

Autoreferat rozprawy doktorskiej pt.:

**„Wykorzystanie polaryzacji galwanostatycznej i potencjostatycznej do diagnostyki i poprawy parametrów analitycznych wybranych elektrod jonoselektywnych ze stałym kontaktem polipirolowym”**

Promotor: prof. dr hab. Krzysztof Maksymiuk

Elektrody jonoselektywne stosowane w tradycyjnym układzie potencjometrycznym mają bardzo długą historię rozwoju i są to jedne z lepiej poznanych czujników. Już na początku lat 90-tych potencjometria była uznawana za dojrzałą technikę, a elektrody jonoselektywne były powszechnie wykorzystywane w laboratoriach do oznaczania wielu jonów. Wprowadzane coraz częściej modyfikacje konstrukcyjne elektrod jonoselektywnych, takie jak zastąpienie roztworu wewnętrznego warstwą mediacyjną, np. domieszkowanym polimerem przewodzącym, i wykorzystanie membran jonoselektywnych z tworzyw pozwalają na daleko idącą miniaturyzację czujnika. Z kolei zastosowanie odpowiednich dodatków w membranie jonoselektywnej, takich jak jonofor czy sól lipofilowa, pozwala na kształtowanie właściwości jonowymiennych elektrody. Powyższe cechy umożliwiają wszechstronne stosowanie elektrod jonoselektywnych oraz elastyczny dobór czujnika w zależności od potrzeb i warunków pomiarowych, co zachęca do dalszych badań nad poprawą właściwości tych elektrod.

Oprócz konstrukcji elektrody jonoselektywnej równie ważną kwestią są warunki pomiarowe, które mogą istotnie zmienić jej parametry analityczne. Bardzo ważnym ze względu na możliwości, uniwersalność i łatwość zastosowania jest pomiar w warunkach polaryzacji elektrody. Umożliwia on np.:

- wykorzystanie jednego czujnika do oznaczania kationów lub anionów w zależności od kierunku polaryzacji (warunkiem jest, aby zarówno kation i anion w membranie był lipofilowy),
- wykorzystanie jednego czujnika do oznaczania wielu rodzajów kationów lub anionów w zależności od narzuconego potencjału (prądu) - wpływ jonoforu,
- poprawę czułości elektrody poprzez (i)zastosowanie chronopotencjometrii z pomiarem czasu przejścia lub (ii)potencjału z obszaru "ponad-nernstowskiego" - pulstrody, (iii)zastosowanie chronopotencjometrii lub woltamperometrii pulsowej normalnej,
- wyeliminowanie efektu pamięci elektrody podczas pomiarów pulsowych - ma to szczególne znaczenie w przypadku pomiaru wielu rodzajów anionów nie posiadających dla siebie dostępnych jonoforów, bez potrzeby pamiętania o kolejności pomiaru w roztworze anionów o najmniejszej do największej lipofilowości,
- obniżenie granicy wykrywalności poprzez polaryzację galwanostatyczną,
- pomiar całkowitego stężenia jonów kompleksowanych metodą chronopotencjometrii pulsowej lub chronopotencjometrii pulsowej z czasem przejścia jako sygnałem analitycznym.

Celem pracy doktorskiej było zbadanie różnych możliwości jakie niesie ze sobą stosowanie polaryzacji prądowej lub potencjałowej elektrod jonoselektywnych, głównie w celach diagnostycznych oraz poprawy ich parametrów analitycznych. Założono, że przedmiotem badań będzie elektroda jonoselektywna ze stałym kontaktem z polimeru przewodzącego i membraną jonoselektywną, gdyż stosowanie tych materiałów wiąże się z pewnymi dogodnościami, również gdy elektroda pracuje w warunkach polaryzacji. Ponieważ nacisk w przeprowadzonych badaniach położono na sprawdzenie dodatkowych korzyści i możliwości, jakie niesie ze sobą stosowanie różnych technik elektrochemicznych, do konstrukcji elektrod wybrano dobrze już poznane i łatwe do przygotowania materiały: odpowiednio polipirol domieszkowany jonami chlorkowymi oraz plastyfikowany za pomocą DOS (sebacynian di(2-etyloheksylu)) polichlorek winylu zawierający jonofor selektywny na jony potasu (walinomycynę) oraz opcjonalnie trzy różne sole lipofilowe ETH500 (tetrakis(p-chlorofenylo)boran tetradodecyloamoni), KTpCIPB (tetrakis(p-chlorofenylo)boran potasu) lub NaTFPB (tetrakis[3,5-bis(trifluorometylo)fenylo]boran sodu). Tak dobrany kontakt i zastosowanie różnych soli w membranie miał na celu ułatwienie obserwacji wpływu polaryzacji prądowej lub potencjałowej na wymianę jonową na granicach faz oraz zachodzące procesy w poszczególnych fazach czujnika. Badania właściwości elektrochemicznych wybranych elektrod jonoselektywnych z zastosowaniem technik elektrochemicznych uzupełniają w pracy pomiary z wykorzystaniem spektrometrii mas z odparowaniem laserowym membrany i jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ang. LA-ICP-MS – laser ablation inductive coupled plasma mass spectrometry), co pozwala na bezpośrednią analizę profili stężeniowych jonów wewnątrz faz czujnika.

W pierwszej części rozprawy omówiono charakterystyki potencjometryczne tych elektrod i przedyskutowano możliwość poprawy granicy wykrywalności poprzez odpowiednią polaryzację galwanostatyczną. W procesie tym redukcji ulega polipirol – stały kontakt, a zmiany jego ładunku są kompensowane przez dopływ kationów potasu z roztworu próbki, przez membranę jonoselektywną. Korzystny z tego punktu widzenia wpływ katodowej polaryzacji galwanostatycznej sprowadza się do kompensacji samorzutnego wypływu kationów analitu z membrany, prowadzącego (w warunkach obwodu otwartego) do zawyżenia aktywności jonów potasu w roztworze, w warstwie przyelektrodowej. W porównaniu do warunków w potencjometrii bezprądowej uzyskano obniżenie granicy wykrywalności w zakresie od półtora do dwóch rzędów wielkości. Pewnym mankamentem takiego rozwiązania jest zależność potencjału od czasu w zakresie niskich aktywności KCl i znaczny wpływ zastosowanego prądu na wartość potencjału i kształt zależności potencjału od logarytmu aktywności jonów potasu. Postulowano, że za wymienione efekty wrażliwości rejestrowanej charakterystyki na warunki eksperymentalne w decydujący sposób odpowiedzialne są efekty (związane z przepływem prądu) polaryzacji stężeniowej w roztworze, w warstwie przyelektrodowej. Obliczenia modelowe, uwzględniające wymieniony efekt, w zadowalający sposób potwierdziły tę hipotezę w przypadku polaryzacji anodowej. Dla polaryzacji katodowej obserwowane różnice między obliczonymi i rejestrowanymi wartościami potencjału przypisano istotnemu udziałowi jonów potasu wpływających z membrany jonoselektywnej.

W tej części rozprawy zawarto też wyniki badań potwierdzających wpływ rodzaju soli lipofilowej na charakterystyki potencjometryczne w nieobecności i obecności polaryzacji galwanostatycznej. Obserwowane różnice związane są przede wszystkim z rodzajem kationu soli. Jako kationy występowały tu jony hydrofilowe, które mogły przechodzić do roztworu elektrolitu

(jony  $K^+$ , czyli jony główne, lub kationy  $Na^+$ ) lub organiczne kationy lipofilowe, które pozostają w fazie membrany.

Wykorzystując metodę chronopotencjometryczną wyznaczono też podstawowe parametry elektryczne czujników w zależności od zastosowanej soli lipofilowej: oporność, równą praktycznie oporności membrany jonoselektywnej oraz pojemność związaną z przetwornikowymi właściwościami kontaktu polipirolowego, determinującą stabilność odczytywanego potencjału.

Dobierając odpowiednie warunki kondycjonowania elektrody lub jej elementów (np. warstwy kontaktu przed nałożeniem membrany) można wpływać na właściwości oraz parametry analityczne czujnika podczas pomiarów potencjometrycznych. Większe nasycenie polipirolu jonami głównymi (np. całonocne kondycjonowanie w roztworze 3M KCl) lub kondycjonowanie gotowej elektrody w bardziej rozcieńczonym roztworze (np. całonocne kondycjonowanie w  $10^{-5}M$  KCl a potem godzinę w  $10^{-3}M$ ) może wpłynąć odpowiednio na pogorszenie lub poprawę parametrów pracy elektrody (zmiana czułości i dolnej granicy wykrywalności elektrody względem tradycyjnego przygotowania – czyli synteza polimeru w 0,1M KCl i kondycjonowanie całonocne elektrody w  $10^{-3}M$  KCl).

Stopień wysycenia membrany jonami głównymi można kontrolować nie tylko dobierając czas kondycjonowania i stężenie stosowanego roztworu, ale także przy użyciu prądu o odpowiednich parametrach. Eksperymenty dowiodły, że metoda ta oferuje możliwość precyzyjnego sterowania zawartością jonów głównych w membranie. Zmieniając warunki polaryzacji prądowej czujnika i liczby wprowadzanych do membrany jonów głównych można wpływać na kształt charakterystyki potencjometrycznej czujnika. Optymalna zależność liniowa była osiągnięta, gdy stopień wysycenia membrany jonami potasu był niższy od 100 % i dla badanego układu wynosił około 25%.

Opisane w dalszej części rozprawy pomiary metodą LA-ICP-MS pozwoliły na dokładne przeanalizowanie profili stężeniowych w elektrodach poddanych polaryzacji galwanostatycznej. Przeanalizowane intensywności sygnałów pochodzących od izotopów  $^{39}K$ ,  $^{23}Na$  i  $^{35}Cl$  w funkcji odległości od powierzchni membrany potwierdziły bezpośrednio przewidywania dotyczące kierunków transportu poszczególnych jonów w czujniku w warunkach odpowiedniej polaryzacji. Do najważniejszych obserwacji można zaliczyć wprost proporcjonalną zależność intensywności sygnału izotopu potasu w powierzchniowej warstwie membrany od wartości natężenia stosowanego prądu katodowego, co jest zgodne z teoretycznymi przewidywaniami i równaniem opisującym polaryzację stężeniową kationów potasu w powierzchniowej warstwie membrany, w warunkach narzuconego prądu katodowego. Istotny jest także fakt, że spora część wprowadzonych jonów do membrany (kationów potasu w powierzchniowej warstwie membrany oraz jonów chlorkowych po jej wewnętrznej stronie) na drodze polaryzacji katodowej ma tendencję do pozostawania w niej, mimo przeprowadzonej również polaryzacji w odwrotnym kierunku prądami o tym samym natężeniu prądu i czasie trwania.

W kolejnej części pracy omówiono uzupełniające wyniki dotyczące chronopotencjometrii badanych elektrod jonoselektywnych. Przedyskutowano i zbadano eksperymentalnie rolę czynników wpływających na czas przejścia w chronopotencjometrii: stopień utlenienia kontaktu polipirolowego, stężenie jonoforu w membranie, stężenie elektrolitu w roztworze. Wskazano na możliwość zastosowania analitycznej chronopotencjometrii do oznaczania jonów potasu w roztworze, gdzie uzyskano liniową zależność pierwiastka z czasu przejścia od stężenia jonów potasu.

Przeanalizowano też możliwość zastosowania badanych elektrod jako czujników amperometrycznych, poprzez rejestrację prądu redukcji przy określonym potencjale elektrody. Ze względu na wysoką oporność membrany uzyskano liniową zależność prądu (powiązanego z potencjałem elektrody przez prawo Ohma) od logarytmu stężenia jonów potasu. Zaletą zaproponowanej metody, w porównaniu do klasycznej potencjometrii, jest obniżenie granicy wykrywalności prawie o rząd wielkości, dla elektrod z membranami zawierającymi wymiennicze jonowy. Można sądzić, że wymuszenie przepływu prądu katodowego zmniejsza wypływ kationów analitu z membrany do roztworu jako główną przyczynę zawyżonej granicy wykrywalności obserwowanej w warunkach potencjometrycznych.

Zależność prądu od stężenia jonów potasu badano także w warunkach woltamperometrii pulsowej normalnej. Uzyskano liniowe charakterystyki: prąd jako funkcja logarytmu stężenia jonów potasu, o nachyleniu zależnym od czasu trwania pulsu.

Ostatnia część rozprawy dotyczy elektrod z membranami o obniżonej oporności uzyskanej przez zmniejszenie zawartości polichlorku winylu. Membrany takie charakteryzują się małą trwałością i wytrzymałością mechaniczną, co ogranicza w praktyce możliwości ich zastosowań. Jednocześnie krzywe kalibracyjne uzyskane w warunkach amperometrii potencjostatycznej i woltamperometrii pulsowej normalnej charakteryzowały się większą czułością niż zarejestrowane dla klasycznego składu membrany, zarejestrowano w pewnych granicach liniową zależność sygnału (natężenia prądu) od stężenia jonów potasu. Zmiana charakterystyki elektrody z liniowej zależności sygnału od logarytmu stężenia do obserwowanej liniowej zależności od stężenia analitu była rezultatem znacznego obniżenia oporności membrany jonoselektywnej.

Wyniki przedstawione w pracy zostały w większości opublikowane w następujących czasopismach: *Electroanalysis*, *J. Solid State Electrochem.* i *Talanta*.