

# STRESZCZENIE

---

W obliczu towarzyszącego nam obecnie ogromnego rozwoju technologii i związanego z tym eksploataowania przez człowieka znacznych ilości surowców, ważniejsze niż kiedykolwiek staje się monitorowanie stanu środowiska naturalnego. Zarówno katastrofy naturalne, jak również nieodpowiedzialne działania społeczeństwa mogą mieć druzgocący wpływ na jakość otaczającego nas powietrza, wód oraz gleby, często prowadząc do długotrwałego skażenia znacznych terenów. Istotna jest ciągła obserwacja i ulepszanie systemu szybkiego reagowania w sytuacjach kryzysowych, obejmujących gwałtowny wzrost stężenia substancji niebezpiecznych, a także zapobieganie możliwym do przewidzenia wyciekom i komplikacjom. Do oznaczania zawartości różnego rodzaju jonów w próbkach środowiskowych od wielu lat z powodzeniem wykorzystywane są elektrody jonoselektywne. W prosty i szybki sposób umożliwiają one uzyskanie stężenia interesujących nas jonów w obecności innych substancji bez konieczności skomplikowanego przygotowania próbki. W porównaniu do innych metod szeroki zakres stężeń, w jakim możliwe jest oznaczanie analitu, pozwala uniknąć również rozcieńczenia badanych roztworów lub często żmudnego zateżnienia próbki. Szereg zalet ISEs, obejmujący ich wysoką selektywność, niskie granice wykrywalności oraz dobrą stabilność potencjału łączy w sobie SCISEs, które dzięki eliminacji elektrolitu wewnętrznego dodatkowo są łatwiejsze do miniaturyzacji i modyfikacji kształtu oraz wygodniejsze w przechowywaniu i transporcie. Dalszy rozwój tego typu czujników możliwy jest dzięki wykorzystaniu nowych substancji aktywnych i materiałów, pozwalających na poprawę ich właściwości i parametrów.

W niniejszej rozprawie doktorskiej, obejmującej 10 publikacji naukowych, opisane zostały badania dotyczące wykorzystania nowych materiałów w konstrukcji elektrod jonoselektywnych ze stałym kontaktem. Otrzymano nowe substancje aktywne (kompleks kobaltu(II) z fenantroliną; ligandy typu zasad Schiffa oraz ich kompleksy z jonami miedzi(II)), a także szereg materiałów pełniących funkcję stałego kontaktu (nanowłókna: PANINFs-Cl i PANINFs-NO<sub>3</sub>; nanocząstki: ZnONPs, CuONPs, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NPs, AgNPs; nanokompozyty: MWCNTs:THTDPCl, PANINFs-Cl:MWCNTs, MWCNTs:BMImPF<sub>6</sub> oraz ciecz jonowa OMImCl). Materiały te zastosowano w konstrukcji czujników do oznaczania anionów (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>) oraz kationów (K<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup> i UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>). W przypadku badań dotyczących nowych związków – w pierwszym etapie skupiano się na zbadaniu struktury i właściwości otrzymywanych

materiałów, m.in. za pomocą analizy termicznej, skaningowej mikroskopii elektronowej oraz metod spektrofotometrycznych i spektroskopowych. Następnie szczegółowej analizie poddawano uzyskane z ich wykorzystaniem czujniki, wykonując szereg pomiarów potencjometrycznych w celu otrzymania i porównania wartości otrzymanych dla nich parametrów analitycznych. Elektrody różniły się między sobą m.in.: rodzajem konstrukcji, składami membran jonoselektywnych oraz obecnością lub/i rodzajem stałego kontaktu. Zbadano m.in.: nachylenia krzywych kalibracyjnych, ich zakresy liniowości oraz granice wykrywalności dla poszczególnych czujników. Skupiono się również na sprawdzeniu stabilności, odwracalności i odtwarzalności potencjału elektrod. Wykonywano testy na obecność warstwy wodnej tworzącej się między materiałem elektrody a membraną jonoselektywną. Określano zakres pH, w którym potencjał badanych elektrod nie zależy od stężenia jonów wodorowych oraz badano wrażliwość czujników na zmiany czynników zewnętrznych, takich jak światło, obecność gazów w próbce czy też zmiany potencjału redox roztworu próbki. W celu określenia parametrów elektrycznych elektrod wykorzystano metodę elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) oraz chronopotencjometrię (CP).

We wnikliwy i szczegółowy sposób skupiono się na badaniach dotyczących SCISEs-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Zaproponowano kompleks kobaltu(II) z 4,7-difenylo-1,10-fenantroliną jako nową substancję aktywną jonoczułej membrany, który pozwolił na otrzymanie czujników opartych na elektrodzie wewnętrznej Ag/AgCl charakteryzujących się bardzo dobrymi współczynnikami selektywności, znakomitą odwracalnością i stabilnością potencjału (dryft 0,09 mV dzień<sup>-1</sup>) oraz szerokim zakresem pH (5,4 – 10,6). Korzystne właściwości jonoforowe kompleksu kobaltu(II) z 4,7-difenylo-1,10-fenantroliną wykorzystano następnie w innej konstrukcji czujników z GCE jako elektrodą wewnętrzną, w których wprowadzono nanokompozyt MWCNTs:THTDPCl jako dodatkowy składnik membrany, uzyskując elektrody o szerszym zakresie liniowości (10<sup>-6</sup> – 10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup>) oraz niższej granicy wykrywalności (5,0 × 10<sup>-7</sup> mol L<sup>-1</sup>). W badaniach tych zastosowano nanokompozyty otrzymane z różnych rodzajów MWCNTs, co pozwoliło na zbadanie wpływu nie tylko modyfikacji membrany na pracę elektrod, ale również różnic wynikających z parametrów charakteryzujących ich składniki. Kolejnym materiałem stosowanym jako SC w grupie elektrod azotanowych, jednakże dla innego składu ISM, były PANINFs-Cl i PANINFs-NO<sub>3</sub>. Wprowadzona modyfikacja w tym przypadku umożliwiła uzyskanie elektrod charakteryzujących się takim samym zakresem liniowości jak w poprzednim przypadku. Czujniki

działy prawidłowo w zmiennych warunkach zewnętrznych (zmiana potencjału redox próbki, oświetlenie, gazy) oraz w bardzo szerokim zakresie pH roztworów próbki (4,0 – 12,5) przez okres minimum 3 miesięcy.

Zsyntezowane PANINFs-Cl wykorzystano wraz z MWCNTs jako składniki nanokompozytu stanowiącego SC w elektrodach czułych na jony chlorkowe. Wykonano badania porównawcze właściwości elektrycznych badanych materiałów, zarówno gotowych nanokompozytów o różnym składzie, jak i pojedynczych ich składowych, zauważając przy tym znaczną poprawę parametrów elektrycznych w przypadku materiałów kompozytowych. Uzyskano czujniki o bardzo dobrej stabilności potencjału, szerokim zakresie liniowości ( $5 \times 10^{-6} - 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ) i niskiej granicy wykrywalności ( $2,3 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) mogące pracować w zmiennych warunkach przez okres minimum 2 miesięcy.

W celu opracowania czujników do oznaczania jonów miedzi(II) zsyntezowano i przebadano nowe związki, mogące potencjalnie pełnić funkcję jonoforu - ligandy typu zasad Schiffa i ich kompleksy z jonami miedzi(II). Na podstawie wyników badań otrzymanych dla elektrod, których membrany różniły się składem jakościowym i ilościowym, wybrano dwurdzeniowy kompleks N,N'-bis(5-bromo-2-hydroksy-3-metoksybenzylideno)2-hydroksypropyleno-1,3-diaminy z miedzią(II) ( $\text{L}^1\text{Cu}_2$ ). Związek ten zastosowany jako aktywny składnik membrany pozwala uzyskać elektrody o nernstowskim nachyleniu krzywej kalibracyjnej ( $29,68 \text{ mV pa}^{-1}$ ), niskiej granicy wykrywalności ( $6,2 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ ) i krótkim czasie odpowiedzi ( $< 10 \text{ s}$ ). W ramach badań dotyczących SCISEs-Cu<sup>2+</sup> otrzymano nanokompozyt MWCNTs:BMImPF<sub>6</sub>, który zastosowany jako dodatek do ISM znacznie poprawił parametry analityczne i elektryczne elektrod.

W przypadku elektrod potasowych wykorzystując powszechnie znany jonofor – walinomycynę, skupiono się w głównej mierze na zbadaniu wpływu modyfikacji, jaką było wprowadzenie warstwy pośredniej SC w postaci nanocząstek srebra oraz wybranych tlenków metali. Wykorzystano w tym celu AgNPs, ZnONPs, CuONPs i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NPs, które otrzymano metodą ablacji laserowej w cieczy – metody cenionej ze względu na prostotę wykonania, brak dodatkowych substratów oraz produktów ubocznych. Najlepsze rezultaty uzyskano dla elektrod otrzymanych z wykorzystaniem ZnONPs, które charakteryzowały się wyjątkowo długim czasem życia oraz znacznie lepszymi parametrami analitycznymi i elektrycznymi w porównaniu do elektrod niemodyfikowanych.

Kolejnym jonem, dla którego poczyniono starania mające na celu skonstruowanie odpowiednich SCISEs, był jon uranylowy – najbardziej stabilna forma uranu w roztworach wodnych. W elektrodach uranylowych jako aktywny składnik membrany wykorzystano Cyanex-272 (w literaturze opisywany jako bardzo dobry ekstrahent jonów uranylowych) oraz ciecz jonową (OMImCl) jako dodatkowy jonowy składnik poprawiający jej zdolności ekstrakcyjne w stosunku do jonów uranylowych oraz zapewniający stałe stężenie jonów chlorkowych w fazie membrany. Elektroda z membraną o optymalnym składzie miała bardzo dobre parametry analityczne: nachylenie krzywej kalibracyjnej wynoszące  $29,8 \text{ mV pa}^{-1}$ , zakres liniowości  $10^{-6} - 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  oraz niską granicę wykrywalności  $7,1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ . Co więcej elektrody charakteryzowały się bardzo dobrymi współczynnikami selektywności ( $\log K_{(UO_2^{2+})/M}^{\text{pot}} < -4$ ) oraz krótkim czasem odpowiedzi ( $< 8 \text{ s}$ ).

W części literaturowej rozprawy doktorskiej przedstawiono charakterystykę metod potencjometrycznych i elektrod jonoselektywnych oraz ich zastosowanie analityczne. Następnie opisano konstrukcje elektrod jonoselektywnych, ich poszczególne elementy, takie jak membrana jonoselektywna i materiały wykorzystywane jako stały kontakt oraz parametry analityczne gotowych czujników. W części eksperymentalnej natomiast przedstawiono cel pracy, zastosowane metody i zakres przeprowadzonych badań oraz omówienie i podsumowanie wyników badań opisanych w cyklu artykułów naukowych wchodzących w skład rozprawy.