



UNIWERSYTET  
JAGIELLOŃSKI  
W KRAKOWIE

**STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ**

**Nanostructured Ag electrodes as novel amperometric sensor for  
detection and determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Nanostrukturalne elektrody Ag jako nowoczesne amperometryczne sensory do  
wykrywania i oznaczania H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

**mgr Elżbieta Kurowska-Tabor**

**Promotor:** prof. dr hab. Marian Jaskuła

*Praca została wykonana w Zespole Elektrochemii w Zakładzie Chemii Fizycznej  
i Elektrochemii Wydziału Chemii UJ*

Praca została częściowo sfinansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu  
PRELUDIUM nr DEC-2012/07/N/ST5/00155

**Kraków 2017**

Możliwość szybkiego, niezawodnego i dokładnego oznaczenia stężenia nadtlenu wodoru ( $H_2O_2$ ) jest ważnym zagadnieniem ze względu na fakt, że związek ten odgrywa istotną rolę w wielu dziedzinach życia, między innymi w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym, chemicznym czy biochemicznym, a także kontroli klinicznej oraz ochronie środowiska. Warto również zauważyć, że obecność tego związku w organizmie żywym jest wynikiem wielu reakcji enzymatycznych, jak np. utlenianie glukozy do kwasu glukonowego. Z drugiej strony, nadmiar  $H_2O_2$  w ludzkim organizmie może być zaangażowany w etiologię procesów starzenia oraz postępowych schorzeń neurodegeneracyjnych, takich jak np. choroba Parkinsona.

Czułe i selektywne oznaczenie  $H_2O_2$  ma więc duże znaczenie praktyczne, a opracowanie nowych metod detekcji tej substancji jest przedmiotem zainteresowania wielu grup badawczych. Spośród dotychczas zaproponowanych strategii analitycznych szczególnie obiecujące wydają się metody elektrochemiczne. Oferują one dużą dokładność pozwalając jednocześnie na szybkie uzyskanie wyników przy stosunkowo niskich kosztach. Co więcej, mogą być stosowane bezpośrednio podczas pomiarów w czasie rzeczywistym.

Obecnie do wyznaczania stężenia nadtlenu wodoru wykorzystuje się powszechnie elektrody enzymatyczne. Charakteryzują się one jednak niewielką trwałością chemiczną prowadzącą często do stopniowego pogarszania właściwości katalitycznych podczas użytkowania. Otrzymywanie elektrod nieenzymatycznych jest więc obecnie ważnym zagadnieniem z punktu widzenia zastosowań, w których dokładne oznaczenie niewielkich ilości  $H_2O_2$  jest niezwykle istotne (np. analizy kliniczne). W tym kontekście szczególnie obiecujące wydaje się zastosowanie materiałów nanostrukturalnych, takich jak np. jednowymiarowe nanodrutu oraz nanoporowate warstwy metaliczne (np. srebrne), charakteryzujące się wysoko rozwiniętą powierzchnią i wysoką przewodnością.

W związku z powyższym głównym celem pracy było **opracowanie metody syntezy nanostrukturalnych elektrod do wykrywania i oznaczania nadtlenu wodoru charakteryzujących się wysoką czułością, niską granicą oznaczalności, umożliwiającymi oznaczanie  $H_2O_2$  w szerokim zakresie stężeń w obecności substancji interferujących.**

W początkowym etapie pracy opracowano metody otrzymywania nanostrukturalnych elektrod **srebrnych**, takich jak: nanodrutu o średnicach 50 i 80 nm, porowate cienkie filmy, oraz chropowate nanoprety. W celu wytworzenia elektrod w formie „szczotek” nanodrutów Ag o różnych średnicach wykorzystano porowate matryce z tlenku glinu. Dwa pozostałe typy materiałów uzyskano poprzez elektrochemiczne współosadzanie srebra i cynku na powierzchni elektrody Cu lub w porach membrany poliwęglanowej napyłonej srebrem, a następnie selektywne wytrawianie cynku.

Uzyskane nanostrukturalne elektrody kompleksowo scharakteryzowano pod kątem morfologii oraz składu z wykorzystaniem licznych technik badawczych, takich jak: SEM, EDS oraz XRD.

Zasadniczą część pracy obejmowała badania możliwości zastosowania wyżej wymienionych elektrod jako amperometrycznych czujników chemicznych do wykrywania oraz oznaczania nadtlenu wodoru w obecności substancji interferujących. Stosując technikę voltamperometrii cyklicznej udowodniono, że w odróżnieniu od makroskopowych elektrod Ag otrzymane materiały nanostrukturalne wykazują aktywność elektrokatalityczną w kierunku redukcji  $H_2O_2$ .

Wykrywanie i oznaczanie nadtlenu wodoru prowadzono metodą chronoamperometryczną, która zapewnia możliwość wielokrotnego wykorzystania elektrody bez znaczącego pogorszenia jej właściwości. Przy doborze optymalnych parametrów eksperymentu, skupiono się na odwzorowaniu środowiska pH zbliżonego do tego we krwi, jako potencjalnego środowiska pracy elektrody. Pomiary prowadzono stosując optymalny potencjał polaryzacji elektrody z jednej strony umożliwiający redukcję nadtlenu wodoru, ale równocześnie zbyt dodatni, aby obserwować redukcję innych związków obecnych w badanym układzie. Zbadano wpływ takich substancji interferujących jak: kwas askorbinowy, kwas moczowy oraz glukoza na możliwość oznaczania nadtlenu wodoru z wykorzystaniem otrzymanych elektrod srebrnych. Obecność tych związków w próbkach rzeczywistych stanowi zwykle największy problem z punktu widzenia możliwości wykrywania  $H_2O_2$ .

W ramach prowadzonych badań dokonano także optymalizacji szeregu istotnych parametrów, takich jak: czas pomiędzy kolejnymi dodawanymi porcjami analitu, objętość oraz stężenie dodawanej porcji. Technika chronoamperometrii wyznaczyła również stałe szybkości katalitycznej redukcji  $H_2O_2$  na elektrodach nanostrukturalnych. Wykazano także, że otrzymane elektrody mogą z powodzeniem być wykorzystane do oznaczania nadtlenu wodoru w próbkach rzeczywistych, takich jak płynne kosmetyki, czy produkty spożywcze.

Wyniki badań przedstawionych w pracy zostały opublikowane w formie 4 artykułów w czasopiśmie z Listy Filadelfijskiej:

1. **E. Kurowska**, A. Brzózka, M. Jarosz, G.D. Sulka, M. Jaskuła, *Silver nanowire array sensor for sensitive and rapid detection of  $H_2O_2$* , *Electrochimica Acta* 104 (2013) 439-447
2. **E. Kurowska-Tabor**, M. Jaskuła, G.D. Sulka, *Sensitive amperometric sensing of hydrogen peroxide using Ag nanowire array electrode*, *Electroanalysis*, 27 (2015) 1968-1978
3. **E. Kurowska-Tabor**, K. Gawlak, K. Hnida, M. Jaskuła, G.D. Sulka, *Synthesis of porous thin silver films and their application for hydrogen peroxide sensing*, *Electrochimica Acta* 213 (2016) 811-821
4. L. Zaraska, K. Gawlak, **E. Kurowska-Tabor**, M. Jaskuła, G.D. Sulka, *Template-assisted synthesis of rough Ag nanorods and their application for amperometric sensing of  $H_2O_2$* , *Comptes rendus Chimie* 20 (2017) 693–696