UNIWERSYTET JAGIELLOŃSKI W KRAKOWIE

WYDZIAŁ CHEMII

Aleksandra Pollap

NOWE CZUJNIKI ELEKTROCHEMICZNE NA BAZIE ZOLU TYTANOWEGO DO CELÓW ANALIZY ŚRODOWISKOWEJ, FARMACEUTYCZNEJ I ŻYWNOŚCI

Streszczenie rozprawy doktorskiej

Promotor: dr hab. Jolanta Kochana, prof. UJ

Zakład Chemii Analitycznej

Zespół Analitycznych Technik Przepływowych

KRAKÓW 2020

Współczesny świat stawia przed chemikami analitykami wiele wyzwań. Są one przede wszystkim związane z poszukiwaniem i wdrażaniem nowych, prostych metod badawczych umożliwiających przeprowadzanie analiz z dużą czułością, dokładnością, precyzją i selektywnością. Nie bez znaczenia pozostaje również rodzaj oznaczanych substancji, mających często kluczowe znaczenie dla ochrony środowiska naturalnego oraz zdrowia i życia ludzi i zwierząt.

Niewielkie urządzenia pomiarowe, umożliwiające przekształcanie informacji chemicznej dotyczącej konkretnego analitu na sygnały analityczne nazywane czujnikami (sensorami) chemicznymi zyskują obecnie coraz większą popularność. Przyczyną wzrostu zainteresowania tego typu narzędziami analitycznymi jest duża czułość, prostota i szybkość przeprowadzanych analiz. Warto również podkreślić, iż konstrukcja sensorów chemicznych jest często przyjazna dla środowiska naturalnego ze względu na brak zastosowania substancji dla niego szkodliwych.

Wśród czujników chemicznych najbardziej popularną grupę stanowią sensory elektrochemiczne. Zasada działania tego typu czujników bazuje na reakcjach redoksowych, którym ulegają oznaczane substancje, przebiegających na powierzchni elektrod w zamkniętym elektrycznie układzie. W konstrukcji sensorów elektrochemicznych kluczowym etapem jest modyfikacja powierzchni elektrod tak, aby opracowane czujniki odznaczały się jak najlepszymi parametrami analitycznymi. Stosowany w roli osnowy warstwy modyfikującej zol tlenku tytanu(IV) stanowi atrakcyjny materiał umożliwiający zarówno unieruchomienie bioelementów, jak i innego rodzaju substancji, takich jak materiały węglowe, nanocząstki metali czy polimery z zachowaniem ich właściwości.

Celem pracy było opracowanie czujników elektrochemicznych bazujących na zolu TiO_2 przeznaczonych do oznaczania wybranych analitów ważnych z punktu widzenia analizy produktów spożywczych, preparatów farmaceutycznych i monitoringu wód środowiskowych.

Pierwszy z opracowanych sensorów, bazujący na enzymie – tyrozynazie unieruchomionej w matrycy zolu TiO_2, wzbogaconej w węgiel mezoporowaty CMK-3, polikationit – PDDA i polimer przewodzący – Nafion®, skonstruowano w celu oznaczania tyraminy. Związek ten należący do amin biogennych popularnie występuje w sfermentowanych produktach spożywczych i napojach. Spożywanie produktów o dużej zawartości tyraminy może powodować m.in. bóle głowy, zaburzenia neurologiczne i zwiększenie ciśnienia tętniczego krwi. Z tego względu kontrola stężenia wskazanej aminy w żywności i napojach jest istotnym zagadnieniem.

Kolejny opracowany czujnik bazujący na kompozycie składającym się z zolu TiO_2 modyfikowanym węglem mezoporowatym CMK-3, nanocząstkami złota i Nafionem® opracowano w celu oznaczania antybiotyku – amoksycyliny. Ponadto czujnik ten wykorzystano do jednoczesnego oznaczania innego antybiotyku – cyprofloksacyny

i popularnego środka przeciwbólowego – paracetamolu. Pozostałości wymienionych preparatów farmaceutycznych mogą znajdować się w środowisku, powodując zaburzenia pracy ekosystemów. Ponadto zwiększają ryzyko wystąpienia zjawiska lekooporności, związanego z powstawaniem opornych na działanie antybiotyków bakterii, obniżające ich działanie terapeutyczne u ludzi i zwierząt.

Ostatnim opracowanym w ramach prezentowanej pracy czujnikiem był sensor bazujący na zolu TiO_2 wzbogaconym o zredukowany tlenek grafenu i Nafion®. Skonstruowano go w celu oznaczania tryptofanu – aminokwasu będącego prekursorem substancji odpowiadających za dobre samopoczucie, sen i zdrowie psychiczne. Ze względu na fakt, iż organizm ludzki nie jest w stanie sam produkować tryptofanu, powinien być on dostarczany wraz z pożywieniem, takim jak nabiał czy drób, bądź pod postacią suplementów diety.

Dla każdego ze skonstruowanych sensorów przeprowadzono dobór składu kompozytu matrycowego oraz wyznaczono optymalne warunki pomiarowe techniką woltamperometrii cyklicznej. Uwzględniano przy tym m.in. ilość poszczególnych składników w warstwie modyfikującej, rodzaj zastosowanego elektrolitu podstawowego i czas odpowiedzi czujnika. Zbadano także elektrochemiczną odpowiedź wymienionych sensorów względem danych analitów oraz scharakteryzowano je pod kątem analitycznym, określając zakres liniowości, czułość, granicę wykrywalności, dokładność, precyzję, powtarzalność, odtwarzalność, selektywność i stabilność długoterminową. Wykazano, że każdy z opracowanych czujników odznaczał się dobrymi parametrami analitycznymi. Dodatkowo, w przypadku czujnika do oznaczania amoksycyliny sprawdzono możliwość wykorzystania sensora w zestawieniu z układem przepływowym, stosując procedurę jednosegmentowej wstrzykowej analizy sekwencyjnej. Dowiedziono w ten sposób, że prowadzenie pomiarów w układzie przepływowym przyczynia się do zwiększenia precyzji uzyskiwanych wyników.

Możliwości aplikacyjne sensorów na bazie zolu TiO_2 zweryfikowano podczas oznaczeń tyraminy, amoksycyliny, cyprofloksacyny i paracetamolu, a także tryptofanu w próbkach rzeczywistych z wykorzystaniem metody dodatku wzorca. Działanie biosensora do oznaczania tyraminy zweryfikowano podczas jej oznaczania w ekstraktach z kapusty kiszonej, sera camembert, dojrzałego i przejrzałego banana. Sprawdzenie możliwości aplikacyjnych czujnika do oznaczania amoksycyliny i czujnika do jednoczesnego oznaczania cyprofloksacyny i paracetamolu przeprowadzono w matrycach wód mineralnych wzbogaconych o wymienione preparaty farmaceutyczne. Weryfikacji działania sensora do oznaczania tryptofanu dokonano poprzez jego oznaczenie w próbkach mleka. Dodatkowo, sprawdzono także możliwość wykorzystania czujników do oznaczania amoksycyliny i tryptofanu do wyznaczania ich stężenia w preparatach farmaceutycznych.

Do głównych zalet opracowanych na bazie zolu tytanowego czujników elektrochemicznych należały przede wszystkim niskie granice wykrywalności i wysokie

czułości względem oznaczanych analitów. Parametry te były jednymi z najlepszych w porównaniu do innych sensorów, nad którymi badania zostały do tej pory opublikowane. Ponadto skonstruowane w ramach niniejszej pracy czujniki cechowały się dobrą powtarzalnością i odtwarzalnością. Zastosowana metoda kalibracyjna, metoda dodatków wzorca, pozwoliła ograniczyć wpływ interferentów na uzyskane wyniki. Analiza próbek rzeczywistych wykazała, że każdy z opracowanych sensorów umożliwiał oznaczanie danego analitu z dużą dokładnością i precyzją. Na tej podstawie stwierdzono, iż opracowane czujniki mogą znaleźć zastosowanie w analizie środowiskowej, farmaceutycznej i żywności do oznaczania wskazanych analitów – tyraminy, amoksycyliny, cyprofloksacyny i paracetamolu oraz tryptofanu. Biorąc pod uwagę możliwość zestawienia opracowanych czujników z układami przepływowymi, a także spełnianie przez nie zasad zielonej chemii sprawia, iż stanowią one interesujące narzędzia analityczne. Dodatkowo, przeprowadzone w ramach pracy badania mogą stanowić punkt wyjścia do opracowywania innych (bio)sensorów bazujących na zolu TiO_2.