

UNIWERSYTET ŚLĄSKI
Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii



Autoreferat

(załącznik nr 2 do wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego)

Katarzyna Pytlakowska

**Zminiaturyzowane procedury zatężania do oznaczania śladowych
zawartości pierwiastków w próbkach roztworowych rentgenowską
spektrometrią fluorescencyjną z dyspersją energii**

Katowice 2016

1. Imię i Nazwisko: Katarzyna Pytlakowska

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe:

– Dyplom doktora nauk chemicznych, w dyscyplinie chemia, Instytut Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach, 2004 r.

Tytuł rozprawy doktorskiej: „Zastosowanie barwników ksantenowych do spektrofotometrycznego oznaczania jonów molibdenu (VI) i wolframu (VI) w obecności bromku benzyldodecyldimetyloamoniowego”

Promotor rozprawy doktorskiej: prof. dr hab. Franciszek Buhl

– Dyplom magistra chemii, Instytut Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach, 1996 r.

Tytuł pracy magisterskiej: „Spektrofotometryczne oznaczanie molibdenu w wodach powierzchniowych z zastosowaniem fenylofluoronu i bromku benzyldodecyldimetyloamoniowego”

Promotor pracy magisterskiej: prof. UŚ dr hab. Ewa John, opiekun dr Krystyna Kania

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych:

01.10.1996–30.09.2004 Uniwersytet Śląski, Instytut Chemii,
Zakład Chemii Analitycznej; stanowisko: asystent
naukowo-dydaktyczny

01.10. 2004 do nadal Uniwersytet Śląski, Instytut Chemii,
Zakład Chemii Analitycznej; stanowisko: adiunkt

4. Przebieg pracy naukowej

Moja praca naukowa jest związana z Zakładem Chemii Analitycznej Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego. W Zakładzie tym wykonałam zarówno swoją pracę magisterską, jak i doktorską. Praca magisterska pt.: „Spektrofotometryczne oznaczanie molibdenu w wodach powierzchniowych z zastosowaniem fenylofluoronu i bromku benzyldodecyldimetyloamoniowego” dotyczyła oznaczania śladowych zawartości molibdenu w próbkach wody pochodzącej z ujęć rzecznych zlokalizowanych na terenie Śląska. Tematykę dotyczącą zastosowania spektrofotometrii UV-Vis w analizie nieorganicznej kontynuowałam również w pracy doktorskiej. W ramach badań opracowałam nowe metody oznaczania śladowych zawartości molibdenu i wolframu z zastosowaniem galleiny i czerwieni bromopirogallowej w obecności bromku benzyldodecyldimetyloamoniowego, określiłam przydatność metod opartych na współstrącaniu z nośnikami organicznymi i nieorganicznymi do izolacji i zatężania śladowych zawartości tych metali,

a także wskazałam możliwość wykorzystania spektrofotometrii pochodnej do oznaczania obydwu metali bez ich wstępnego rozdzielania.

Wyniki badań prowadzonych przed uzyskaniem stopnia doktora przedstawiłam w trzech artykułach, z czego dwa znajdują się w bazie JCR, a jeden jest spoza tej bazy. Ponadto zaprezentowałam je na konferencjach krajowych w formie 3 komunikatów i 17 posterów.

Po uzyskaniu stopnia doktora nauk chemicznych zainteresowałam się wpływem substancji powierzchniowo czynnych na czułość reakcji kompleksowania wybranych jonów metali barwnikami trifenylometanowymi. Badania te miały na celu wyjaśnienie mechanizmu działania surfaktantów w układach metal-barwnik. Opracowałam szereg metod opartych na układach metal-barwnik-kationowa substancja powierzchniowo czynna oraz metal-barwnik-kationowa i niejonowa substancja powierzchniowo czynna. Badania eksperymentalne rozszerzyłam o obliczenia kwantowo-mechaniczne oparte na teorii funkcjonałów gęstości (DFT).

Obecnie, po reorganizacji Zakładu Chemii Analitycznej we wrześniu 2010 r., pracuję w Pracowni Analitycznych Metod Spektroskopowych. Moje prace badawcze związane są głównie z zastosowaniem techniki rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii (EDXRF) do analizy próbek roztworowych. W badaniach wykorzystuje różnego typu metody wstępnego zatężania próbek ciekłych przed pomiarem EDXRF, w tym metody oparte na mikroekstrakcji ciecz-ciecz oraz mikroekstrakcji ciecz-ciało stałe z zastosowaniem nanomateriałów węglowych jako sorbentów.

Poza głównym nurtem badawczym realizuję również badania w zakresie wyznaczenia właściwości antyoksydacyjnych różnego typu materiałów metodami spektrofotometrycznymi we współpracy z Zakładem Chemii Ogólnej i Chromatografii Uniwersytetu Śląskiego. We współpracy z Zakładami: Syntezy Organicznej, Fizyki Chemicznej, Chemii Nieorganicznej, Metaloorganicznej i Katalizy oraz Fizyki Ferroelektryków Uniwersytetu Śląskiego prowadzę badania w zakresie syntezy i badań strukturalnych nowych sorbentów otrzymywanych na drodze chemicznej modyfikacji tlenku grafenu.

Wyniki badań prowadzonych po uzyskaniu stopnia doktora nauk chemicznych przedstawiłam w 28 artykułach znajdujących się w bazie JCR (4 spośród nich jest w druku), a także zaprezentowałam na konferencjach krajowych i zagranicznych w formie 5 komunikatów i 46 posterów.

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. Nr 65, poz. 595 zezm.):

Jako podstawę osiągnięcia habilitacyjnego wybrałam 10 publikacji [H1-H10] o spójnej tematyce, w których jestem autorem wiodącym i autorem do korespondencji. Wszystkie wymienione pozycje znajdują się na liście filadelfijskiej i zostały przedstawione w porządku chronologicznym. Pełne teksty publikacji oraz oświadczenia autorów opisujące indywidualny wkład w powstanie prac znajdują się w załącznikach 6 i 7.

Tytuł osiągnięcia naukowego:

„Zminiaturyzowane procedury zateżania do oznaczania śladowych zawartości pierwiastków w próbkach roztworowych rentgenowską spektrometrią fluorescencyjną z dyspersją energii”

Wykaz publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe:

[H1]. K. Pytlakowska, R. Sitko, Directly suspended droplet microextraction combined with energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry to determine nano levels of phosphate in surface water, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 27 (2012) 460–465; **IF=3,155**; MNiSW=40/50.

[H2]. K. Pytlakowska, R. Sitko, Energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry combined with dispersive liquid-liquid microextraction for simultaneous determination of zinc and copper in water samples, *Analytical Methods*, 5 (2013) 6192–6199; **IF=1,938**; MNiSW=25/50.

[H3]. K. Pytlakowska, M. Dabioch, R. Sitko, Indirect determination of dissolved silicate in surface water using energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry, *Analyst* 139 (2014) 3911–3917; **IF=4,107**; MNiSW=40/50.

[H4]. K. Pytlakowska, Energy-dispersive X-ray spectrometry combined with directly suspended droplet microextraction for determination of dissolved silicate in surface water via silicomolybdenum blue complex, *Talanta*, 128 (2014) 480–485; **IF=3,545**; MNiSW =40/50.

[H5]. K. Pytlakowska, Energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometric determination of phosphate in water samples via a 12-molybdophosphate-crystal violet complex, *Clean-Soil, Air, Water*, 43 (2015) 1475–1480; **IF=1,945**; MNiSW=30/50.

[H6]. K. Pytlakowska, Dispersive micro solid-phase extraction of heavy metals as their complexes with 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol using graphene oxide nanoparticles, *Microchimica Acta*, 183 (2016) 91–99; **IF=3,741**; MNiSW=35/50.

[H7]. K. Pytlakowska, Preconcentration of Zn, Cu and Ni ions from coffee infusions via 8-hydroxyquinoline complexes on graphene prior to energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry determination, *Applied Spectroscopy*, doi: 10.1177/0003702816644758; **IF=1,875**; MNiSW=30/50.

[H8]. K. Pytlakowska, Graphene based preconcentration system prior to energy dispersive X-ray fluorescence spectrometric determination of Co, Ni and Cu ions in wine samples, *Food Analytical Methods*, doi: 10.1007/s12161-016-0412-y; **IF=1,956**; MNiSW=30/50.

[H9]. K. Pytlakowska, Speciation of inorganic chromium in water samples by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31 (2016) 968–974; **IF=3,466**; MNiSW=35/50.

[H10]. K. Pytlakowska, V. Kozik, M. Matussek, M. Pilch, B. Hachuła, K. Kocot, Glycine modified graphene oxide as a novel sorbent for preconcentration of chromium, copper and zinc ions from water samples prior to energy dispersive X-ray fluorescence spectrometric determination, *RSC Advances*, doi: 10.1039/C6RA03662G; **IF=3,840**; MNiSW=35/50.

Dla publikacji H1-H5 Impact Factor oraz punktacja MNiSW dotyczy roku wydania artykułu, dla publikacji H6-H10 zastosowano Impact Factor oraz punktację MNiSW z roku poprzedzającego.

Sumaryczny Impact Factor: **29,565**

Sumaryczna punktacja MNiSW: **340**

Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników

Rentgenowska spektrometria fluorescencyjna (XRF) jest techniką instrumentalną o ugruntowanych podstawach teoretycznych, stosowaną głównie do niedestrukcyjnej analizy próbek stałych. Umożliwia ona wykonanie równoczesnej analizy wielopierwiastkowej z dobrą precyzją i dokładnością w dość krótkim czasie oraz w szerokim zakresie stężeń.

Analiza próbek roztworowych technikami XRF o „klasycznej” geometrii, tzn. za pomocą rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii (EDXRF) oraz rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją długości fali (WDXRF) jest również możliwa. Tego typu próbki są jednorodne i nie występują w nich efekty ziarnistości oraz efekty powierzchniowe typowe dla próbek stałych, natomiast duża głębokość wnikania

promieniowania pierwotnego i mała absorpcja emitowanego promieniowania wtórnego umożliwiają uzyskanie reprezentatywnego wyniku dla całej objętości próbki, a nie tylko dla jej powierzchni. Z drugiej jednak strony próbki roztworowe silnie rozpraszają promieniowanie pierwotne powodując wysokie tło, a pojawiające się w widmach linie rozproszenia koherentnego (bez zmiany energii fotonów-efekt Rayleigha lub Thompsona) i niekoherentnego (ze zmianą energii fotonów-efekt Comptona) zwiększają możliwość wystąpienia interferencji spektralnych. Ponadto dłuższe oddziaływanie promieniowania rentgenowskiego na roztwór może prowadzić do powstawania pęcherzyków gazowych, które mogą zakłócić pomiar i doprowadzić do uzyskania błędnego wyniku. Obecność tych zjawisk powoduje, że typowe granice wykrywalności uzyskiwane technikami XRF o „klasycznej” geometrii przy bezpośredniej analizie próbek roztworowych i 5-30 minutowym czasie zliczania impulsów mieszczą się w zakresie mg L^{-1} , co jest niezadowalające z punktu widzenia analizy śladowej i ultraśladowej [1,2]. Z tego względu oznaczanie pierwiastków w próbkach roztworowych zwykle poprzedzone jest etapem wstępnego zateżenia. Biorąc pod uwagę, że technika XRF jest dedykowana do analizy próbek stałych, najbardziej użytecznymi metodami zateżenia są te, które pozwalają uzyskać w efekcie końcowym stałe próbki cienkowarstwowe. Tego typu próbki z jednej strony zapewniają odpowiednią czułość i rozdzielczość spektralną, a z drugiej upraszczają analizę ilościową ze względu na możliwość pominięcia efektów matrycowych [3].

W dostępnej literaturze można znaleźć różne sposoby przygotowania próbek roztworowych przed pomiarem XRF. Jedne z nich mogą być traktowane jako metody zateżenia a inne nie, ponieważ nie zmieniają stosunku stężenia analitów do matrycy. Przykładem procedury nie będącej zateżeniem jest przekształcenie roztworów w quasi-stałe próbki na skutek wprowadzenia substancji zagęszczających. W większości przypadków procedury te opierają się na dodaniu do badanych roztworów niewielkiej ilości żelatyny, agaru, skrobi czy rozpuszczalnych w wodzie polimerów [4-9]. Do przygotowywania próbek roztworowych do analizy XRF zaproponowano również szereg klasycznych metod zateżenia, w tym liofilizację [10], odparowywanie [11-15], strącanie i współstrącanie [16-26], osadzanie elektrolityczne (elektroosadzanie) [27], ekstrakcję typu ciecz-ciecz [28-31] oraz ekstrakcję typu ciecz-ciało stałe [32-41]. Spośród dostępnej gamy technik zateżenia najczęściej stosowanymi w połączeniu z technikami XRF są ekstrakcja ciecz-ciecz oraz ekstrakcja do fazy stałej [2].

Ekstrakcja typu ciecz-ciecz (LLE) przez lata była powszechnie stosowaną techniką izolacji i zateżenia w połączeniu z różnymi technikami spektrometrii atomowej ze względu

na możliwość selektywnego lub grupowego zateżenia analitów oraz usuwania matrycy. Pomimo swoich niewątpliwych zalet stosunkowo rzadko wykorzystywana jest do przygotowywania próbek przed pomiarem XRF. Wynika to głównie z jej wieloetapowego charakteru oraz konieczności odparowywania dużych objętości często toksycznych rozpuszczalników organicznych, co w konsekwencji znacznie wydłuża czas przygotowania próbki do analizy. Miniaturyzacja LLE i łatwość połączenia mikroekstrakcji ciecz-ciecz (LPME) z techniką EDXRF, a także ograniczona ilość publikacji w tym temacie [42,43] skłoniły mnie do podjęcia badań nad opracowaniem procedur analitycznych do oznaczania śladowych zawartości pierwiastków w próbkach roztworowych z zastosowaniem LPME. Spośród wielu wariantów mikroekstrakcji ciecz-ciecz opisanych w literaturze wybrałam dyspersyjną mikroekstrakcję ciecz-ciecz (DLLME) oraz mikroekstrakcję do kropli ekstrahenta pływającej po powierzchni roztworu próbki (DSDME). DLLME polega ona na energicznym wstrzyknięciu mieszaniny ekstrahenta i odczynnika dyspersyjnego do próbki zawierającej analit i odczynnik kompleksujący. Na tym etapie rozpuszczalnik ekstrahujący ulega rozproszeniu w całej objętości próbki, co przejawia się zmętnieniem roztworu. Dzięki dużej powierzchni kontaktu pomiędzy ekstrahentem a próbką wodną, stan równowagi ustala się bardzo szybko, a wydajność ekstrakcji jest praktycznie niezależna od czasu. Po zakończeniu procesu próbkę poddaje się wirowaniu, w wyniku czego ekstrahent wzbogacony analitem gromadzi się na dnie próbki. Przy pomocy mikrostrzykawki pobiera się odpowiednią jego objętość, nanosi na filtr i suszy. Tak otrzymaną próbkę poddaje się pomiarowi XRF. W przypadku DSDME stosuje się rozpuszczalniki organiczne o gęstości mniejszej niż gęstość wody. W celu przyspieszenia ustalenia się równowagi ekstrakcji, próbkę miesza się przy użyciu mieszadła magnetycznego lub wytrząsa. Wadą DSDME jest brak możliwości dokładnego pobrania warstwy organicznej (kropli ekstrahenta) z powierzchni próbki, co powoduje błędy w oznaczeniach. Aby poprawić precyzję oznaczeń, zaleca się po ekstrakcji odwirować próbkę, dzięki czemu kropla ekstrahenta jest bardziej spójna i łatwiej pobrać ją z powierzchni roztworu.

Ekstrakcja do fazy stałej (SPE) jest najchętniej stosowaną techniką zateżenia w połączeniu z technikami XRF ze względu na szeroki wachlarz dostępnych sorbentów, możliwość otrzymania próbek cienkowarstwowych, w których można zaniedbać efekty matrycowe oraz szybkość i prostotę wykonania. Do niedawna najczęściej stosowanymi sorbentami były m.in.: syntetyczne żywice jonowymienne i chelatujące, chemicznie i fizycznie modyfikowany żel krzemionkowy, folie poliuretanowe czy węgiel aktywny. Obecnie coraz większą popularność zyskują różnego typu nanosorbenty, w tym nanomateriały

węglowe takie jak jedno- i wielościennie nanorurki węglowe, grafen i tlenek grafenu. Wynika to z faktu, że materiały te charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą i pojemnością sorpcyjną, doskonałą wydajnością i stabilnością chemiczną. Jednak zastosowanie tego typu materiałów w klasycznej SPE oraz w jej zminiaturyzowanym wariantcie (SPME) napotyka wiele trudności. Z jednej strony niewielkie rozmiary nanomateriałów oraz elastyczność ich arkuszy może być przyczyną ich wymywania z kolumn. Z drugiej zaś strony tendencja do agregacji wynikająca z silnych oddziaływań π - π powoduje zmniejszenie ich zdolności sorpcyjnych, a wnikanie w pory fazy stałej wypełniającej wnętrze kolumny powoduje wzrost ciśnienia w zestawach do SPE, co w konsekwencji może prowadzić do ich zablokowania [44]. Problemy te można ominąć w dyspersyjnej ekstrakcji do mikro-fazy stałej (DMSPE), w której mikrogramowe ilości nanosorbentów są bezpośrednio rozpraszane w analizowanym roztworze. Umożliwia to prawie natychmiastową interakcję analit-sorbent, dzięki czemu wyraźnie skraca się czas ustalania równowagi procesu. Ze względu na to, że po przesączeniu roztworów przez filtry membranowe uzyskuje się próbki cienkowarstwowe, połączenie DMSPE z techniką EDXRF wydaje się być obiecującym narzędziem do oznaczania pierwiastków śladowych.

Celem niniejszej pracy było opracowanie nowych, opartych na zasadach „zielonej” chemii procedur analitycznych do oznaczania śladowych zawartości pierwiastków, w tym fosforu, krzemu oraz wybranych metali ciężkich, w różnego typu próbkach roztworowych z zastosowaniem rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii (EDXRF).

W pierwszym etapie swoich badań skoncentrowałam się na oznaczaniu pierwiastków o małych masach atomowych, w tym krzemu i fosforu, w próbkach wód techniką EDXRF. Bezpośrednie oznaczanie tego typu pierwiastków jest trudne ze względu na ich niską wydajność fluorescencji oraz emitowanie fotonów o niskich energiach, które są silnie absorbowane przez matrycę próbki. Aby poprawić czułość tych metod zwykle stosuje się pośrednie oznaczanie analitu poprzez pierwiastek, który emituje fotony o dużej energii, charakteryzuje się wysoką wydajnością fluorescencyjną, jest silnie wzbudzany przez promieniowanie charakterystyczne stosowanej lampy i znajduje się w stosunku stechiometrycznym do analitu w badanym związku.

Do oznaczania fosforu (w postaci fosforanów) techniką XRF zaproponowano m.in. metody oparte na wytrącaniu fosforanów Ag_2TiPO_4 [45] i $\text{Bi}_3(\text{PO}_4)_2$ [46]. Fosfor w tych metodach oznaczany jest pośrednio przez Ag i Bi. Wadą tych metod jest konieczność zapewnienia warunków do stechiometrycznego strącania osadów, co wiąże się z potrzebą

usuwania nadmiaru stosowanego odczynnika strącającego oraz związków, które mogłyby współstrącać się wraz z analitem. Aby uniknąć tego typu problemów Leyden et al. opracowali metodę pośredniego oznaczania fosforu przez linię $K\alpha$ Mo opartą na selektywnej ekstrakcji kwasu fosfomolibdenowego do etylooctanu. Uzyskany ekstrakt następnie sorbowano na żelu krzemionkowym funkcjonalizowanym grupami diaminowymi i poddawano analizie XRF [47]. Zaproponowano również dwie metody bezpośredniego oznaczania fosforu technikami: WDXRF po uprzednim strąceniu w postaci molibdenofosforanu chininy [48] oraz EDXRF po osadzeniu fosforanu żelaza (III) na węglu aktywnym [49]. Ze względu na to, że wszystkie omówione wyżej metody oznaczania fosforu techniką XRF są skomplikowane i czasochłonne, podjęłam badania mające na celu opracowanie prostych i bardziej czułych procedur analitycznych. Z dokonanego przeze przegląd literaturowego wynikało również, że krzem w postaci krzemianów nie był dotąd oznaczany w próbkach roztworowych techniką XRF. Skłoniło mnie do podjęcia badań także w tym temacie.

Biorąc pod uwagę, że najczęściej stosowane spektrofotometryczne metody oznaczania krzemianów i fosforanów w wodach oparte są na tworzeniu trudno rozpuszczalnych w wodzie kompleksów jonowo-asocjacyjnych typu heteropolikwas-niechelatujący barwnik zasadowy lub tworzeniu po redukcji heteropolikwasów odpowiednich błękitów, postanowiłam zaadoptować je do opracowania nowych procedur analitycznych do oznaczania krzemianów i fosforanów w wodach techniką EDXRF [**H1**, **H3-H5**]. W opracowanych metodach dokonuje się pośredniego oznaczenia fosforu [**H1**, **H5**] i krzemu [**H3**, **H4**] przez linię $K\alpha$ molibdenu. Korzystny stosunek wagowy fosforu do molibdenu (1:37) oraz krzemu do molibdenu (1:41) w badanych układach sprawia, że opracowane procedury charakteryzują się dużą czułością.

Opracowane przeze mnie procedury analityczne do oznaczania fosforu techniką EDXRF są selektywne w obecności dużych nadmiarów krzemianów. Oznaczeniu krzemianów zaproponowanymi metodami nie przeszkadza obecność fosforanów w ilości mniejszej lub równej zawartości krzemianów. Przy większej zawartości fosforanów w wodzie uzyskiwałam zawyżone wyniki oznaczania krzemianów. Poprawę selektywności tych metod uzyskałam przez wprowadzenie kwasu winowego, który rozkłada kwas molibdenofosforowy jednocześnie nie wpływając na tworzenie kwasu molibdenokrzemowego [50,51]. Wykazałam, że stężenie 9×10^{-3} mol L^{-1} kwasu winowego w próbce wystarcza, by ilościowo oznaczyć krzemiany w obecności 8-krotnego wagowego nadmiaru fosforanów, znacznie wyższego niż normalnie spotykany w wodach powierzchniowych.

Opracowane procedury analityczne zastosowałam do oznaczania fosforanów i krzemianów w wodach powierzchniowych. Wiarygodność otrzymanych wyników potwierdziłam wykonując analizę próbek z dodatkiem wzorca, a także zweryfikowałam porównując z wynikami uzyskanymi techniką atomowej spektrometrii optycznej ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnej (ICP-OES). Odzysk wzorca powyżej 93% oraz błąd względny pomiędzy wynikami uzyskanymi zaproponowanymi procedurami i techniką ICP-OES nie przekraczający 3% potwierdziły przydatność opracowanych przez mnie metod do analizy wód na zawartość fosforanów i krzemianów.

W kolejnym etapie swoich badań skupiłam się na oznaczaniu wybranych metali ciężkich techniką EDXRF w różnego typu próbkach roztworowych, w tym w wodach powierzchniowych [H2, H6, H9, H10], winach [H8] i naparach kawy [H7]. Oznaczanie tego typu analitów od lat budzi ogromne zainteresowanie ze względu na to, że metale ciężkie nie ulegają biodegradacji i mogą być kumulowane w tkankach organizmów żywych zakłócając przebieg podstawowych funkcji życiowych. Ze względu na niską zawartość tych pierwiastków w próbkach roztworowych, na poziomie $\mu\text{g L}^{-1}$, zastosowałam wstępne zateżenie analitów technikami: dyspersyjnej mikroekstrakcji ciecz-ciecz (DLLME) [H2] oraz dyspersyjnej ekstrakcji do mikro-fazy stałej (DMSPE) [H6-H10].

Dyspersyjną mikroekstrakcję ciecz-ciecz i technikę EDXRF zastosowałam do oznaczania jonów Cu(II) i Zn(II) w próbkach wód [H2]. Kluczowymi parametrami wpływającymi na efektywność DLLME są właściwy dobór ekstrahenta i odczynnika dyspergującego oraz ich objętości, pH środowiska i stężenia odczynnika kompleksującego. Na podstawie badań wstępnych stwierdziłam, że kompleksy badanych metali z 2-(5-bromo-2-pirydylo)-5-dietyloaminofenolem (5-Br-PADAP) mogą być ekstrahowane do tetrachlorku węgla i chloroformu. Jednak ze względu na niską efektywność ekstrakcji, wynikającą z m.in. z słabej dyspersji chloroformu w próbce (brak charakterystycznego zmętnienia roztworu) pomimo stosowania różnych odczynników dyspergujących (aceton, etanol, metanol), w toku dalszych badań stosowałam tetrachlorek węgla (30 μL). W trakcie badań nie stwierdziłam istotnej statystycznej różnicy pomiędzy wynikami uzyskiwanymi z zastosowaniem badanych odczynników dyspergującym, natomiast istotny okazał się wpływ ich objętości. Aby uzyskać wysoki współczynnik zateżenia i optymalną efektywność ekstrakcji, stosowałam 500 μL metanolu. W kolejnym etapie określiłam optymalne warunki tworzenia kompleksów (pH=6, stężenie 5-Br-PADAP $5,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$). Dla wyznaczonych warunków przebiegu procedury DLLME wyznaczyłam podstawowe parametry walidacyjne. Szczegółowo omówiony został

wpływ poszczególnych etapów zaproponowanej procedury na całkowitą precyzję oznaczania wybranych jonów metali. Na całkowitą niepewność opracowanej metody składają się: etap ekstrakcji, etap nanoszenia fazy organicznej na podłoże oraz etap pomiaru obejmujący błędy związane z pozycjonowaniem próbki, niestabilnością aparatury oraz statystyką zliczeń fotonów. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdziłam, że największy wpływ na precyzję zaproponowanej procedury DLLME-EDXRF mają etapy: ekstrakcji (odpowiednio 5,4% i 5,9% dla Cu i Zn) i nanoszenia próbki na podłoże (4,4% dla Cu i 4,9% dla Zn). Najmniejszy wpływ na precyzję miały natomiast błędy związane z samym pomiarem (nie przekraczały 0,8%). Opracowaną metodę zastosowałam do oznaczania zawartości miedzi i cynku w wodach powierzchniowych techniką EDXRF. Rzetelność procedury DLLME-EDXRF sprawdziłam analizując próbki wód z dodatkiem wzorca oraz porównując wyniki oznaczeń z wynikami uzyskanymi niezależną techniką ICP-OES. Odzysk wzorca na poziomie 91,4–95% oraz błąd względny nie przekraczający 4% potwierdził przydatność opracowanej przez mnie procedury analitycznej do analizy wód na zawartość jonów Cu(II) i Zn(II).

Dalsze moje badania nad oznaczaniem wybranych metali ciężkich w próbkach roztworowych techniką EDXRF skoncentrowane były na zastosowaniu ekstrakcji do mikro-fazy stałej (DMSPE) jako etapu wstępnego zateżnienia analitów [H6-H10]. Opracowanie metod opartych na kombinacji DMSPE-EDXRF składa się z 3 etapów: (i) optymalizacji warunków DMSPE, (ii) wyznaczenia podstawowych parametrów walidacyjnych opracowanej metody analitycznej i określenia wpływu pierwiastków matrycowych na wyniki oznaczania analitów, (iii) zastosowanie opracowanej procedury analitycznej do analizy próbek rzeczywistych.

Kluczowymi parametrami na etapie optymalizacji procedury DMSPE są: pH środowiska, stężenie odczynnika kompleksującego, masa sorbentu, czas mieszania oraz objętość próbki. Z punktu widzenia stosowanej techniki pomiarowej istotne znaczenie mają: masa stosowanego sorbentu oraz dopasowanie średnicy otrzymanej próbki do rozmiarów wiązki promieniowania rentgenowskiego. Ilość złoża powinna być tak dobrana, aby z jednej strony gwarantować wysoką efektywność etapu zateżnienia, a z drugiej, by możliwe było uzyskanie w etapie końcowym próbki cienkowarstwowej. Z kolei dopasowanie powierzchni osadzonego na filtrze sorbentu wraz z zaadsorbowanymi analitami do rozmiarów wiązki promieniowania wpływa na efektywność wzbudzenia wyekstrahowanych pierwiastków. Im większa jest średnica analizowanej próbki tym mniejsza jest intensywność rejestrowanego promieniowania rentgenowskiego, ponieważ tylko część osadzonych na złożu pierwiastków ulega wzbudzeniu. W konsekwencji prowadzi to do obniżenia czułości procedury. W pracach

[H6-H10], aby zapewnić optymalne warunki wzbudzenia pierwiastków zaadsorbowanych na powierzchni sorbentu, analizowałam próbki o średnicy 5 mm.

W swoich badaniach nad zastosowaniem DMSPE do zatężania wybranych metali ciężkich przed ich oznaczeniem techniką EDXRF stosowałam sorbenty nanowęglowe takie jak grafen, tlenek grafenu oraz chemicznie zmodyfikowany glicyną tlenek grafenu (GO-Gly).

W pracach [H7 i H8] jako sorbent zastosowałam grafen. Grafen ma bardzo dużą powierzchnię właściwą, która wynika z jego morfologii. Sześciokątne ustawienie atomów węgla o hybrydyzacji sp^2 oraz widoczność każdego atomu na powierzchni arkusza sprawia, że materiał ten charakteryzuje się dużą zdolnością sorpcyjną, a także wchodzi w silne interakcje z cząsteczkami o właściwościach hydrofobowych. Dodatkowo duża gęstość π -elektronowa sprzyja sorpcji związków o strukturze aromatycznej. Jony metali obecne w roztworach w postaci uwodnionej lub jako kompleksy związane z prostymi anionami nie są adsorbowane na arkuszach grafenu. Adsorpcja tego typu analitów możliwa jest dopiero po przeprowadzeniu ich w związki kompleksowe o właściwościach hydrofobowych [52,53]. W swoich badaniach zastosowałam 8-hydroksychinolinę [H7] oraz kupferron [H8] jako odczynniki kompleksujące. Kolejnym problemem napotkanym w trakcie optymalizacji procedury DMSPE było otrzymanie stabilnej zawiesiny grafenu. Właściwości hydrofobowe grafenu sprawiają, że jest on trudny do rozproszenia we wszystkich rozpuszczalnikach z powodu silnych oddziaływań van der Waalsa oraz oddziaływań typu π - π , które sprzyjają jego agregacji. Tendencję tą można zmienić na drodze chemicznej modyfikacji jego powierzchni (przyłączanie różnego typu grup funkcyjnych) lub przez wprowadzenie substancji powierzchniowo czynnych. Z tego względu do stabilizacji zawiesiny wodnej hydrofobowego grafenu zastosowałam Triton X-100, niejonową substancję powierzchniowo czynną. Pozwoliło mi to z jednej strony na wprowadzanie w sposób ilościowy masy sorbentu mniejszej niż 1 mg, a z drugiej w istotny sposób poprawiło precyzję uzyskiwanych wyników.

Jednym z najważniejszych parametrów wpływających na efektywność procedury DMSPE-EDXRF opartej na sorpcji hydrofobowych kompleksów jonów metali na powierzchni grafenu jest pH środowiska. Powinno być ono tak dobrane, aby z jednej strony uzyskać wysoką wydajność sorpcji, a z drugiej by wraz z sorpcją nie następowało współstrącanie odpowiednich wodorotlenków. Badania wstępne przeprowadziłam dla mieszaniny jonów Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) i Pb(II). Stwierdziłam, że przy pH 5,5 ilościowo sorbują się kompleksy 8-hydroksychinoliny z jonami Ni(II), Cu(II) oraz Zn(II), a w środowisku o pH 3 kupferroniany Co(II), Ni(II) i Cu(II). Mając na uwadze uzyskane wyniki opracowałam dwie procedury, które zastosowałam do oznaczania

jonów Ni(II), Cu(II) i Zn(II) w naparach kawy [H7] oraz Co(II), Ni(II) i Cu(II) w próbkach win [H8]. Dokładność oznaczeń potwierdziłam metodą dodatku wzorca oraz techniką ICP-OES. Odzysk wzorca na poziomie 96–103% dla metody opartej na 8-hydroksychinolinie i 93,5–103,2% dla metody opartej na kupferronie potwierdził przydatność opracowanych przeze mnie metod do analizy naparów kawy i win.

W pracach [H6 i H9] zastosowałam tlenek grafenu (GO) jako sorbent. GO otrzymuje się w wyniku utleniania grafenu, któremu towarzyszy zaburzenie nienasyconej struktury grafenu i zmiana hybrydyzacji niektórych atomów węgla z sp^2 do sp^3 . W wyniku tego procesu do arkusza grafenu zostają wprowadzone grupy hydroksylowe (-OH) i epoksydowe (-O-) w płaszczyźnie złożonej z pierścieni aromatycznych oraz grupy karbonylowe (-C=O) i karboksylowe (-COOH) na jego krawędziach. Wprowadzone do struktury GO tlenowe grupy funkcyjne z jednej strony sprawiają, że tlenek grafenu ma właściwości hydrofilowe i łatwo ulega eksfoliacji w wodzie tworząc stabilne zawiesiny koloidalne składające się głównie z pojedynczych warstw arkuszy, a z drugiej sprzyjają tworzeniu się wiązań jonowych i koordynacyjnych zarówno ze związkami organicznymi, jak i jonami metali [54,55].

Sorpcja jonów metali na powierzchni GO zależy od pH środowiska. Wynika to z faktu, że przy pH 3,9 powierzchnia GO jest elektrycznie obojętna. Wraz ze wzrostem pH następuje jonizacja obecnych na arkuszu GO grup funkcyjnych, dzięki czemu powierzchnia sorbentu uzyskuje ładunek ujemny sprzyjający oddziaływaniom z jonami metali [53]. Z drugiej strony prowadzenie sorpcji w zbyt alkalicznym środowisku może zakłócać przebieg procesu ze względu na możliwość wytrącania się jonów metali w postaci wodorotlenków lub ich przechodzenie w postać anionową. Jeśli na powierzchni GO adsorbowane są kompleksy jonów metali przy optymalizacji pH należy dodatkowo uwzględnić warunki tworzenia tych związków.

W pracy [H6] zaproponowałam metodę do grupowego zatężania jonów Cr(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) i Pb(II) w postaci kompleksów z 2-(5-bromo-2-pirydylaz)-5-dietyloaminofenolem (5-Br-PADAP) na powierzchni tlenku grafenu. Najwyższe odzyski dla wszystkich badanych jonów metali (powyżej 95%) uzyskałam przy pH 8, stężeniu 5-Br-PADAP $3,05 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} , czasie mieszania 15 min., masie sorbentu 200 μg oraz objętości próbki 50 mL. Opracowaną metodę zastosowałam do oznaczania zawartości tych jonów w próbkach wód (rzecznej, jeziornej, ścieki). W celu określenia dokładności metody wykonałam oznaczenia w wodach z dodatkiem wzorca. Odzyski wzorca na poziomie 94,4%–103,5% pokazują, że metoda ta może znaleźć zastosowanie do oznaczania śladowych zawartości wybranych jonów metali w wodach powierzchniowych.

Tlenek grafenu zastosowałam również do opracowania procedury pozwalającej na analizę specjacyjną jonów Cr(III) i Cr(VI) w wodach powierzchniowych techniką EDXRF [H9]. Analiza specjacyjna od lat cieszy się ogromnym zainteresowaniem ze względu na to, różne związki tego samego pierwiastka mogą mieć odmienne oddziaływanie na organizmy żywe. Jednym z pierwiastków często poddawanych analizie specjacyjnej jest chrom, który występuje w środowisku w postaci Cr(III) i Cr(VI). Z jednej strony związki Cr(III) w odpowiednich ilościach są niezbędne do prawidłowego funkcjonowania organizmów żywych, a z drugiej połączenia Cr(VI) wykazują silne działanie rakotwórcze i toksyczne. Z tego względu kontrola zawartości poszczególnych form chromu w próbkach środowiskowych jest zasadna. Biorąc pod uwagę fakt, że zawartość chromu w wodach powierzchniowych kształtuje się zwykle na poziomie $\mu\text{g L}^{-1}$, tylko nieliczne techniki, w tym atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją elektrotermiczną (ETAAS) i spektrometria mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-MS), posiadają odpowiednią czułość, by bezpośrednio oznaczyć tak małe jego stężenie. Z drugiej jednak strony umożliwiają one oznaczenie jedynie całkowitej zawartości chromu w próbkach. Z tego względu analiza specjacyjna chromu wymaga zastosowania wstępnej izolacji i/lub zatężania.

Metoda opisana przeze mnie w pracy [H9] opiera się na selektywnej sorpcji jonów Cr(III) na powierzchni GO, podczas gdy jony Cr(VI) pozostają w roztworze. Po redukcji Cr(VI) do Cr(III) przy pomocy stężonego kwasu siarkowego i etanolu, oznacza się całkowitą zawartość chromu. Zawartość Cr(VI) w próbce określa się z różnicy pomiędzy całkowitą zawartością chromu a oznaczoną zawartością Cr(III). Ze względu na nieselektywność stosowanego sorbentu istotnym etapem badań było określenie wpływu matrycy na wyniki oznaczania jonów Cr(III) zaproponowaną metodą. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdziłam, że obecne w wodach jony metali alkalicznych i ziem alkalicznych oraz większość przebadanych anionów nie zakłócają oznaczania jonów Cr(III) nawet gdy obecne są w dużych nadmiarach. W przypadku jonów metali przejściowych takich jak Mn(II), Zn(II), Co(II), Cu(II), Ni(II) i Pb(II), negatywny wpływ na wyniki oznaczania Cr(III) obserwowałam, jeśli ich zawartość jest 25-krotnie wyższa niż zawartość analitu. Biorąc jednak pod uwagę, że zawartość tych jonów w wodach powierzchniowych jest znacznie niższa niż wyznaczony próg, opracowana procedura może być zastosowana do analizy specjacyjnej chromu. Potwierdziłam to analizując różnego typu wody powierzchniowe z dodatkiem i bez dodatku wzorca. Odzyski wzorca dla przebadanych próbek wody mieściły się w zakresie 93–98,5%. Ponadto wiarygodność opracowanej procedury zweryfikowałam oznaczając całkowitą

zawartość chromu w certyfikowanym materiale odniesienia NIST 1640a. Zgodność uzyskanych wyników z wartością certyfikowaną dowodzi użyteczności opracowanej metody do oznaczania chromu(III) w wodach powierzchniowych.

W pracy **H10** zaproponowałam nowy, otrzymany na drodze chemicznej modyfikacji tlenku grafenu glicyną (GO-Gly), sorbent do dyspersyjnej ekstrakcji do mikro-fazy stałej. Synteza GO-Gly oparta była na substytucji nukleofilowej chlorowodoru estru metylowego glicyny do powierzchni tlenku grafenu. Strukturę otrzymanego sorbentu potwierdziłam metodami spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera, rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów oraz skaningowej mikroskopii elektronowej.

Duża powierzchnia właściwa oraz obecność grup funkcyjnych, przez które mogą być tworzone wiązania jonowe i koordynacyjne z jonami metali, sprawiają, że GO-Gly jest idealnym sorbentem do opracowania efektywnej procedury zateżania. Ponadto jego właściwości hydrofilowe ułatwiają otrzymanie stabilnej zawiesiny, dzięki czemu możliwe jest ilościowe wprowadzanie sorbentu do próbek o masie mniejszej niż 1 mg.

Badania wstępne przeprowadzone dla mieszaniny jonów zawierającej Cr(III), Co(II), Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) i Pb(II) wykazały, że w zakresie pH 6–8 ilościowo na powierzchni GO-Gly zatrzymywane są jony Cr(III), Cu(II) i Zn(II). Dla pozostałych jonów metali odzyski wzrastały wraz ze wzrostem pH osiągając wartości zbliżone lub nieco wyższe od 40%. Fakt ten można tłumaczyć współstrącaniem się odpowiednich wodorotlenków na powierzchni GO-Gly w zakresie pH 8–10 zależnie od jonu metalu i jego stężenia. Opracowana procedura charakteryzuje się szerokim zakresem liniowości (1–150 ng mL⁻¹), niskimi granicami wykrywalności (0,15; 0,07 i 0,08 ng mL⁻¹ odpowiednio dla Cr(III), Cu(II) i Zn(II)), wysokimi wartościami współczynników wzbogacenia (810–1575) oraz dobrą precyzją. Oznaczaniu Cr(III), Cu(II) i Zn(II) nie przeszkadzają obecne w wodach jony metali alkalicznych i ziem alkalicznych oraz większość przebadanych anionów, a także 100–krotny nadmiar jonów metali przejściowych, w tym Co(II), Mn(II), Ni(II), Fe(III) i Pb(II), względem analitów. Metodę z powodzeniem zastosowałam do analizy wód na zawartość jonów Cr(III), Cu(II) i Zn(II). Jej wiarygodność potwierdziłam metodą dodatku wzorca. Odzyski wzorca na poziomie 95–102% pokazują, że metoda ta może znaleźć zastosowanie do oznaczania śladowych zawartości wybranych jonów metali w wodach powierzchniowych.

Reasumując, opracowałam 10 metod oznaczania pierwiastków na poziomie śladowym w próbkach roztworowych z zastosowaniem rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii (EDXRF). Zaproponowane metody oparte są na:

- tworzeniu jonowych asocjatów pomiędzy odpowiednimi heteropolikwasami i fioletem krystalicznym do zateżania i oznaczania śladowych zawartości jonów fosforanowych i krzemianowych w wodach powierzchniowych techniką rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii [**H3** i **H5**];
- mikroekstrakcji do kropli ekstrahenta pływającej po powierzchni roztworu próbki (DSDME) oraz rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii do oznaczania fosforanów i krzemianów w wodach powierzchniowych [**H1** i **H4**];
- dyspersyjnej mikroekstrakcji ciecz-ciecz (DLLME) oraz rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii do oznaczania jonów Cu(II) i Zn(II) w wodach, z zastosowaniem 2-(5-bromo-2-pirydylazo)-5-dietyloaminofenolu (5-Br-PADAP) jako odczynnika chelatującego [**H2**];
- dyspersyjnej ekstrakcji do mikro-fazy stałej (DMSPE) oraz rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii do oznaczania jonów:
 1. Cr(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) i Pb(II) w wodach powierzchniowych z zastosowaniem tlenku grafenu (GO) jako adsorbentu oraz 2-(5-bromo-2-pirydylazo)-5-dietyloaminofenolu (5-Br-PADAP) jako odczynnika chelatującego [**H6**],
 2. Ni(II), Cu(II) i Zn(II) w naparach kawy z zastosowaniem grafenu jako adsorbentu oraz 8-hydroksychinoliny jako odczynnika chelatującego [**H7**],
 3. Co(II), Ni(II) i Cu(II) w próbkach win z zastosowaniem grafenu jako adsorbentu oraz kupferronu jako odczynnika chelatującego [**H8**],
 4. analizy specjacyjnej Cr(III) i Cr(VI) w wodach powierzchniowych z zastosowaniem tlenku grafenu jako adsorbentu [**H9**],
 5. Cr(III), Cu(II) i Zn(II) w wodach powierzchniowych z zastosowaniem adsorbentu otrzymanego w wyniku chemicznej modyfikacji tlenku grafenu glicyną (GO-Gly) [**H10**].

Za największe osiągnięcie niniejszej pracy uważam:

- zaproponowanie pierwszych, zgodnie z wiedzą Autorki, procedur analitycznych do oznaczania krzemianów w wodach powierzchniowych techniką EDXRF [**H3** i **H4**];
- uproszczenie i znaczna poprawa czułości metod oznaczania fosforanów w wodach techniką EDXRF (zgodnie z wiedzą Autorki opracowane procedury analityczne charakteryzują się najniższymi granicami wykrywalności) [**H1** i **H5**];

- uzyskanie najniższej granicy wykrywalności chromu ($0,06 \text{ ng mL}^{-1}$) w porównaniu do granic wykrywalności uzyskanych w dotychczas opublikowanych procedurach do oznaczania tego pierwiastka opartych na pomiarze XRF [H9];
- zaproponowanie nowego, zsyntetyzowanego na drodze chemicznej modyfikacji tlenku grafenu glicyną (GO-Gly), sorbentu do zateżniania jonów Cr(III), Cu(II) i Zn(II) techniką dyspersyjnej ekstrakcji do mikro-fazy stałej [H10].

Ponadto dowiodłam, że połączenie zminiaturyzowanych procedur zateżniania, w tym technik mikroekstrakcyjnych opartych na DLLME, DSDME oraz DMSPE, z pomiarem EDXRF pozwala na uzyskanie granic wykrywalności w zakresie $0,06\text{--}9 \text{ ng mL}^{-1}$ z próbek o objętości $5\text{--}50 \text{ mL}$. Aby uzyskać tak niskie granice wykrywalności z zastosowaniem klasycznych metod zateżniania konieczne jest stosowanie próbek o znacznie większej objętości, zwykle $100\text{--}1000 \text{ mL}$. W przypadku metod opartych na DLLME-EDXRF i DSDME-EDXRF nie ma konieczności rozcieńczania wzbogaconej przez analit fazy organicznej, co pozwala na uzyskanie wysokiego współczynnika zateżenia nawet z próbek o objętości 5 mL . Z kolei połączenie DMSPE-EDXRF pozwala wyeliminować etap elucji analitów, który może być poważnym źródłem błędów związanych z niecałkowitym i/lub niepowtarzalnym wymywaniem analitów ze złoża. Dzięki temu zmniejsza się również ryzyko zanieczyszczenia próbki, utraty analitu oraz czas przygotowania próbki do analizy. W porównaniu do metod opartych na klasycznej ekstrakcji do fazy stałej, w których stosuje się zwykle $100\text{--}1000 \text{ mg}$ złoża, zaproponowane procedury DMSPE-EDXRF pozwalają wykonać pojedynczą analizę z użyciem $200\text{--}500 \text{ }\mu\text{g}$ sorbentu.

Opracowane metody pozwalają na znaczne rozszerzenie zastosowań techniki EDXRF w zakresie analizy śladowej próbek roztworowych i są uzupełnieniem do już istniejących.

W toku dalszych badań planuję opracowanie nowych procedur analitycznych do oznaczania pierwiastków śladowych w próbkach roztworowych techniką EDXRF, w tym m.in. metod pozwalających na poprawę granic wykrywalności i oznaczalności krzemianów i fosforanów oraz zastosowanie nowych, zsyntetyzowanych na drodze chemicznej modyfikacji tlenku grafenu, sorbentów do zateżniania śladowych zawartości jonów metali.

Literatura uzupełniająca:

1. E. Marguí, R. Van Grieken, C. Fontàs, M. Hidalgo, I. Queralt, Preconcentration methods for the analysis of liquid samples by X-ray fluorescence techniques, *Appl. Spectrosc. Rev.* 45 (2010) 179–205.
2. E. Marguí, B. Zawisza, R. Sitko, Trace and ultratrace analysis of liquid samples by X-ray fluorescence spectrometry, *Trends Anal. Chem.* 53 (2014) 73–83.
3. R. Sitko, Quantitative X-ray fluorescence analysis of samples of less than ‘infinite thickness’: difficulties and possibilities, *Spectrochim. Acta B* 64 (2009) 1161–1172.
4. A.B. Blank, L.P. Eksperiandova, Specimen preparation in X-ray fluorescence analysis of materials and natural objects, *Specimen preparation in X-ray fluorescence analysis of materials and natural objects*, *X-Ray Spectrom.* 27 (1998) 147–160.
5. L.P. Eksperiandova, Z.M. Spolnik, A.B. Blank, B.B. Aliseychik, Specimen preparation for X-ray fluorescence analysis of solutions, *Adv. X-ray Anal.* 38 (1995) 735–739.
6. L.P. Eksperiandova, Y.N. Makarovska, A.B. Blank, Determination of small quantities of heavy metals in water-soluble salts and natural water by X-ray fluorescence, *Anal. Chim. Acta* 371 (1998) 105–108.
7. L.P. Eksperiandova, A.B. Blank, I.I. Fokina, X-ray analysis of aqueous concentrates using organic glassy specimens, *Fresen. J. Anal. Chem.* 361 (1998) 287–288.
8. L.P. Eksperiandova, A.B. Blank, Y.N. Makarovskaya, Analysis of waste water by X-ray fluorescence spectrometry, *X-Ray Spectrom.* 31 (2002) 259–263.
9. L.P. Eksperiandova, A.B. Blank, Y.N. Makarovskaya, Peculiarities of making gel-like specimens for X-ray fluorescence analysis, *X-Ray Spectrom.* 28 (1999) 24–26.
10. A. Khuder, M.A. Bakir, J. Karjou, M.Kh. Sawan, XRF and TXRF techniques for multi-element determination of trace elements in whole blood and human hair samples, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 273 (2007) 435–442.
11. B. Zawisza, R. Sitko, Determination of trace elements in suspensions and filtrates of drinking and surface water by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.* 384 (2006) 1600–1604.
12. L.S.G. Teixeira, R.B.S. Rocha, E.V. Sobrinho, P.R.B. Guimarães, L.A.M. Pontes, J.S.R. Teixeira, Simultaneous determination of copper and iron in automotive gasoline by X-ray fluorescence after pre-concentration on cellulose paper, *Talanta* 72 (2007) 1073–1076.

13. O. Gonzalez-Fernández, E. Marguá, I. Queralt, Multielemental analysis of dried residue from metal-bearing waters by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry, *Spectrochim. Acta B* 64 (2009) 184–190.
14. K.D. Singh Mudher, K. Krishnan, N.C. Jayadevan, X-ray spectrometric method for the determination of uranium in solution by a cellulose disc technique, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 201 (1995) 469–475.
15. V.M. Sbarato, H.J. Sánchez, Analysis of arsenic pollution in groundwater aquifers by X-ray fluorescence, *Appl. Radiat. Isot.* 54 (2001) 737–740.
16. F.L. Melquiades, P.S. Parreira, M.J. Yabe, M.Z. Corazza, R. Funfas, C.R. Appoloni, Factorial design for Fe, Cu, Zn, Se and Pb preconcentration optimization with APDC and analysis with a portable X-ray fluorescence system, *Talanta* 73 (2007) 121–126.
17. N. Civici, Determination of trace metals in sea waters of the Albanian coast by energy dispersive X-ray fluorescence, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 186 (1994) 303–314.
18. A. Montero Álvarez, J.R. Estévez Alvarez, R. Padilla Alvarez, Heavy metal analysis of rainwaters by nuclear related techniques: Application of APDC precipitation and energy dispersive X-ray fluorescence, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 245 (2000) 485–489.
19. V. Orescanin, L. Mikelic, V. Roje, S. Lulic, Determination of lanthanides by source excited energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) method after preconcentration with ammonium pyrrolidine dithiocarbamate (APDC), *Anal. Chim. Acta* 570 (2006) 277–282.
20. V.P. Gordeeva, M.A. Statkus, N.M. Sorokina, G.I. Tsizin, Yu.A. Zolotov, X-ray fluorescence determination of heavy metals in solutions after the preconcentration of their pyrrolidinedithiocarbamate complexes on cellulose filters, *J. Anal. Chem.* 57 (2002) 701–707.
21. M. Nečemer, P. Kump, Application of ammonium pyrrolidinedithiocarbamate precipitation and X-ray spectrometry in the analysis of ^{55}Fe in nuclear liquid wastes, *Spectrochim. Acta B* 54 (1999) 621–625.
22. E.Almeida, V.F. Nascimento Filho, E.P.E. Valencia, R.M. Cunha e Silva, Concentrations of Fe, Cu and Zn in rum by EDXRF using APDC preconcentration, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 252 (2002) 541–544.
23. M.J. Anjos, R.C. Barroso, R.T. Lopes, E.F.O. de Jesus, S.M. Simabuco, C.R.F. Castro, EDXRF analysis of red and white wines from Brazil, *X-Ray Spectrom.* 33 (2004) 407–409.

24. V. Orescanin, L. Mikelic, S. Lulic, M. Rubcic, Determination of Cr(III) and Cr(VI) in industrial and environmental liquid samples by EDXRF method, *Anal. Chim. Acta* 527 (2004) 125–129.
25. L.S.G. Teixeira, T.J. Chaves, P.R.B. Guimarães, L.A.M. Pontes, J.S.R. Teixeira, Indirect determination of chloride and sulfate ions in ethanol fuel by X-ray fluorescence after a precipitation procedure, *Anal. Chim. Acta* 640 (2009) 29–32.
26. B. Zawisza, R. Sitko, Indirect determination of beryllium by X-ray fluorescence spectrometry via a complex with cobalt, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 23 (2008) 1628–1631.
27. B. Zawisza, R. Sitko, Determination of Te, Bi, Ni, Sb and Au by X-ray fluorescence spectrometry following electroenrichment on a copper cathode, *Spectrochim. Acta B* 62 (2007) 1147–1152.
28. Y.N. Makarovskaya, L.P. Eksperiandova, A.B. Blank, Solvent extraction X-ray fluorescence determination of selenium and arsenic in drinking water, *J. Anal. Chem.* 54 (1999) 1167–1169.
29. A. Takahashi, S. Igarashi, Y. Ueki, H. Yamaguchi, X-ray fluorescence analysis of trace metal ions following a preconcentration of metal-diethyldithiocarbamate complexes by homogeneous liquid-liquid extraction, *Fresen. J. Anal. Chem.* 368 (2000) 607–610.
30. S.A. Logunova, F.I. Lobanov, I.N. Sarzhenko, L.A. Karpova, E.S. Akberina, Aliphatic monocarboxylic acids (C17–C20) as promising compounds in the X-ray fluorescence analysis of gold, *J. Anal. Chem.* 50 (1995) 910–913.
31. A.I. Zebreva, Y.E. Kurilovich, F.I. Lobanov, N.N. Andreeva, Extraction preconcentration and X-ray fluorescence determination of copper, zinc, cadmium, and lead in wastes and natural waters, *J. Anal. Chem.* 47 (1992) 629–635.
32. T. Prasada Rao, C.R. Preetha, Naphthols as reagents for solid phase preconcentrative separation of inorganics, *Separ. Purif. Rev.* 32 (2003) 1–17.
33. W. Abe, S. Isaka, Y. Koike, K. Nakano, K. Fujita, T. Nakamura, X-ray fluorescence analysis of trace metals in environmental water using preconcentration with an iminodiacetate extraction disk, *X-Ray Spectrom.* 35 (2006) 184–189.
34. X. Hou, H.L. Peters, Z. Yang, K.A. Wagner, J.D. Batchelor, M.M. Daniel, B.T. Jones, Determination of trace metals in drinking water using solid-phase extraction disks and X-ray fluorescence spectrometry, *Appl. Spectrosc.* 57 (2003) 338–342.
35. G.M. Varshal, T.K. Velyukhanova, V.I. Pavlutskaya, N.P. Starshinova, A.A. Formanovsky, I.F. Seregina, A.M. Shilnikov, G.I. Tsysin, Y.A. Zolotov, *Detata-*

- filters for metal preconcentration and multielement determination in natural waters, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 57 (1994) 107–124.
36. M. Pouzar, T. Černohorský, A. Krejčová, Determination of metals in drinking, surface and waste water by XRF spectrometry after preconcentration of the sample on the ion-exchange filter, *Chem. Anal.* 48 (2003) 55–59.
 37. C. Fontas, E. Margui, M. Hidalgo, I. Queralt, Improvement approaches for the determination of Cr(VI), Cd(II), Pd(II) and Pt(IV) contained in aqueous samples by conventional XRF instrumentation, *X-Ray Spectrom.* 38 (2009) 9–17.
 38. E. Margui, C. Fontas, M. Hidalgo, I. Queralt, Improved instrumental sensitivity for Cd determination in aqueous solutions using wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry, Rh-target tube instrumentation, *Spectrochim. Acta B* 63 (2008) 1329–1332.
 39. C. Fontas, I. Queralt, M. Hidalgo, Novel and selective procedure for Cr(VI) determination by X-ray fluorescence analysis after membrane concentration, *Spectrochim. Acta B* 61 (2006) 407–413.
 40. Z.-T. Jiang, J.C. Yu, H.-Y. Liu, Simultaneous determination of cobalt, copper and zinc by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry after preconcentration on PAR loaded ion-exchange resin, *Anal. Sci.* 21 (2005) 851–854.
 41. J.A. Pérez-Serradilla, M.D. Luque de Castro, Integrated sorption energy dispersive X-ray fluorescence detection for automatic determination of lead and cadmium in low concentration solutions, *Anal. Bional. Chem.* 389 (2007) 1541–1547.
 42. R. Sitko, K. Kocot, B. Zawisza, B. Feist, K. Pytlakowska, Liquid-phase microextraction as an attractive tool for multielement trace analysis in combination with X-ray fluorescence spectrometry: an example of simultaneous determination of Fe, Co, Zn, Ga, Se and Pb in water samples, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 26 (2011) 1979–1985.
 43. K. Kocot, B. Zawisza, R. Sitko, Dispersive liquid-liquid microextraction using diethyldithiocarbamate as a chelating agent and the dried-spot technique for the determination of Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se and Pb by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry, *Spectrochim. Acta B* 73 (2012) 79–83.
 44. X. Liang, S. Liu, S. Wang, Y. Guo, S. Jiang, Carbon-based sorbents: carbon nanotubes, *J. Chromatogr. A* 1357 (2014) 53–67.
 45. G. Stork, H. Jung, Indirekte Bestimmung leichter Elemente durch Röntgenfluoreszenzanalyse, *Fresen. Z. Anal. Chem.* 249 (1970) 161–164.
 46. G.S. Smith, *Chem. Ind. (London)* 22 (1963) 907–909.

47. D.E. Leyden, W.K. Ninidez, P.W. Carr, Determination of parts per billion phosphate in natural waters using X-ray fluorescence spectrometry, *Anal. Chem.* 47 (1975) 1449–1452.
48. G. Dubé, G. Boulay, F.M. Kimmerle, Determination of traces of phosphate by thin layer X-ray fluorescence, *Anal. Chem.* 48 (1976) 1950–1953.
49. S. Peräniemi, J. Vepsäläinen, H. Mustalahti, M. Ahlgrén, Determination of phosphorous in waste water by EDXRF, *Fresen. Z. Anal. Chem.* 344 (1992) 118–122.
50. Z. Marczenko, M. Balcerzak, *Spektrofotometryczne metody w analizie nieorganicznej*, PWN, Warszawa, 1998, str. 253–260.
51. W. J. Williams, *Oznaczanie anionów*, PWN, Warszawa, 1985, str. 148–168.
52. Q. Liu, J. Shi, G. Jiang, Application of graphene in analytical sample preparation, *Trends Anal. Chem.* 37 (2012) 1–11.
53. R. Sitko, B. Zawisza, E. Malicka, Graphene as a new sorbent in analytical chemistry, *Trends Anal. Chem.* 51 (2011) 33–43.
54. H. Wang, X. Yuan, Y. Wu, H. Huang, X. Peng, G. Zeng, H. Zhong, J. Liang, M. Ren, Graphene-based materials: Fabrication, characterization and application for the decontamination of wastewater and wastegas and hydrogen storage/generation, *Adv. Colloid Interfac. Sci.* 195-196 (2013) 19–40.
55. V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S.I. Khondaker, S. Seal, Graphene based materials: Past, present and future, *Prog. Mater. Sci.* 56 (2011) 1178–1271.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

5.1. Wykaz innych (nie wchodzących w skład tematyki habilitacyjnej) opublikowanych prac naukowych oraz wskaźniki dokonań naukowych.

A) Publikacje naukowe w czasopismach znajdujących się w bazie Journal Citation Reports (JRC):

[A1]. K. Kania, **K. Pytlakowska**, Spectrophotometric Determination of Molybdenum in Natural Waters Using Phenylfluorone and Benzyldodecyldimethylammonium Bromide, *Chemical Analysis (Warsaw)*, 42 (1997) 667–673; IF=0,564; MNiSW=8/24.

[A2]. K. Kania, **K. Pytlakowska**, Spectrophotometric determination of molybdenum in plants, food and pharmaceutical products, *Roczniki PZH*, 2 (2000) 135–140.

- [A3]. **K. Pytlakowska**, B. Feist, W. Winkler, Alternative spectrophotometric method for determination of molybdenum in soil and soil extracts, *Chemical Analysis (Warsaw)*, 52(5) (2007) 847–856; IF=0,564; MNiSW=10/24.
- [A4]. **K. Pytlakowska**, W. Winkler, B. Feist, Application of gallein in the presence of benzyldimethyldodecylammonium bromide for spectrophotometric determination of molybdenum in steel, *Chemical Analysis (Warsaw)*, 52(6) (2007) 801–810; F=0,564; MNiSW=10/24.
- [A5]. B. Feist, B. Mikula, **K. Pytlakowska**, B. Puzio, F. Buhl, Determination of heavy metals by ICP-OES and F-AAS after preconcentration with 2,2'-bipyridyl and erythrosine, *Journal of Hazardous Materials*, 152 (2008) 1122–1129; IF=2,975; MNiSW=32/32.
- [A6]. **K. Pytlakowska**, B. Feist, The use of Chromazurol S in the presence of a mixture of cationic and non-ionic surfactants for the spectrophotometric determination of iron in cereals, *Journal of Analytical Chemistry*, 66 (2011) 139–144; IF=0,747; MNiSW=13/32.
- [A7]. **K. Pytlakowska**, P. Zerzucha, R. Czoik, Influence of mixed cationic-nonionic surfactants systems on spectral properties of Chromazurol S and its complexes with iron (III), *Analytical Science*, 27 (2011) 555–600; IF=1,255; MNiSW=27/32.
- [A8]. R. Sitko, K. Kocot, B. Zawisza, B. Feist, **K. Pytlakowska**, Liquid-phase microextraction as an attractive tool for multielement trace analysis in combination with X-ray fluorescence spectrometry: an example of simultaneous determination of Fe, Co, Zn, Ga, Se and Pb in water samples, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26 (2011) 1979–1985; IF=3,22; MNiSW=32/32.
- [A9]. B. Zawisza, **K. Pytlakowska**, B. Feist, M. Polowniak, A. Kita, R. Sitko, Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: A review, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26 (2011) 2373–2390; IF = 3,22; MNiSW=32/32.
- [A10]. B. Feist, B. Mikula, **K. Pytlakowska**, B. Puzio, R. Sitko, Preconcentration via ion associated complexes combined with inductively coupled plasma optical emission spectrometry for determination of heavy metals, *Talanta* 88 (2012) 391–395; IF=3,498; MNiSW=40/50.
- [A11]. **K. Pytlakowska**, A. Kita, P. Janoska, M. Polowniak, V. Kozik, Multi-element analysis of mineral and trace elements in medicine herbs and their infusions, *Food Chemistry*, 135 (2012) 494–501; IF=3,334; MNiSW=45/50.

- [A12]. **K. Pytlakowska**, B. Feist, Spectrophotometric determination of molybdenum in the presence of tungsten by using of gallein and benzyldodecyldimethylammonium bromide, *Journal of Analytical Chemistry*, 68 (2013) 39–44; IF=0,812; MNiSW=15/50.
- [A13]. **K. Pytlakowska**, Determination of iron in milk infant formulas by using Chromazurol S in the presence of dodecyltrimethylammonium bromide and Brij 35, *Journal of Analytical Chemistry*, 68 (2013) 223–227; IF=0,812; MNiSW=15/50.
- [A14]. M. Dabioch, R. Skorek, A. Kita, P. Janoska, **K. Pytlakowska**, P. Zerzucha, R. Sitko, A study on adsorption of metals by activated carbon in large-scale (municipal) process of surface water purification, *Central European Journal of Chemistry*, 11 (2013) 742–753; IF=1,329; MNiSW=25/50.
- [A15]. **K. Pytlakowska**, V. Kozik, M. Dabioch, Complex-forming organic ligands in cloud-point extraction of metal ions - a review, *Talanta*, 110 (2013) 202–228; IF=3,511; MNiSW=40/50.
- [A16]. P. Zerzucha, **K. Pytlakowska**, K. Kocot, Spectroscopic and electric properties of C.I. Mordant Blue 29: a theoretical and experimental study, *New Journal of Chemistry*, 37 (2013) 2810–2820; IF=3,159; MNiSW=30/50.
- [A17]. M. Dabioch, A. Kita, P. Zerzucha, **K. Pytlakowska**, Assessment of elemental contamination in the bottom sediments from a dam reservoir using a sequential extraction technique and chemometric analysis, *Central European Journal of Chemistry*, 11 (2013) 1981–1995; IF=1,329; MNiSW=25/50.
- [A18]. M. Orłowska, T. Kowalska, M. Sajewicz, **K. Pytlakowska**, M. Bartoszek, J. Polak, M. Waksmundzka-Hajnos, Antioxidant Activity of Selected Thyme (*Thymus L.*) Species and Study of the Equivalence of Different Measuring Methodologies, *Journal of AOAC International*, 98 (2015) 876–882; IF=1,385; MNiSW=25/50.
- [A19]. V. Kozik, K. Jarzembek, A. Jędrzejowska, A. Bąk, J. Polak, M. Bartoszek, **K. Pytlakowska**, Investigation of Antioxidant Activity of Pomegranate Juices by Means of Electron Paramagnetic Resonance and UV-Vis Spectroscopy, *Journal of AOAC International*, 98 (2015) 866–870; IF=1,385; MNiSW=25/50.
- [A20]. M. Orłowska, **K. Pytlakowska**, A. Mrozek-Wilczkiewicz, R. Musioł, M. Waksmundzka-Hajnos, M. Sajewicz, T. Kowalska, A Comparison of Antioxidant, Antibacterial, and Anticancer Activity of the Selected Thyme Species by Means of Hierarchical Clustering and Principal Component Analysis, *Acta Chromatographica*, doi: 10.1556/AChrom.28.2016.2.7; IF=0,577; MNiSW=15/50.

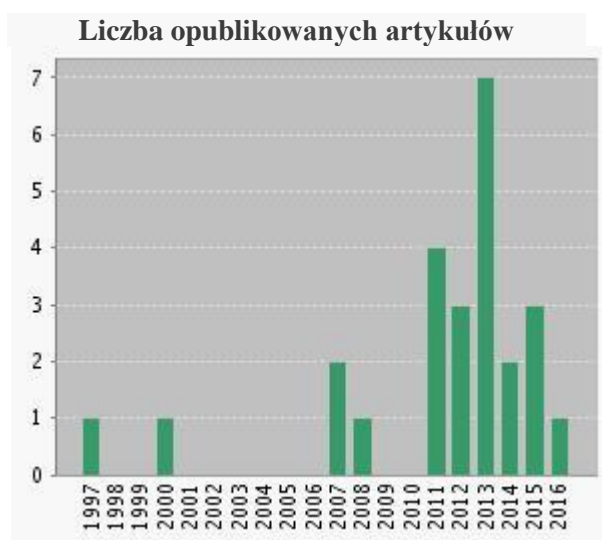
B). Publikacje naukowe w czasopiśmie międzynarodowych lub krajowych innych niż znajdujące się w bazie Journal Citation Reports (JRC):

[B1]. F. Buhl, K. Kania, W. Galas, **K. Pytlakowska**, Determination of molybdenum in surface water by using ICP-OES technique, *Chemia i inżynieria ekologiczna*, 4(2) (1997) 169–173.

C) Sumaryczny Impact Factor, zgodnie z rokiem opublikowania: **63,805**

D) Liczba cytowań publikacji według bazy Web of Science (19 kwietnia 2016 r.): **176**

Liczba cytowań publikacji (z wyłączeniem autocytowań) według bazy Web of Science (19 kwietnia 2016 r.): **168**



E) Indeks Hirscha według bazy Web of Science (WoS) (19 kwietnia 2016): **7**

H) Kierowanie międzynarodowymi i krajowymi projektami badawczymi oraz udział w takich projektach:

H1. Grant obliczeniowy No MNiSW/SGI3700/UŚląski/102/2008, ACK CYFRONET AGH, Kraków – grant zespołowy, wykonawca, czas trwania: 2008–2009

H2. Grant obliczeniowy No MNiSW/SGI3700/UŚląski/037/2010, ACK CYFRONET AGH, Kraków – grant zespołowy, wykonawca, czas trwania: 2010–2011.

I) Międzynarodowe i krajowe nagrody za działalność naukową:

I1. Nagroda indywidualna III stopnia za działalność naukowo-badawczą przyznana przez JM Rektora Uniwersytetu Śląskiego (2015 r.).

J) Aktywny udział w międzynarodowych i krajowych konferencjach naukowych:

- J1. B. Zawisza, E. Malicka, **K. Pytlakowska**, R. Sitko, Biosorption as preconcentration method in trace analysis by X-ray fluorescence spectrometry, XXXIV Konferencja Analityki Hutniczej, Tale, 23-26.04.2012 r.
- J2. K. Kocot, **K. Pytlakowska**, B. Zawisza, R. Sitko, Dispersive micro-solid phase extraction using graphene for simultaneous determination of Co, Ni, Cu and Pb ions in water samples using energy dispersive X-ray spectrometry, 1st EuCheMS Congress on Green and Sustainable Chemistry, Budapeszt, 13-15.10.2013 r.
- J3. M. Matussek, V. Kozik, K. Jarzembek, **K. Pytlakowska**, S. Michalik, A. Bąk, M. Rojkiewicz, Synthesis new terephthalamides and structure characterization, The 36-th Symposium "Chromatographic Methods of Investigating the Organic Compounds", Szczyrk, 2013 r.
- J4. K. Kocot, B. Zawisza, **K. Pytlakowska**, R. Sitko, Mikroekstrakcja ciecz-ciecz w oznaczaniu pierwiastków śladowych technika rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej, XX Poznańskie Konwersatorium Analityczne-Nowoczesne Metody Przygotowania Próbek i Oznaczania Śladowych Ilości Pierwiastków, Poznań, 28-29.04.2011 r.
- J5. M. Pędras, E. John, **K. Pytlakowska**, Kompleksy Mn(II) z ligandami aktywnymi biologicznie, 51 Zjazd PTChem i SITPChem, Opole, 7-9.09.2008 r.
- J6. **K. Pytlakowska**, P. Banaszkiwicz, Zastosowanie Chromazurolu S i bromku tetradecylotrimetyloamoniowego do oznaczania żelaza (III) w lekach, "Wiosenne Konwersatorium 2006" Komisji Odczynników i Reakcji Analitycznych Komitetu Chemii Analitycznej PAN, Katowice, 25.05.2006 r.
- J7. F. Buhl, **K. Pytlakowska**, Zastosowanie wybranych barwników ksantenowych do spektrofotometrycznego oznaczania jonów molibdenu (VI) i wolframu (VI) w obecności bromku benzylododecyldimetyloamoniowego, XXV Konferencja Analityki Hutniczej, Ustroń-Zawodzie, 6-9.10.2003 r.
- J8. F. Buhl, **K. Pytlakowska**, Zastosowanie galleiny do spektrofotometrycznej oznaczania jonów molibdenu (VI) i wolframu (VI) w obecności bromku benzylododecyldimetyloamoniowego, „Jesienne Konwersatorium 2002” Komisja Odczynników i Reakcji Analitycznych Komitetu Chemii Analitycznej PAN, Warszawa, 22.11.2002 r.
- J9. K. Kania, F. Buhl, **K. Pytlakowska**, Spectrophotometric determination of germanium in the presence of zinc and lead by second - derivative spectra, XLIV Konferencja PTChem i SITPChem, Katowice, 9-13.09.2001 r.

K) Odbyte staże w zagranicznych i krajowych ośrodkach naukowych:

K1. Uniwersytet Weterynaryjno-Farmaceutyczny w Brnie – staż dydaktyczny

(07.10.2014–05.11.2014).

K2. Uniwersytet Śląski w Katowicach Zakład Chemii Analitycznej – stypendium naukowe

(01.04.1996–30.06.1996).

L) Kierowanie projektami obejmującymi badania naukowe lub prace rozwojowe realizowane we współpracy z przedsiębiorcami:

L1. 04.09.2013-30.11.2013 Priorytet VIII Regionalne kadry gospodarki, Działania 8.2 Transfer wiedzy, Poddziałania 8.2.1 Wsparcie dla współpracy sfery nauki i przedsiębiorstw, Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki – wykonawca projektu; firma i-Petrol, Katowice.

Syntetyczne dane dotyczące dorobku naukowego habilitanta

Wykaz osiągnięć

1.	Opublikowane prace znajdujące się w bazie JCR	26
2.	Prace przyjęte do druku znajdujące się w bazie JCR	4
3.	Prace spoza bazy JCR	1
4.	Całkowita liczba publikacji	31
5.	Liczba cytowań publikacji (WoS)	176
6.	Liczba cytowań publikacji z wyłączeniem autocytowań (WoS)	168
7.	Sumaryczny Impact Factor	63,805
8.	Liczba punktów MNiSW	804
9.	Index Hirsha (WoS)	7
10.	Sumaryczny Impact Factor prac do cyklu habilitacyjnego	29,565
11.	Sumaryczna liczba punktów MNiSW prac do cyklu habilitacyjnego	340

Kataryna
Pykalowska