

Anna Pietrzak

Pracownia Teoretycznych Podstaw Chemii Analitycznej

Promotor: Prof. dr hab. Magdalena Maj-Żurawska

„MINIATUROWE MEMBRANOWE ELEKTRODY JONOSELEKTYWNE
NA PODŁOŻU SITODRUKOWANYM CZUŁE NA JONY SODU I POTASU
ORAZ
ICH ZASTOSOWANIE W ANALIZIE CHEMICZNEJ”

AUTOREFERAT

Elektrody jonoselektywne (Ion-Selective Electrodes – ISEs) są powszechnie stosowane w wielu dziedzinach pomiarowych. Jest to przede wszystkim uwarunkowane możliwościami wyboru selektywnej membrany, optymalnej metody pomiaru i rozwiązania konstrukcyjnego czujnika, dopasowanego do potrzeb użytkownika. Pomiar potencjometryczny za pomocą ISEs znalazły szczególne uznanie w analizie klinicznej do rutynowego oznaczania stężeń wielu jonów.

Celem mojej pracy była konstrukcja elektrod jonoselektywnych czułych na jony sodu i potasu, miniaturyzacja tych czujników, a w końcowym etapie, sprawdzenie poprawności ich działania w płynach biologicznych w stacjonarnym i przepływowym układzie pomiarowym. W pierwszym etapie badań skonstruowałam elektrody na podłożu z węgla szklanego (glassy carbon – GC) ze stałym kontaktem z zastosowaniem polimerów przewodzących:

- do oznaczeń jonów Na^+ : TYP A - POT (poli(3-oktylotifen) lub NMP (N-metylopirolidyna) oraz plastyczną membranę zawierającą jonofory - pochodne kaliksarenów: jonofor X (komercyjnie dostępny), VI i VIII (zsyntetyzowane na Politechnice Gdańskiej) oraz TYP B – bez polimeru przewodzącego, ale zawierające wszystkie pozostałe składniki w innym składzie wagowym.

- do oznaczeń jonów K^+ : TYP A - POT (poli(3-oktylotifen) lub PNTP (poli(N-toluenopirrol), jonofor walinomycynę. Membrany zawierały w swoim składzie także sól lipofilową, plastyfikator oraz matrycę polimeryczną z polichloru winylu (PVC) oraz TYP B – bez polimeru przewodzącego, z różnym stosunkiem ilościowym jonoforu do soli lipofilowej K-TFPB.

Ze względu na wybór docelowego środowiska pomiarowego, jakim była surowica krwi, istotną częścią eksperymentu była optymalizacja parametrów elektrod. Zarejestrowałam zmiany potencjałów ISEs w czasie, w roztworach, odpowiednio KCl i NaCl, w zakresie stężeń od 10^{-5} do 0,5 mol/l, po czym wykreślono krzywe kalibracji, których nachylenia dla wszystkich sensorów były bliskie nernstowskiemu. Potencjały elektrod z polimerem przewodzącym ustalał się szybciej i był bardziej stabilny w czasie prowadzonych pomiarów. Wyznaczyłam współczynniki selektywności względem jonów przeszkadzających ($K_{i,j}^{pot}$) metodą roztworów rozdzielonych (SSM – Separate Solution Method). Wszystkie badane ISEs charakteryzowały się lepszą selektywnością od minimalnej wymaganej w analizie surowicy krwi. Następnie określiłam wpływ interferentów na pracę elektrod. Sprawdziłam czy badane elektrody reagują zmianą potencjału w obecności jonów przeszkadzających w ilości odpowiadającej maksymalnym stężeniom tych jonów w osoczu oraz zbadalam ich czułość na zmiany pH środowiska pomiarowego.

Najistotniejszym krokiem eksperymentu była miniaturyzacja czujników przez zastosowanie grafitowych elektrod sitodrukowanych (screen printed electrode -SPE), na podłożu wykonanym techniką sitodruku w Instytucie Techniki Materiałów Elektronicznych w Warszawie. Zachowałam skład nanoszonych membran taki, jaki uprzednio zastosowałam w badaniach elektrod GC. Następnie zbadalam nachylenia charakterystyk, selektywność, odporność na zmiany pH i odpowiedzi elektrod w obecności jonów przeszkadzających. Wyniki otrzymane przeze mnie dla poszczególnych konstrukcji sitodrukowanych miniaturowych nie różniły się istotnie od rezultatów uzyskanych dla ich makroskopowych odpowiedników we wszystkich aspektach, co potwierdza, iż jest to związane ze składem membran, a nie strukturą elektrod. Kolejnym krokiem pracy było sprawdzenie możliwości wykorzystania ich w analizie klinicznej, a mianowicie do oznaczenia jonogramu surowicy krwi. Przeprowadziłam dwa rodzaje pomiarów: w układzie stacjonarnym oraz w układzie przepływowym, symulującym pracę analizatora klinicznego.

Ważnym etapem moich badań było zainstalowanie elektrod SPE w układzie przepływowym. Sitodrukowane elektrody ze stałym kontaktem z łatwością dopasowują się do tego typu rozwiązań konstrukcyjnych. Dzięki ich małej powierzchni można ograniczyć objętość zarówno próbki jak i wzorca, co w znaczny sposób zmniejsza koszty analizy. Oznaczone potencjometrycznie stężenia jonów sodu i potasu w próbkach komercyjnych standardów i certyfikowanych surowic kontrolnych za pomocą poszczególnych miniaturowych ISEs, zarówno w układzie stacjonarnym jak i przepływowym osiągnęły wartości porównywalne z danymi referencyjnymi, a różnice były statystycznie nieistotne.

Otrzymane przeze mnie wyniki wskazują na przydatność skonstruowanych czujników w analizach płynów ustrojowych. Ich głównymi atutami są łatwość otrzymywania, możliwość miniaturyzacji przy zachowaniu wymaganych parametrów poprawności działania oraz niskie koszty wytwarzania, co pozwala na częstą wymianę czujników, w przypadku ich zanieczyszczenia biologiczną matrycą próbek.