać się metoda wydzielania Pd i Pt na stałych sorbentach, np. modyfikowanych MCM 041. Planuję kontynuować badania z takimi sorbentami i opracować metody skutecznej eliminacji interferencji podczas oznaczania Pt i Pd techniką ICP MS.

Ze względu na konieczność wydzielania różnych pierwiastków ze złożonych matryc nadal aktualne będzie projektowanie i syntezywanie sorbentów specjalnie dedykowanych określonym analitom. Planuję wykorzystać swoją wiedzę i doświadczenie do opracowywania i przygotowania takich sorbentów oraz do przeprowadzenia charakterystyki ich właściwości sorpcyjnych i fizykochemicznych. W celu poprawy dostępności miejsc wiążących możliwe jest zastosowanie metod odwzorowania jonów metali na powierzchni odpowiedniego nośnika, np. materiałów MCM 41 lub innych metod polimeryzacji.

Zamierzam kontynuować współpracę z Uniwersytetem Łódzkim dotyczącą badania aktywności biologicznej, głównie antynowotworowej, kompleksów Rh, Ru, Os i Ir. Mój udział w tym projekcie polega na oznaczaniu platynowców w liniach komórkowych poddanych działaniu odpowiednich związków i ocenie stopnia ich przenikania do wnętrza komórek. Wyniki tego projektu mogą otworzyć drogę do otrzymywania nowych leków antynowotworowych.

Kolejnym ważnym zagadnieniem, związanym ze zdrowiem człowieka, jest poszukiwanie odpowiedzi na pytanie, czy obecność pierwiastków może wpływać na właściwości antyutleniające produktów żywnościowych? Jeśli tak, to jakich pierwiastków to dotyczy i jaki jest ich wpływ: pozytywny czy negatywny? Może to w przyszłości pomóc w ustaleniu warunków uprawy roślin w taki sposób, aby otrzymać w nich odpowiedni poziom antyoksydantów. Planuję uczestniczyć w badaniach aktywności antyutleniającej kompleksów lantanowców z różnymi kwasami fenolowymi i jej porównania do aktywności samych polifenoli.

Podsumowując, chciałabym prowadzić badania, które będą poszerzać wiedzę na temat wpływu różnych pierwiastków na zdrowie człowieka oraz stan środowiska naturalnego. Planuję opracowywać metody analityczne użyteczne w analizie pierwiastków istotnych fizjologicznie, działających jako leki oraz pierwiastków toksycznych. Wyzwaniem może być prowadzenie badań z dziedziny metalomiki, pozwalających na poznawanie form specyjalnych pierwiastków śladowych w układach biologicznych, mechanizmów ich poboru, metabolizmu, gromadzenia i wydalania z organizmów żywych.

Załącznik 2 Autoreferat

Barbara Agata Leśniewska

## 5.4. Zestawienie dorobku naukowego i innych osiągnięć

Stan na dzień 19.03.2019 r.	A. Przed doktoratem	B. Po doktoracie	C. W tym do cyklu habilitacyjnego	Razem (A+B)
<b>Indeks H (Web of Science)</b>			14	
<b>Liczba publikacji według listy JCR</b>	10	24	8	34
<b>Liczba publikacji spoza listy JCR</b>	1	9	1	10
<b>Sumaryczny IF (według listy JCR)</b>				
• zgodnie z rokiem opublikowania	10,588	54,331	19,630	64,919
• pięcioletni IF	*10,588	*57,672	20,441	*68,260
<b>Całkowita liczba punktów MNiSW**</b>	62	705	230	767
<b>Liczba cytowań (Web of Science)</b>				
• z autocytowaniem			65	573
• bez autocytowań			58	527
<b>Rola w publikacjach z cyklu habilitacyjnego</b>				
• autor korespondencyjny			6	
• pierwszy autor			6	
• drugi autor			3	
<b>Rola w publikacjach spoza cyklu habilitacyjnego</b>				
• autor korespondencyjny		5		5
• pierwszy autor	2	6		8
• inny	6	10		16
<b>Liczba rozdziałów w książkach</b>		9		9
<b>Liczba wystąpień ustnych na konferencjach krajowych i międzynarodowych</b>				
• jako autor referujący	1	19		20
• jako współautor	4	17		21
<b>suma</b>	<b>5</b>	<b>36</b>		<b>41</b>
<b>Liczba komunikatów plakatowych</b>	16	23		39
<b>Liczba realizowanych projektów w charakterze</b>				
• głównego wykonawcy	2	1		3
• wykonawcy		4		4
<b>suma</b>	<b>2</b>	<b>5</b>		<b>7</b>

\*w przypadku braku IF<sub>5-letni</sub> uwzględniono IF zgodny z rokiem opublikowania

\*\* liczba punktów MNiSW za publikacje od roku 2004

Barbara Agata Leśniewska