

UNIWERSYTET JAGIELLOŃSKI W KRAKOWIE

WYDZIAŁ CHEMII



Karolina Starzec

***ROZWÓJ I ZASTOSOWANIE
ELEKTROCHEMICZNEJ METODY ANALITYCZNEJ
OPARTEJ NA ZJAWISKU ELEKTROSTRYKCJI***

**AUTOREFERAT
ROZPRAWY DOKTORSKIEJ**

Promotor: dr hab. Jolanta Kochana, prof. UJ
Promotor pomocniczy: dr Marcin Wieczorek

Zakład Chemii Analitycznej

Zespół Analitycznych Technik Przepływowych

KRAKÓW 2019

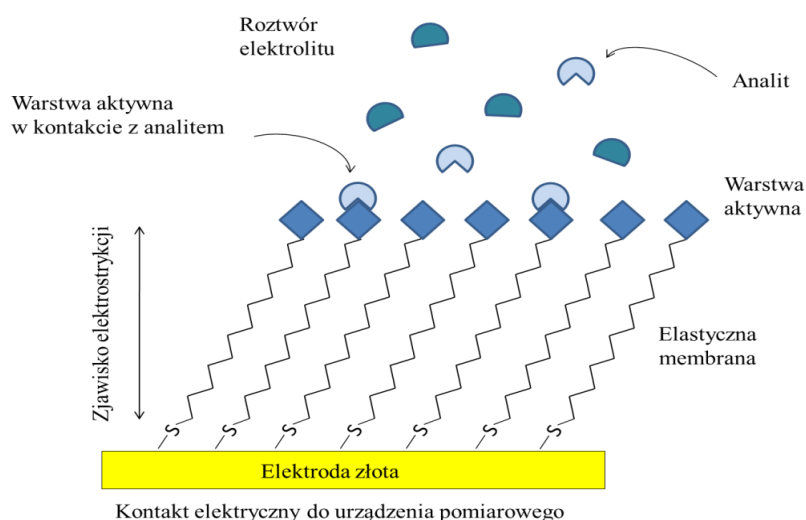
Rozwój wielu gałęzi przemysłu, a także technologii produkcyjnych wymaga stosowania coraz nowszych metod analitycznych oraz systemów automatycznej kontroli w celu weryfikacji przebiegu procesu produkcyjnego i zapewnienia monitoringu emitowanych do środowiska zanieczyszczeń. Możliwość wykonania szybkiego, taniego i dokładnego oznaczenia, praca w trybie monitorowania czy pełna automatyzacja pomiarów to zaledwie kilka cech, którymi powinna charakteryzować się idealna metoda analityczna. Bezspornie z tymi cechami związany jest rozwój czujników chemicznych, spełniających wymogi stawiane współczesnym metodom analitycznym. Sensory chemiczne mogą być wykorzystywane zarówno w analizie jakościowej jak i ilościowej, na przykład w diagnostyce medycznej, przemyśle chemicznym czy ochronie środowiska.

Jednym z intensywniej rozwijających się rodzajów czujników są czujniki elektrochemiczne. Charakteryzują się one nie tylko dużą czułością i selektywnością względem oznaczanych substancji, ale również nie wymagają użycia drogiej aparatury pomiarowej. Co więcej, umożliwiają pomiar bez skomplikowanego etapu przygotowywania próbek do badań, dlatego też niejednokrotnie stanowią alternatywę dla zaawansowanych instrumentalnie metod wykorzystywanych w analizach środowiskowych, farmaceutycznych oraz diagnostycznych.

W niniejszej pracy doktorskiej przedstawiono nową grupę elektrochemicznych czujników pojemnościowych wykorzystujących zjawisko elektrostrykcji. Czujniki takie pozwalają na oznaczanie substancji nieaktywnych elektrodowo, a więc uzupełniają obszary zastosowania klasycznych metod elektrochemicznych, ograniczonych dotychczas do substancji ulegających reakcjom utleniania/redukcji oraz jonów czy innych substancji, które posiadają zdolność przechodzenia przez selektywne membrany. Elektrostrykcja to zmiana grubości warstwy dielektryka na skutek zmiany natężenia pola elektrycznego działającego na tę warstwę, a więc również zmiana jej pojemności elektrycznej. W zaproponowanych czujnikach zjawisku elektrostrykcji ulega monowarstwa tiolowa osadzona na elektrodzie złotej, przy czym grupy funkcyjne tiolu wykazują selektywne powinowactwo do substancji oznaczanych. Intensywność elektrostrykcji jest zależna od stężenia roztworu analitu, w którym jest zanurzony czujnik. Zasadę działania czujników pojemnościowych przedstawiono na poniższym rysunku.

W pierwszej części rozprawy przedstawiono przegląd literaturowy dotyczący zagadnień związanych z rozprawą. Omówiono czujniki chemiczne, ze szczególnym uwzględnieniem czujników elektrochemicznych bazujących na pomiarze pojemności i immunoczujujących.

Istotnym zagadnieniem poruszonym w tej części pracy było zjawisko elektrostrykcji, będące podstawą działania czujników pojemnościowych.



Schemat elektrody złotej pokrytej tiolową warstwą dielektryczną w kontakcie z roztworem elektrolitu

W dalszej części przedstawiono również aspekty związane z samoorganizującymi się monowarstwami, etapy ich otrzymywania czy właściwości. Ważnym rozdziałem, związanym w dużej mierze z częścią eksperymentalną rozprawy, był ten poświęcony przygotowaniu powierzchni elektrod do modyfikacji chemicznych. W ostatnim rozdziale części literaturowej wyjaśniono istotność stosowania odpowiednich metod kalibracyjnych, a także omówiono szczegółowo te, które zastosowano w praktyce, co zostało przedstawione w części badawczej.

Drugą część dysertacji poświęcono opisowi badań własnych dotyczących opracowania nowych czujników elektrochemicznych, których zasada działania bazuje na pomiarze elektrostrykcji za pomocą innowacyjnej metody przetwarzania pojemności na częstotliwość. W pracy zaproponowano trzy czujniki pojemnościowe, które opracowano do oznaczania trzech różnych analitów: chromu(VI), potasu oraz antybiotyku – tetracykliny. Skonstruowane czujniki wykorzystują różne oddziaływania grupy funkcyjnej tiolu, osadzonego na elektrodzie złotej z docelowym analitem. W przypadku czujnika do oznaczania chromu(VI), bazującego na samoorganizującej się monowarstwie tiolowej zbudowanej z 1-metylopirydyno-(1,2,3-triazolo)-4-dodekanotiolu, wykorzystano oddziaływania dodatnio naładowanej pirydynowej pochodnej stanowiącej grupę funkcyjną tiolu, tworzącej stabilny i silny kompleks z jonami CrO_4^{2-} oraz $Cr_2O_7^{2-}$. Czujnik do oznaczania potasu skonstruowano z 12-(1-((2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-dekahydrobenzo[b]-[1,4,7,10,13,16]heksaoksycyklooktadeka-18-ylo)metylo)-1H-1,2,3triazol-4-ylo)dodekan-1-tiolu, którego grupa funkcyjna, pierścień

eterowy 18-korona-6 posiada lukę o średnicy odpowiadającej rozmiarowi jonu potasu. Ponadto wolne pary elektronowe zlokalizowane na atomach tlenu, stabilizują układ, uniemożliwiając uwolnienie się potasu. Natomiast podstawą oznaczenia antybiotyku – tetracykliny było oddziaływanie antygen-przeciwciała. Czujnik bazuje na samoorganizującej się monowarstwie tiolowej zbudowanej z 11-amino-1-undekanolu, którego grupa funkcyjna $-NH_2$ pozwala na utworzenie wiązania peptydowego z grupą $-COOH$ przeciwciała tetracyklinowego. Oddziaływanie tetracykliny z unieruchomionym na elektrodzie przeciwciałem pozwala na rejestrowanie zmian pojemności proporcjonalnych do stężenia antybiotyku.

Dla każdego opracowanego czujnika pojemnościowego rejestrowano zależności pojemności funkcjonalizowanej monowarstwy tiolowej od przyłożonego do elektrody pracującej potencjału, w postaci charakterystycznych pętli histerezy. Ich położenie w układzie pojemność – potencjał zmieniała się wraz ze zmianą stężenia analitu. Sygnał analityczny stanowiła pojemność rejestrowana dla takiego potencjału elektrody pracującej, dla której zaobserwowano najwyższą czułość.

W ramach części doświadczalnej niniejszej pracy wykonano szereg badań, w tym:

- dla czujnika do oznaczania jonów chromu(VI) przeprowadzono badania elektrochemiczne i fizykochemiczne (badania kąta zwilżania, AFM, XPS) samoorganizującej się monowarstwy zbudowanej z tiolu funkcjonalizowanego i krótkołańcuchowego dekanolu zmieszanych w różnych stosunkach objętościowych, dzięki czemu zbadano i zoptymalizowano jej skład,
- zoptymalizowano proces elektrochemicznego nanoszenia SAMs z wykorzystaniem voltamperometrii impulsowej normalnej, poprzez zastosowanie zmodyfikowanej metody sympleksów Nelder-Mead, pozwalającej zwiększyć efektywność optymalizacji (czujnik do oznaczania K^+),
- wykonano badania optymalizacyjne konstrukcji immunoczuwnika do oznaczania tetracykliny, obejmujące czas tiolowania, czas unieruchamiania przeciwciała tetracyklinowego i jego stężenie, wykorzystując technikę elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej,
- poprzez wykonanie szeregu badań dobrano optymalne warunki prowadzenia analiz, w tym stężenie elektrolitu podstawowego i stężenie stabilizatora siły jonowej dla czujnika do oznaczania jonów potasu,

- skonstruowano autorskie układy FIA do pomiarów pojemności dielektrycznej z wykorzystaniem czujnika do oznaczania Cr(VI), a także do przeprowadzenia pełnej procedury analitycznej, w tym elektrochemicznego czyszczenia powierzchni elektrod, tiolowania, przygotowania roztworów kalibracyjnych i pomiarów pojemności dielektrycznej z wykorzystaniem czujnika do oznaczania K⁺,
- zbadano wpływ interferentów na sygnał analityczny rejestrowany dla analitów i podjęto działania w celu jego zminimalizowania, a nawet całkowitego wyeliminowania poprzez zastosowanie odpowiednio dobranych metod kalibracyjnych,
- wykonano również badania specyficzności immunoczuźnika do oznaczania tetracykliny.
- do opracowania wyników analiz w przypadku trzech skonstruowanych czujników pojemnościowych zastosowano nowe podejścia kalibracyjne, pozwalające na wyznaczenie dokładnego wyniku analitycznego, nawet dla próbek o nieznannej i złożonej matrycy; zmodyfikowaną metodę dodatku wzorca z ekstrapolacją do sygnału zarejestrowanego dla sygnału odniesienia dla wzorca (SISAM), zastosowano w przypadku czujnika do oznaczania Cr(VI) i tetracykliny; natomiast po raz pierwszy w pomiarach elektrochemicznych wykorzystano chemiczną metodę dodatku wzorca punktu H (C-HPSISAM), w celu wyznaczenia stężenia potasu,
- na podstawie otrzymanych zależności kalibracyjnych scharakteryzowano każdy z opracowanych czujników pod kątem analitycznym,
- zaproponowane metody zweryfikowano na przykładzie oznaczania analitów w próbkach syntetycznych oraz rzeczywistych.

Zaproponowane sensory pojemnościowe oraz opracowana metodologia pomiarowa stanowią punkt wyjścia do dalszych badań nad nowymi czujnikami pojemnościowymi umożliwiającymi elektrochemiczne oznaczenia analitów nieaktywnych elektrodowo. Zaprojektowanie sensora pojemnościowego przeznaczonego do oznaczania konkretnego analitu jest związane z koniecznością doboru odpowiedniego tiolu, którego grupa funkcyjna wykazywać będzie selektywne powinowactwo do cząsteczek analitu. Jednak dzięki wymienionym powyżej zaletom czujników pojemnościowych oraz potencjalnej możliwości miniaturyzacji i automatyzacji układów przepływowych mogą one stanowić alternatywne narzędzie analityczne do wykonywania tanich analiz wód w monitoringu środowiska, prowadzonych bezpośrednio w miejscu pobierania próbek.