

Streszczenie rozprawy doktorskiej Moniki Anny Marcinkowskiej pt.:

Wielopierwiastkowa analiza specjacyjna wody zaawansowaną techniką sprzężoną HPLC/ICP-DRC-MS

W prezentowanej rozprawie doktorskiej przedstawiono podsumowanie wyników badań prowadzonych w okresie od 2012 do 2016 roku w ramach studium doktoranckiego. Wyniki zostały zaprezentowane w formie oryginalnych artykułów naukowych opublikowanych w czasopiśmie z listy filadelfijskiej [**Załączniki I-V**].

Prowadzone prace miały na celu opracowanie nowych procedur analitycznych pozwalających na wielopierwiastkową analizę specjacyjną wysoce toksycznych form specjacyjnych arsenu, chromu i antymonu: As^{III} , As^{V} , Cr^{VI} , Sb^{III} i Sb^{V} w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi za pomocą techniki sprzężonej wysokosprawnej chromatografii cieczowej połączonej ze spektrometrią mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ang. *high performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry*, HPLC/ICP-DRC-MS). Wiele uwagi poświęcono kontroli i zapewnieniu jakości uzyskanych wyników analiz.

Jak dotąd większość procedur analitycznych umożliwiających analizę specjacyjną dotyczyło oznaczania form specjacyjnych pojedynczych pierwiastków. Jednakże dzięki dostępności zaawansowanej techniki sprzężonej HPLC/ICP-DRC-MS pozwalającej na analizę wielopierwiastkową możliwe stało się również opracowanie bardziej efektywnych procedur pozwalających na wielopierwiastkową analizę specjacyjną. Przeprowadzone studia literaturowe mające na celu pogłębienie posiadanej wiedzy na temat wielopierwiastkowej analizy specjacyjnej za pomocą HPLC/ICP-DRC-MS wykazały rosnące zainteresowanie tą dziedziną chemii analitycznej [**Załącznik I**]. Jednocześnie pozwoliły one zidentyfikować istniejące braki oraz problemy pojawiające się podczas opracowywania tego typu procedur analitycznych. Należą do nich: trudności w doborze optymalnych warunków rozdzielania i oznaczania oraz eliminacja interferencji spektralnych dla form specjacyjnych kilku pierwiastków jednocześnie, stosunkowo długi czas analizy, problemy z zapewnieniem spójności pomiarowej wynikające z braku odpowiednich certyfikowanych materiałów odniesienia (ang. *certified reference material*, CRM), czy brak danych dotyczących szacowania budżetu niepewności.

W związku z tym w pierwszej części badań przeprowadzono optymalizację parametrów pracy HPLC/ICP-DRC-MS w celu rozdzielania i oznaczenia form specjacyjnych arsenu i chromu: As^{III} , As^{V} , Cr^{VI} [**Załącznik II**]. Możliwości eliminacji interferencji spektralnych towarzyszących oznaczaniu tych pierwiastków sprawdzono wykorzystując dynamiczną komorę reakcyjną (ang. *dynamic reaction cell*, DRC) oraz dwa gazy reakcyjne: amoniak i tlen. W wyniku przeprowadzonych eksperymentów uzyskano dwie procedury analityczne pozwalające na oznaczanie wyżej wymienionych form specjacyjnych w zakresach stężeń od $0.5\text{-}10.0\ \mu\text{g L}^{-1}$ (procedura 1A) oraz od $5\text{-}50\ \mu\text{g L}^{-1}$ (procedura 1B) w czasie odpowiednio 3 i 6 minut. Parametry walidacyjne takie jak: granica wykrywalności (ang. *Limit of Detection*,

L_D), granica oznaczalności (ang. *Limit of Quantification*, L_Q), liniowość, precyzja czy poprawność zostały wyznaczone dla obu procedur analitycznych. Spójność pomiarową zapewniono wykorzystując metodę dodatku wzorca.

W drugiej części badań przeprowadzono optymalizację parametrów pracy HPLC/ICP-DRC-MS w celu opracowania procedury analitycznej dla oznaczania form specjacyjnych arsenu, chromu i antymonu: As^{III} , As^V , Cr^{VI} , Sb^{III} i Sb^V w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi [**Załącznik III**]. W wyniku eksperymentów opracowano procedurę pozwalającą na pełne rozdzielenie analitów w czasie 15 minut oraz ich oznaczenie w zakresach stężeń od poniżej $1 \mu g L^{-1}$ do $10 \mu g L^{-1}$ (procedura 2). Przeprowadzono walidację procedury analitycznej wyznaczając wyżej wspomniane parametry. Następnie procedurę zastosowano do oznaczania form specjacyjnych As^{III} , As^V , Cr^{VI} , Sb^{III} i Sb^V w 30 próbkach wody mineralnej o niskiej, średniej i wysokiej mineralizacji [**Załącznik IV**].

Bardzo ważnym zagadnieniem będącym jednocześnie niemałym wyzwaniem chemii analitycznej jest zapewnienie jakości wyników analitycznych. Zadanie to powinno być realizowane między innymi poprzez walidację procedur analitycznych, zapewnienie spójności pomiarowej oraz szacowanie budżetu niepewności.

Z tego względu w prezentowanej rozprawie doktorskiej przedstawiono również sposoby szacowania budżetu niepewności w analizie specjacyjnej [**Załącznik V**]. Omówiona w załączonej publikacji technika szacowania budżetu niepewności w oparciu o dane uzyskane w procesie walidacji została wykorzystana do wyznaczenia niepewności pomiarowej stężenia form specjacyjnych arsenu, chromu i antymonu w próbkach rzeczywistych.

- [Załącznik I] M. Marcinkowska, D. Barańkiewicz, *Multielemental speciation analysis by advanced hyphenated technique – HPLC/ICP-MS: A review*, *Talanta* 161 (2016) 177-204.
- [Załącznik II] M. Marcinkowska, I. Komorowicz, D. Barańkiewicz, *Study on multielemental speciation analysis of Cr(VI), As(III) and As(V) in water by advanced hyphenated technique HPLC/ICP-DRC-MS. Fast and reliable procedures*, *Talanta* 144 (2015) 233-240.
- [Załącznik III] M. Marcinkowska, I. Komorowicz, D. Barańkiewicz, *New procedure for multielemental speciation analysis of five toxic species: As(III), As(V), Cr(VI), Sb(III) and Sb(V) in drinking water samples by advanced hyphenated technique HPLC/ICP-DRC-MS*, *Analytica Chimica Acta* 920 (2016) 102-111.
- [Załącznik IV] M. Marcinkowska, W. Lorenc, D. Barańkiewicz, *Study of the impact of bottles material and color on the presence of As^{III} , As^V , Sb^{III} , Sb^V and Cr^{VI} in matrix rich mineral water – multielemental speciation analysis by HPLC/ICP-DRC-MS*, *Microchemical Journal – praca zaakceptowana*.
- [Załącznik V] D. Barańkiewicz, B. Pikosz, M. Belter, M. Marcinkowska, *Speciation analysis of chromium in drinking water samples by ion-pair reversed-phase HPLC-ICP-MS: Validation of the analytical method and evaluation of the uncertainty budget*, *Accredit. Qual. Assur.* 18 (2013) 391-401.