

UNIWERSYTET JAGIELLOŃSKI W KRAKOWIE
WYDZIAŁ CHEMII



Maria Madej

***Nowe materiały funkcjonalne w czujnikach
elektrochemicznych przeznaczonych do analiz
biochemicznych***

STRESZCZENIE
ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Promotorzy:

dr hab. Jolanta Kochana, prof. UJ

prof. dr hab. inż. Bogusław Baś

Zakład Chemii Analitycznej
Zespół Analiz Środowiskowych i Biomedycznych

KRAKÓW 2021

Ciągły rozwój nowoczesnych technologii stosowanych w przemyśle, diagnostyce medycznej oraz monitoringu środowiska sprawia, że wzrasta zapotrzebowanie na niewielkie, proste urządzenia umożliwiające szybkie i niezawodne określenie składu badanych próbek. Wymogi te spełniają czujniki chemiczne, które łączą w sobie zarówno czułość i selektywność klasycznych metod analitycznych, jak i duże możliwości ich miniaturyzacji i automatyzacji obsługi.

Aktualnie najszerzej eksplorowanym obszarem badań w dziedzinie czujników elektrochemicznych są poszukiwania nowych materiałów funkcjonalnych oraz metod modyfikacji powierzchni elektrod, których celem jest nie tylko poprawa czułości i selektywności wytwarzanych czujników, ale również wzrost stabilności ich pracy, a także dokładności i precyzji prowadzonych analiz. Pomimo tego, że w literaturze można odnaleźć liczne przykłady adaptacji przeróżnych, często sfunkcjonalizowanych materiałów elektrodowych bądź metod modyfikacji powierzchni elektrod z użyciem np. nanokompozytów, to większość rozwiązań cechuje niesatysfakcjonująca powtarzalność i odtwarzalność sygnału, co skutkuje niską precyzją i dokładnością przeprowadzonych analiz. Tym samym nieustannie trwają poszukiwania tanich, stabilnych oraz ekologicznych materiałów, które umożliwią konstruowanie prostych czujników, cechujących się odpowiednio wysoką czułością i selektywnością.

Głównym celem rozprawy doktorskiej było zweryfikowanie możliwości zastosowania nowatorskich materiałów funkcjonalnych, takich jak materiały zeolitowe, sieci metaloorganiczne czy nanowarstwy polimerowe, do konstrukcji czujników elektrochemicznych. W ramach prowadzonych badań zaprojektowano i wytworzono cztery czujniki woltamperometryczne przeznaczone do oznaczania wybranych leków przeciwdepresyjnych w próbkach farmaceutycznych, środowiskowych i biologicznych. W efekcie przeprowadzonych prac eksperymentalnych zaproponowano:

- ❖ oryginalną procedurę woltamperometrycznego oznaczania wiloksazyny (WIL) za pomocą elektrody diamentowej domieszkowanej borem (BDDE),
- ❖ nowatorski czujnik (FeZ-G/GCE) do oznaczania amitryptyliny (AMI) wytwarzany na drodze modyfikacji elektrody z węgla szklanego (GCE) nanokompozytem złożonym z naturalnego zeolitu (klinoptylolitu) poddanego wcześniej wymianie jonowej na kationy Fe^{3+} (FeZ) i grafitu (G) w osnowie polistyrenowej,

- ❖ innowacyjny czujnik (JUK-2-MWCNTs-AuNPs/GCE) do oznaczania citalopramu (CIT) skonstruowany na drodze modyfikacji elektrody z węgla szklistego (GCE) nanokompozytem utworzonym z sieci metaloorganicznej JUK-2, wielościennych nanorurek węglowych (MWCNTs) i nanocząstek złota (AuNPs),
- ❖ pierwszy czujnik (PACN/C-SPE) wytwarzany na drodze modyfikacji węglowej elektrody sitodrukowanej (C-SPE) nanowarstwą poliakrylonitrylu (PACN) nanoszoną w technologii chemicznego osadzania z fazy gazowej wspomaganego zimną plazmą (PECVD) przeznaczony do oznaczania bupropionu (BUP).

Dla każdego zaprojektowanego czujnika dokonano optymalizacji procedury jego przygotowania, z uwzględnieniem metody modyfikacji powierzchni oraz składu kompozytu nanoszonego na elektrodę podłożową. Właściwości elektrochemiczne czujników zweryfikowano za pomocą woltamperometrii cyklicznej i elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Zbadano także morfologię ich powierzchni. Dla każdego oznaczanego leku wyznaczono mechanizm przebiegającej reakcji elektrodowej oraz dobrano optymalne warunki pomiaru. Na podstawie otrzymanych zależności kalibracyjnych dokonano częściowej walidacji, a użyteczność opracowanych czujników zweryfikowano na przykładzie oznaczania analitów w wybranych farmaceutykach, próbkach środowiskowych oraz syntetycznym materiale biologicznym.

Opracowane i w znacznym stopniu zwalidowane nowe procedury analizy wybranych leków przeciwdepresyjnych cechują się szerokim zakresem liniowości, doskonałą czułością, bardzo niskim progiem detekcji, dobrą precyzją i dokładnością, satysfakcjonującą powtarzalnością i odtwarzalnością, a przy tym dobrą odpornością względem wielu potencjalnych interferentów. Inne atrybuty to m.in. możliwość szybkiej i prostej analizy próbek bez wstępnego etapu ich przygotowania, który generuje zwykle duże ilości organicznych odpadów, a ponadto może być powodem znacznych błędów oznaczenia. Opracowane procedury można uznać za konkurencyjne do innych opisanych w literaturze, zarówno pod względem ich rzetelności, jak i spełnionych kryteriów zielonej chemii analitycznej (GAC).

Przedstawione w pracy rezultaty podjętych badań stanowią znaczący wkład w rozwój nowych koncepcji czujników woltamperometrycznych z elektrodą pracującą modyfikowaną nanokompozytami wytwarzanymi w oparciu o sfunkcjonalizowane zeolity i sieci metaloorganiczne oraz elektrody pokryte nanowarstwą polimeru na drodze chemicznego (CVD) bądź fizycznego (PVD) osadzania z fazy gazowej. Za najbardziej innowacyjny i przyszłościowy kierunek badań należy uznać projektowanie czujników SPE modyfikowanych

nanowarstwami osadzonymi w technologii PECVD. W przypadku polimerów PACN konieczne jest opracowanie skutecznej metody sieciowania struktury polimeru na drodze „zimnej” kalcynacji, w celu obniżenia jego rezystancji. Na aktualności nie tracą również badania w kierunku modyfikacji czujników SPE sfunkcjonalizowanymi nanokompozytami na bazie zeolitów i słabo jeszcze rozpoznanych w tej dziedzinie sieci metaloorganicznych.