

Autoreferat rozprawy doktorskiej

**„Wykorzystanie elementów mikro- i nanostrukturalnych w wybranych elektrochemicznych i fluorymetrycznych czujnikach jonowych”**

Promotor pracy: prof. dr hab. Agata Michalska – Maksymiuk

Czujniki jonowe są bardzo często wykorzystywanymi narzędziami w analizie chemicznej. Wśród bardzo szerokiej gamy sensorów możemy wyróżnić różne typy ze względu na zasadę działania części przetwornikowej. Dwie klasy wśród tych czujników to sensory elektrochemiczne w tym elektrody jonoselektywne oraz cieszące się coraz szerszym zainteresowaniem czujniki optyczne. Zarówno w przypadku czujników potencjometrycznych, jak i czujników optycznych, mimo odmiennych fizycznych podstaw działania, analityczna odpowiedź sensora związana jest z wymianą jonów między roztworem, a warstwą receptorową. W przypadku obu typów czujników jako układy receptorowe można wykorzystywać te same materiały polimerowe, choć w różnej postaci. W potencjometrii wykorzystuje się zwykle warstwy (membrany), a we fluorymetrii najczęściej mikro- lub nanosfery. Z uwagi na fakt, że odpowiedź czujnika zależy od wymiany jonowej pomiędzy dwoma niemieszającymi się fazami, zarówno dyfuzja jonów z roztworu do wnętrza części receptorowej, jak i przepływ jonów w fazie receptorowej czujnika wpływa na parametry analityczne przygotowanych sensorów. Kwestie transportu analitu w warstwach receptorowych, a szczególnie ich wpływ na parametry analityczne, są relatywnie rzadko podejmowane w literaturze, dlatego poszerzenie wiedzy na ten temat ma istotny wpływ na opracowanie metod poprawy działania czujników jonowych.

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej było prześledzenie wpływu procesów transportu analitu, a w szczególności jego akumulacji w warstwie powierzchniowej

receptora, na parametry analityczne elektrod jonoselektywnych oraz czujników optycznych w postaci mikrosfer polimerowych. Istotnym elementem przeprowadzonych badań było także zbadanie możliwości wpływania na procesy transportu w warstwach receptorowych w taki sposób, aby uzyskać najbardziej korzystne charakterystyki analityczne czujników potencjometrycznych i/lub optycznych, tj. zakres i rodzaj odpowiedzi, czułość czy selektywność. Przeprowadzone badania dotyczyły głównie czujników wykorzystujących membrany/ mikrosfery jonoczule przygotowane z poli(akrylanu n-butylu) tj. polimeru charakteryzującego się relatywnie niską wartością współczynnika dyfuzji rzędu  $10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

W pracy przedstawiłam badania dotyczące czujników potencjometrycznych z membranami z poli(akrylanu n-butylu) czułymi na jony  $\text{Cu}^{2+}$ . Uzyskane wyniki wykazały, że w przypadku tego typu elektrod transport jonów w membranie poliakrylanowej jest praktycznie zahamowany, co prowadzi do załamania selektywności czujnika, pomimo nernstowskiej zależności potencjału od logarytmu stężenia jonów  $\text{Cu}^{2+}$ . Efekt ten wynikał z różnicy w szybkości dyfuzji jonów głównych ( $\text{Cu}^{2+}$ , w formie kompleksu z jonoforem) oraz kationów wymiennicza jonowego ( $\text{Na}^+$ ). Wykazałam, że wartość współczynnika dyfuzji jonów głównych jest około półtora rzędu wielkości mniejsza niż wartość współczynnika dyfuzji jonów sodowych. Różnice w szybkości dyfuzji tych dwóch jonów wpływają na pogorszenie rejestrowanych parametrów analitycznych elektrod czułych na jony  $\text{Cu}^{2+}$ , a w szczególności podwyższenie wartości logarytmów współczynników selektywności.

W dalszym etapie badań skupiłam się na wyeliminowaniu niekorzystnych zjawisk tj. ograniczeń w transporcie jonów w membranach poliakrylanowych, poprzez zaproponowanie alternatywnych warstw receptorowych, wolnych od wymienionych ograniczeń. W tym celu zaproponowałam wykorzystanie jako warstw receptorowych nanocząstek złota modyfikowanych ditizonem, w celu nadania membranie czułości na jony  $\text{Cu}^{2+}$ . Otrzymane elektrody jonoselektywne czułe na jony  $\text{Cu}^{2+}$  charakteryzowały się nernstowskim nachyleniem krzywej kalibracyjnej i typowym dla tego typu sensorów zakresem odpowiedzi liniowych. Dodatkowo przygotowane czujniki charakteryzowały się dobrymi współczynnikami selektywności, dużo bardziej korzystnymi niż w przypadku tradycyjnych elektrod jonoselektywnych z membranami z poli(chloroku winylu). Zaproponowane przeze mnie elektrody jonoselektywne charakteryzowały się także relatywnie prostą metodą

otrzymania w porównaniu do innych sensorów opisanych w literaturze wykorzystujących odpowiednio modyfikowane nanocząstki. Jest to związane z zastosowaniem ditizonu, który zawiera w swojej strukturze ugrupowanie tiolowe, umożliwiające trwałe wiązanie cząsteczek ditizonu ze złotem.

Podjęłam także próbę wykorzystania nanocząstek złota modyfikowanych ditizonem jako warstwy przetwornikowej nadającej tradycyjnym czujnikom z membranami z polimerów takich jak poli(chlorek winylu) szczególnie pożądane właściwości. Przeprowadzone badania wykazały, że warstwa nanocząstek złota modyfikowanych ditizonem efektywnie wiąże jony nie tylko w bezpośrednim kontakcie z roztworem, ale także pod membraną jonoselektywną. W rezultacie uzyskano korzystne wartości logarytmów współczynników selektywności. Uzyskane wyniki jasno wskazują, że warstwa nanocząstek złota modyfikowanych ditizonem może być użyteczna także dla poprawy parametrów analitycznych klasycznych czujników jonowych.

Wykorzystałam również ditizon immobilizowany na powierzchni nanocząstek złota w roli jonoforu czułego na jony  $\text{Ag}^+$  w membranie z poli(chlorku winylu). Dla zaproponowanych elektrod, w przeciwieństwie do typowych membran z jonoforami, w przypadkach jonów  $\text{Ag}^+$  obserwujemy odchylenia od nachylenia nernstowskiego szczególnie w wysokich stężeniach. Dla otrzymanego przeze mnie rozwiązania uzyskałam liniową odpowiedź potencjometryczną nawet w zakresie wysokich stężeń jonów  $\text{Ag}^+$ . Efekt ten prawdopodobnie związany był z niższą stałą trwałości kompleksu ditizon-jony srebra (I) w porównaniu do kompleksu jonofor-jony srebra (I). W moim przekonaniu ogromną zaletą związaną z zastosowaniem zaproponowanego przeze mnie rozwiązania jest możliwość stosowania tego czujnika w próbkach o wysokim stężeniu i/lub w obecności elektrolitu tła zawierającego lipofilowe aniony o znacznym stężeniu.

Obserwowane w pracy ograniczenia w transporcie jonów  $\text{Cu}^{2+}$  w membranach z poli(akrylanu n-butylu) związane z właściwościami materiału matrycy polimeru są niezwykle korzystne dla poprawy parametrów analitycznych czujników optycznych. Jak opisałam to w rozprawie doktorskiej w zaproponowanych przeze mnie sensorach optycznych reakcja rozpoznania jest ograniczona do powierzchniowej warstwy czujnika. Dla potrzeb sensora fluorymetrycznego proponowałam nowy mechanizm odpowiedzi wykorzystujący nakładanie się widma absorpcji wolnego ligandu i przetwornika optycznego oraz brak nakładania się widma przetwornika optycznego

i ligandu w formie związanej z analitem. Wybór odpowiednich warunków umożliwia detekcję analitów, na które nie ma dostępnych, selektywnych jonoforów, a w konsekwencji nie można opracować odpowiednich optod. Dla przygotowanych sensorów uzyskałam nieopisaną wcześniej w literaturze, liniową zależność intensywności emisji od logarytmu stężenia jonów analitu obejmującą siedem rzędów wielkości zmian stężenia jonów  $Zn^{2+}$ . Efekt ten był skutkiem ograniczeń transportowych w warstwie powierzchniowej i był nietypowy w tego typu sensorach zwykle charakteryzujących się wąskim zakresem liniowej odpowiedzi. Dodatkowo potwierdziłam także, że obszar uzyskanej czułości sensora można wyeksponować dla różnych zakresów stężeń dzięki zależności właściwości jonowymiennych od pH.

Wyniki rozprawy zostały opublikowane w pięciu oryginalnych publikacjach, w czasopismach o zasięgu międzynarodowym takich jak: *Analytical Chemistry*, *Analyst* oraz *Electroanalysis*.