

*Electroanalysis of methylisothiazolinone in water-based wall paints*Elektroanaliza metyloizotiazolinonu  
w wodnych farbach ściennych

DOI: 10.15199/62.2024.1.9

*Methylisothiazolinone was detd. in water-based wall paints by differential pulse voltammetry (DPV) on a B-doped diamond electrode, BDDE (3 mm diameter) in a citrate-phosphate buffer soln. at pH 5.6. Good accuracy and precision of the DPV method were obtained and its usefulness in routine analyzes was confirmed.*

**Keywords:** electroanalysis, voltammetry, methylisothiazolinone, water-based wall paints

Opracowano woltamperometryczną metodę oznaczania metyloizotiazolinonu w wodnych farbach ściennych. Badania prowadzono, wykorzystując elektrodę diamentową domieszkaną borem, BDDE o średnicy 3 mm z zastosowaniem techniki pulsowej różnicowej, DPV w środowisku buforu cytrynianowo-fosforanowego i CPB o pH 5,6. Zastosowana procedura umożliwia wyizolowanie sygnału pochodzącego od utleniania MIT bez konieczności wydzielenia go z matrycy. Analizę ilościową przeprowadzono metodą wielokrotnego dodatku wzorca. Opracowaną metodę cechuje zadowalająca dokładność i precyzja.

**Słowa kluczowe:** elektroanaliza, woltamperometria, metyloizotiazolinon, wodne farby ścienne

Izotiazolinony to heterocykliczne, pięcioczłonowe związki organiczne zawierające atom siarki i azotu, pochodne 2*H*-izotiazolin-2-onu. Ich najbardziej znanymi przedstawicielami są metyloizotiazolinon (2-metylo-4-izotiazolin-3-on, MIT) i metylochloizotiazolinon (5-chloro-2-metylo-4-izotiazolin-3-on, CMIT). Należą one do grupy tzw. biocydów, czyli substancji zwalczających drobnoustroje (bakterie i grzyby). Doskonała aktywność biobójcza izotiazolinonów wiąże się z obecnością w ich strukturze grup tiolowych i aminowych powodujących zahamowanie metabolizmu enzymów oraz inaktywację białek strukturalnych drobnoustrojów<sup>1</sup>. Dzięki temu znalazły szerokie zastosowanie jako konserwanty w produktach kosmetycznych (szampony, odżywki, żele i lakiery)<sup>2-5</sup>, środkach czyszczących (płyny do mycia naczyń, okien i podłóg, odplamiacze i płyny do płukania tkanin)<sup>5</sup> oraz w przemyśle tekstylnym i celulozowo-papierniczym<sup>6</sup>. Dodaje się je często do różnego rodzaju materiałów budowlanych, takich jak np. kleje, emulsje, żywice<sup>2</sup> oraz do wodnych farb stosowanych do malowania wnętrz<sup>7, 8</sup>. MIT

i CMIT są zwykle dodawane do chronionych materiałów w postaci wodnego roztworu zawierającego ich mieszaninę (1:3), znaną pod nazwą Kathon CG lub Euxyl 400<sup>9</sup>.

Wszystkie izotiazolinony wykazują działanie uczulające<sup>10, 11</sup>. Dotyczy to zwłaszcza kontaktowego zapalenia skóry, na które są szczególnie narażone osoby pozostające w długotrwałym kontakcie z produktami zawierającymi te konserwanty, pracownicy produkujący emulsje poliakrylowe i farby<sup>12</sup>, malarze, tokarze, personel medyczny, personel sprzątający, pracownicy gastronomii, kosmetyczki i fryzjerzy<sup>13, 14</sup>. Pierwsze przypadki alergii kontaktowej wywołanej przez MIT odnotowano w 2010 r.<sup>12</sup>, a częstość zachorowań znacznie wzrosła w latach 2010–2015. W 2013 r. został ogłoszony przez American Contact Dermatitis Society alergenem roku<sup>15</sup>. Najwięcej zachorowań odnotowuje się wśród osób na co dzień pracujących z farbami, ponieważ MIT jest składnikiem większości z nich. W 2015 r. aż 93% spośród 71 różnych farb zawierało ten konserwant w stężeniach 0,7–181 ppm<sup>16</sup>.



Dr Magdalena JAKUBCZYK (ORCID: 0000-0001-7016-5140) w roku 2014 ukończyła studia chemiczne na Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach. Stopień doktora nauk chemicznych uzyskała w 2020 r. na Wydziale Nauk Ścisłych i Przyrodniczych UJK. Pracuje na stanowisku adiunkta w Instytucie Chemii tej samej uczelni. Specjalność – badania nad właściwościami elektrochemicznymi i elektroanalizy oznaczaniem konserwantów w produktach spożywczych, farmaceutycznych i kosmetycznych.



Dr Agata SKORUPA (ORCID: 0000-0002-5333-9353) w roku 2006 ukończyła studia chemiczne na Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym Akademii Świętokrzyskiej (obecnie Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach). Stopień doktora nauk chemicznych uzyskała w marcu 2016 r. na tym samym Wydziale. Pracuje na stanowisku adiunkta w Instytucie Chemii UJK. Specjalność – właściwości elektrochemiczne substancji o znaczeniu biologicznym.

## \* Adres do korespondencji:

Instytut Chemii, Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach, ul. Uniwersytecka 7, 25-406 Kielce, tel.: (41) 349-70-47, e-mail: magdalena.jakubczyk@ujk.edu.pl

Niekorzystny wpływ izotiazolinonów na organizm człowieka sprawia, że niezbędne są czułe, specyficzne, szybkie i tanie metody ich oznaczania. Dominujące są metody chromatograficzne, szczególnie chromatografia cieczowa, HPLC<sup>4, 5, 8, 17–22</sup>, UHPLC<sup>3, 5, 6, 22</sup>, FLC<sup>22</sup> oraz chromatografia gazowa, GC<sup>2</sup>. Jako detektory stosuje się głównie spektrometr mas, MS<sup>2, 5, 6, 21</sup>, tandemowy spektrometr mas, MS/MS<sup>3, 5, 6, 8, 19, 23</sup>, rzadziej detektory spektrofotometryczne w zakresie UV<sup>4, 17–19, 22</sup> lub detektor elektrochemiczny, ECD<sup>24</sup>. Charakteryzują się one dużą czułością oraz dokładnością, wymagają jednak odpowiedniego, często długotrwałego przygotowania próbki oraz drogiej i skomplikowanej aparatury.

Alternatywą dla chromatografii mogą być metody woltamperometryczne, których parametry analityczne są porównywalne do chromatograficznych, natomiast są znacznie tańsze, a przygotowanie próbki ogranicza się często do jej rozpuszczenia w odpowiednio dobranym środowisku i ewentualnie przesączenia roztworu celem oddzielenia nierozpuszczalnych składników matrycy<sup>25, 26</sup>.

Techniki woltamperometryczne były jak dotychczas rzadko stosowane do oznaczania izotiazolinonów<sup>25–28</sup>. Opierają się one na procesie ich anodowego utleniania na elektrodach pracujących, wykonanych z różnych materiałów, takich jak szklisty węgiel (GC)<sup>28</sup>, złoto<sup>25</sup>, włókno węglowe<sup>27</sup> lub węgiel modyfikowany nanokompozytem zawierającym nanocząstki złota<sup>26</sup> w roztworach wodnych<sup>25, 26, 28</sup> lub wodno-organicznych<sup>27</sup>.

Celem badań było opracowanie procedury woltamperometrycznego oznaczania MIT w wodnych farbach ściennych z zastosowaniem elektrody diamentowej domieszkowanej borem (BDDE) i dobrego doświadczalnie wodnego roztworu buforowego. Z analizy danych literaturowych wynika, że warunki takie nie były dotychczas stosowane do tego celu.

## Część doświadczalna

### Materiały

Do badań zastosowano 2-metylo-4-izotiazolin-3-on (MIT, 95%, Sigma-Aldrich) oraz wodorofosforan sodu ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , cz.d.a., Supelco) i kwas cytrynowy ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , > 99 %, Sigma-Aldrich) jako składniki buforu cytrynianowo-fosforanowego (CPB).



Dr hab. Sławomir MICHAŁKIEWICZ (ORCID: 0000-0002-5305-5967) w roku 1989 ukończył studia chemiczne na Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Kielcach (obecnie Uniwersytet Jana Kochanowskiego). Stopień doktora nauk chemicznych uzyskał w 1998 r. na Wydziale Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, a stopień doktora habilitowanego nauk chemicznych w 2013 r. w AGH w Krakowie. Pracuje na stanowisku profesora w Instytucie Chemii UJK w Kielcach. Specjalność – właściwości elektrochemiczne i woltamperometryczne oznaczanie substancji biochemicznie czynnych.

Do aktywacji elektrody pracującej stosowano kwas siarkowy ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 95%, cz.d.a., Chempur). Wysoka czystość odczynników chemicznych umożliwiła zastosowanie ich bez uprzedniego oczyszczenia.

Oznaczanie MIT w próbkach rzeczywistych prowadzono w wybranych, popularnych na rynku wodnych farbach ściennych.

### Metodyka badań

Badania elektrochemiczne prowadzono z zastosowaniem cyfrowego analizatora elektrochemicznego M161E współpracującego z oprogramowaniem EALab 2.1 (MTM-Anko, Kraków). Trójelektrodowy układ pomiarowy stanowiły: elektroda diamentowa domieszkowana borem (BDDE) o średnicy 3 mm jako elektroda pracująca, drut platynowy jako elektroda pomocnicza oraz elektroda chlorosrebrowa Ag/AgCl (3 M KCl) z płaszczem napełnionym elektrolitem podstawowym, względem której mierzono potencjał elektrody pracującej. Termostat powietrzny TH-3 (MTM-Anko, Kraków) umożliwiał prowadzenie badań w stałej temp.  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Przed każdym pomiarem powierzchnia BDDE była mechanicznie polerowana za pomocą  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o gradacji 0,01  $\mu\text{m}$ , płukana wodą destylowaną, a następnie aktywowana w  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o stężeniu 1 M przy potencjale  $-2,4$  V przez 5 min<sup>29, 30</sup>. Na koniec elektroda była płukana wodą destylowaną i osuszana za pomocą bibuły.

Badania wstępne miały na celu wybranie odpowiedniego środowiska do pomiarów elektrochemicznych. Spośród różnych roztworów buforowych badanych w szerokim zakresie pH optymalny okazał się bufor cytrynianowo-fosforanowy (CPB) o pH 5,6. W jego skład wchodziły zmieszane w odpowiednich ilościach: 0,2 M kwas cytrynowy i 0,4 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

Jako technikę pomiarową w badaniach elektroanalitycznych zastosowano woltamperometrię pulsową różnicową (DPV). Zoptymalizowane parametry pomiarowe: amplituda impulsu,  $dE = 50$  mV i czas jego trwania wynoszący 80 ms w połączeniu z CPB jako środowiskiem, pozwoliły na uzyskanie najlepszej rozdzielczości sygnałów i czułości metody. Podstawą analizy jakościowej był potencjał piku ( $E_p$ ), natomiast ilościowej natężenie prądu piku ( $I_p$ ) krzywych DPV utleniania MIT.

Analizę ilościową prowadzono metodą wielokrotnego dodatku wzorca. W tym celu do 2,0 mL roztworu analizowanych preparatów dodawano wzorzec MIT w porcjach po 50  $\mu\text{L}$ . Jego stężenie było zależne od zawartości analitu w roztworach. Krzywe DPV rejestrowano w roztworze wyjściowym oraz po kolejnych dodatkach wzorca MIT, a skonstruowane zależności  $I_p = f(c_{\text{MIT}})$  posłużyły do określenia stężenia analitu.

Procedurę przygotowania próbek ograniczono jedynie do wprowadzenia dokładnie 1 g farby do 25,0 mL CPB o pH 5,6. Zastosowane środowisko umożliwiała rozpuszczenie MIT, a nierozpuszczalne składniki farb oddzielano poprzez

Table 1. Peak potential,  $E_p$  and characteristic of MIT calibration plots ( $I_p (\mu A) = a_0 + a_1 c (mg/L)$ ) in CPB (pH 5.6) using DPV technique on BDDE ( $\phi = 3 mm$ ); DPV technique ( $dE = 50 mV$ )

Tabela 1. Potencjał piku,  $E_p$  oraz parametry krzywej kalibracyjnej ( $I_p (\mu A) = a_0 + a_1 c (mg/L)$ ) utleniania MIT w CPB (pH 5,6) na BDDE ( $\phi = 3 mm$ ); technika DPV ( $dE = 50 mV$ )

Parametr	Wartość
$E_p$ , V, vs. Ag/AgCl	1,550±0,005
$a_0$ , $\mu A$	0,096±0,071
$a_1$ , $\mu A \cdot L/mg$	1,148±0,032
Współczynnik regresji, $r$	0,9999
Zakres liniowości, mg/L	0,6–18,7
LOD, mg/L*	0,2
LOQ, mg/L**	0,6
Powtarzalność $I_p$ , %RSD, $n = 10$ (w ciągu dnia)	0,6
Powtarzalność $I_p$ , %RSD, $n = 5$ (dzień do dnia)	1,1

\* $3,29 \times S_{a_0/a_1}$ , \*\* $3 \times LOD$

sączenie przez bibułę filtracyjną. Zastosowana odważka farby pozwalała na uzyskanie odtwarzalnych sygnałów prądowych o wielkości odpowiedniej do analizy ilościowej.

## Wyniki badań i ich omówienie

### Analiza jakościowa

Badania rozpoczęto od identyfikacji sygnału pochodzącego z utleniania metyloizotiazolinonu w uznanym za optymalne środowisku, którym był bufor cytrynianowo-fosforanowy o pH 5,6. W tym celu rejestrowano krzywe DPV dla roztworu wzorcowego MIT (rys. 1, krzywa a). Obecność metyloizotiazolinonu ujawniała się w postaci pojedynczego piku z maksimum przy potencjale 1,550 V. Z danych literaturowych wynika, że CMIT ulega utlenieniu przy znacznie wyższym potencjale w porównaniu z MIT<sup>27</sup>, który jest niedostępny dla tego środowiska. Jego obecność nie będzie miała wpływu na identyfikację i oznaczanie metyloizotiazolinonu.

Na krzywych DPV zarejestrowanych w roztworach farb (rys. 1, krzywe b–d) istniał słabo ukształtowany sygnał w zakresie potencjałów 1,6–1,7 V, który można było przypisać obecności MIT. Dowodem na to było zwiększenie natężenia prądu piku ze wzrostem stężenia metyloizotiazolinonu w roztworze (rys. 1, krzywa b<sup>o</sup>). Oznacza to, że składniki towarzyszące w nieznacznym sposób modyfikują położenie sygnału pochodzącego od tego analitu. Możliwe jest zatem oznaczanie MIT z pominięciem jego wstępnego wydzielenia. Na uwagę zasługuje również bardzo dobra odtwarzalność kolejno rejestrowanych krzywych utleniania metyloizotiazolinonu obecnego w preparatach. W związku z tym nie ma konieczności polerowania elektrody pracującej w trakcie eksperymentów. Pozwala to na uniknięcie błędów związanych ze zmniejszeniem stężenia analitu podczas oznaczeń ilościowych.

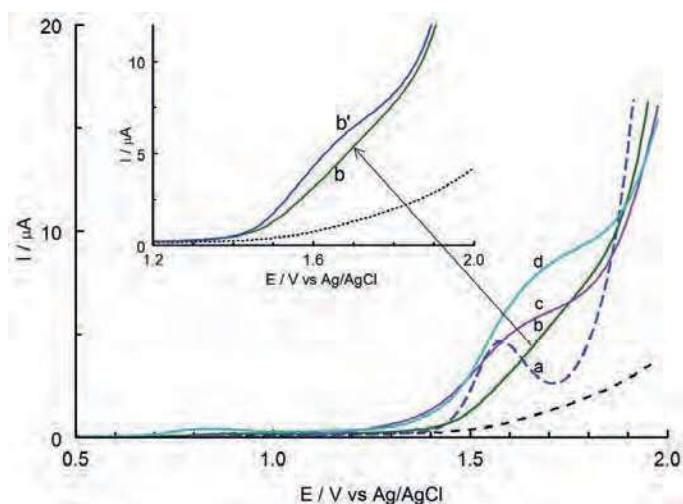


Fig. 1. DPV curves recorded in solutions containing a) standard of MIT (4.1 mg/L) and b), c), d) paint samples A, B, C (ca. 1 g/25 mL); inset: sample A enriched with MIT (1.1 mg/L, curve b'); dashed line - curve recorded in CPB (pH 5.6)

Rys. 1. Krzywe DPV zarejestrowane w roztworach zawierających: a) wzorec MIT (4,1 mg/L) oraz b), c), d) próbki farb A, B, C (ok. 1 g/25 mL); wklejka: próbka farby A wzbogacona o MIT (1,1 mg/L, krzywa b'); linia przerywana - krzywa zarejestrowana w CPB (pH 5,6)

### Walidacja metody

Badania nad możliwością oznaczania MIT rozpoczęto od konstrukcji krzywej kalibracyjnej i wyznaczenia parametrów analitycznych metody. W tym celu rejestrowano krzywe DPV w roztworach zawierających MIT o stężeniach w zakresie 0,1–80 mg/L. Uzyskano bardzo dobrze ukształtowane i odtwarzalne sygnały z maksimum przy potencjale 1,550 V, związane z obecnością analitu w roztworze. W miarę wzrostu stężenia obserwowano zwiększanie się natężenia prądu piku  $I_p$  bez zmiany jego położenia na osi potencjałów. Wyznaczone parametry krzywej kalibracyjnej zestawiono w tabeli 1. Uzyskany zakres liniowości obejmował stężenia 0,6–18,7 mg/L i tylko w tym zakresie możliwe było oznaczanie MIT. Uwzględniając odchylenie standardowe wyrazu wolnego  $S_{a_0}$  i nachylenie krzywej kalibracyjnej  $a_1$ , wyznaczono granice wykrywalności (LOD) i oznaczalności dla metyloizotiazolinonu wynoszące odpowiednio 0,2 i 0,6 mg/L.

Powtarzalność w ciągu dnia została określona na podstawie krzywych DPV ( $n = 10$ ) rejestrowanych w roztworze MIT o stężeniu 0,75 mg/L. Wartość względnego odchylenia standardowego (RSD) prądów pików wynosiła 0,6%, co świadczy o bardzo dobrej powtarzalności opracowanej metody. Z kolei powtarzalność wyników analizowaną dzień do dnia określono na podstawie pomiaru  $I_p$  przez 5 kolejnych dni przy wykorzystaniu tego samego roztworu. RSD było na poziomie 1,1%.

### Analiza ilościowa

Miarodajność procedury sprawdzano, wykonując oznaczenia kontrolne dla trzech poziomów stężeń. W tym celu w kolbie o pojemności 25 mL przygotowano roztwory zawierające MIT o stężeniach 0,50; 2,00 i 3,99 mg/L. Jako



Table 2. Results of the voltammetric determination of MIT in control solutions and in paint samples

Tabela 2. Wyniki woltamperometrycznego oznaczania MIT w próbkach kontrolnych oraz w próbkach farb

Próbka	Wprowadzono, mg/g	Oznaczono, mg/g <sup>a)</sup>	RSD, % <sup>b)</sup>	R, % <sup>c)</sup>	Zawartość, % mas.
Kontrolna 1	0,0125	0,0115±0,0002	2,0	92,0	0,00115
Kontrolna 2	0,0500	0,0500±0,0015	2,5	100,0	0,00500
Kontrolna 3	0,0998	0,0989±0,0020	1,5	99,1	0,00989
Farba A	X <sub>A</sub> <sup>d)</sup>	0,0262±0,0005	1,4	-	0,00262
Farba A + MIT	X <sub>A</sub> + 0,0243 <sup>d)</sup>	0,0507±0,0032	5,2	209,4	0,00264 + 0,00243
Farba B	X <sub>B</sub> <sup>d)</sup>	0,1205±0,0015	3,5	-	0,01205
Farba C	X <sub>C</sub> <sup>d)</sup>	0,2654±0,0180	5,5	-	0,02654

<sup>a)</sup>  $\bar{x} = x_{sr} \pm t_{0,95} S_{xsr}$ , dla  $n = 5$  i  $t_{0,95} = 2,776$  (wartość tabelaryczna),  $S_{xsr}$  oznacza odchylenie standardowe średniej arytmetycznej; <sup>b)</sup> względne odchylenie standardowe; <sup>c)</sup>  $R = (x_{sr}/\text{zawartość deklarowana}) \times 100\%$ ; <sup>d)</sup> rzeczywista ilość MIT w próbkach farb A, B i C

matrycę zastosowano farbę niezawierającą tego analitu w ilości 1 g. Stężenia roztworów wzorcowych wynosiły odpowiednio 5,07; 14,90 i 34,27 mg/L. Procedurę opisano w metodyce badań. Przykładowe krzywe przedstawiono na rys. 2A. Dla każdego roztworu kontrolnego procedurę oznaczania powtarzano pięciokrotnie, a statystycznie opracowane wyniki w przeliczeniu na 1 g próbki przedstawiono w tabeli 2. Na podstawie analizy wyników oznaczeń kontrolnych można stwierdzić, że opracowana procedura woltamperometrycznego oznaczania MIT jest dokładna (odnajdywalność,  $R = 92,0\text{--}100,0\%$ ) oraz precyzyjna ( $RSD \leq 2,5\%$ ).

Pozytywne wyniki oznaczeń kontrolnych pozwoliły przystąpić do oznaczania MIT w wybranych, dostępnych komercyjnie farbach ściennych. Sposób określenia zawartości analitu w próbkach był identyczny jak dla oznaczeń kontrolnych. Przykładowe krzywe przedstawiono na rys. 2B. Wylimitowanie prądu tła pozwoliło na uzyskanie dogod-

nych do interpretacji krzywych z wyraźnym maksimum przy potencjale 1,620 V. Otrzymane na ich podstawie stężenia MIT przeliczono na zawartość w 1 g produktu, a następnie poddano obróbce statystycznej (tabela 2). Wartość względnego odchylenia standardowego ( $\leq 5,5\%$ ) wskazuje na zadowalającą precyzję opracowanej procedury. Oznaczone zawartości MIT w badanych próbkach były zbliżone do wyników uzyskanych przez innych autorów<sup>16)</sup>. Należy zaznaczyć, że producenci analizowanych farb nie podają zawartości tego biocydu. Jednakże na podstawie danych uzyskanych z oznaczeń kontrolnych można wnioskować, że uzyskane wyniki są miarodajne.

## Podsumowanie i wnioski

Uzyskane wyniki wskazują, że bufor cytrynianowo-fosforanowy o pH 5,6 jest dogodnym środowiskiem do woltamperometrycznego oznaczania metyloizotiazolinonu w komercyjnie dostępnych farbach wodnych. Opracowana metoda oparta na technice pulsowej różnicowej i elektrodzie diamentowej domieszkowanej borem jest prosta, szybka, precyzyjna, a zarazem dokładna. Ponadto zastosowanie CPB sprawia, że jest bezpieczna dla środowiska oraz zgodna z zasadami zielonej chemii. Obecność składników matrycy modyfikuje położenie i kształt sygnału pochodzącego od utleniania MIT, ale nie wpływa na wyniki oznaczeń. Przygotowanie próbki jest proste i sprowadza się jedynie do jej rozpuszczenia w dobranym środowisku i sączeniu przez bibułę filtracyjną. Ogranicza to możliwość popełniania błędów związanych ze stratą analitów.

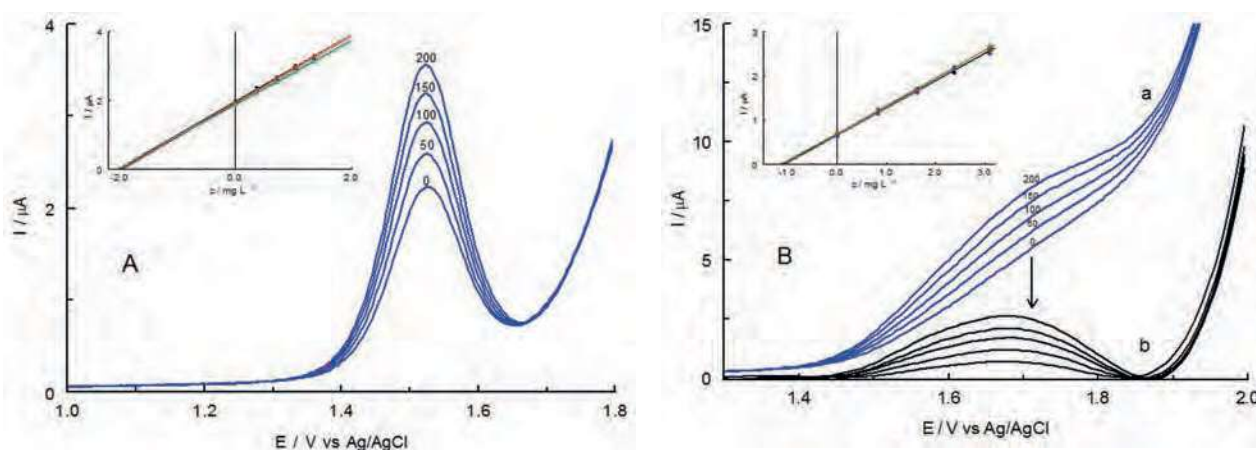


Fig. 2. (A) DPV curves recorded in the solution containing MIT (2.00 mg/L) and after addition of the MIT standard ( $c_{MIT} = 14.90$  mg/L, the volumes in  $\mu\text{L}$  are given at curves); (B) DPV curves a) recorded in a solution containing paint sample A (1.05 g/25 mL), after addition of the MIT standard ( $c_{MIT} = 34.05$  mg/L), and b) after eliminating the residual current; insets: calibration curves in the multiple standard addition method

Rys. 2. (A) Krzywe DPV zarejestrowane w roztworze zawierającym MIT (2,00 mg/L) oraz po dodaniu roztworu wzorcowego ( $c_{MIT} = 14,90$  mg/L, objętości w  $\mu\text{L}$  podano przy krzywych); (B) krzywe DPV a) zarejestrowane w roztworze zawierającym próbkę farby A (1,05 g/25 mL), po dodaniu roztworu wzorcowego ( $c_{MIT} = 34,05$  mg/L), oraz b) po wylimitowaniu prądu szczytkowego; wklejki: krzywe kalibracyjne w metodzie wielokrotnego dodatku wzorca

Opracowana procedura może być skutecznym narzędziem w oznaczaniu metyloizotiazolinonu w farbách wodnych oraz stanowić alternatywę w stosunku do powszechnie do tego celu stosowanych metod chromatograficznych.

Praca sfinansowana ze środków: Grant Rektora UJK nr SUPB.RN.23.256.

Otrzymano: 17-11-2023

#### LITERATURA

- [1] P.A. Lambert, [w:] *Russell, Hugo and Ayliffe's principles and practice of disinfection, preservation and sterilization*, (red. A.P. Fraise, J.Y. Maillard, S. Sattar), 5<sup>th</sup> ed., Wiley-Blackwell, Hoboken 2013.
- [2] A. Rafoth, S. Gabriel, F. Sacher, H.J. Brauch, *J. Chromatogr. A* 2007, **1164**, 74.
- [3] J.B. Wittenberg, B.J. Canas, W. Zhou, P.G. Wang, D. Rua, A.J. Krynitsky, *J. Sep. Sci.* 2015, **38**, 2983.
- [4] M. Hefnawy, A. Al-Majed, M. Mohammed, A. Al-Ghusn, A. Al-Musallam, N. Al-Sowidan, M. Al-Hamid, A. Al-Homoud, *Curr. Anal. Chem.* 2017, **13**, 430.
- [5] G. Alvarez-Rivera, T. Dagnac, M. Loes, C. Garcia-Jares, L. Sanchez-Prado, J.P. Lamas, M. Lompart, *J. Chromatogr. A* 2012, **1270**, 41.
- [6] Q.B. Lin, T.J. Wang, H. Song, B. Li, *Food Addit. Contam. - Part A* 2010, **27**, 1775.
- [7] E. Amsler, O. Aerts, N. Raison-Peyron, M. Debons, B. Milpied, F. Giordano-Labadie, J. Waton, M.C. Ferrier-Le Bouédec, I. Lartigau, C. Pecquet, H. Assier, M. Avenel-Audran, C. Bernier, F. Castelain, E. Collet, M.N. Crépy, N. Genillier, P. Girardin, P. Pralong, F. Tetart, D. Vital-Durand, A. Soria, A. Barbaud, *Contact Derm.* 2017, **77**, 163.
- [8] M.D. Lundov, B. Kolarik, R. Bossi, L. Gunnarsen, J.D. Johansen, *Environ. Sci. Technol.* 2014, **48**, 6989.
- [9] T. Sukakul, D. Kanchanapenkul, M. Bunyavaree, P. Limphoka, T. Kumpangsin, W. Boonchai, *Contact Derm.* 2019, **80**, 110.
- [10] C. Martinez-Mera, M.A. González, M. Hospital, L. Turrión-Merino, *Contact Derm.* 2019, **80**, 328.
- [11] A.R. Vauhkala, M. Pesonen, S. Suomela, O. Kuuliala, K. Suuronen, K. Aalto-Korte, *Contact Derm.* 2015, **73**, 150.
- [12] S.M. John, J.D. Johansen, T. Rustemeyer, P. Elsner, H.I. Maibach, *Kanerva's occupational dermatology*, Springer, Switzerland, 2018.
- [13] R. Urwin, K. Warburton, M. Carder, S. Turner, R. Agius, S.M. Wilkinson, *Contact Derm.* 2015, **72**, 381.
- [14] T. Todberg, M.S. Opstrup, J.D. Johansen, M. Hald, *Contact Derm.* 2017, **77**, 173.
- [15] M.P. Castanedo-Tardana, K.A. Zug, *Dermatitis* 2013, **24**, 2.
- [16] J.F. Schwensen, M.D. Lundov, R. Bossi, P. Banerjee, E. Giménez-Arnau, J.-P. Lepoittevin, C. Lidén, W. Uter, K. Yazar, I.R. White, J.D. Johansen, *Contact Derm.* 2015, **72**, 127.
- [17] L.T.H. Hoa, V.T.N. Hung, D.T. Trang, T.N. Hung Thu, L.D. Chi, *Int. J. Anal. Chem.* 2019, 1851796.
- [18] I. Baranowska, I. Wojciechowska, *Pol. J. Environ. Stud.* 2013, **22**, 1609.
- [19] L. Abad-Gil, S. Lucas-Sánchez, M.J. Gismera, M.T. Sevilla, J.R. Procopio, *Microchem. J.* 2021, **160**, 105613.
- [20] T. Kawakami, K. Isama, T. Nishimura, *J. Environ. Chem.* 2012, **22**, 205.
- [21] J.J. Heo, U.J. Kim, J.E. Oh, *Environ. Eng. Res.* 2019, **24**, 137.
- [22] I. Baranowska, I. Wojciechowska, N. Solarz, E. Krutysza, *J. Chromatogr. Sci.* 2014, **52**, 88.
- [23] H.Y. Kim, Y.J. Lee, K.B. Kim, *J. Chromatogr. B* 2018, **1100-1101**, 27.
- [24] L. Abad-Gil, S. Lucas-Sánchez, M. Jesús Gismera, M.T. Sevilla, J.R. Procopio, *Microchem. J.* 2022, **182**, 107881.
- [25] L. Abad-Gil, M.J. Gismera, M.T. Sevilla, J.R. Procopio, *J. Electroanal. Chem.* 2021, **880**, 114831.
- [26] L. Abad-Gil, M.J. Gismera, M.T. Sevilla, J.R. Procopio, *Microchim. Acta* 2020, **187**, 1.
- [27] L.-H. Wang, F.-G. Fang, W.-J. Tu, *Int. J. Pharm. Ther.* 2014, **5**, 207.
- [28] M. Ruiz Montoya, I. Giráldez, E. Morales, R. Estévez Brito, J.M. Rodríguez Mellado, *Electrochim. Acta* 2020, **337**, 135770.
- [29] W. Han, Y. Chen, L. Wang, X. Sun, J. Li, *Desalination* 2011, **276**, 82.
- [30] V. Kandavelu, S. Yoshihara, M. Kumaravel, M. Muruganathan, *Diam. Relat. Mater.* 2016, **69**, 152.



Stowarzyszenie Inżynierów  
i Techników Przemysłu Chemicznego  
Oddział Gliwice zaprasza



XXX Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna  
**ANTYKOROZJA**  
SYSTEMY - MATERIAŁY - POWŁOKI

30. Ogólnopolska Konferencja Naukowo - Techniczna

# ANTYKOROZJA

## Systemy - Materiały - Powłoki

### 14 - 16 maja 2024 r.

Ustroń - hotel JAWOR

- Materiały, powłoki, systemy i technologie,
- Elektrochemiczna ochrona przed korozją,
- Kierunki badań antykorozyjnych,
- Problemy korozyjne w budownictwie,
- Korozja mikrobiologiczna,
- Zabezpieczenie maszyn, urządzeń i środków transportu

**Informacje i kontakt:**

tel. 664 421 351, 664 421 349

[www.gliwice.sitpchem.org.pl](http://www.gliwice.sitpchem.org.pl)