

Ewa Biaduń

Warszawa, 22.08.2019r.

Uniwersytet Warszawski

Wydział Chemii

Pracownia Chromatografii i Analityki Środowiska

**Autoreferat pracy doktorskiej pt.**

***„Przygotowanie próbek wód zanieczyszczonych do analizy specjacyjnej As, Cr i Tl”***

**Promotor: dr hab. Beata Krasnodębska-Ostręga**

Arsen, chrom oraz tal należą do grupy bardzo toksycznych pierwiastków znajdujących się na liście priorytetów badawczych Amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska (US EPA). Także polskie instytucje tj. Główny Inspektorat Sanitarny wskazują na potrzebę oznaczania tych pierwiastków nie tylko z perspektywy całkowitych zawartości, ale wskazania ich mobilności lub stopni utlenienia. Analiza specjacyjna tych pierwiastków jest istotnym elementem nowoczesnego monitoringu środowiska, ponieważ ich toksyczność, mobilność, czy biodostępność zależy od stopnia utlenienia oraz formy chemicznej. Warunki środowiskowe, tj. naświetlenie, zawartość tlenu oraz aktywność mikroorganizmów może przyczynić się do zmiany specjacji, co wpłynąć może na rzeczywisty stan skażenia środowiska. Woda, jako abiotyczny element środowiska naturalnego odpowiada za transport zanieczyszczeń, dystrybucję nutrientów, czy zmiany form specjacyjnych. Wodę jako matrycę środowiskową można podzielić na fazę rozpuszczoną oraz fazę zwieszoną (SPM). Woda pozornie jest łatwą matrycą do pobrania i analizowania. Niskie zawartości analitu tj. formy specjacyjnej As, Cr, czy Tl, wysokie zawartości innych pierwiastków, obecność fazy cząstek zawieszonych stanowią problem analityczny. Także sam akt pobrania próbki wpływa na równowagę pomiędzy frakcją rozpuszczoną a fazą zawieszoną, a także na przechodzenie formy utlenionej w zredukowaną i odwrotnie. Związki powierzchniowo czynne, obecne w zbiornikach powierzchniowych w wyniku presji antropogenicznej, mogą wpływać na jakość uzyskanych wyników, szczególnie w analizie specjacyjnej. Dlatego możliwość wydzielenia z matrycy wody poszczególnych form pierwiastków, izolacja ich od interferentów i zateżenie to kierunek rozwoju metod z zakresu analityki środowiska.

W przedstawionej pracy opisałam wyniki badań nad przygotowaniem próbek wód zanieczyszczonych surfaktantami przed analizą specjacyjną As, Cr i Tl. Próbki, które

wykorzystałam w opisanych badaniach pobrano z dwóch zbiorników wodnych zlokalizowanych niedaleko kombinatu górnico-hutniczego rud ołowiu i cynku Bolesław w Bukownie oraz z rzeki Wkry niedaleko miejscowości Pomiechówek. Zbiorniki te różniły się stopniem skażenia i zawartością surfaktantów. Po przeprowadzeniu frakcjonowania fizycznego w pobranych próbkach sprawdziłam powinowactwo poszczególnych form As, Cr i Tl do zawiesiny (SPM). Stwierdziłam, że związki As(III) oraz Cr(III) ulegają zatrzymaniu na SPM, natomiast Tl(III) w postaci kompleksu Tl(III)DTPA nie jest zatrzymywany. Prawdopodobnie spowodowane jest to redukcją Tl(III) do Tl(I) podczas oddziaływania kompleksu Tl(III) z matrycą zawiesiny.

Ze względu na niską zawartość As, Cr i Tl w środowisku przed właściwym oznaczeniem należy dane pierwiastki zatężyć. Do zatężenia i wydzielenia pierwiastków wykorzystywałam ekstrakcję do fazy stałej (SPE) z zastosowaniem pirolidynoditiokarbaminianu amonu (APDC) oraz dietylenoditokarbaminanu sodu (DDTC), a także  $\text{Al}_2\text{O}_3$  modyfikowanego dodecylosiarczanem sodu (SDS). Modyfikacja próbek roztworem DDTC miała na celu rozdzielenia form specjacyjnych As i Tl na sączku membranowym. Możliwe było jedynie rozdzielenie dwóch form specjacyjnych As bez dodatku Cr i Tl. Na sączku osadzał się As(III)DDTC, a As(V) przechodził bez zatrzymania. Obecność jonów Cr silnie interferowało rozdzielnie form As. Kompleks Tl(III)DDTC uległ selektywnemu strąceniu. Ważne analitycznie wyniki uzyskano jedynie dla próbek wodnych, w przypadku ekstraktu roślinnego nie uzyskano istotnych analitycznie rozwiązań. Próbę modyfikacji kolumny SPE roztworem APDC rozpoczęto od eksperymentów probówkowych. Nie wskazały dobrej drogi modyfikacji i rozdzielenia form Cr i Tl. Obiecujące wyniki uzyskano jedynie dla As. Arseniany(III) w postaci osadu As(III)PDC zatrzymano na sorbencie, natomiast arseniany(V) nie ulegały redukcji do arsenianów(III) i nie były zatrzymywane. Zatrzymane arseniany(III) można usunąć poprzez utlenienie do arsenianów(V) w obecności  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Nie udało się jednocześnie wytrącić osadów As(III), Cr(III) i Tl(III) z PDC, co było celem a złożoność procedury, która ewentualnie mogłaby powstać spowodowało, że zarzucono ten kierunek. Zastosowanie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  modyfikowanego SDS, jako wypełnienia kolumny SPE pozwoliło na opracowanie procedury znacznego zatężenia i oddzielenia Tl(III). Zatężenie można było przeprowadzić nawet z 50 mL próbek. Procedura ta charakteryzowała się dużą tolerancją na nadmiary jonów Tl(I) nad Tl(III), w stosunku do innych proponowanych. Nawet 200-krotny nadmiar jonów Tl(I) do Tl(III), 500-krotny nadmiar Pb(II) i Cd(II) oraz 2000-krotny nadmiar Zn(II) również nie wpływał na

zatrzymanie Tl(III). Największą zaletą opracowanej procedury jest możliwość bezpośredniego oznaczania talu.

Surfaktanty obecne w analizowanej próbce mogą wpływać na wyniki oznaczeń, zwłaszcza voltamperometrycznych, dlatego istotne jest ich usunięcie przed analizą. Do tego celu wykorzystywałam warstwy fotoaktywne składające się z tlenków  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oraz  $\text{WO}_3$ . Ze względu na stabilność warstw aktywnych zależną od pH można stosować je w różnym środowisku reakcji. Warstwy te wykorzystywałam podczas rozkładu modelowych związków powierzchniowo czynnych SDS oraz Tritonu X-114. W przypadku zachowania tej samej powierzchni warstwy aktywnej fotokatalizatora, zmiana objętości roztworu przyspieszyła efektywność rozkładu Tritonu X-114. Zmniejszenie objętości roztworu poddanego degradacji pozwoliło na skrócenie czasu naświetlania. Ponadto przyłożenie różnicy potencjałów (1,2 V) do płytki z warstwami fotoaktywnymi znacznie przyspieszyło rozkład związków powierzchniowo czynnych. Następnie sprawdziłam możliwość wykorzystania fotodegradacji przed analizą specjacyjną As, Cr i Tl. Arseniany(III) i arseniany(V) okazały się fotostabilne podczas 2-godzinnej fotokatalizy z warstwą aktywną  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{WO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  po nasyceniu próbki tlenem oraz 4-godzinnej fotolizy po nasyceniu próbki argonem. Organiczne pochodne arsenu, tj. MMA i DMA były fotostabilne podczas 4-godzinnej fotodegradacji. Zastosowanie EDTA jako kompleksonu stabilizującego jony Cr(III) było bardzo efektywne, nawet 4-godzinna fotokataliza z warstwą aktywną  $\text{WO}_3/\text{WO}_3/\text{WO}_3$  oraz w obecności równomolowego dodatku  $\text{MnO}_2$  nie powoduje utlenienia Cr(III)EDTA do Cr(VI). Obecność jonów Fe(II) w próbce znacznie wpływała na niestabilność Cr(VI). W procesie 6-godzinnej fotodegradacji forma ta ulegała redukcji lub przechodziła w formę  $\text{HCrO}_4^{2-}$ . Także obecność SDS nie sprzyja fototrwałości form specjacyjnych Cr. Do oznaczenia specjacji Cr można wykorzystać analizę pośrednią, po wcześniejszym rozdzieleniu form specjacyjnych. W przypadku analizy specjacyjnej Tl stwierdzono, że heterogeniczna fotokataliza nie powoduje utlenienia Tl(I) w obecności matrycy wodnej lub z dodatkiem DTPA. Nawet 100-krotny nadmiar jonów Fe(III) nad jonami Tl(I) nie powodował utleniania Tl(I) podczas 2-godzinnej heterogenicznej fotolizy w obecności warstwy aktywnej  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{WO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Redukcja Tl(III) podczas kompleksowania z DTPA wynosiła do 3%, natomiast po 2 godzinach naświetlania wzrosła do ponad 4% (ASV). Otrzymana redukcja Tl(III) jest porównywalna do samoredukcji Tl(III) podczas przygotowywania wzorca – Tl(III)DTPA. Nawet obecność matrycy wody rzecznej oraz dodatek SDS nie spowodował większej redukcji Tl(III). Porównanie międzymetodyczne voltamperometrii ze wstępnym zateżaniem z SEC ICP MS pozwoliło potwierdzić otrzymane wyniki.

Podsumowując można zaproponować łącznie SPE oraz „miękkiej mineralizacji” z fotokatalizą i oznaczaniem metodami o niskich GO tj. woltamperometrycznych czy ICP MS. Takie połączenie może być wykorzystywane jako pełny scenariusz analizy specjacyjnej As i Tl w wodach zanieczyszczonych surfaktantami. W przypadku Cr specjacja musiałaby być badana pośrednio.

Badania przedstawione w rozprawie doktorskiej zostały opublikowane w 5 pracach w czasopiśmie z listy filadelfijskiej: *Microchimica Acta* 183 (2016): 177–183, *Chemosphere* 144 (2016): 1216-1223, *Applied Surface Science* 388 (2016): 746–752, *Chemosphere* 207 (2018): 481-488 oraz *Analytica Chimica Acta* 1076 (2019): 48-54 oraz w rozdziale pt. Sample pretreatment for trace speciation analysis – sampling, pretreatment and storage monografii *Inorganic Trace Analytics*, De Gruyter i w rozdziale pt. Miękką mineralizacja” fotokataliza heterogeniczna związków powierzchniowych z wykorzystaniem mieszaniny tritlenków wolframu i żelaza” w monografii „Nowe Strategie w Analizie Elektrochemicznej” WN Akapit.