

Dr Cecylia WARDAK

Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej

Wydział Chemii

Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej

Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3 20-031 Lublin

AUTOREFERAT

Załącznik 2A do wniosku
o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego

Lublin 2015

1. Imię i Nazwisko: Cecylia Wardak

Adres służbowy: Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej
Wydział Chemii
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej
Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3
20-031 Lublin
Tel.: 815375655, fax 815375333
e-mail:cecylia.wardak@poczta.umcs.lublin.pl

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe z podaniem nazwy, miejsca i roku uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej

-magister chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie ,
05.07.1994

-doktor nauk chemicznych, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w
Lublinie, 14.04.2003

Tytuł rozprawy doktorskiej: „Badania właściwości i mechanizmu działania elektrod jonoselektywnych z ciekłą fazą membranową zawierającą chelatujące substancje aktywne”

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

1.10.1994-31.08.2003 - Asystent w Zakładzie Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

1.09.2003-do chwili obecnej Adiunkt w Zakładzie Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Marii-Curie Skłodowskiej w Lublinie

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):

a) tytuł osiągnięcia naukowego:

Jednotematyczny cykl publikacji

„Elektrody jonoselektywne ze stałym kontaktem z zastosowaniem nowych substancji aktywnych oraz cieczy jonowych”

b) autor/ autorzy, tytuł/ tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa

[H1] **Cecylia Wardak***, Cobalt (II) ion-selective electrode with solid contact, *Central European Journal of Chemistry* 6 (2008) 607. IF₂₀₀₈=0,741

- [H2] **Cecylia Wardak***, Barbara Marczevska, Joanna Lenik, Influence of ionic and nonionic surfactans on analytical parameters of ion-selective electrodes based on chelating active substances, *Electrochimica Acta* **51** (2006) 2267. IF₂₀₀₆=2,955
- [H3] **Cecylia Wardak***, Joanna Lenik, Barbara Marczevska, Ionic liquids as new components of the membrane of strontium ion-selective electrodes, *Polish Journal of Chemistry* **82** (2008) 223. IF₂₀₀₈=0,518
- [H4] **Cecylia Wardak***, Ionic liquids as new lipophilic additives to the membrane of lead ion-selective electrodes with solid contact, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **89** (2009) 735. IF₂₀₀₉=1,703
- [H5] **Cecylia Wardak***, A highly selective lead-sensitive electrode with solid contact based on ionic liquid, *Journal of Hazardous Materials* **186** (2011) 1131. IF₂₀₁₁=4,173
- [H6] **Cecylia Wardak***, Ionic liquids improve analytical parameters of cadmium ion-selective electrodes with solid contact, *Sensors Letters* **10** (2012) 1000. IF₂₀₁₂=0,517
- [H7] **Cecylia Wardak***, A comparative study of cadmium ion-selective electrodes with solid and liquid inner contact, *Electroanalysis* **24** (2012) 85. IF₂₀₁₂=2,817
- [H8] **Cecylia Wardak***, Joanna Lenik, Application of ionic liquid to the construction of Cu(II) ion-selective electrode with solid contact, *Sensors and Actuators B-Chemical* **189** (2013) 52. IF₂₀₁₃=3,840
- [H9] **Cecylia Wardak***, Solid contact Zn²⁺-selective electrode with low detection limit and stable and reversible potential, *Central European Journal of Chemistry* **12** (2014) 354. IF₂₀₁₄=1,329
- [H10] **Cecylia Wardak***, 1-Hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate as new component of polymeric membrane of lead ion-selective electrode, *Desalination and Water Treatment* **51** (2013) 658. IF₂₀₁₃=0,988

[H11] **Cecylia. Wardak***, Solid contact cadmium ion-selective electrode based on ionic liquid and carbon nanotubes, *Sensors and Actuators B-Chemical* **209 (2015) 131**.
IF₂₀₁₄=3,840

[H12] **Cecylia. Wardak***, Solid contact nitrate ion-selective electrode based on ionic liquid with stable and reproducible potential, *Electroanalysis* **26 (2014) 864**. IF₂₀₁₄=2,502

*autor korespondencyjny

- c) omówienie celu naukowego wyżej wymienionych prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

Wstęp

Elektrody jonoselektywne (ISE ang. Ion-Selective Electrode) są przedmiotem mojego naukowego zainteresowania od wielu lat. Wśród licznych odmian konstrukcyjnych moją uwagę skupiły elektrody jonoselektywne z polimerową membraną bez elektrolitu wewnętrznego tzw. elektrody ze stałym kontaktem (SCISE ang. Solid Contact Ion-Selective Electrode). Elektrody tego typu w porównaniu do swoich klasycznych odpowiedników z roztworem wewnętrznym mają wiele zalet. Brak roztworu wewnętrznego umożliwia otrzymanie elektrody o znacznie mniejszych rozmiarach i dowolnym kształcie przy jednoczesnym obniżeniu kosztów produkcji. Elektrody ze stałym kontaktem szczególnie dobrze sprawdzają się w pomiarach przeprowadzanych w terenie poza laboratorium, gdyż są znacznie bardziej odporne na zniszczenie, prostsze w obsłudze i transporcie. Ponadto SCISEs charakteryzują się często niższą granicą wykrywalności co jest związane z eliminacją wycieku jonu głównego z roztworu wewnętrznego przez membranę do przymembranowej warstwy roztworu próbki [1].

SCISEs to pierwszy krok do opracowania mikroelektrod, gdyż jak wiadomo wyeliminowanie roztworu elektrolitu wewnętrznego jest konieczne do miniaturyzacji elektrod jonoselektywnych. W przypadku elektrod o małych rozmiarach zazwyczaj zwiększa się opór elektrody, co w konsekwencji prowadzi do zwiększenia szumów i niestabilności potencjału. Dlatego tak istotne jest opracowanie SCISEs o niskiej oporności membrany wykazujących stały i stabilny potencjał.

Pierwowzorem SCISEs była konstrukcja typu „coated wire”, w której jonoczuła polimerowa membrana pokrywała bezpośrednio platynowy drut [2,3]. Problemem w konstrukcji elektrod jonoselektywnych ze stałym kontaktem jest niestabilność i słaba

odtwarzalność potencjału spowodowana nie zdefiniowaną termodynamicznie granicą faz pomiędzy membraną o przewodnictwie jonowym, a elektrodą wewnętrzną o przewodnictwie elektronowym [4, 5]. Inną przyczyną dryftu potencjału w elektrodach ze stałym kontaktem jest bardzo cienka warstwa wodna, która może tworzyć się pomiędzy polimerową membraną, a elektrodą wewnętrzną. Skład tej warstwy zmienia się wraz ze zmianą składu próbki i pH, co prowadzi do niestabilności potencjału elektrody [6-8].

Celem moich prac badawczych było opracowanie nowych elektrod jonoselektywnych ze stałym kontaktem o dobrych parametrach analitycznych wykazujących stabilny i odtwarzalny potencjał.

Badania przedstawione w jednotematycznym cyklu publikacji obejmują dwa główne nurty:

- 1) Opracowanie nowych SCISEs z wykorzystaniem nowych substancji potencjałotwórczych [H1, H2, H12]
- 2) Opracowanie nowych SCISEs z wykorzystaniem cieczy jonowych jako składnika polimerowej membrany [H3-H12]

W ramach mojej pracy doktorskiej opracowałam elektrody selektywne w stosunku do jonów cynku [M2, M4] i kadmu [D6, D7], w których jako aktywny składnik polimerowej membrany zastosowałam związki tworzące kompleksy chelatowe z jonami tych metali. Kontynuując ten kierunek badawczy sprawdziłam właściwości potencjałotwórcze ligandu chelatującego 2-amino-5(hydroksynaftyloazo-1')-1,3,4 tiadiazolu. Związek ten nie był dotychczas badany pod kątem przydatności do preparatyki membran elektrod jonoselektywnych. Efektem przeprowadzonych przeze mnie eksperymentów było otrzymanie elektrody ze stałym kontaktem typu „coated wire” czulej na jony kobaltu [H1]. Była to pierwsza elektroda kobaltowa z polimerową membraną ze stałym kontaktem o porównywalnych parametrach do elektrod klasycznych.

Jedną z możliwych aplikacji elektrody kadmowej [D7] i kobaltowej [H1] było zastosowanie ich jako detektora we wstrzykowej analizie przepływowej. Powszechne stosowanie surfaktantów w pomiarach prowadzonych tą techniką było inspiracją do podjęcia badań dotyczących wpływu surfaktantów na parametry analityczne elektrod jonoselektywnych ze stałym kontaktem zawierających w membranie chelatujące jonofory. Badania obejmowały elektrody zawierające w membranie jonofory o charakterze słabego

kwasu różniące się stałą dysocjacji. Badany był wpływ surfaktantów różnego typu: kationowego chlorku tetrabutylamoniowego (TBC), anionowego dodecylosiarczanu sodowego (SDS) oraz niejonowego Tritonu X-100. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że odporność elektrod na niekorzystny wpływ substancji powierzchniowo aktywnych zależy od stałej dysocjacji jonoforu. Wyniki tych badań zostały opisane w pracy [H2].

Opracowane przeze mnie dotychczas elektrody [M2, M4, D6, D7, H1] miały pewne mankamenty w postaci stosunkowo wysokiej granicy wykrywalności na poziomie mikromoli oraz niezadowalającej odtwarzalności potencjału. Swoje dalsze badania ukierunkowałam na poszukiwania rozwiązań mających na celu poprawę tych parametrów. W literaturze dotyczącej elektrod ze stałym kontaktem opisane są różne sposoby poprawy stabilności i odtwarzalności potencjału SCISEs. Najczęściej spotykanym rozwiązaniem jest nałożenie odpowiedniej warstwy pośredniej zapewniającej właściwy mechanizm przekazywania ładunku pomiędzy jonoczułą membraną, a przetwornikiem. Jako warstwy pośrednie stosowane są polimery przewodzące o przewodnictwie jonowo-elektronowym [9-12], hydrożele z unieruchomionym elektrolitem wewnętrznym [13], samoorganizujące się warstwy redox [14], nanocząstki metali [15, 16] i nanomateriały węglowe [17-18]. Inny sposób to modyfikacja membrany polegająca na dodaniu składnika przewodzącego np. polimeru przewodzącego lub nanorurek węglowych bezpośrednio do jonoczułej membrany [19, 20].

Nowa koncepcja elektrod ze stałym kontaktem zaproponowana przeze mnie polega na modyfikacji składu polimerowej membrany poprzez dodatek cieczy jonowej [H3-H12] przy jednoczesnym zastosowaniu odpowiedniej warstwy pośredniej. Jako warstwę pośrednią stosowałam głównie plastyfikowany polichlorek winylu (PVC) z kilkuprocentowym dodatkiem cieczy jonowej, który pełnił rolę elektrolitu wewnętrznego [H3-H9, H12]. Ta sama ciecz jonowa stosowana była do preparatyki jonoczułej membrany. Stosowałam też poli(3-oktylotiofen) (POT) w postaci osobnej warstwy [H10] oraz wielościenne nanorurki węglowe zdyspergowane w membranie [H11].

Ciecze jonowe (IL ang. Ionic Liquid) to organiczne związki chemiczne składające się wyłącznie z jonów, dużego organicznego kationu i mniejszego nieorganicznego lub organicznego anionu. W cieczach jonowych najpopularniejsze obecnie są dwa kationy 1,3-dialkylimidazoliowy i 1-alkilopirydyniowy. Wśród anionów nieorganicznych najczęściej spotykany jest heksafluorofosforan, tetrafluoroboran, chlorek,

di(trifluorometylosulfonylo)amid oraz chlorogliniany. Liczba możliwych kombinacji kation-anion jest ogromna i szacuje się ją na około 10^{18} . Ciecze jonowe to sole, których temperatura wrzenia jest niższa niż temperatura wrzenia wody. Związki te mają wiele ciekawych właściwości, które pozwalają na ich bardzo szerokie zastosowanie praktyczne [21-24]. Z punktu widzenia zastosowania w membranach elektrod jonoselektywnych istotne znaczenie mają takie cechy jak:

- budowa jonowa
- dobre przewodnictwo prądu elektrycznego
- stabilność termiczna
- dobre właściwości ekstrakcyjne
- nietoksyczność
- niska prężność par w temperaturze pokojowej
- niepalność

Badania z wykorzystaniem ILS rozpoczęłam od elektrod czułych na jony strontu [H3]. Inspiracją do podjęcia tych badań było z jednej strony zapotrzebowanie na elektrody strontowe, a z drugiej stosunkowo mała liczba prac dotyczących elektrod czułych na te jony. Jako jonofory zastosowałam etery koronowe dicylkoheksano-18-koronę-6(DCH18C6) oraz dibenzo-18-koronę-6 (DB18C6) znane ze swoich właściwości kompleksujących jony strontu. Przy wyborze cieczy jonowych kierowałam się danymi literaturowymi [25-27] na temat ekstrakcji strontu eterami koronowymi przy użyciu cieczy jonowych jako ekstrahentów. Jak wiadomo powstawanie potencjału membranowego związane jest z procesami wymiany jonowej oraz procesami ekstrakcji zachodzącymi na granicy faz membrana – roztwór wodny [28-31, M3]. Na tej podstawie przyjąłam założenie, że zastosowanie w membranie składnika poprawiającego ekstrakcję jonu głównego do membrany może pozytywnie wpłynąć na parametry analityczne elektrody. Z drugiej strony jonowy charakter cieczy jonowej poprawi właściwości elektryczne membrany zmniejszając jej opór. Do badań wybrałam dostępne wówczas w handlu ciecze jonowe, które okazały się skutecznymi ekstrahentami strontu z fazy wodnej, a mianowicie: di(trifluorometylosulfonylo)amid 1-etylo3-metyloimidazoliowy (EMImA), di(trifluorometylosulfonylo)amid 1,2-dimetylo3-propyloimidazoliowy (M2PImA) oraz di(trifluorometylosulfonylo)amid 1-butylo3-metylopirydyniowy (BMPyA). Skonstruowałam elektrody zawierające w membranie wymienione wyżej ciecze jonowe jako nowy, dodatkowy składnik. Jonoczuła membrana Sr-SCISE zawierała 3% w/w cieczy

jonowej oraz 2% w/w jonoforu, 1,3% w/w KTpClPB, 31,7 % w/w PVC i 62 % w/w plastyfikatora [H3]. Jako plastyfikator stosowałam eter o-nitrofenylooktylowy (o-NPOE) oraz mieszaninę fosforanu tributyloвого (TBP) i ftalanu dioktylowego (DOP) 1:1 w/w.

Elektrody strontowe zawierające w membranie ciecz jonową wykazywały w większości przypadków zdecydowanie lepsze parametry niż takie same elektrody nie zawierające cieczy jonowej w membranie. Efekt modyfikacji składu membrany poprzez wzbogacenie jej cieczą jonową zależy od rodzaju stosowanej cieczy oraz od rodzaju pozostałych składników membrany, a mianowicie plastyfikatora i jonoforu. Dla elektrod zawierających w membranie jako jonofor DCH18C6 po dodaniu do membrany cieczy jonowych EMImA i BMPyA uzyskałam zwiększenie czułości i obniżenie granicy wykrywalności dla obu stosowanych plastyfikatorów. W przypadku elektrod z jonoforem w postaci DB18C6 korzystny wpływ dodatku cieczy jonowej EMImA i BMPyA zaobserwowałam tylko dla jednego plastyfikatora mieszaniny TBP +DOP (1:1) w/w. Co ciekawe dodatek do membrany M₂PImA nie powodował istotnych zmian granicy wykrywalności ani nachylenia charakterystyki elektrod zawierających w membranie oba badane jonofory i plastyfikatory [H3].

Bardzo ważnym parametrem każdej elektrody jonoselektywnej z praktycznego punktu widzenia jest jej selektywność, stąd parametr ten był badany dla wszystkich elektrod. Kolejną korzyścią uzyskaną w wyniku dodatku cieczy jonowych do membrany była poprawa selektywności elektrod. Dla elektrod strontowych efekt ten zależał od rodzaju IL i był największy dla EMImA. Elektrody zawierające w membranie tę ciecz jonową wykazywały nawet o 3-4 rzędy wielkości lepsze wartości współczynników selektywności w stosunku do jonów K⁺, Na⁺ i Ba²⁺ niż elektrody bez cieczy jonowej w membranie [H3].

W kolejnym etapie badań sprawdziłam czy ciecze jonowe mogą zastąpić w membranie stosowane dotychczas sole lipofilowe. W elektrodach kationoselektywnych najczęściej stosowane są fenyloborany litowców i ich pochodne np. fenyloboran sodu (NaPB), tetrakis(4-chlorofenylo)boran potasu (KTpClPB), tetrakis(3,5 bis-(trifluorometylo)boran potasu i inne. Sole te pełnią w membranie kilka ważnych funkcji. Po pierwsze ograniczają interferujący wpływ anionów z fazy wodnej, które mogą ulegać koekstrakcji z kationem do membrany jako pary jonowe. Po drugie znacznie obniżają oporność membrany, co korzystnie wpływa na szybkość ustalania się potencjału [32]. Obecność soli lipofilowej na skutek jej właściwości jonowymiennych zwiększa ekstrahowalność wszystkich kationów, dlatego jej stężenie w membranie musi być starannie

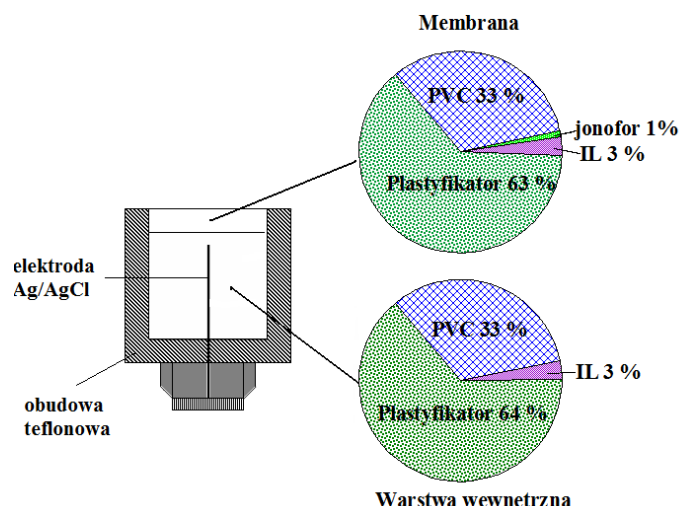
dobrane. Zbyt duży dodatek soli o charakterze wymiennicza jonowego może spowodować utratę selektywności na dany kation [33]. Zawartość soli lipofilowej w membranie zależy od stężenia jonoforu. Stosuje się nie więcej niż 100% [mol] soli lipofilowej w stosunku do ilości jonoforu [32].

W celu zweryfikowania hipotezy, że ciecze jonowe mogą zastąpić w membranie stosowane dotychczas sole lipofilowe takie jak fenyloborany i ich pochodne, skonstruowałam elektrody zawierające w membranie ciecz jonową EMImA bez dodatku KTpCIPB. Okazało się, że elektrody strontowe zawierające w membranie ciecz jonową bez dodatku soli lipofilowej KTpCIPB wykazują zbliżone parametry do parametrów elektrod zawierających w membranie oba te składniki [H3].

Wyniki badań dla elektrod strontowych były punktem wyjścia do opracowania kolejnych elektrod ze stałym kontaktem z wykorzystaniem ciec jonowych. W dalszym etapie badań ciecze jonowe były badane jako potencjalny zamiennik fenyloboranów [H4-H11]. W opracowanych przeze mnie elektrodach ze stałym kontaktem stosowałam dwa rodzaje wewnętrznej elektrody wyprowadzającej: elektrodę chlorosrebrową [H4-H9, H12] oraz elektrodę z węgla szklanego [H10, H11].

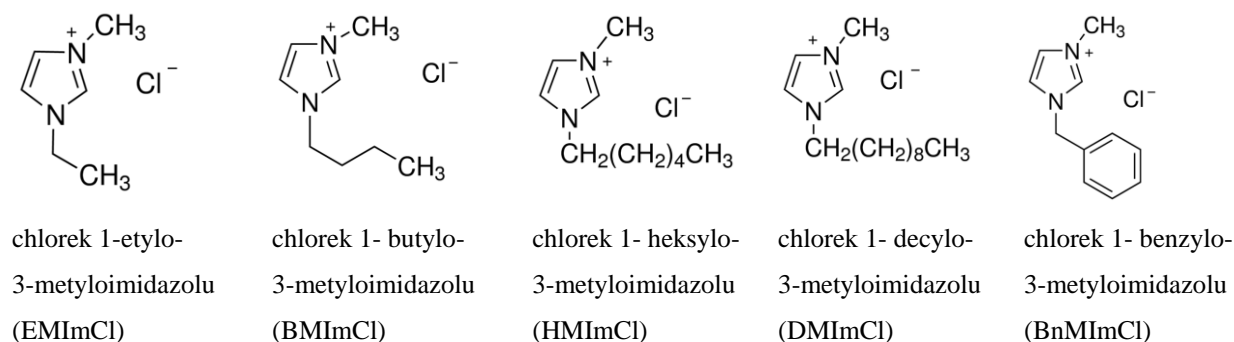
SCISEs z elektrodą wewnętrzną Ag/AgCl

Na bazie elektrody wewnętrznej Ag/AgCl stosując sprawdzone jonofory oraz ciecze jonowe jako nowy jonowy składnik membrany skonstruowałam nowe elektrody czułe na jony ołowiu [H4,H5], kadmu [H6,H7], miedzi [H8] i cynku [H9]. Schemat budowy opracowanych czujników oraz skład wewnętrznej i zewnętrznej fazy membranowej przedstawiony jest na rysunku 1.



Rysunek 1. Budowa SCISEs na bazie elektrody Ag/AgCl.

Do preparatyki membran elektrod na bazie elektrody chlorosrebrowej stosowałam ciecze jonowe z anionem chlorkowym pochodne 3-metyloimidazolu, których budowę przedstawia rysunek 2.



Rysunek 2. Wzory cieczy jonowych stosowanych w SCISEs na bazie elektrody Ag/AgCl.

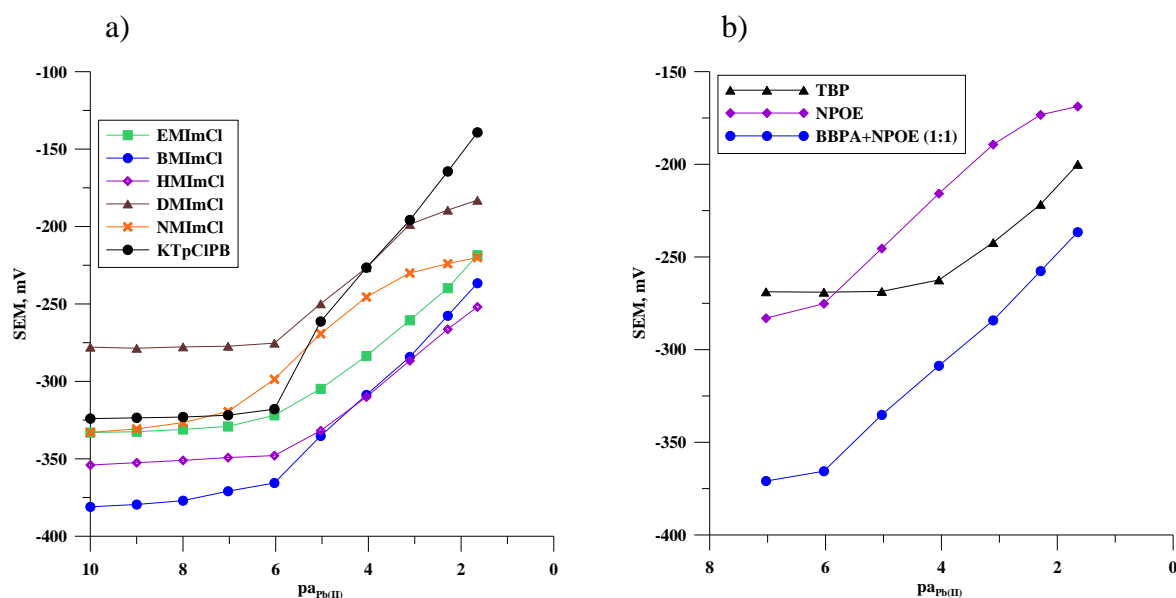
Wybrałam ciecze z anionem chlorkowym ze względu na rodzaj stosowanej elektrody wewnętrznej. Założyłam, że dodanie do fazy membranowej stykającej się bezpośrednio z elektrodą Ag/AgCl cieczy jonowej w postaci chlorkowej w jednoznaczny sposób określi potencjał tej elektrody, a jonowa budowa tych związków poprawi parametry elektryczne membrany. Dalszymi kryteriami wyboru tych związków była ich rozpuszczalność w plastyfikatorach stosowanych do preparatyki membrany oraz dobre właściwości ekstrakcyjne.

Żeby ocenić wpływ cieczy jonowej na parametry elektrody równolegle badałam elektrody o takiej samej konstrukcji z membraną zawierającą tradycyjny dodatek jonowy

KTpCIPB. Dla elektrod czułych na jony ołowiu i kadmu jako układ porównawczy stosowałam również elektrody klasyczne z ciekłym kontaktem z membraną zawierającą KTpCIPB [H4, H7]. Pierwszym etapem weryfikacji pracy elektrod było sprawdzenie takich parametrów jak granica wykrywalności, zakres pomiarowy, czułość, selektywność, zakres pH, czas odpowiedzi i oporność. W drugim etapie badań porównywałam stabilność, odtwarzalność i odwracalność potencjału elektrod oraz testowałam elektrody na obecność warstwy wodnej.

Granica wykrywalności i nachylenie charakterystyki

Odpowiedź elektrod zawierających ciecz jonową w membranie zależy od rodzaju tej cieczy oraz od rodzaju plastyfikatora użytego do preparatyki membrany. W większości badanych układów elektrody zawierające ciecz jonową w membranie wykazywały niższą o ponad 1 rząd wielkości granicę wykrywalności i lepszą czułość niż takie same elektrody bez cieczy jonowej [H4-H9]. W przypadku elektrod ołowiowych poprawę parametrów w wyniku zamiany KTpCIPB na ciecz jonową uzyskałam dla elektrod zawierających w membranie jako plastyfikatory NPOE oraz dla mieszaninę NPOE i adypinianu bis(butylo-pentylowego) (BBPA) 1:1 w/w. Krzywe kalibracyjne Pb-SCISEs o różnym składzie membrany przedstawia rysunek 3.



Rysunek 3. Przykładowe krzywe odpowiedzi elektrod Pb-SCISEs; a) wpływ składnika jonowego membrany (plastyfikator BBPA+NPOE 1:1 w/w) oraz b) plastyfikatora (ciecz jonowa BMImCl) [H5].

Jak wynika z rysunku 3 najlepszą odpowiedź na jony ołowiu wykazuje elektroda z membraną zawierającą BMImCl oraz plastyfikator NPOE+BBPA (1:1 w/w). Porównanie parametrów tej elektrody z parametrami elektrody ze stałym kontaktem zawierającej w membranie KTpCIPB i parametrami elektrody klasycznej zawierającej w membranie KTpCIPB przedstawia tabela 1.

Tabela 1. Porównanie parametrów Pb-ISEs [H4, H5].

Parametr	PB-ISE z ciekłym kontaktem	Pb-SCISE zawierająca w membranie KTpCIPB	Pb-SCISE zawierająca w membranie BMImCl
Granica wykrywalności, M	1.8×10^{-6}	4.0×10^{-6}	4.8×10^{-7} $4.3 \times 10^{-9*}$
Zakres pomiarowy, M	$10^{-1} - 10^{-5}$	$10^{-1} - 10^{-5}$	$10^{-1} - 10^{-6}$ $10^{-1} - 10^{-8*}$
S, mV/pa	26.2	36.0	29.8
Zakres pH	4.8-7.1	4.7-7.1	3.5-7.3
Czas odpowiedzi, s	3-5	5-10	3-8
Czas życia, miesiące	2	4	4

*granica wykrywalności i zakres pomiarowy uzyskane w wyniku optymalizacji procedury kondycjonowania elektrody

W przypadku Cd-SCISEs badałam membrany zawierające trzy plastyfikatory NPOE, ftalan dioktylowy (DOP) i BBPA+NPOE (3:1 w/w). Obniżenie granicy wykrywalności i zwiększenie czułości w stosunku do elektrod bez cieczy jonowej w membranie uzyskałam dla następujących kombinacji IL- plastyfikator: EMIm-NPOE, BMImCl-NPOE, EMIm-DOP, BMImCl-DOP, HMIImCl-DOP, DMIImCl-DOP, BnMIImCl-DOP. Dla elektrod z membraną opartą na plastyfikatorze BBPA+NPOE (3:1 w/w) uzyskałam ponadnernstowskie nachylenie charakterystyki bez zauważalnej poprawy granicy wykrywalności [H6, H7].

Podobne badania nad optymalizacją składu membran elektrod selektywnych w stosunku do jonów cynku wykazały, że wyraźne obniżenie granicy wykrywalności z zachowaniem nernstowskiego nachylenia charakterystyki wykazywały elektrody zawierające w membranie plastyfikator NPOE i ciecz jonową BMImCl lub HMIImCl oraz plastyfikator TBP+TEHP (1:1 w/w) i ciecz jonową EMImCl lub BMImCl [H9].

Dla Cu-SCISEs stosowałam tylko plastyfikator NPOE. Spośród badanych cieczy jonowych znaczącą poprawę granicy wykrywalności (prawie 2 rzędy wielkości w porównaniu do elektrody bez IL w membranie) i teoretyczne nachylenie charakterystyki uzyskałam dla elektrody zawierającej EMImCl. Elektrody, których membrana zawierała BMImCl i HMImCl wykazywały ponadnernstowskie nachylenie krzywej kalibrowania oraz niższą o około pół rzędu granicę wykrywalności w porównaniu do elektrody z membraną o tradycyjnym składzie [H8].

Wbrew oczekiwaniom usunięcie roztworu wewnętrznego nie spowodowało znaczącej poprawy granicy wykrywalności. Membrany SCISEs kondycjonowane w roztworze jonu głównego o stężeniu 10^{-2} - 10^{-3} M zawierają ten jon na stosunkowo wysokim poziomie. Występuje w tym przypadku analogiczne zjawisko jak w klasycznych ISEs, czyli wyciek jonu głównego z membrany do przymembranowej warstwy roztworu [34]. Skutkiem tego w rozcieńczonych roztworach próbki stężenie jonu głównego w przymembranowej warstwie roztworu jest wyższe niż w głębi i obserwujemy zawyżoną granicę wykrywalności. Badania dotyczące elektrod ze stałym kontaktem wykazały, że na granicę wykrywalności tych elektrod istotny wpływ ma skład i stężenie roztworu kondycjonującego [35]. Dlatego dla opracowanych SCISEs sprawdzałam możliwości obniżenia granicy wykrywalności. Stosując różne procedury kondycjonowania uzyskałam zgodnie z oczekiwaniem niższe granice wykrywalności na poziomie 10^{-8} - 10^{-9} M. Zestawienie optymalnych procedur kondycjonowania i osiągniętych granic wykrywalności dla poszczególnych elektrod przedstawia tabela 2.

Tabela 2. Optymalne procedury kondycjonowania oraz osiągnięte granice wykrywalności badanych SCISEs.

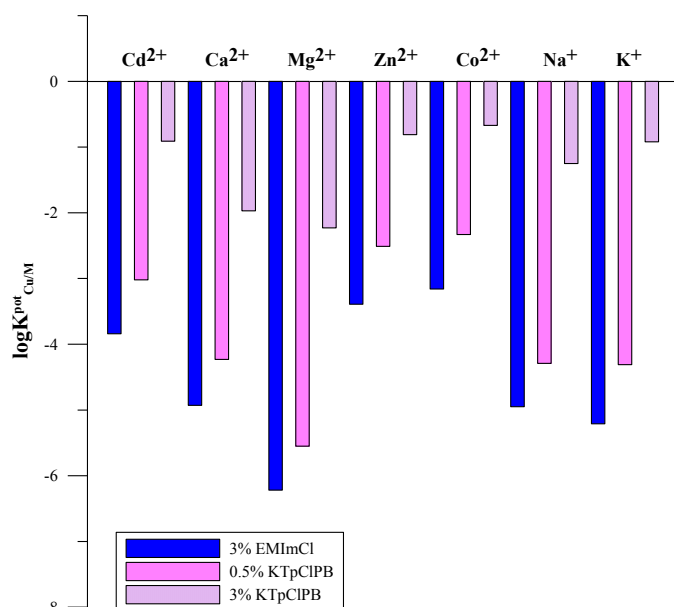
Rodzaj elektrody	Procedura kondycjonowania elektrody	Granica wykrywalności elektrody	Lit.
Pb-SCISE	1×10^{-3} M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 1×10^{-4} M HNO_3 (6 h) następnie 1×10^{-7} M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 1×10^{-4} M HNO_3 (24 h)	$4,3 \times 10^{-9}$ M	[H5]
Cd-SCISE	1×10^{-3} M $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (12 h) następnie 1×10^{-4} mol L^{-1} $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ + 1×10^{-2} mol L^{-1} NaNO_3 + 1×10^{-3} mol L^{-1} Na_2EDTA pH=5,0 (24h)	$1,4 \times 10^{-9}$ M	[H7]
Cu-SCISE	1×10^{-3} M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ + 1×10^{-4} M HNO_3 (24 h) następnie 1×10^{-7} M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ + 1×10^{-4} M HNO_3 (24 h)	$3,2 \times 10^{-8}$ M	[H8]
Zn-SCISE	1×10^{-3} M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ + 1×10^{-4} M HNO_3 (24 h) następnie 1×10^{-7} M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ + 1×10^{-4} M HNO_3 (24 h)	$6,9 \times 10^{-8}$ M	[H9]

Selektywność

Jednym z najważniejszych parametrów elektrody jest jej selektywność, której ilościową miarą jest potencjometryczny współczynnik selektywności. Selektywność elektrody determinowana jest przez jonofor, który odpowiada za wybiórczą i odwracalną ekstrakcję jonu głównego do membrany. Na selektywność elektrody wpływ mają także pozostałe składniki membrany sól lipofilowa, plastyfikator oraz polimerowa matryca.

Wpływ cieczy jonowych na selektywność badanych elektrod zbadalam wyznaczając ich współczynniki selektywności i porównując ze współczynnikami selektywności elektrod zawierających w membranie ten sam jonofor i plastyfikator oraz sól lipofilową KTpClPB. Jak się okazało elektrody zawierające w membranie ILs z anionem chlorkowym wykazywały lepszą selektywność niż elektrody z membraną o tradycyjnym składzie [H4, H6, H7, H8]. Poprawę selektywności zaobserwowałam dla wszystkich elektrod zawierających ciecz jonową w membranie. Było to zaskakujące biorąc pod uwagę fakt, że stężenie ILs w membranie było ponad pięciokrotnie większe (> 500% mol) niż stężenie jonoforu. Dlatego kolejnym etapem badań było sprawdzenie potencjałotwórczych właściwości ILs. W tym celu skonstruowałam tzw. „puste elektrody”, których membrany zawierały oprócz plastyfikatora i PVC tylko ciecz jonową lub KTpClPB (bez jonoforu) i wyznaczyłam ich krzywe kalibracyjne w roztworach $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ [H4], $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ [H6], $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ [H8] i $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ [H9] oraz NaNO_3 , NaCl , Na_2SO_4 i NaClO_4 [H8]. Stwierdziłam, że elektrody zawierające tylko ciecz jonową w membranie bez jonoforu charakteryzują się bardzo małą czułością rzędu kilku mV/dekadę w stosunku do

badanych jonów metali oraz nie wykazują czułości na aniony. Natomiast elektrody zawierające w membranie KTpCIPB bez jonoforu wykazywały czułość na wszystkie badane kationy. Nachylenie krzywych kalibracyjnych tych elektrod wynosiło ponad 20 mV/dekadę. Stąd wniosek, że badane ILs wykazują znacznie słabsze właściwości jonowymiennie niż tradycyjna sól lipofilowa KTpCIPB. Lepsze wartości współczynników selektywności uzyskane dla elektrod opartych na cieczy jonowej w porównaniu do współczynników selektywności elektrod opartych na KTpCIPB są wynikiem różnicy we właściwościach jonowymiennych. Obecne w membranie ciecze jonowe na skutek bardzo słabych właściwości jonowymiennych nie zwiększają ekstrahowalności jonów interferujących, a zwiększając siłę jonową w membranie ułatwiają ekstrakcję jonu głównego. Zawartość IL w membranie może znacznie przewyższać stężenie jonoforu i nie powoduje to utraty selektywności. Z kolei sól lipofilowa o właściwościach jonowymiennych zwiększa ekstrakcję wszystkich kationów zmniejszając selektywność elektrody. Efekt ten zależy oczywiście od stężenia soli lipofilowej w membranie. Badania Cu-SCISE zawierających w membranie odpowiednio 0,5% i 3% w/w KTpCIPB wykazały, że zwiększenie stężenia soli lipofilowej w membranie spowodowało utratę selektywności elektrody [H8]. Taka sama zawartość procentowa cieczy jonowej pozwala na uzyskanie korzystniejszych wartości współczynników selektywności. Porównanie współczynników selektywności Cu-SCISEs zawierających w membranie 3% w/w EMImCl, 0,5% w/w KTpCIPB i 3% w/w KTpCIPB przedstawia rysunek 4.



Rysunek 4. Wartości współczynników selektywności $\log K^{\text{pot}}_{\text{Cu/M}}$ Cu-SCISEs opartych na EMIMCl i KTpCIPB [H8].

Zakres pH

Zastąpienie w membranie soli lipofilowej o charakterze wymiennicza jonowego obojętną cieczą jonową zmniejszyło również interferujący wpływ jonów wodorowych. Elektrody zawierające w membranie ciecz jonową charakteryzowały się szerszym zakresem optymalnego pH w porównaniu do elektrod z KTpCIPB. Zależność tę przedstawia tabela 3.

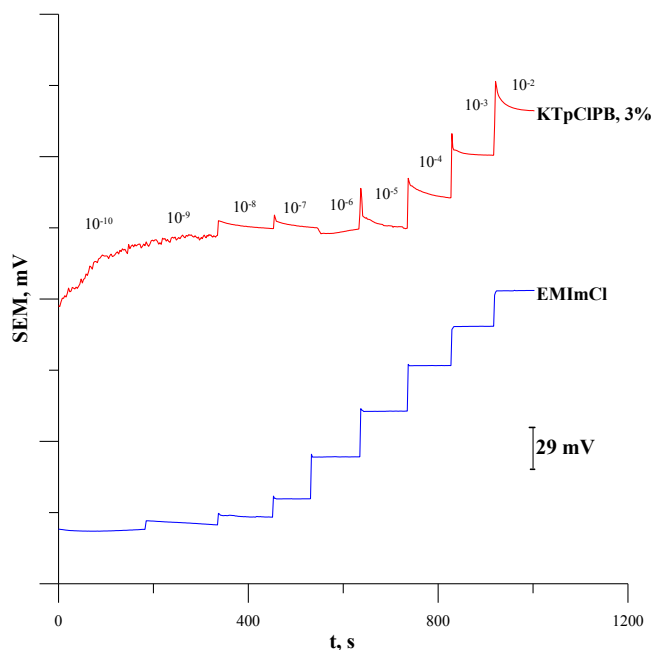
Tabela 3. Porównanie optymalnego zakresu pH elektrod z cieczą jonową z optymalnym zakresem pH elektrod bez cieczy jonowej.

Rodzaj elektrody	Elektroda zawierająca w membranie KTpCIPB	Elektroda zawierająca w membranie ciecz jonową	Lit
Pb-ISE	4,7-7,1	3,5-7,3	[H5]
Cd-ISE	5,0-8,0	3,8-8,0	[H7]
Cu-ISE	4,5-6,0	2,5-6,0	[H8]
Zn-ISE	5,0-7,8	3,8-8,0	[H9]

Oporność i czas odpowiedzi

Ważną cechą elektrody jonoselektywnej określającą w pewnym stopniu jej przydatność do pomiarów jest oporność. Elementem elektrody o największej oporności jest membrana. Oporność membrany ma wpływ na takie parametry elektrody jak szybkość ustalania się potencjału czyli czas odpowiedzi, dryft potencjału w czasie, przebieg charakterystyki elektrody i dokładność wyznaczenia granicy wykrywalności. Oporność skonstruowanych elektrod wyznaczałam dwiema metodami. Początkowo stosowałam metodę pomiaru oporności opracowaną przez Sykuta [36], która polega na pomiarze czasu ładowania kondensatora prądem płynącym przez badaną elektrodę do określonego napięcia. Oporność elektrody jest wtedy proporcjonalna do czasu ładowania kondensatora. Wartości oporności elektrod określiłam na podstawie krzywej kalibracyjnej wyznaczonej dla oporników wzorcowych o ustalonej oporności nominalnej. Od dwóch lat wykonuję pomiary metodą spektroskopii impedancyjnej, która min. pozwala na dokładniejsze określenie oporności membrany. Zgodnie z oczekiwaniem elektrody zawierające w membranie ciecz jonową wykazywały kilkakrotnie mniejszą oporność niż takie same elektrody z solą lipofilową KTpCIPB. Zależność taką uzyskałam dla wszystkich konstruowanych elektrod niezależnie od stosowanej techniki pomiaru oporności. Niższa oporność elektrod z cieczą jonową

w membranie ma swoje konsekwencje w postaci krótszego czasu odpowiedzi oraz lepszej stabilności i odtwarzalności potencjału. Czas ustalania się potencjału dla elektrody z cieczą jonową w membranie w każdym przypadku był około dwa razy krótszy niż dla elektrody z membraną o tradycyjnym składzie [H4, H6-H9]. Efekt ten ilustrują krzywe odpowiedzi dynamicznej dla Cu-SCISEs przedstawione na rysunku 5.



Rysunek 5. Krzywe odpowiedzi dynamicznej Cu-SCISE z membraną zawierającą ciecz jonową EMIImCl oraz Cu-SCISE z membraną zawierającą sól lipofilową KTpCIPB [H8].

SCISEs z elektrodą wewnętrzną z węgla szklanego

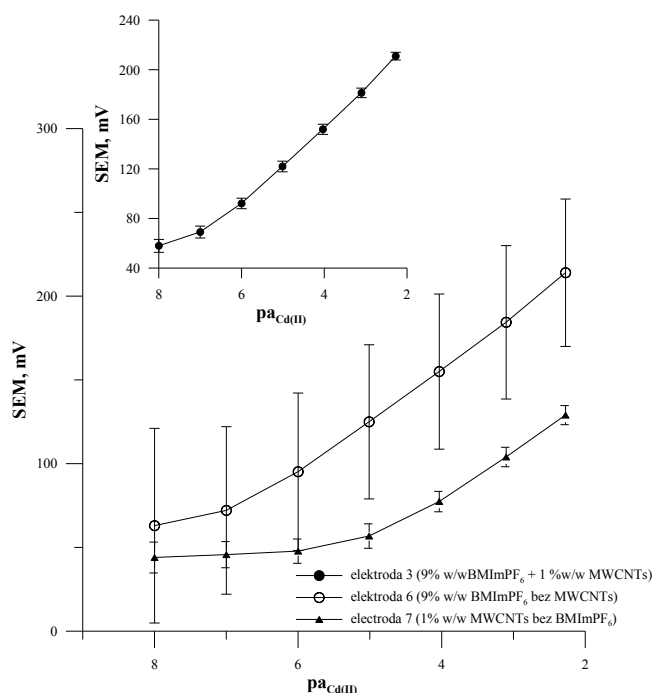
Do preparatyki membran czujników na bazie węgla szklanego wykorzystywałam imidazoliowe ciecze jonowe z anionem heksafluorofosforanowym HMIImPF₆ i BMIImPF₆. Związki te podobnie jak ILs z anionem chlorkowym nie mają właściwości jonowymiennych, a są bardziej lipofilowe. Ponadto opisywane są w literaturze jako dobre rozpuszczalniki ekstrakcyjne dla ołowiu (HMIImPF₆) [37,38] i kadmu (BMIImPF₆) [39,40].

W pracy [H10] opisałam zastosowanie heksafluorofosforanu 1-heksylo-3-metyloimidazolu (HMIImPF₆) jako nowego jonowego składnika polimerowej membrany elektrod selektywnych w stosunku do jonów ołowiu. Pomiedzy jonoczułą membraną a elektrodą wewnętrzną stosowałam warstwę pośrednią polimeru przewodzącego poli(3-oktylotiofenu) (POT), który ze względu na mniejszą niż inne polimery przewodzące

elektroaktywność jest bardziej odporny na zakłócenia redoks [41]. Stosowałam dwustopniowy sposób preparatyki membrany. W pierwszym etapie na odpowiednio przygotowaną elektrodę z węgla szklanego nanosiłam roztwór POT w CCl_4 . Następnie po odparowaniu rozpuszczalnika nakładana była właściwa membrana jonoselektywna zawierająca oprócz jonoforu, plastyfikatora i matrycy, 6% w/w cieczy jonowej HMImpF₆. Zawartość cieczy jonowej w membranie wynosiła 192.3 mmol kg⁻¹ i była ponad 20-krotnie większa w stosunku do zawartości jonoforu (1% w/w, 9.5 mmol kg⁻¹). Opracowana elektroda charakteryzowała się bardzo dobrymi parametrami analitycznymi. W wyniku kondycjonowania elektrody w roztworze jonów ołowiu o stężeniu 1×10^{-7} M uzyskałam niską granicę wykrywalności $3,5 \times 10^{-9}$ M. Podobnie jak w przypadku elektrod na bazie IL z anionem chlorkowym duża w stosunku do ilości jonoforu zawartość cieczy jonowej w membranie nie wpływa ujemnie na jej selektywność. Elektroda wykazywała bardzo korzystne wartości $\log K_{\text{Pb/M}^{\text{pot}}} \leq -4$. Współczynniki selektywności opracowanej elektrody w porównaniu do współczynników selektywności dla elektrody klasycznej z membraną zawierającą ten sam jonofor, plastyfikator oraz KTpClPB [42] miały o co najmniej jeden rząd korzystniejsze wartości dla wszystkich badanych kationów. Obecność składników jonowych w membranie wydatnie obniża jej oporność, co przekłada się na krótki czas ustalania się potencjału 7 s.

Kolejną elektrodę ze stałym kontaktem na bazie elektrody wewnętrznej z węgla szklanego opracowałam dla jonów kadmu [H11]. Jako jonowy składnik membrany zastosowałam heksafluorofosforan 1-butylo-3-metyloimidazolu (BMImPF₆), który okazał się dobrym ekstrahentem kadmu z fazy wodnej [39,40]. Zastosowałam prostszy i szybszy jednostopniowy sposób przygotowania elektrody, polegający na naniesieniu mieszaniny membranowej bezpośrednio na elektrodę wewnętrzną. W celu zapewnienia stabilności i odtwarzalności potencjału mieszanina membranowa zawierała również niewielki dodatek 1% w/w wielościennych nanorurek węglowych (MWCNTs ang. multi-walled carbon nanotubes). Najlepsze parametry wykazywała elektroda, której membrana zawierała 1% (w/w) jonoforu, 9 % (w/w) (BMImPF₆), 32 % (w/w) PVC, 57 % (w/w) plastyfikatora oraz 1 % (w/w) MWCNTs. Elektroda ta w porównaniu do elektrody typu „coated disc” z membraną o tradycyjnym składzie wykazywała większą czułość oraz niższą o dwa rzędy wielkości granicę wykrywalności. W celu określenia roli poszczególnych składników membrany równolegle prowadziłam badania elektrod z membraną zawierającą ciecz jonową

bez nanorurek węglowych oraz elektrod z membraną zawierającą nanorurki węglowe, ale bez cieczy jonowej. Wyniki pomiarów potencjometrycznych pokazały, że obecność w membranie BMImPF₆ powoduje poprawę granicy wykrywalności elektrod, natomiast dodatek MWCNTs pozwala na uzyskanie lepszej odtwarzalności potencjału elektrody (rysunek 6).



Rysunek 6. Krzywe kalibracji wyznaczone dla Cd-SCISEs o różnym składzie membrany (n=3) [H11].

Na podstawie wyników badań spektroskopii impedancyjnej uzyskanych dla tych elektrod stwierdziłam, że zarówno dodatek cieczy jonowej jak i nanorurek węglowych powoduje znaczne obniżenie oporności membrany (o dwa rzędy wielkości w stosunku do elektrody bez tych składników w membranie). Analiza drugiej części widma uzyskanego dla niskich częstotliwości prowadzi do wniosku, że dzięki obecności nanorurek węglowych w membranie zapewnione jest odpowiednie przekazywanie ładunku pomiędzy jonowo przewodzącą membraną i przetwornikiem, przy czym proces ten jest efektywniejszy dla membrany zawierającej jednocześnie nanorurki i ciecz jonową. Świadczy o tym większa wartość pojemności wyznaczona dla niskich częstotliwości dla elektrody, której w skład membrany wchodziły obydwa składniki. Jest to wynik bardziej jednorodnego zdyspersowania nanorurek w membranie zawierającej ciecz jonową. Ponadto zarówno BMImPF₆ jak i MWCNTs mają

charakter hydrofobowy co zapobiega powstawaniu warstwy wodnej pomiędzy membraną a elektrodą wewnętrzną.

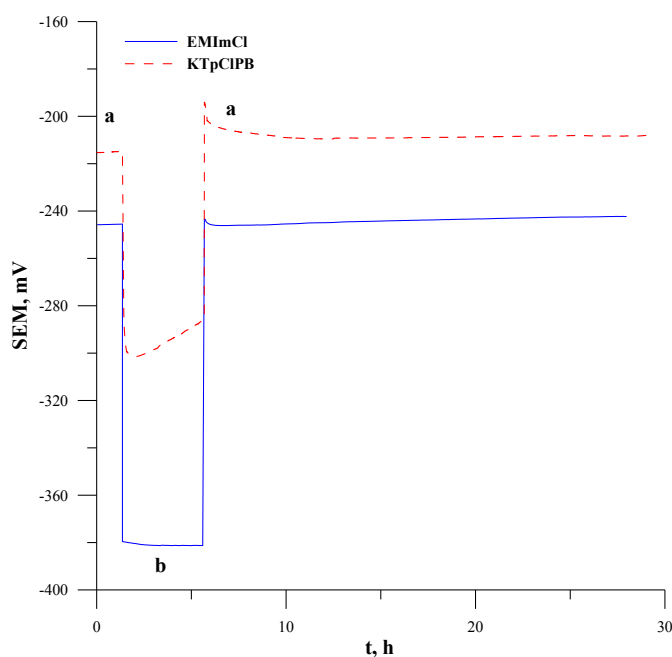
Ciecz jonowa jako substancja potencjalotwórcza membrany

W pracy [H12] zaproponowałam zastosowanie cieczy jonowej chlorku triheksyloctetradecylofosfoniowego (THTDPCl) do preparatyki membran SCISEs czułych na jony azotanowe (V). Ciecz jonowa spełnia w tym przypadku potrójną funkcję. Podobnie jak opisane powyżej ciecze imidazoliowe THTDPCl obniża oporność membrany oraz dostarcza jonów chlorkowych zapewniając stałość i stabilność potencjału elektrody wewnętrznej Ag/AgCl. Przede wszystkim jednak THTDP wykazuje właściwości anionowymienne i doskonale działa jako aktywny składnik membrany odpowiedzialny za powstawanie potencjału membranowego. Przygotowanie elektrody jest proste i szybkie, poza cieczą jonową membrana zawiera tylko PCV i plastyfikator. Najlepsze parametry wykazywała elektroda z membraną o składzie 5% w/w THTDPCl, 33 % w/w PVC i 62% w/w o-NPOE. Elektroda ta w porównaniu do innych elektrod azotanowych opisywanych w literaturze [43-45] charakteryzuje się niższą granicą wykrywalności, większą czułością, krótszym czasem odpowiedzi i szerszym zakresem optymalnego pH. Niższą granicę wykrywalności wykazuje jedynie opisana ostatnio elektroda, w której jako stały kontakt zastosowano sadzę domieszkowaną nanocząstkami platyny [46]. Przewagą opracowanej przeze mnie elektrody jest również jej niższa cena i łatwiejsze przygotowanie.

Obecność warstwy wodnej w opracowanych SCISEs.

Wykazano doświadczalnie [6-8] i teoretycznie [14], że w SCISEs pomiędzy jonoczułą membraną, a elektrodą wewnętrzną może tworzyć się bardzo cienka warstwa wodna. W takim przypadku czujnik zachowuje się jak klasyczna ISE z bardzo małą objętością roztworu wewnętrznego, którego skład zmienia się wraz ze zmianą składu próbki w wyniku czego zmienia się potencjał międzyfazowy po wewnętrznej stronie membrany. Dowodem na tworzenie się warstwy wodnej jest dodatni dryft potencjału elektrody w wyniku zamiany jonu głównego na jon interferujący w roztworze próbki oraz ujemny dryft potencjału wywołany zamianą jonu interferującego na jon główny. Badania ewentualnego tworzenia się warstwy wodnej wykonałam dla następujących elektrod: Cu-SCISE z membraną zawierającą EMImCl, Cu-SCISE z membraną zawierającą KTpClPB [H8], Cd-SCISE z membraną zawierającą

BMImPF₆, Cd-SCISE z membraną zawierającą KTpCIPB [H11] oraz dla NO₃-SCISE z membraną zawierającą THTDPCl [H12]. Stosowałam procedurę zaproponowaną przez Pretscha i współpracowników [47], która polega na pomiarze potencjału elektrody w roztworze jonu głównego (ok 24 h), następnie w roztworze jonu interferującego przez kilka godzin po czym znowu w roztworze jonu głównego przez kilkadziesiąt godzin. Zmiany potencjału Cu-SCICEs zarejestrowane podczas testu warstwy wodnej przedstawia rysunek 7.



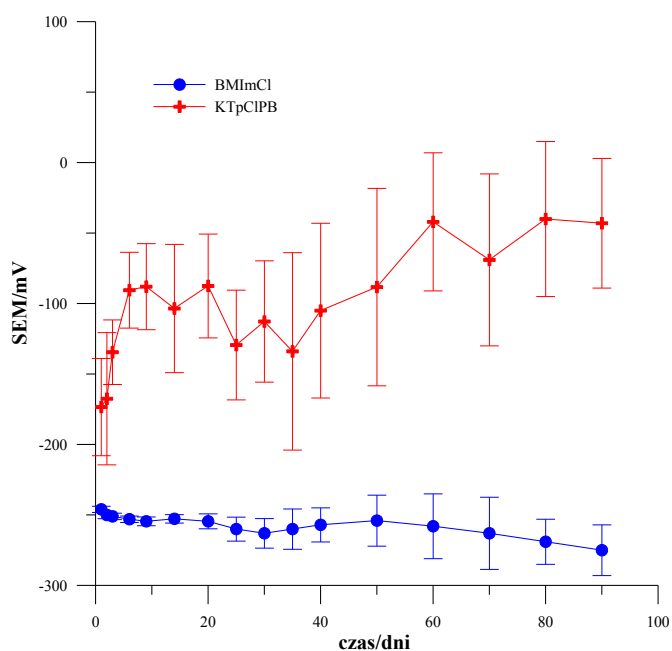
Rysunek 7. Test warstwy wodnej dla Cu-SCISEs; a- 0.1 M Cu(NO₃)₂, b- 0.1 M NaNO₃ [H8].

Jak widać na rysunku 7 potencjał Cu-SCISE opartej na EMImCl po zmianie składu próbki ustala się szybko nie wykazując dryftu. Równolegle testowana elektroda zawierająca w membranie KTpCIPB wykazywała wyraźny dryft potencjału. Analogiczne rezultaty uzyskane dla elektrod kadmowych [H11] oraz dla elektrody azotanowej [H12] świadczą o nieobecności warstwy wodnej w czujnikach zawierających ciecz jonową w membranie.

Stabilność i odtwarzalność potencjału opracowanych SCISEs

Zdefiniowana ścieżka przewodzenia ładunku, zredukowana oporność membrany oraz brak warstwy wodnej w elektrodach z membraną opartą na cieczy jonowej pozwalają na uzyskanie lepszej stabilności i odtwarzalności potencjału. Efekt ten ilustrują wyniki

pomiarów potencjału trzech identycznych Zn-SCISEs w 0.1 M $Zn(NO_3)_2$ przedstawione na rysunku 8.



Rysunek 8. Stabilność i odtwarzalność potencjału Zn-SCISEs [9].

Na wykresie podana jest średnia wartość potencjału trzech czujników oraz odchylenie standardowe od wartości średniej. Przedstawione pomiary potencjału w czasie pokazują znacznie lepszą stabilność i odtwarzalność potencjału elektrody z cieczą jonową w membranie w porównaniu do takiej samej elektrody z KTpCIPB bez cieczy jonowej.

Dryft potencjału świeżej elektrody jest zazwyczaj znacznie większy niż dla elektrody w pełni kondycjonowanej, co jest wynikiem ustalania się równowagi na granicy faz membrana roztwór. Z tego względu autorzy wielu prac podając dryft potencjału elektrody zaznaczają w jakim czasie został on wyznaczony [13, 48, 49].

Dryft potencjału elektrod cynkowych wynosił odpowiednio dla elektrody z cieczą jonową BMIImCl 69,4 $\mu V/h$ (2h-3dni) i 11,5 $\mu V/h$ (3-90 dni), dla elektrody z KTpCIPB 520,2 $\mu V/h$ (2h-3dni) i 43,8 $\mu V/h$ (3-90 dni). Dryft potencjału pozostałych elektrod zawierających ciecz jonową w membranie wyznaczony analogicznie jak dla Zn-SCISEs mieścił się w przedziale 45,8 – 63,2 $\mu V/h$ (2h-3 dni) 4,2 – 19,2 $\mu V/h$ (3-30 dni) [H5, H7, H8, H10-H12]. Dla porównania elektrody ze stałym kontaktem opisywane w literaturze, w których jako stały kontakt zastosowano inne materiały charakteryzują się większym dryftem potencjału. Tak na

przykład SCISEs oparte na polipirołu wykazywały dryft 505 $\mu\text{V/h}$ (2h-3 dni) i 38,1 $\mu\text{V/h}$ (3-30 dni) [48], oparte na poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytiofenie (PEDOT) 397 $\mu\text{V/h}$ (2h-3 dni) i 29.5 $\mu\text{V/h}$ (3-30 dni) [48], na hydrożelu 100 $\mu\text{V/h}$ (72 h) [13] i na MWCNTs 220 $\mu\text{V/h}$ (5h) [50].

Zastosowanie praktyczne opracowanych SCISEs

Dobre parametry analityczne opracowanych elektrod szczególnie niska granica wykrywalności, dobra selektywność oraz stabilność i odtwarzalność potencjału sprawiają że mogą one być z powodzeniem stosowane do oznaczania jonów na które są czułe czyli kobaltu, ołowiu, kadmu, miedzi i cynku oraz jonów azotanowych. Możliwość praktycznego zastosowania opracowanych czujników potwierdziłam doświadczalnie stosując je do oznaczania kobaltu [H1], ołowiu [H5, H10], kadmu [H7, H11] i cynku [H8] w rzeczywistych próbkach wody wodociągowej i wody rzecznej oraz w ściekach. Zakres zastosowań opracowanych elektrod rozszerzyłam do analizy produktów żywnościowych stosując Cu-SCISE i NO_3 -SCISE do oznaczania zawartości miedzi w zielonej herbacie i w płatkach owsianych oraz azotanów w warzywach. Wyniki tych pomiarów zostały zebrane w pracy przesłanej do publikacji w Journal of Environmental Science and Health. Part A. Miarodajność wyników oznaczeń z użyciem opracowanych przeze mnie elektrod sprawdzałam porównując wyniki uzyskane dla tej samej próbki metodą woltamperometrii strippingowej [H1, H5, H7, H8, H10] lub analizując certyfikowany materiał odniesienia [H11]. W każdym przypadku uzyskałam zadowalającą zgodność wyników, co potwierdza przydatność analityczną opracowanych przeze mnie elektrod.

Elektrody jonoselektywne bardzo dobrze sprawdzają się jako elektrody wskaźnikowe w miareczkowaniu potencjometrycznym. Technika tą można oznaczać nie tylko jony na które czuła jest dana ISE, ale również jony tworzące z jonami na który elektroda jest czuła trwałe kompleksy lub związki trudnorozpuszczalne. Zastosowanie opracowanych elektrod jako elektrod wskaźnikowych w miareczkowaniu potencjometrycznym potwierdziłam dla następujących elektrod: Co-SCISE [H1], Pb-SCISE [H5,H7] i Cd-SCISE [H10].

Inne potencjalne zastosowanie badanych SCISEs to użycie ich jako detektora we wstrzykowej analizie przepływowej. Aplikacja taka została potwierdzona dla elektrody kobaltowej [H1].

W ramach nawiązanej współpracy z zespołem dr. hab. Aleksandra Kufelnickiego z Uniwersytetu Medycznego w Łodzi opracowane przeze mnie elektrody cynkowe zostały z powodzeniem zastosowane do badania kompleksów cynku z zasadami nikleinyowymi [D9] oraz z kwasem 2,2-(hydroksymino)propanowym.

Jako uczestnik akcji COST ES 1302 „European Network On Ecological Functions of Trace Metals in Anaerobic Biotechnologies” planuję wykorzystać opracowane elektrody czułe na jony kobaltu i miedzi do badania specjacji tych pierwiastków w wodach naturalnych w pobliżu pracy bioreaktorów.

Podsumowanie i wnioski

- Dzięki zastosowaniu cieczy jonowych pochodnych imidazolu w membranach elektrod jonoselektywnych opracowałam nowe elektrody ze stałym kontaktem czułe na jony ołowiu, kadmu, miedzi i cynku o lepszych parametrach analitycznych niż elektrody z membraną o konwencjonalnym składzie.
- Dodatek cieczy jonowej do membrany powoduje obniżenie granicy wykrywalności i poprawę selektywności elektrod. Badane ciecze jonowe pochodne 3-metyloimidazolu z anionem Cl^- lub PF_6^- nie wykazują właściwości jonowymiennych, więc nie powodują zwiększenia ekstrakcji jonów interferujących do fazy membrany.
- Zastosowanie w membranie chlorku triheksyloctetradecylofosfoniowego (THTDPCl) o właściwościach anionowymiennych doprowadziło do uzyskania SCISE czułej na jony azotanowe (V) o dobrych parametrach analitycznych.
- Zastosowanie cieczy jonowej z anionem Cl^- do preparatyki fazy membranowej elektrod na bazie elektrody Ag/AgCl zapewnia stałe stężenie jonów chlorkowych, co wpływa na stałość i stabilność potencjału tej elektrody i pozwala na uzyskanie dobrej odtwarzalności potencjału opracowanych SCISEs.
- Dodatek cieczy jonowej do membrany powoduje znaczne obniżenie oporności membrany, co skutkuje krótkim czasem odpowiedzi elektrod i lepszą stabilnością potencjału.
- Krótki czas ustalania się potencjału oraz długookresowa stabilność potencjału opracowanych SCISEs są także efektem tego, że nie są one podatne na tworzenie się warstwy wodnej pomiędzy jonoczułą membraną i stałym kontaktem.

- Opracowane elektrody ze stałym kontaktem wykazują bardzo dobre parametry analityczne, co pozwoliło na uzyskanie poprawnych wyników po ich zastosowaniu do analizy próbek rzeczywistych.

Cecylia Wondol

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Moją działalność naukową rozpoczęłam od udziału w badaniach, które dotyczyły elektrod jonoselektywnych czułych na cefuroksym - popularny antybiotyk z grupy cefalosporyn. Zastosowanie w membranie kompleksu typu pary jonowej cefuroksym-MTOA (metylotrioktyloamoniowy) zaowocowało uzyskaniem elektrody wykazującej dobre parametry analityczne, która z powodzeniem została wykorzystana do oznaczania cefuroksymu w różnych preparatach farmaceutycznych. Badania te opisane są w pracy [M1].

Kolejny temat badań, w którym uczestniczyłam dotyczył układu sekwencji charakterystyk elektrod jonoselektywnych typu „coated wire” zawierających w membranie jako substancję aktywną koordynacyjnie solwatowany kompleks chlorku wapnia $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{TBP}$. Wyniki tych badań opisane w publikacji [M3] pozwoliły na stwierdzenie, że sekwencja charakterystyk jest funkcją stężenia substancji aktywnej w pseudociekłej fazie membranowej elektrody i zależy od potencjału elektrody wewnętrznej oraz od równowag fizykochemicznych ustalających się na granicach faz: faza membranowa/faza wodna oraz faza membranowa/elektroda wewnętrzna.

Moje zainteresowania naukowe przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora skupione były przede wszystkim na badaniach właściwości potencjałotwórczych wybranych związków azowych o charakterze słabego kwasu, tworzących kompleksy chelatowe z jonami metali. Spośród dziesięciu testowanych związków wyłoniłam siedem, które zastosowane w jonoczulej membranie jako substancja aktywna pozwoliły na uzyskanie elektrod jonoselektywnych czułych na jony cynku [M2, M4] i kadmu [D6, D7]. Ponadto w wyniku równocześnie prowadzonych pomiarów spektrofotometrycznych i potencjometrycznych stwierdziłam, że mechanizm działania tych związków jako jonoforów zależy od ich stałej dysocjacji. Rezultaty tych badań stanowiły treść mojej pracy doktorskiej, którą obroniłam w 2003 roku.

Metoda spektrofotometryczna została wykorzystana w badaniach, których celem było opracowanie nowej metody wyznaczania współczynników dyfuzji jonów w membranach na bazie PCV o składzie analogicznym jak membrany stosowane w ISEs. Badania te przedstawione są w publikacji [D16].

Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora poza badaniami przedstawionymi w cyklu prac [H1-H12] uczestniczyłam w projekcie, którego celem było opracowanie czujników

potencjometrycznych czułych na substancje aktywne leków z grupy niesteroidowych leków przeciwbólowych i przeciwzapalnych. W wyniku przeprowadzonych badań otrzymaliśmy ISEs czułe na takie substancje jak ibuprofen [D8, D12], ketoprofen [D10], naproxen [D5, D11] i indometecyna [D13, D18]. Opracowane elektrody charakteryzowały się dobrymi parametrami analitycznymi co pozwoliło na ich praktyczne zastosowanie do analizy składu preparatów farmaceutycznych.

W ramach współpracy z zespołem profesora Aleksandra Kufelnickiego (Uniwersytet Medyczny w Łodzi) brałam udział w badaniach dotyczących wyznaczenia stałych równowag w roztworze oraz sposobów koordynacji w układzie metal (Zn (II), Co(II), Ni(II)- zasada nukleinowa (uracyl, tymina, 6-chlorometylouracyl, 5-hydroksymetylouracyl, 6-metylouracyl, 6-uracylometylofosfonian dimetylu) w środowisku wodnym. Wyniki tych badań przedstawione są w publikacji [D9]. Uczestniczyłam także we wspólnych badaniach realizowanych przez grupę profesora Kufelnickiego i zespół badawczy dr Stefanii Tomyn (Kyiv National Taras Shevchenko University, Ukraine) oraz Mattiego Haukka (University of Joensuu, Finland). Badania te dotyczyły syntezy, struktury i właściwości kompleksów cynku z kwasem 2 2-(hydrokdyimino)propanowym. Rezultaty tych badań zostały przedstawione w pracy:

A. Kufelnicki, S.V. Tomyn, J. Jaciubek-Rosińska, J. Jaszczak, **C. Wardak**, M. Haukka, I.O. Fritsky, Synthesis, solid state and solution studies of zinc(II) complexes with 2-hydroxyiminopropanoic acid (HPA), przesłanej do publikacji w **Polyhedron**.

W ramach współpracy z dr hab. Małgorzatą Grabarczyk, prof. nadzw. UMCS brałam aktywny udział w opracowaniu nowej procedury oznaczania galu metodą woltamperometrii strippingowej z zastosowaniem kupferonu jako czynnika kompleksującego. Opracowana procedura pozwala na oznaczanie galu w zakresie stężeń 5×10^{-10} - 5×10^{-7} M i została z powodzeniem zastosowana do analizy próbek środowiskowych prowadzonej pod kątem badania zawartości tego pierwiastka [D14]. Uczestniczyłam również w badaniach, które dotyczyły opracowania metody oznaczania śladowych ilości ołowiu metodą woltamperometrii strippingowej w próbkach naturalnych o skomplikowanej matrycy organicznej. Dzięki zastosowaniu żywicy XAD-7 bezpośrednio do naczynka pomiarowego wyeliminowaliśmy interferencje związane z obecnością substancji powierzchniowo czynnych i substancji humusowych. Wyniki tych badań zostały zaprezentowane w pracy:

M. Grabarczyk, **C. Wardak**, Simple and fast determination of lead in environmental water samples containing high concentrations of surface active and humic substances, **Analytical Letters** (przyjęta do publikacji).

Moje przyszłe cele badawcze obejmują badania dotyczące opracowania SCISEs z zastosowaniem nanomateriałów węglowych takich jak nanowłókna węglowe i sadza węglowa oraz wykorzystanie osiągnięć zaprezentowanych w cyklu publikacji [H4-H12] do konstrukcji mikroelektrod jonoselektywnych.

Cecylia Wardak

Literatura

- [1] J. Sutter, E. Lindner, R. E. Gyurcsányi, E. Pretsch, *Anal. Bioanal. Chem.* 380 (2004) 7.
- [2] R.W. Cattrall, H. Freiser, *Anal. Chem.* 43 (1971) 1905.
- [3] R.W. Cattrall, D.M. Drew, I.C. Hamilton, *Anal. Chim. Acta* 76 (1975) 269.
- [4] A. Hulanicki, M. Trojanowicz, *Anal Chim Acta* 87 (1976) 411.
- [5] P.C. Hauser D.W.L. Chiang, G.A. Wright, *Anal. Chim. Acta* 302 (1995) 241.
- [6] M Fibbioli, W.E. Morf, M Badertscher, N.F. De Rooij, E. Pretsch, *Electroanalysis* 12 (2000) 1286.
- [7] T. Lindfors, F. Sundfors, L. Höfler, R. E. Gyurcsányi, *Electroanalysis* 21 (2009) 1914.
- [8] T. Lindfors, F. Sundfors, L. Höfler, R. E. Gyurcsányi, *Electroanalysis* 23 (2011) 2156.
- [9] A. Cadogan, Z. Gao, A. Lewenstam, A. Ivaska, *Anal. Chem.* 64 (1992) 2496.
- [10] S. Anastasova-Ivanova, U. Mattinen, A. Radu, J. Bobacka, A. Lewenstam, J. Migdalski, M. Danielewski, D. Diamond, *Sensor. Actuat. B-Chem.* 146 (2010) 199.
- [11] A. Michalska, M. Wojciechowski, W. Jędral, E. Bulska, K. Maksymiuk, *J. Solid State Electrochem.* 13 (2009) 99.
- [12] M. Guziński, G. Lisak, T. Sokalski, J. Bobacka, A. Ivaska, M. Bocheńska, A. Lewenstam, *Anal. Chem.* 85 (2013) 1555.
- [13] R.E. Gyurcsányi, N. Rangisetty, S. Clifton, B.D. Pendley, E. Lindner, *Talanta* 63 (2004) 89.
- [14] M. Fibbioli, K. Bandyopadhyay, S.G. Liu, L. Echogoyen, O. Enger, F. Diederich, P. Buhlmann, E. Pretsch, *Chem Commun.* (2000) 339.
- [15] E. Grygolowicz-Pawlak, K. Plachecka, Z. Brzózka, E. Malinowska, *Sensor. Actuat. B-Chem.* 123 (2007) 480.
- [16] B. Paczosa-Bator, L. Cabaj, R. Piech, K. Skupień, *Analyst* 137 (2012) 5272.
- [17] G.A. Crespo, S. Macho, F.X. Rius, *Anal. Chem.* 80 (2008) 1316.
- [18] E.J. Parra, G.A. Crespo, J. Riu, A. Ruiz, F.X. Rius, *Analyst* 134 (2009) 1905.
- [19] R. Toczyłowska, R. Pokrop, A. Dybko, W. Wróblewski, *Anal. Chim. Acta* 540 (2005)
- [20] Z. Mousavi, A. Teter, A. Lewenstam, M. Maj-Zurawska, A. Ivaska, J. Bobacka, *Electroanalysis* 23 (2011) 1352.
- [21] P. Sun, D.W. Armstrong, *Anal. Chim. Acta* 661 (2010) 1.
- [22] D. Wei, A. Ivaska, *Anal. Chim. Acta* 607 (2008) 126.

- [23] C. Coll, R.H. Labrador, R.M. Mañez, J. Soto, F. Sancenón, M.-J. Seguí, E. Sanchez, *Chem. Commun.* (2005) 3033.
- [24] J. Pernak, M. Niemczak, K. Materna, K. Marcinkowska, T. Praczyk, *Tetrahedron*, 69 (2013), 4665.
- [25] S. Dai, Y.H. Yu, C.E. Barnes, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 8 (1999) 1201.
- [26] H. Luo, S. Dai, P.V. Bonnesen, *Anal. Chem.* 76 (2004) 2773.
- [27] Dietz M.L. and Dzielawa J.A., *Chem. Commun.* (2001) 2124
- [28] J. Sandblom, G. Eisenman, J.L. Walker, *J. Phys. Chem.* 71 (1967) 3862.
- [29] Y. Yoshida, M. Matsui, K. Maeda, S. Kihara, *Anal. Chim. Acta* 374 (1998) 269.
- [31] R. Dumkiewicz, *Talanta* 41 (1994) 295.
- [32] P.C. Meier, W.E. Morf, M. Laubli, W. Simon, *Anal. Chim. Acta* 156 (1984) 1.
- [33] R.D. Armstrong, G. Horvai, *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 1.
- [34] T. Sokalski, A. Ceresa, T. Zwickl, E. Pretsch, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 11347.
- [35] A. Konopka, T. Sokalski, A. Lewenstam, M. Maj-Żurawska, *Electroanalysis* 18 (2006) 2232.
- [36] K. Sykut, R. Dumkiewicz, J. Dumkiewicz, *Ann. Univ. M. Curie Skłodowska sec. AA. XIII* (1978) 1.
- [37] M. Soylak, E. Yilmaz, *Desalination* 275 (2011) 297-301.
- [38] J. Abulhassani, J. L. Manzoori, M. Amjadi, *J. Hazard. Mater.* 176 (2010) 481-486.
- [39] E. M. Martinis, R. A. Olsina, J. C. Altamirano, *Anal. Chim. Acta* 628 (2008) 41.
- [40] E. M. Martinis, R. A. Olsina, J. C. Altamirano, R. G. Wuilloud, *Talanta* 78 (2009) 857.
- [41] J. Sutter, A. Radu, S. Peper, E. Bakker, E. Pretsch, *Anal. Chim. Acta* 523 (2004) 53.
- [42] E. Malinowska, Z. Brzózka, K. Kasiura, R.J.M. Egberink, D.N. Reinhoudt, *Anal. Chim. Acta* 298 (1994) 253.
- [43] A. Watts, V.G. Gavalas, A. Cammers, P.S. Andrada, M. Alajarin, L.G. Bachas, *Sensor. Actuat. B-Chem* 121 (2007) 200.
- [44] G.A. Álvarez-Romero, M.E. Palomar-Pardavé, M.T. Ramírez-Silva, *Anal. Bioanal. Chem.* 387 (2007) 1533.
- [45] W. Tang, J. Ping, K. Fan, Y. Wang, X. Luo, Y. Ying, J. Wu, Q. Zhou, *Electrochim. Acta* 81 (2012) 186.
- [46] B. Paczosa-Bator, L. Cabaj, R. Piech, K. Skupień, *Anal. Chem.*, 85 (2013) 1255.
- [47] M. Fibbioli, W.E. Morf, M. Badertscher, N.F. De Rooij, E. Pretsch, *Electroanalysis* 12 (2000) 1286.

[48] T. Lindfors, J. Solid State Electrochem. 13 (2009) 77.

[49] C.-Z. Lai, M. A. Fierke, A. Stein, P. Bühlman, Anal. Chem. 79 (2007) 4621.

[50] E.J. Parra, G.A. Crespo, J. Riu, A. Ruiz, F.X.Rius, Analyst 134 (2009) 1905.

Cecylie Wondol