

**NOWE MODYFIKOWANE MATERIAŁY  
ELEKTRODOWE DLA POTRZEB  
WOLTAMPEROMETRYCZNEGO OZNACZANIA  
TALU - METODOLOGIA BADAŃ WŁASNYCH**

NEW MODIFIED ELECTRODE MATERIALS FOR THE  
PURPOSES OF VOLTAMPEROMETRIC  
DETERMINATION OF THALLIUM - INDIVIDUAL  
RESEARCH METHODOLOGY

**Bożena Karbowska, Anna Modrzejewska-Sikorska,  
Emilia Konował\***

*Politechnika Poznańska, Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej,  
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań  
\*e-mail: emilia.konowal@put.poznan.pl*

---

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Elektroda grafitowa
2. Elektroda z nanocząstkami srebra stabilizowanymi pochodną ligniny technicznej
3. Elektroda z nanocząstkami srebra stabilizowanymi pochodną skrobi ziemniaczanej

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

---

---

**Dr hab. inż. Bożena Karbowska** jest adiunktem na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. W 2004 r. uzyskała stopień doktora nauk chemicznych, a w 2019 r. stopień doktora habilitowanego. Specjalność – badania źródeł zanieczyszczenia metalami ciężkimi oraz ich migracji w środowisku, opracowania nowych elektrod modyfikowanych na potrzeby oznaczania metali w różnych komponentach środowiska. Doświadczenie w analityce środowiskowej pozwala jej rozwijać zainteresowania w zakresie badań źródeł zanieczyszczeń metalami ciężkimi i ich migracji w środowisku oraz opracowywania, charakteryzowania i stosowania nowych elektrod modyfikowanych do oznaczania śladowych ilości metali, w tym talu.



<https://orcid.org/0000-0002-2437-2023>

**Dr inż. Anna Modrzejewska-Sikorska** w 2006 roku ukończyła studia na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej w zakresie ochrony środowiska, specjalność ekotechnologia. W 2011 roku uzyskała stopień doktora nauk chemicznych w dziedzinie Technologia chemiczna na tym samym wydziale. Obecnie jest adiunktem w Instytucie Chemii i Elektrochemii Technicznej Politechniki Poznańskiej. Jej zainteresowania naukowe obejmują wytwarzanie nanostruktur metali, w tym metali szlachetnych, i niemetalu z wykorzystaniem biopolimerów oraz ich dalsze wykorzystanie. Specjalność: chemia nieorganiczna, nanostruktury metali i niemetalu, biopolimery.



<https://orcid.org/0000-0002-2071-564X>

**Dr inż. Emilia Konował** w roku 2006 ukończyła studia na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej w zakresie ochrony środowiska (specjalność ekotechnologia). W 2011 roku uzyskała stopień doktora nauk chemicznych w dziedzinie Technologia chemiczna na tym samym wydziale. Jest adiunktem w Instytucie Chemii i Elektrochemii Technicznej Politechniki Poznańskiej. Jej zainteresowania badawcze obejmują wytwarzanie nanostruktur metali (głównie metali szlachetnych) metodami „zielonej chemii” z wykorzystaniem biopolimerów, modyfikację elektrod oraz wykorzystanie nanosrebra stabilizowanego biopolimerami w technologii betonu i inżynierii środowiska. Specjalność: chemia nieorganiczna, nanotechnologia, biopolimery.



<https://orcid.org/0000-0002-6659-9728>

## ABSTRACT

Thallium is one of the most toxic heavy metals. Despite numerous studies conducted over many years, the main difficulty in the analysis of thallium is that it is present in deficient concentrations in various types of samples. Therefore, new electrode materials are being sought, characterised by high sensitivity, selectivity, and low detection limit, which could replace toxic mercury electrodes in standard voltammetric measurements.

Keywords: differential pulse anodic stripping voltammetry, gold nanoparticles, electrode modification, silver nanoparticles, thallium

Słowa kluczowe: anodowa woltamperometria impulsowa różnicowa, modyfikacja elektrody, nanocząstki srebra, nanocząstki złota, tal

---

---

**WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW**

ASV	– anodowa woltamperometria strippingowa
AgNPs	– nanostrukturalne srebro
AgNPs-D3	– nanostruktury srebra stabilizowane dekstryną
AuNPs	– nanostrukturalne złoto
CV	– woltamperometria cykliczna
DP-ASV	– anodowa woltamperometria strippingowa z impulsami różnicowymi
EDTA	– sól sodowa kwasu etylenodiaminotetraoctowego
GCE	– elektroda z węgla szklanego
GCE/AgNPs D3	– elektroda z węgla szklanego modyfikowana nanostrukturami srebra stabilizowanymi dekstrynami
GCE/AgNPs-LS/Hg	– elektroda z węgla szklanego modyfikowana kompleksami rtęci i nanocząstek srebra stabilizowanych lignosulfonianem
GCE/AuNPs-LS/Hg	– elektroda z węgla szklanego modyfikowana kompleksami rtęci i nanocząstek złota stabilizowanych lignosulfonianem
GC/RGO	– elektroda modyfikowana zredukowanym tlenkiem grafenu
GO	– tlenek grafenu
HMDE	– rtęciowa elektroda kroplowa
ICP MS	– spektrometria mas sprzężona z plazmą wzbudzaną indukcyjnie
ITO	– modyfikacja elektrody z tlenku indowo-cynowego
LOD	– granica wykrywalności
LS-AgNPs	– nanostruktury srebra stabilizowane lignosulfonianem
RGO	– zredukowany tlenek grafenu
T-MWCNTs	– wielościennie nanorurki węglowe

## WPROWADZENIE

Jednym ze sposobów wykrywania i oznaczania talu jest zastosowanie metod elektroanalitycznych, w szczególności analizy woltamperometrycznej, w tym anodowej woltamperometrii strippingowej z impulsami różnicowymi (DP-ASV). Anodowa woltamperometria strippingowa (ASV) od dawna uznawana jest za znaczącą technikę oznaczania metali śladowych, ze względu na wysoką czułość i stosunkowo niedrogię oprzyrządowanie. Umożliwia ona również oznaczanie talu w próbkach roślinnych lub ekstraktach glebowych z granicą wykrywalności porównywalną ze spektrometrią mas sprzężoną z plazmą wzbudzaną indukcyjnie, ICP-MS [1,2].

W ostatnich dziesięcioleciach do oznaczania metali śladowych (także talu) stosowano wiele elektrod stałych. Najbardziej reprezentatywnymi przykładami są elektrody wykonane z metali szlachetnych, takich jak srebro i złoto, metali przejściowych (tzw. folie bizmutowe, elektrody na bazie antymonu) oraz różnych elektrod węglowych, z osadzonymi elektrolitycznie warstwami rtęci *ex situ* (elektrody rtęciowe foliowe) [3-7]. W tabeli 1 zaprezentowano współczesne elektrody wykorzystywane w oznaczaniu talu w próbkach środowiskowych. Analizując informacje zawarte w tabeli 1, w przypadku tradycyjnej rtęciowej elektrody kroplowej (HMDE), stosowanej w technice różnicowej impulsowej woltamperometrii anodowej DPASV, granica wykrywalności wynosiła odpowiednio  $3,4 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  [8] i  $2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  [9]. Z kolei wykorzystując elektrodę z pierścieniem bizmutowym limit detekcji określono na poziomie  $0,5 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  [10].

Modyfikacja elektrody z tlenku indowo-cynowego (ITO) wielościennymi nanorurkami węglowymi (T-MWCNTs) również może być rozwiązaniem godnym uwagi, gdyż limit detekcji dla tej elektrody określono na poziomie  $1,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , a możliwości zastosowania omawianego czujnika zostały przeanalizowane w rzeczywistych próbkach wody przemysłowej [11].

Połączenie rtęci i AuNPs w modyfikowanej elektrodzie GCE/AuNPs-LS/Hg spowodowało poprawę elektroaktywności wobec talu. W tym przypadku uzyskano liniowość w zakresie od  $1,7 \cdot 10^{-7}$  do  $5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , przy granicy wykrywalności (LOD) wynoszącej  $1,4 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Omawiana elektroda z powodzeniem została zastosowana do oznaczania jonów talu w rzeczywistych próbkach gleby pochodzących z terenu huty miedzi w okolicach Głogowa [6].

Innym przykładem wykorzystującym DPASV jest modyfikacja elektrody z węgla szklanego za pomocą zredukowanego tlenku grafenu (RGO). W tym przypadku zakres liniowości wynosił od  $9,8 \cdot 10^{-9}$  do  $97,8 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , a LOD -  $6 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  [12]. Elektroda ta zostanie szczegółowo omówiona w dalszej części pracy. Wyniki badań wykazały również, że nanostrukturalne srebro użyte do modyfikacji elektrody z węgla szklanego pozwala na traktowanie elektrody GCE/AgNPs-LS/Hg jako zamiennika rtęci metalicznej w analizie woltamperometrycznej talu i z dobrym skutkiem wykorzystywać w badaniach próbek naturalnych. Elektrodę GCE/AgNPs-LS/Hg, dla której uzyskano limit detekcji na poziomie  $4,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , szczegółowo opisano w dalszej części pracy.

## 1. ELEKTRODA GRAFITOWA

Do oznaczania talu obok klasycznych elektrod grafitowych (lub glassy carbon - GC) wykorzystuje się również elektrody modyfikowane nanomateriałami osadzonymi na wielościennych nanorurkach węglowych [13] lub grafen/ciecz jonowa [14]. W ostatnich latach chemicznie i elektrochemicznie zredukowany tlenek grafenu (RGO) wzbudził duże zainteresowanie w modyfikacji powierzchni elektrod. Wynika to z jego dużej powierzchni właściwej, wysokiego transportu elektronowego i doskonałej aktywności elektrokatalitycznej [15-17]. Ponadto elektrochemiczna redukcja tlenku grafenu (GO) jest efektywną i przyjazną dla środowiska metodą tworzenia grafenopodobnych struktur przewodzących. Proces ten można w prosty sposób monitorować techniką woltamperometrii cyklicznej (CV), biorąc pod uwagę fakt, że elektroredukcja grup powierzchniowych GO zawierających tlen powoduje powstanie bardziej przewodzącego i zredukowanego tlenku grafenu (RGO).

Nowy materiał elektrodowy ze zredukowanym tlenkiem grafenu na podłożu węgla szklanego z wykorzystaniem techniki impulsowej różnicowej woltamperometrii anodowej strippingowej (DPASV) po raz pierwszy opracowali i zastosowali Karbowska i współautorzy [12] do oznaczania talu w produktach zbożowych, a uzyskane wyniki pozwoliły na wstępną ocenę zawartości Tl w tych produktach.

Przygotowanie elektrody modyfikowanej zredukowanym tlenkiem grafenu (GC/RGO) przeprowadzono w następujący sposób [18]. W pierwszym etapie na powierzchnię elektrody GC naniesiono 1  $\mu\text{l}$  roztworu GO (roztwór wodny o stężeniu  $4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) i wysuszono w piecu w temperaturze  $60^\circ\text{C}$ . Następnie przeprowadzono elektrochemiczną redukcję GO za pomocą cyklicznej woltamperometrii w odtlenionym 0,05-molowym (pH 7,4) buforze fosforanowym (PB) przez zastosowanie 10 cykli w zakresie od 0,4 do -0,9 V przy  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Regeneracja elektrody składała się z dwóch etapów. Najpierw usunięto warstwę modyfikatora przez polerowanie powierzchni zawiesiną wodną  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (o średnicy 30–60 nm), następnie nową porcję tego samego roztworu GO (roztwór wodny o stężeniu  $4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) umieszczono na powierzchni GCE i pozostawiono do wyschnięcia. Tak przygotowaną elektrodę wprowadzano do układu pomiarowego, w którym zastosowano system trzech elektrod z GC/RGO, elektrodę platynową (Pt), jako przeciwelektrodę, oraz Ag/AgCl (3-molowy roztwór KCl) - jako elektrodę odniesienia. Jako elektrolit podstawowy zastosowano EDTA ( $0,05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ). Wstępne załączenie talu przeprowadzono przy stałym potencjale (chronoamperometria) -1,2 V względem Ag/AgCl i czasie załączenia 600 s, amplitudzie pulsu 50 mV i potencjale krokowym 2 mV.

Podczas sukcesywnego dodawania dokładnych ilości  $\text{Tl}^+$  do elektrolitu podstawowego – 0,05-molowego roztworu EDTA - uzyskano dobrze zdefiniowaną odpowiedź - liniową zależność prądu pikowego talu od jego stężenia, wskazującą na dobre właściwości elektroanalityczne modyfikowanej elektrody. Zaobserwowano liniową zależność między prądem anodowym a stężeniem talu w zakresie  $2\text{--}20 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ , co

odpowiada  $9,8 \cdot 10^{-9} - 97,8 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Oznaczona wartość granicy wykrywalności LOD wyniosła  $1,23 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$  ( $6 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ).

Do oznaczania talu w produktach zbożowych zastosowano metodę dodatku wzorca opisaną wcześniej przez Karbowską i in. [19]. Uzyskane wyniki potwierdziły, że zastosowana metoda DPASV ze zmodyfikowaną elektrodą pracującą jest skuteczna w oznaczaniu zawartości tego metalu. Tal występował w produktach zbożowych w śladowych ilościach w zakresie od 0,027 do 0,08  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

## 2. ELEKTRODA Z NANOCZĄSTKAMI SREBRA STABILIZOWANYMI POCHODNĄ LIGNINY TECHNICZNEJ

Do oznaczania talu wykorzystuje się również typowe elektrody z węgla szklстого (z ang. glassy carbon electrode - GCE), poddane modyfikacji poprzez wprowadzenie na ich powierzchnię nanostruktur srebra (AgNPs), które charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą i dobrą przewodnością - zarówno elektryczną, jak i cieplną. Jedną z metod wytwarzania AgNPs jest proces chemiczny, polegający na redukcji jonów srebra. Wysoka energia powierzchniowa nanocząstek jest powodem ich agregacji i wytrącania się z fazy ciekłej. W innych metodach syntezy, aby zapobiec temu efektowi, zastosowano różnego rodzaju stabilizatory, w tym biomakromolekuły, takie jak m.in. lignosulfoniany, które mogą pełnić podwójną rolę - reduktora i stabilizatora jednocześnie [20-22]. Nowy materiał elektrodowy z nanostrukturalnym srebrem na podłożu węgla szklстого po raz pierwszy opracowali i zastosowali Konował i współautorzy [23]. Ten typ elektrody nie był wcześniej ani opisany w literaturze, ani zastosowany. Oznaczanie talu metodą DPASV, przy użyciu nowej elektrody GCE/AgNPs-LS/Hg, charakteryzuje się wysoką czułością, selektywnością oraz niską granicą oznaczalności. Elektroda charakteryzuje się również dużą wytrzymałością i stabilnością - są to cechy niezbędne przy pomiarach cyklicznych. Niewątpliwą zaletą opracowanej metody modyfikacji elektrody GCE oraz metodyki pomiaru jest możliwość oznaczania jonów talu w obecności kadmu i ołowiu. Dodatkowo połączenie zalet zmodyfikowanej elektrody GCE/AgNPs-LS/Hg oraz techniki strippingowej pozwala na uzyskanie bardzo niskiej granicy detekcji w porównaniu z innymi technikami polarograficznymi i woltamperometrycznymi [24], w zakresie od  $10^{-9}$  do  $10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , a w niektórych przypadkach nawet do rzędu  $10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

Przygotowanie elektrody modyfikowanej GCE/AgNPs-LS/Hg przeprowadzono w następujący sposób [23]. W pierwszej kolejności przygotowano nanocząstki srebra metodą redukcji chemicznej. W tym celu użyto amoniakalnego kompleksu srebra oraz techniczny, ultrafiltrowany i desulfonowany lignosulfonian sodu LS839, otrzymany w toku przerobu drewna iglastego ( $M_w=42700$ ), zawierający ok. <0,1% wag. cukrów redukujących (BorregaardLignoTech, Norwegia).

Elektrodę pracującą (węgiel szklsty) oczyszczono zawiesiną tlenku glinu. Następnie przeniesiono ją do łaźni ultradźwiękowej i poddawano działaniu ultradźwięków przez około 10 minut w roztworze metanolu i wody (1:1). W kolejnym

kroku, na oczyszczonej elektrodę GCE nanoszono nanocząstki srebra AgNPs-LS/Hg w ilości 5  $\mu\text{l}$ . Sposób wytwarzania kompleksu rtęci z nanostrukturami metali szlachetnych został szczegółowo opisany w [6]. Ostatnim krokiem było umieszczenie elektrody w piecu o temperaturze 60°C w celu całkowitego wysuszenia materiału elektrody.

Opracowany innowacyjny materiał elektrody (AgNPs-LS/Hg) wykorzystano do przygotowania chemicznie modyfikowanej elektrody. Połączenie rtęci i AgNPs-LS jest bardzo cennym materiałem elektrochemicznym do wykrywania talu ze względu na synergistyczne oddziaływanie między rtęcią i jonami srebra na powierzchni elektrody. AgNPs-LS jako biosorbent o dobrych właściwościach wiązania w stosunku do  $\text{Hg}^{2+}$  powoduje immobilizację tych jonów w strukturze AgNPs-LS na skutek tworzenia kompleksów lignosulfonianowych i dalszej aglomeracji cząstek koloidalnego srebra [18]. Zastosowanie elektrolitu zasadowego w postaci czynnika kompleksującego – EDTA (o stężeniu 0,05  $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) umożliwia oznaczanie talu nawet w obecności 1000-krotnego nadmiaru ołowiu. Ponadto wprowadzenie kwasu askorbinowego do składu elektrolitu redukuje nadmiarowe żelazo ( $\text{Fe}^{3+}$  do  $\text{Fe}^{2+}$ ).

Wstępne zateżenie talu przeprowadzono przy stałym potencjale (chronoamperometria) wynoszącym -0,9 V względem Ag/AgCl i czasie zateżenia od 60 do 1200 s, amplitudzie pulsu 50 mV i potencjale krokowym 5 mV.

Podczas sukcesywnego dodawania dokładnych ilości  $\text{TI}^+$  do elektrolitu podstawowego, którym był 0,05-molowy roztwór EDTA, również uzyskano dobrze zdefiniowaną odpowiedź, wskazującą na dobre właściwości elektroanalityczne modyfikowanej elektrody. Zaobserwowano szeroki zakres liniowości, tj. od  $1,2\cdot 10^{-8}$  do  $1,2\cdot 10^{-7}$   $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , z granicą wykrywalności (LOD) wynoszącą  $4,6\cdot 10^{-9}$   $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ .

Omawiana zmodyfikowana elektroda GCE/AgNPs-LS/Hg została z powodzeniem wykorzystana do oznaczania stężenia talu w rzeczywistych próbkach z powierzchniowej warstwy gleby (0-20 cm) pochodzącej z miejscowości Rupea w Rumunii.

### **3. ELEKTRODA Z NANOCZĄSTKAMI SREBRA STABILIZOWANYMI POCHODNĄ SKROBI ZIEMNIACZANEJ**

Jedną z możliwych metod modyfikacji elektrody z węgla szklanego (GCE), w celu polepszenia uzyskanego sygnału analitycznego, jest zastosowanie koloidu srebra stabilizowanego pochodnymi skrobi – dekstrynami.

Wykorzystanie dekstryn (HS-1400-3, wyprodukowanej przez PPPZ S.A. i oznaczonej dalej jako D3) do wytwarzania nanostrukturalnego srebra pozwala na uzyskanie bardzo małych nanocząstek, których dominująca średnica wynosi zaledwie 3 nm oraz charakteryzujących się dużą stabilnością. Metody wytwarzania AgNPs w wykorzystaniem hydrolizatów skrobiowych zaprezentowano szczegółowo w pracy [25]. W procesie otrzymywania AgNPs dekstryna pełniła zarówno rolę reduktora, jak i stabilizatora wytworzonego koloidu. Metoda wytwarzania nanostrukturalnego srebra nie



była skomplikowana. Podobnie, jak w przypadku AgNPs-LS, prekursorem jonów srebra był kompleks  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ .

Modyfikacja elektrody, szczegółowo przedstawiona w publikacji [26], przebiegała w czterech krokach, podobnie jak w przypadku elektrody GCE/AgNPs-LS/Hg. W pierwszej kolejności oczyszczono powierzchnię elektrody GCE. Przed przystąpieniem do aplikacji modyfikatora, elektroda badana poddawana była oczyszczaniu mechanicznemu przy wykorzystaniu zawiesiny tlenku glinu. Następnie, w celu oczyszczenia elektrody z resztek zaadsorbowanego  $\text{Al}_2\text{O}_3$  czyszczono ją wodą redestylowaną przy udziale ultradźwięków. W kolejnym kroku, na oczyszczonej elektrodzie glassy carbon naniesiono kroplowo 4  $\mu\text{l}$  modyfikatora w postaci kompozytu na bazie nanocząstek koloidalnego srebra stabilizowanych dekstryną (AgNPs-D3). Na koniec elektrodę suszono w suszarce w temperaturze około 80 °C przez okres 10 minut.

W celu weryfikacji czułości zmodyfikowanej elektrody GCE/AgNPs-D3 [26] na jony  $\text{Tl}^+$  oraz jej charakterystyki wykonano szereg badań przy zastosowaniu techniki różnicowej woltamperometrii anodowej strippingowej.

W pierwszej kolejności przystąpiono do wyznaczenia potencjału zateżenia talu. Wpływ potencjału zateżenia na ukształtowanie piku talu zbadano w zakresie od -0,7 V do -1,5 V. Najlepiej ukształtowany pik otrzymano stosując potencjał zateżenia równy -0,92 V.

Kolejnym etapem badań było wyznaczenie zależności wysokości piku talu od czasu zateżenia dla zmodyfikowanej elektrody GCE/AgNPs-D3. Wpływ czasu zateżenia talu na ukształtowanie piku zbadano w przedziale od 30 s do 1500 s. Otrzymano liniowy przebieg zależności sygnału anodowego od czasu zateżenia talu, co świadczyło o braku objawów wyczerpywania się talu w roztworze.

Następnie wykonano szereg pomiarów w celu wyznaczenia zależności prądu piku od stężenia talu dla elektrody zmodyfikowanej. Oznaczenia wykonano dla stężeń w zakresie od 10 ppb do 100 ppb. Zaobserwowano liniową zależność między prądem anodowym a stężeniem talu. Wyznaczona wartość LOD wyniosła  $3,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Otrzymane wyniki badań wskazywały na dobre właściwości elektroanalityczne elektrody GCE/AgNPs-D3.

Przeprowadzono również próbę selektywności stosowanej metody z wykorzystaniem elektrody zmodyfikowanej w obecności jonów talu, cynku, kadmu, ołowiu i miedzi. Jako elektrolit kompleksujący zastosowano 0,2-molowy roztwór EDTA. Otrzymane piki były wystarczająco rozdzielone, co dowodzi, że oznaczenie talu w obecności kadmu i ołowiu jest możliwe, jeśli zastosuje się kompleksujący elektrolit bazowy.

W celu porównania czułości elektrody przed i po modyfikacji wykonano badanie wykorzystując oczyszczoną elektrodę GCE. Oznaczenia przeprowadzono dla stężeń talu w zakresie od 5 ppb do 30 ppb. Elektroda zmodyfikowana GCE/AgNPs-D3 wykazała ponad siedmiokrotną poprawę sygnału prądowego w porównaniu do niemodyfikowanej elektrody GCE.

Tabela 1. Elektrody stosowane do oznaczania talu w próbkach środowiskowych  
 Table 1. Electrodes used for thallium determination in environmental samples

Rodzaje elektrod	Ilość talu i rodzaj próbki	LOD, mol·dm <sup>-3</sup>	Literatura
Rtęciowa elektroda kroplowa HMDE	2,03-2,45 μg·dm <sup>-3</sup> ścieki 1,03-1,35 μg·g <sup>-1</sup> próbki roślinne	3,4 · 10 <sup>-9</sup>	[8]
Rtęciowa elektroda kroplowa HMDE	0,05-3,20 μg·g <sup>-1</sup> gleba	2,0 · 10 <sup>-6</sup>	[9]
Odnawialna elektroda pięścieniowa z bizmutu RBiABE	0,20 μg·dm <sup>-3</sup> woda	0,5 · 10 <sup>-11</sup>	[10]
Elektroda T-MWCNTs/ITO/glass	4,40-4,51 μg·dm <sup>-3</sup> woda przemysłowa	1,3 · 10 <sup>-6</sup>	[11]
Elektroda modyfikowana GCE/AuNP-LS/Hg	0,18 μg·g <sup>-1</sup> powierzchniowa warstwa gleby	1,4 · 10 <sup>-7</sup>	[6]
Elektroda modyfikowana tlenkiem grafenu (RGO)	0,027 μg·g <sup>-1</sup> produkty zbożowe	6 · 10 <sup>-9</sup>	[12]
Modyfikowana elektroda GCE/AgNPs-LS/Hg	0,07 μg·g <sup>-1</sup> powierzchniowa warstwa gleby	4,6 · 10 <sup>-9</sup>	[23]

## UWAGI KOŃCOWE

Współczesna chemia analityczna stale poszukuje innowacyjnych rozwiązań, mających na celu poprawę precyzji i czułości technik pomiarowych. Woltamperometria należy do grupy bardzo czułych technik analitycznych, co zawdzięcza etapowi zatężania analitu na powierzchni elektrody roboczej. Dużym postępowaniem w obszarze wykrywania substancji okazało się zastosowanie nanotechnologii. Zmodyfikowane autorskie elektrody na bazie elektrody z węgla szklanego mogą zostać uznane za substytut metalicznej rtęci w woltamperometrycznej analizie talu w próbkach środowiskowych. Warto zaznaczyć, że parametry elektrodynamiczne nie są aż tak konkurencyjne w stosunku do konwencjonalnych elektrod rtęciowych, które charakteryzuje wyższa czułość ze względu na zdolność do tworzenia amalgamatu z metalem. Główną zaletą nowych materiałów elektrodowych jest jednak zdecydowanie niższa toksyczność niż powszechnie stosowanej elektrody rtęciowej. Zastosowana metody odznaczają się również wysoką selektywnością dla jonów talu.

**PODZIĘKOWANIE**

Praca finansowana ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

**PIŚMIENNICTWO CYTOWANE**

- [1] A.H. Alghamdi, Arab. J. Chem., 2010, **3**, 1.
- [2] B. Krasnodębska-Ostreęga, J. Pałdyna, M. Wawrzyńska, E. Stryjewska, Electroanal., 2011, **23(3)**, 605.
- [3] K.M. Hassan, S.E. Gaber, M.F. Altahan, M.A. Azzem, Sens. Bio-Sens. Res., 2020, **29**, 100369.
- [4] F. Hidayanti, Int. J. Adv. Sci. Technol., 2020, **29**, 5156.
- [5] V. Hrdlička, M. Choińska, B. Ruiz Redondo, J. Barek, T. Navrátil, Electrochim. Acta, 2020, **354**, 136623.
- [6] B. Karbowska, T. Rębiś, G. Milczarek, Electroanal., 2017, **29(9)**, 2090.
- [7] H. Xiao, W. Wang, S. Pi, Y. Cheng, Q. Xie, Sensor Actuat. B-Chem., 2020, **317**, 128202.
- [8] B. Krasnodębska-Ostreęga, E. Stryjewska, Chem. Anal., 2004, **49**, 519.
- [9] Y. Cruz-Hernández, M. Villalobos, J. L. González-Chavez, N. Martínez-Villegas, Rev. Int. Contam. Ambie., 2019, **35**, 481.
- [10] K. Węgiel, K. Jedlińska, B. Baś, J. Hazard. Mater., 2016, **310**, 199.
- [11] A. Lochab, M. Saxena, K. Jindal, M. Tomar, V. Gupta, R. Saxena, Mater. Chem. Phys., 2021, **259**, 124068.
- [12] B. Karbowska, T. Rębiś, G. Milczarek, Int. J. Environ. Res. Public Health, 2018, **15**, 653.
- [13] C. Batchelor-McAuley, G.C. Wildgoose, R.G. Compton, New J. Chem., 2008, **32**, 941.
- [14] H. Bagheri, A. Afkhami, H. Khoshshafar, M. Rezaei, S.J. Sabounchei, M. Sarlakifar, Anal. Chim. Acta, 2015, **870**, 56.
- [15] O.M. Istrate, L. Rotariu, C. Bala, Microchim. Acta, 2016, **183**, 57.
- [16] M. Falkowski, T. Rebis, M. Kryjewski, L. Popenda, S. Lijewski, S. Jurga, J. Mielcarek, G. Milczarek, T. Goslinski, Dyes Pigments, 2017, **138**, 190.
- [17] D. Liu, Y.T. Long, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2015, **7**, 24063.
- [18] G. Milczarek, T. Rębiś, J. Fabiańska, Colloid. Surface. B, 2013, **105**, 335.
- [19] B. Karbowska, W. Zembrzuski, T. Wojtkowiak, Z. Łukaszewski, Przem. Chem., 2014, **6**, 978.
- [20] G. Milczarek, M. Motylenko, A. Modrzejewska-Sikorska, Ł. Klapiszewski, M. Wysokowski, V.V. Bazhenov, A. Piasecki, E. Konował, H. Ehrlich, T. Jesionowski, RSC Adv., 2014, **4**, 52476.
- [21] A. Modrzejewska-Sikorska, E. Konował, A. Cichy, M. Nowicki, T. Jesionowski, G. Milczarek, J. Mol. Liq., 2017, **240**, 80.
- [22] J. Yang, X. An, L. Liu, F.T. Seta, H. Zhang, S. Nie, S. Yao, H. Cao, Q. Xu, H. Liu, Y. Ni, Cell., 2020, **27**, 5071.
- [23] E. Konował, A. Modrzejewska-Sikorska, A. Kopaczewska, B. Karbowska, Electroanal., 2021, **33(9)**, 2071.
- [24] B. Karbowska, Environ. Monit. Assess., 2016, **188**, 640.
- [25] E. Konował, M. Sybis, A. Modrzejewska-Sikorska, G. Milczarek, Int. J. Biol. Macromol., 2017, **104**, 165.
- [26] A. Modrzejewska-Sikorska, E. Konował, B. Karbowska, D. Szatkowska, Electroanal., 2023, **35(5)**, e202200281.

Praca wpłynęła do Redakcji 10 marca 2024 r.

