

NOWE MATERIAŁY FUNKCJONALNE W KONSTRUKCJI CZUJNIKÓW POTENCJOMETRYCZNYCH TYPU SOLID CONTACT

NEW FUNCTIONAL MATERIALS IN THE CONSTRUCTION OF POTENTIOMETRIC SENSORS WITH SOLID CONTACT

Karolina Pietrzak^{1,*}, Cecylia Wardak²

¹*Instytut Fizyki, Bijenička cesta 46, 10000 Zagrzeb, Chorwacja*

²*Zakład Chemii Analitycznej, Instytut Nauk Chemicznych, Wydział Chemii,
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Plac Marii Curie-Skłodowskiej 3,
20-031 Lublin, Polska*

**e-mail: karolinapietrzak94@gmail.com*

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Konstrukcja SC-ISEs

2. Nowe materiały funkcjonalne

1.1. Jonofory

1.2. Materiały stałego kontaktu

3. Zastosowanie SC-ISEs w analizie próbek rzeczywistych

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

Dr Karolina Pietrzak ukończyła studia magisterskie na kierunku Analityka chemiczna na Uniwersytecie Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie w 2018 roku. Stopień doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne uzyskała w roku 2023. Tytuł jej rozprawy doktorskiej brzmiał: „*Nowe materiały funkcjonalne w konstrukcji elektrod jonoselektywnych ze stałym kontaktem czułych na wybrane jony nieorganiczne*”. Rozprawa doktorska została wyróżniona przez Radę Naukową Instytutu Chemii UMCS. W trakcie studiów doktoranckich otrzymała również Nagrodę Rektora za „*oryginalne i twórcze osiągnięcia naukowe związane z opracowaniem nowych czujników elektrochemicznych dedykowanych do oznaczania wybranych jonów metali oraz jonów azotanowych(V) z wykorzystaniem nowych materiałów funkcjonalnych*” oraz była wielokrotną laureatką stypendium projakościowego. Ponadto została Laureatką konkursu Komitetu Chemii Analitycznej Polskiej Akademii Nauk na najlepszą pracę doktorską z zakresu elektrochemii. Była uczestnikiem międzynarodowych szkół letnich organizowanych w Lyonie (Francja) i w Lublinie oraz szkolenia zagranicznego w ramach organizacji COST (European Cooperation in Science & Technology) – „*A PortASAP Training School on Low Cost Air Quality Sensors*” organizowanego w Thessalonikach (Grecja). Odbiła zagraniczne staże naukowe na Uniwersytecie w Zagrzebiu (Chorwacja) w ramach projektu CEEPUS – „*Colloids and Nanomaterials in Education and Research*” oraz w Instytucie Fizyki w Zagrzebiu (Chorwacja) w ramach projektu Międzynarodowych Studiów Doktoranckich z Chemii. Obecnie odbywa staż podoktorski w tym samym Instytucie i zajmuje się badaniem właściwości roztworów koloidalnych nanocząstek otrzymywanych za pomocą metody ablacji laserowej w cieczy oraz zastosowaniami wody aktywowanej z wykorzystaniem plazmy.



<https://orcid.org/0000-0002-6011-1832>

Dr hab. Cecylia Wardak, prof. Uczelni UMCS uzyskała stopień magistra z chemii na Uniwersytecie Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie w 1994 roku, a następnie stopień doktora i doktora habilitowanego odpowiednio w latach 2003 i 2015 na tej samej uczelni. Odbiła staż podoktorski na Uniwersytecie Warszawskim oraz staż naukowy w Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie. Od października 1994 pracuje w Katedrze Chemii Analitycznej, a od lutego 2020 roku na stanowisku profesora uczelni. Jest członkiem Komitetu Chemii Analitycznej Polskiej Akademii Nauk oraz członkiem Europejskiego Programu Współpracy w Dziedzinie Badań Naukowo-Technicznych COST. Brała lub bierze udział w działaniu akcji COST: ES1302, CA 16215, CA 21112, CA 22131, CA 22134. Jej główne zainteresowania naukowe to badania, rozwój i zastosowania analityczne czujników elektrochemicznych i biosensorów. Najnowsze badania dotyczą wykorzystania nanomateriałów i materiałów kompozytowych w konstrukcji elektrod jonoselektywnych ze stałym kontaktem. Do tej pory opublikowała ponad 100 recenzowanych artykułów naukowych, z tego 63 jest indeksowanych w bazie JCR.



<https://orcid.org/0000-0002-5785-3237>

ABSTRACT

Among all kinds of ion-selective electrodes, those with solid contact (SC-ISEs) are currently particularly popular. The elimination of the internal solution significantly improved electrical parameters and also enabled miniaturization, storage and transport of the sensors. However, not all active substances and electroactive materials can be successfully used to prepare these electrodes. The first of them must ensure, among other things, sufficient selectivity of the sensors towards the determined ion in the presence of other accompanying ions, while the second – good stability and reversibility of the potential. Therefore, new functional materials are constantly needed to obtain better and better potentiometric sensors, which can also be used in multi-sensor platforms for comprehensive determination of ion content directly in the *in situ* environment.

This article is devoted to the topic of new functional materials that can be used to improve the operation of potentiometric sensors and expand the scope of their applications. All described electrodes were constructed as part of scientific research conducted during the doctoral studies of the author. Their main goal was to develop new ion-selective electrodes with solid contact with good analytical parameters and sensitive to selected ions (NO_3^- , Cl^- , K^+ , Cu^{2+} , UO_2^{2+}), using new ionophores or electroactive materials for their construction. Many different sensors were constructed and tested, the design of which differed, among others, in the material of the internal electrode, the composition of the ion-selective membrane (qualitative and quantitative), and the type and method of using the solid contact material (as an intermediate layer or an additional component of the membrane). New materials were synthesized, their properties were tested using many different analytical methods and then used to prepare ion-selective electrodes. The values of the most important analytical parameters were determined for the obtained sensors and, on their basis, the influence of individual electrode modifications on their operation was determined. Using some of the obtained electrodes, the content of selected ions in natural samples was also analyzed, confirming that they can be used in practical analysis.

Keywords: ion-selective electrodes, solid contact, nanoparticles, nanofibers, nanocomposites, potentiometry

Słowa kluczowe: elektrody jonoselektywne, stały kontakt, nanocząstki, nanowłókna, nanokompozyty, potencjometria

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW I OZNACZEŃ

| | |
|---------|---|
| AAS | – (z ang. <i>atomic absorption spectroscopy</i>) absorpcyjna spektroskopia atomowa |
| CP | – (z ang. <i>chronopotentiometry</i>) chronopotencjometria |
| CWE | – (z ang. <i>coated-wire electrodes</i>) elektroda powlekana |
| EIS | – (z ang. <i>electrochemical impedance spectroscopy</i>) elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna |
| EMF | – (z ang. <i>electromotive force</i>) siła elektromotoryczna ogniwa |
| FIM | – (z ang. <i>fixed interference method</i>) metoda roztworów mieszanych w wyznaczaniu współczynników selektywności |
| HPLC | – (z ang. <i>high-performance liquid chromatography</i>) wysokosprawna chromatografia cieczowa |
| ISE | – (z ang. <i>ion-selective electrode</i>) elektroda jonoselektywna |
| ISM | – (z ang. <i>ion-selective membrane</i>) membrana jonoselektywna |
| LoD | – (z ang. <i>limit of detection</i>) granica wykrywalności |
| MWCNTs | – (z ang. <i>multiwalled carbon nanotubes</i>) wielościenne nanorurki węglowe |
| NPs | – (z ang. <i>nanoparticles</i>) nanocząstki |
| PANINFs | – (z ang. <i>polyaniline nanofibers</i>) nanowłókna polianiliny |
| PVC | – (z ang. <i>polyvinyl chloride</i>) polichlorek winylu |
| SC | – (z ang. <i>solid contact</i>) stały kontakt |
| SC-ISE | – (z ang. <i>ion-selective electrode with solid contact</i>) elektroda jonoselektywna z warstwą stałego kontaktu umieszczoną pomiędzy materiałem elektrody a membraną jonoselektywną |
| SP-ISE | – (z ang. <i>single-piece ion-selective electrode</i>) elektroda jonoselektywna, w której materiał stałego kontaktu jest zdyspergowany lub rozpuszczony w membranie |
| SSM | – (z ang. <i>separate solution method</i>) metoda roztworów rozdzielonych w wyznaczaniu współczynników selektywności |

WPROWADZENIE

Elektrody jonoselektywne (ISEs) stanowią obecnie grupę najpopularniejszych czujników potencjometrycznych na świecie. Z powodzeniem są wykorzystywane do oznaczania zawartości nawet 100 różnych jonów, zarówno nieorganicznych, jak i organicznych. Ujmują przede wszystkim swoją prostotą i szybkością wykonania pomiarów, a wymagany sprzęt charakteryzuje się znacznie niższą ceną w porównaniu do innych, bardziej czułych metod analitycznych, takich jak AAS czy HPLC. Produkcja samych czujników również nie wiąże się z wysokimi kosztami, zależy jednak w znacznej mierze od materiału, z którego wykonane są elektrody wewnętrzne oraz ceny substancji i materiałów zastosowanych do ich konstrukcji. Istotną zaletą jest również szeroki zakres stężeń, w jakim możliwe jest oznaczanie analitu, co pozwala uniknąć rozcieńczania próbek lub żmudnego ich zatężania. Ponadto przygotowanie do pomiaru próbki ciekłej (również barwnej) w większości przypadków nie jest wymagane, a w razie konieczności najczęściej ogranicza się jedynie do dodania roztworu buforu mocy jonowej lub kwasu/zasady w celu ustalenia pH próbki zapewniającego poprawne działanie elektrody. W przypadku materiałów stałych, niezbędne jest przeprowadzenie próbki do roztworu, jednakże bez wykorzystywania skomplikowanych i czasochłonnych procesów, takich jak mineralizacja. Dzięki temu możliwe jest wykorzystywanie czujników potencjometrycznych do oznaczania zawartości jonów w próbkach środowiskowych pobranych i analizowanych w laboratorium, a także bezpośrednio w środowisku *in situ*. W związku z tymi licznymi zaletami ISEs często stosowane są w analizie klinicznej, w monitorowaniu stanu środowiska naturalnego lub też procesów produkcyjnych, między innymi w przemyśle spożywczym czy farmaceutycznym [1,2].

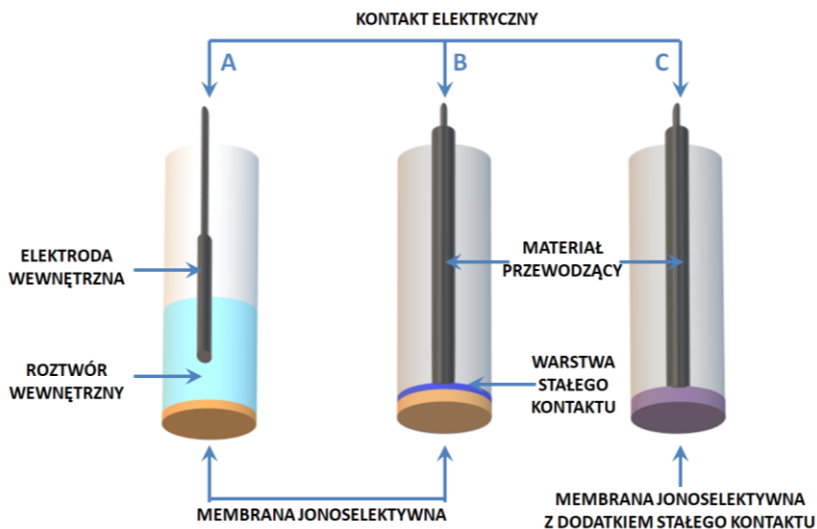
W pracy opisano teoretyczne podstawy dotyczące SC-ISEs oraz zebrano informacje dotyczące wszystkich rodzajów elektrod skonstruowanych w ramach rozprawy doktorskiej, o konstrukcjach różniących się między innymi: materiałem elektrody wewnętrznej, składem membrany jonoselektywnej (jakościowy i ilościowy) oraz rodzajem i sposobem wykorzystania materiału pełniącego funkcję stałego kontaktu (warstwa pośrednia/dodatki składnik membrany). We wszystkich badaniach wykorzystano nie stosowane wcześniej w SC-ISEs materiały (substancje aktywne/materiały elektroaktywne).

1. KONSTRUKCJA SC-ISEs

Od czasu skonstruowania przez Fritza Habera i Zygmunta Klemensiewicza w 1909 roku pierwszej elektrody jonoselektywnej – elektrody szklanej, minęło już ponad 100 lat. Za początek nowoczesnej potencjometrii można natomiast uznać lata 60. XIX wieku, kiedy to Ross przedstawił elektrodę czułą na jony wapniowe oparte na ciekłym fosforoorganicznym wymienniaczu jonowym, a Bloch – pierwsze polimerowe membrany jonoselektywne z PVC. Wraz z rozwojem ISEs zaczęto rozróżniać elektrody jonoselektywne z ciekłym kontaktem (tak zwane klasyczne) oraz elektrody jonoselektywne ze stałym kontaktem (SC-ISEs). Pierwsze z nich z racji obecności roztworu wewnętrznego są wrażliwe na wyciek lub parowanie cieczy, zmiany temperatury próbki i ciśnienia, czy powstawanie pęcherzyków powietrza wewnątrz elektrody [3].

Szereg zalet ISEs obejmujący: niskie granice wykrywalności, wysoką selektywność oraz stabilność potencjału łączą w sobie SC-ISEs, które dzięki eliminacji elektrolitu wewnętrznego i zastąpieniu go materiałem tak zwanego "stałego kontaktu" są dodatkowo łatwiejsze w modyfikacji kształtu i miniaturyzacji oraz wygodniejsze w przechowywaniu i transporcie. Obniżenie granic wykrywalności było możliwe dzięki temu, że w przeciwieństwie do elektrod z roztworem wewnętrznym nie następuje przepływ znajdujących się w nim jonów do roztworu próbki w wyniku jego wycieku. Ponadto nie ma ryzyka zapowietrzenia elektrody ani konieczności zachowywania pionowej pozycji. Istotna jest również znacząca poprawa odporności mechanicznej czujników, głównie ze względu na fakt, że membrany w SC-ISEs są często grubsze niż w elektrodach klasycznych oraz umieszczone na twardym podłożu [4].

Dodatkowy materiał SC charakteryzuje się zarówno przewodnictwem jonowym, jak i elektronowym, i ma na celu między innymi poprawę stabilności potencjału czujników w porównaniu do ich poprzednich wersji – coated-wire electrodes (CWEs), będących niejako etapem pośrednim na drodze do otrzymania współczesnych SC-ISEs. Wyróżnia się dwa typy konstrukcji SC-ISEs – z warstwą pośrednią stałego kontaktu umieszczoną pomiędzy materiałem przewodzącym a membraną jonoselektywną oraz z materiałem stałego kontaktu zdyspergowanym bezpośrednio w mieszaninie membranowej [5]. Konstrukcje elektrod przedstawiono na Rysunku 1. Dalszy rozwój SC-ISEs jest możliwy dzięki poszukiwaniu nowych substancji aktywnych i materiałów elektroaktywnych wpływających na poprawę ich parametrów analitycznych i właściwości elektrycznych.



Rysunek 1. Porównanie konstrukcji elektrod jonoselektywnych: (A) klasycznej z roztworem wewnętrznym, (B) z warstwą pośrednią stałego kontaktu (SC-ISE), (C) z materiałem stałego kontaktu zdyspergowanym w membranie jonoselektywnej (SP-ISE).

Figure 1. Comparison of the construction of ion-selective electrodes: (A) classic with internal solution, (B) with an intermediate layer of solid contact (SC-ISE), (C) with solid contact material dispersed in the ion-selective membrane (SP-ISE).

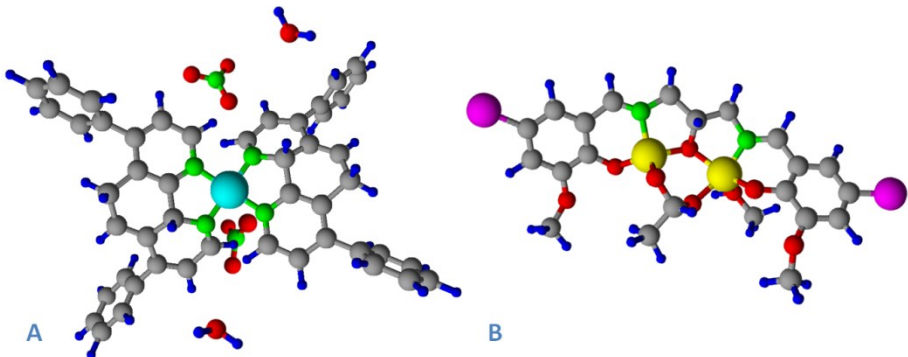
2. NOWE MATERIAŁY FUNKCJONALNE

2.1. JONOFORY

Jednym ze sposobów na uzyskanie ISEs o dobrych parametrach analitycznych jest wykorzystanie substancji aktywnych zapewniających wysoką selektywność czujników. Pomimo, że jonofor stanowi niewielki procent mieszanki membranowej (najczęściej 1-2%), jest to najważniejszy jej składnik, bez którego niemożliwe byłoby oznaczenie wybranego jonu. To właśnie dzięki obecności jonoforów elektroda jest czuła na zmiany aktywności wybranych jonów obecnych w roztworze próbki. Nawet idealna stabilność i odwracalność potencjału elektrody w roztworze jonu głównego nie jest wystarczająca, jeśli elektroda jest czuła również na inne jony obecne w badanej próbce rzeczywistej. Co istotne, oprócz wysokiej selektywności jonofor powinien charakteryzować się również stabilnością chemiczną i niską toksycznością oraz znaczną szybkością reakcji i odpornością na zmienne warunki środowiskowe. Czasami, aby poprawić właściwości membrany dodaje się również inne substancje wzmacniające działanie substancji aktywnej, do których należą między innymi różnego rodzaju wymiennicze jonowe [6].

Selektywność czujników, a dokładniej wartości współczynników selektywności jonów, które w łatwy sposób pozwalają na porównanie tej właściwości pomiędzy różnymi rodzajami elektrod, można wyznaczać na różne sposoby. Istnieje kilka metod, z których najszybsza jest metoda roztworów rozdzielonych (SSM). Oprócz niej wyróżnia się również metodę roztworów mieszanych (FIM) oraz metodę dopasowania potencjału (MPM) [7].

Jako jonofory w membranach jonoselektywnych czułych odpowiednio na jony NO_3^- oraz Cu^{2+} z powodzeniem zastosowano między innymi nowosyntezywane związki organiczne (kompleks Co(II) z 4,7-difenylo-1,10-fenantroliną [8] oraz dwurdzeniowy kompleks Cu(II) z N,N'-bis(5-bromo-2-hydrokso-3-metoksybenzylideno)-2-hydroksopropyleno-1,3-diaminą [9]). Otrzymane elektrody charakteryzowały się bardzo dobrymi współczynnikami selektywności, co potwierdziło trafność wyboru danych kompleksów do konstrukcji czujników. Dla uzyskania satysfakcjonujących właściwości membrany jonoselektywnej konieczne było przeprowadzenie procesu optymalizacji składu ISM, zarówno jakościowego, jak i ilościowego. Wzory strukturalne wymienionych związków przedstawiono na Rysunku 2.



Rysunek 2. Wzory strukturalne kompleksów: (A) Co(II) z 4,7-difenylo-1,10-fenantroliną, (B) Cu(II) z N,N'-bis(5-bromo-2-hydrokso-3-metoksybenzylideno)-2-hydroksopropyleno-1,3-diaminą).

Figure 2. Structural formulas of complexes: (A) Co(II) with 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline, (B) Cu(II) with N,N'-bis(5-bromo-2-hydroxy-3-methoxybenzylidene)-2-hydroxypropylene-1,3-diamine).

Elektrody azotanowe charakteryzowały się ponadto znakomitą odwracalnością i stabilnością potencjału (dryft $0,09 \text{ mV dzień}^{-1}$) oraz szerokim zakresem pH (5,4 – 10,6). Dla elektrody z membraną zawierającą jedynie 1% jonoforu uzyskano nachylenie równe $-56,3 \text{ mV pa}^{-1}$, które utrzymując się przed długi czas zapewniało poprawne działanie elektrody nawet po 5 miesiącach użytkowania [8]. W przypadku elektrod miedziowych jako potencjalny jonofor przebadano szereg związków z grupy zasad Schiffa, obejmujących ligandy oraz ich kompleksy z jonami miedzi(II). Oprócz rodzaju substancji aktywnej w membranie

i jej zawartości stosowano również różne plastyfikatory i sole lipofilowe. Elektroda z membraną zawierającą 1% wybranego kompleksu, 0,34% KTpClPB, 65,66% NPOE i 33,00% PVC osiągnęła nachylenie 29,68 mV pa^{-1} w zakresie stężeń $1,0 \times 10^{-6} - 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, a otrzymana granica wykrywalności wyniosła $6,2 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. W przypadku opracowanych czujników wyznaczone wartości współczynników selektywności w stosunku do wszystkich badanych jonów były mniejsze niż 0,01 (z wyjątkiem Pb^{2+} i Cd^{2+}). W czasie użytkowania elektrod wynoszącym 2 miesiące zakres liniowości badanych czujników nie uległ zmianie przy nieznacznym zmniejszeniu nachylenia krzywych kalibracyjnych od wartości 29,68 do $\sim 28,03 \text{ mV pa}^{-1}$ [9].

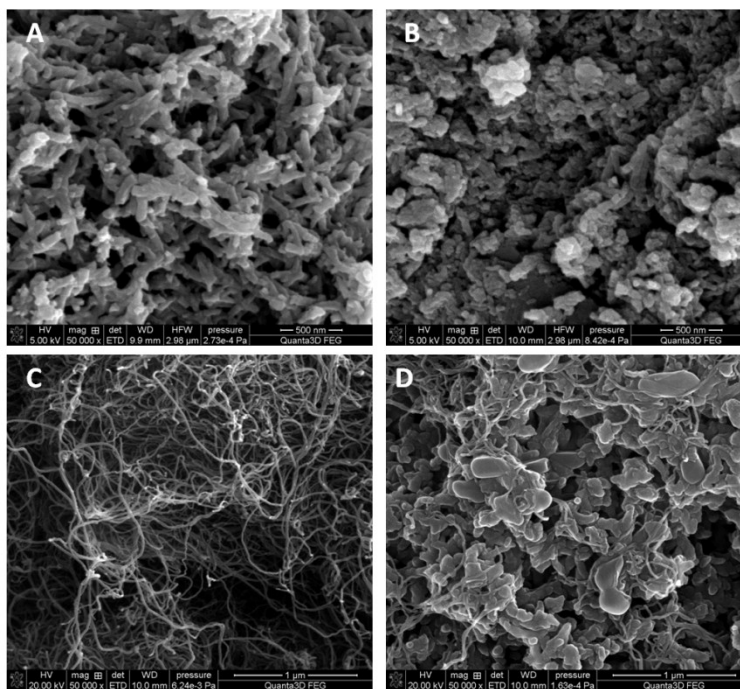
2.2. MATERIAŁY STAŁEGO KONTAKTU

Wprowadzenie materiału stałego kontaktu do konstrukcji ISEs, znacznie usprawniło wiele procesów i wpłynęło na poprawę parametrów elektrod. Należy jednak pamiętać, że nie każdy materiał umieszczony pomiędzy elektrodą a membraną może z powodzeniem spełniać taką funkcję. W tym aspekcie kluczowe jest wykazywanie przez badany materiał zarówno przewodnictwa jonowego, jak i elektronowego, a ponadto jego wysoka pojemność objętościowa (stabilność potencjału) i stabilność chemiczna (brak reakcji ubocznych w procesie transdukcji jon-elektron, który koniecznie powinien być odwracalny). Dodatkowo zwracana jest również uwaga na wystarczającą hydrofobowość (brak powstawania warstwy wodnej), wydajność analityczną, trwałość, żywotność i odporność mechaniczną [10].

Jako pierwsze w roli SC wykorzystano polimery przewodzące (polipirol [11,12], poli(3-oktylotiofen) [13,14], poli(3,4-etylenodioksytiofen) [15,16] oraz polianilinę [17,18]). Następnie grono to poszerzono o nanomateriały węglowe (nanorurki węglowe [19,20], grafen [21], fullereny [22], sadzę węglową [23]) oraz nanocząstki metali (złoto [24], srebro [25], platyna [26]) i tlenków metali (tlenki miedzi [27], ceru [28], irydu [29], czy rutenu [30]). Do ostatnich odkryć należą różne materiały kompozytowe, które łączą w sobie właściwości swoich komponentów, a nierzadko również pozwalają na uzyskanie nowych lepszych właściwości materiałów. Jedną z możliwych kompozycji jest połączenie MWCNTs z cieczami jonowymi – składnikami wykazującymi właściwości hydrofobowe i przewodzące. Dzięki zastosowaniu cieczy jonowej możliwe jest osiągnięcie stabilizacji elektrostatycznej i sterycznej oraz powstanie jednorodnego materiału nanokompozytowego łatwiej dyspergującego w membranie polimerowej [5,31].

W ramach opisywanych badań do konstrukcji ISEs jako materiały elektroaktywne zastosowano między innymi: modyfikowane nanowłókna polianiliny (PANINFs-Cl i PANINFs-NO₃) [32], nanocząstki tlenków metali

(ZnONPs, CuONPs, Fe₂O₃NPs) [33] i nanocząstki metali (AgNPs) [34] oraz nanokompozyty wielościennych nanorurek węglowych z cieczami jonowymi (MWCNTs:THTDPCI [35,36], MWCNTs:BMImPF₆ [37]), nanowłóknami polianiliny (PANINFs-Cl:MWCNTs) [38] oraz nanocząstkami (CuO-MWCNTs) [39], które efektywnie spełniały funkcję stałego kontaktu elektrod poprawiając ich parametry analityczne, metrologiczne oraz elektryczne. Zdjęcia SEM wybranych materiałów przedstawiono na Rysunku 3.



Rysunek 3. Obrazy SEM: (A) PANINFs-NO₃, (B) PANINFs-Cl, (C) MWCNTs, (D) nanokompozytu PANINFs-Cl:MWCNTs.

Figure 3. SEM images: (A) PANINFs-NO₃, (B) PANINFs-Cl, (C) MWCNTs, (D) PANINFs-Cl:MWCNTs nanocomposite.

Materiał stałego kontaktu wprowadzono zarówno jako warstwę pośrednią między materiałem elektrody a membraną jonoselektywną, jak również jako jej dodatkowy składnik zdyspergowany w całej jej objętości. Wyniki otrzymane za pomocą EIS oraz CP potwierdziły, że wprowadzenie materiału stałego kontaktu do konstrukcji elektrod wpływało głównie na poprawę ich parametrów elektrycznych (zwiększenie pojemności warstwy podwójnej oraz obniżenie oporności membrany i oporności przeniesienia ładunku), czego efektem było polepszenie stabilności i odwracalności potencjału. Między innymi elektrody z warstwą nanokompozytu (2:1) PANINFs-Cl:MWCNTs charakteryzowały się prawie 4-krotnie niższą oporno-

ścią membrany i ponad 200-krotnie niższym oporem przenoszenia ładunku przy jednoczesnym niemal 200-krotnym wzroście pojemności warstwy podwójnej w wyniku znacznie szybszych procesów dyfuzji i transportu ładunku na granicy membrana/GCE w porównaniu do elektrody niemodyfikowanej [38]. Dobre parametry elektryczne mają znaczenie również w przypadku zapewnienia szybkich czasów odpowiedzi czujników oraz niewielkiego dryftu potencjału w czasie (zmiana nawet z 0,16 do 0,046 mV min⁻¹ dla elektrod miedziowych z nanokompozytem MWCNTs:BMImPF₆ [37]). W przypadku nanokompozytów z cieczą jonową obniżeniu uległy granice wykrywalności czujników, a co za tym idzie, rozszerzyły się także zakresy liniowości, w których można oznaczać stężenia jonów. W przypadku elektrod czułych na jony Cu(II) – w wyniku dodatku nanokompozytu do membrany poprawiła się również ich selektywność oraz rozszerzył zakres pH. Zastosowanie nanocząstek metali i tlenków metali jako warstwy pośredniej w SC-ISEs (w szczególności ZnONPs) znacznie zwiększyło ich trwałość (czas życia > 5 miesięcy) i odporność mechaniczną, a elektrody nie wykazywały tendencji do powstawania niepożądanego w przypadku czujników potencjometrycznych – warstwy wodnej między materiałem elektrody a membraną – wpływającej negatywnie na działanie elektrody [33]. Poprawa stabilności elektrod w wyniku wprowadzenia warstwy pośredniej nanocząstek metali i tlenków metali wynikała przede wszystkim z wykazywanych przez nie doskonałych właściwości fizycznych, elektrochemicznych i półprzewodnikowych w porównaniu z ich odpowiednikami masowymi oraz wysokim stosunkiem powierzchni do objętości. Dzięki obecności warstwy NPs pole powierzchni elektroaktywnej jest znacznie większe, a transfer elektronów między ISM a elektrodą wewnętrzną – dużo bardziej efektywny. Wszystkie SC-ISEs, które wybrano w wyniku procesów optymalizacji składów membrany jonoselektywnej i/lub stałego kontaktu oraz grubości jego warstwy – wykazywały nachylenia krzywej charakterystyki bliskie teoretycznemu (wynoszące odpowiednio 59 i 29,5 mV pa⁻¹ dla jonów I- i II-wartościowych). Zauważono również, że efektywność działania materiału jako stałego kontaktu zależy w dużej mierze od jego struktury i jest ona większa dla materiałów o mniejszych rozmiarach cząstek i bardziej homogenicznej strukturze – tak jak to miało miejsce w przypadku MWCNTs:THTDPCl w elektrodach azotanowych [35], czy PANINfs-Cl:MWCNTs w elektrodach chlorkowych [38]. Co szczególnie istotne, otrzymane elektrody modyfikowane nie wykazywały wrażliwości na zmiany środowiskowe takie jak: zmiana oświetlenia i potencjału redox próbki, czy też obecność gazów, co ma ogromne znaczenie przy wykorzystywaniu ich do analizy próbek naturalnych.

W Tabeli 1. przedstawiono zestawienie najlepszych spośród wszystkich rodzajów opracowanych elektrod wraz z ich podstawowymi parametrami analitycznymi.

Tabela 1. Zestawienie opracowanych elektrod jonoselektywnych oraz ich podstawowych parametrów analitycznych.
Table 1. List of the developed ion-selective electrodes and their basic analytical parameters.

| Jon główny | Jonofor | Rodzaj stałego kontaktu | Nachylenie, mV pa ⁻¹ | LoD, mol L ⁻¹ | Zakres liniowości, mol L ⁻¹ | Literatura |
|-------------------------------|--|---|---------------------------------|--------------------------|---|------------|
| NO ₃ ⁻ | Co(Bphen) ₃ (NO ₃) ₂ | Ag/AgCl/Cl ⁻ | -56,3 | 4,0×10 ⁻⁶ | 1,0×10 ⁻⁵ – 1,0×10 ⁻¹ | [8] |
| NO ₃ ⁻ | Co(Bphen) ₃ (NO ₃) ₂ | MWCNTs:THTDPCl nanokompozyt (2% membrany) | -57,1 | 5,0×10 ⁻⁷ | 1,0×10 ⁻⁶ – 1,0×10 ⁻¹ | [35,36] |
| NO ₃ ⁻ | TDMANO ₃ | PANINFs-CI (0,5-2% membrany) | -56,7 | 3,4×10 ⁻⁷ | 1,0×10 ⁻⁶ – 1,0×10 ⁻¹ | [32] |
| | | PANINFs-CI (warstwa) | -56,8 | 3,2×10 ⁻⁷ | 1,0×10 ⁻⁶ – 1,0×10 ⁻¹ | |
| | | PANINFs-NO ₃ (0,5-2% membrany) | -57,2 | 1,4×10 ⁻⁶ | 5,0×10 ⁻⁶ – 1,0×10 ⁻¹ | |
| | | PANINFs-NO ₃ (warstwa) | -57,8 | 1,1×10 ⁻⁶ | 5,0×10 ⁻⁷ – 1,0×10 ⁻¹ | |
| Cl ⁻ | jonofor III chlorkowy | PANINFs-Cl/MWCNTs nanokompozyt (warstwa) | -61,3 | 2,3×10 ⁻⁶ | 5,0×10 ⁻⁶ – 1,0×10 ⁻¹ | [38] |
| Cu ⁺² | L ⁺ /Cu ⁺ | Ag/AgCl/Cl ⁻ | 29,7 | 6,2×10 ⁻⁷ | 1,0×10 ⁻⁶ – 1,0×10 ⁻¹ | [9] |
| Cu ⁺² | jonofor IV miedzi(II) | MWCNTs-BMImPF ₆ nanokompozyt (2-8% membrany) | 29,8 | 3,3×10 ⁻⁸ | 1,0×10 ⁻⁷ – 1,0×10 ⁻² | [37] |
| Cu ⁺² | jonofor IV miedzi(II) | CuO-MWCNTs nanokompozyt (1% membrany) | 30,1 | 1,5×10 ⁻⁸ | 5,0×10 ⁻⁸ – 3,0×10 ⁻² | [39] |
| | | CuO-MWCNTs nanokompozyt (warstwa) | 29,4 | 2,2×10 ⁻⁸ | 5,0×10 ⁻⁸ – 3,0×10 ⁻² | |
| K ⁺ | wainionocyna | ZnONPs (a) | 56,2 | 5,3×10 ⁻⁶ | 1,0×10 ⁻⁵ – 1,0×10 ⁻¹ | [33] |
| | | ZnONPs (b) | 56,1 | 3,7×10 ⁻⁶ | 1,0×10 ⁻⁵ – 1,0×10 ⁻¹ | |
| K ⁺ | wainionocyna | Ag ⁺ NPs (a) | 55,5 | 5,4×10 ⁻⁶ | 1,0×10 ⁻⁵ – 1,0×10 ⁻¹ | [34] |
| | | Ag ⁺ NPs (b) | 56,2 | 5,2×10 ⁻⁶ | 1,0×10 ⁻⁵ – 1,0×10 ⁻¹ | |
| UO ₂ ⁺² | Cyanex-272 | Ag/AgCl/Cl ⁻ | 29,8 | 7,1×10 ⁻⁷ | 1,0×10 ⁻⁶ – 1,0×10 ⁻¹ | [40] |

Co(Bphen)₃(NO₃)₂ – kompleks kobaltu(II) z 4,7-difenylo-1,10-fenantroliną; Ag/AgCl/Cl⁻ – elektroda chlorosrebrowa; MWCNTs:THTDPCl – nanokompozyt wielościennych nanorurek węglowych z chlorkiem triheksylo-tetraedrylofosfonowym; TDMANO₃ – azotan tridodecylo-metyloaminy; PANINFs-CI – nanowłókna polianiliny domieszkowane jonami chlorkowymi; PANINFs-Cl/MWCNTs – nanokompozyt nanowłókien polianiliny domieszkowanych jonami chlorkowymi z wielościennymi nanorurkami węglowymi; L⁺/Cu⁺ – dwujądrowy kompleks N,N'-bis(5-bromo-2-hydroksy-3-metoksybenzylideno)2-hydroksypropyleno-1,3-diaminy z miedzią(II); MWCNTs:BMImPF₆ – nanokompozyt wielościennych nanorurek węglowych z heksafluorofosforanem 1-butylo-3-metyloimidazolowym; (a) – grubsza warstwa SC; (b) – cieńsza warstwa SC; Cyanex-272 – kwas bis(2,4,4-trimetylo-pentylo)fosfonowy;

3. ZASTOSOWANIE SC-ISEs W ANALIZIE PRÓBEK RZECZYWISTYCH

Wybrane elektrody zastosowano do oznaczeń określonych jonów w próbkach rzeczywistych. Zmierzono zawartość jonów azotanowych(V) w warzywach oraz jonów miedzi(II), chlorkowych i azotanowych(V) w próbkach wód (woda: rzeczna, wodociągowa, mineralna i studzienna) [8,32,36,37,38]. Jako metody porównawcze stosowano miareczkowanie metodą Mohra [38] i spektrofotometrię UV-Vis [32]. Ponadto do sprawdzenia poprawności wyników oznaczeń wykorzystano również certyfikowane materiały odniesienia [37] i badanie odzysku [8,36,37]. W każdym przypadku uzyskano zadowalające wyniki, co pozwoliło stwierdzić, że otrzymane czujniki z powodzeniem mogą być wykorzystywane do oznaczeń niektórych jonów w próbkach naturalnych.

W tabeli poniżej przedstawiono przykładowe wyniki oznaczeń zawartości jonów azotanowych(V) otrzymane dla próbek wód z wykorzystaniem elektrod z jonoforem – kompleksem Co(II) z 4,7-difenylo-1,10-fenantroliną oraz nanokompozytem MWCNTs:THTDPCl w roli stałego kontaktu [36]. Biorąc pod uwagę brak etapu przygotowania próbek wód i minimalne przygotowanie próbek warzyw (ograniczające się do podstawowych czynności, takich jak: rozdrobnienie, ogrzewanie z dodatkiem wody czy rozcieńczanie do stałej objętości, bez procesu mineralizacji), uzyskane wyniki wydają się być w pełni satysfakcjonujące.

Tabela 2. Wyniki oznaczenia azotanów(V) w różnych próbkach wód i warzyw (niewzbogacanych i wzbogacanych) oraz wyznaczone wartości odzysku.

Table 2. Results of nitrate(V) determination in various water and vegetables samples (unspiked and spiked) and determined recovery values.

| Próbka wody | Oznaczona zawartość jonów NO_3^- , [$\text{mg L}^{-1}/\text{mg kg}^{-1}$] | Odzysk, % |
|---|---|-----------|
| Woda rzeczna | $14,6 \pm 0,4$ | - |
| Woda rzeczna + $50 \text{ mg L}^{-1} \text{NO}_3^-$ | $65,2 \pm 0,6$ | 100,9 |
| Woda z jeziora | $17,2 \pm 0,7$ | - |
| Woda z jeziora + $50 \text{ mg L}^{-1} \text{NO}_3^-$ | $66,8 \pm 1,1$ | 99,4 |
| Sałata masłowa | 916 ± 18 | - |
| Sałata masłowa + $300 \text{ mg kg}^{-1} \text{NO}_3^-$ | 1226 ± 23 | 100,8 |
| Ogórek | 532 ± 23 | - |
| Ogórek + $300 \text{ mg kg}^{-1} \text{NO}_3^-$ | 815 ± 27 | 97,9 |

UWAGI KOŃCOWE

Elektrody jonoselektywne dzięki swoim licznym zaletom są stale rozwijane i wciąż pojawiają się nowe artykuły naukowe dotyczące innowacyjnych rozwiązań konstrukcyjnych tych czujników. Ich wszechstronność i łatwość użytkowania sprzyjają temu rozwojowi, gdyż mnogość zalet wynikających z ich zastosowania znacznie przewyższa możliwe różnice w czułości lub selektywności w porównaniu do innych metod analitycznych. Dlatego szczególnie ważne jest to ciągłe dążenie do osiągania coraz niższych granic wykrywalności czy jeszcze lepszych współczynników selektywności elektrod. Eliminacja elektrolitu wewnętrznego umożliwiła nie tylko miniaturyzację czujników, ale również przyczyniła się do znacznego obniżenia granic wykrywalności, w niektórych przypadkach nawet do poziomu nanomoli i niższych. SC-ISEs kryją w sobie jeszcze wiele możliwości rozwojowych i są wciąż udoskonalane, zarówno w zakresie stosowanych rodzajów jonoforów, jak i materiałów elektroaktywnych. Z pewnością możliwe jest skonstruowanie czujników o jeszcze lepszych parametrach, których wykorzystanie będzie zapewniać miarodajne, szybkie i dokładne wyniki analiz próbek, także w środowisku *in situ*.

PODZIĘKOWANIA

Dziękuję serdecznie Promotor mojej pracy doktorskiej – dr hab. Cecylii Wardak za cenne wskazówki, życzliwość i opiekę podczas moich studiów doktorskich. Na szczególne słowa podziękowania zasługuje również doc. dr Niksa Krstulović, który był opiekunem mojego stażu w Instytucie Fizyki w Zagrzebiu w 2020 roku i z którym współpracuję obecnie w tej samej instytucji na stażu podoktorskim. Dziękuję rodzinie i przyjaciołom za wsparcie i dobre słowo. Dziękuję również Komitetowi Chemii Analitycznej PAN za wyróżnienie mojej dysertacji, będącej zwieńczeniem wieloletniej pracy nad czujnikami potencjometrycznymi, i przyznanie nagrody za najlepszą pracę doktorską w zakresie elektrochemii.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] J. Bobacka, A. Ivaska, A. Lewenstam, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 329.
- [2] C. Bieg, K. Fuchsberger, M. Stelzle, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2017, **409**, 45.
- [3] C. Wardak, K. Morawska, K. Pietrzak, *Materials*, 2023, **16**, 5779.
- [4] A. Michalska, *Electroanalysis*, 2012, **24**, 1253.
- [5] C. Wardak, K. Pietrzak, K. Morawska, M. Grabarczyk, *Sensors*, 2023, **13**, 5839.
- [6] E. Bakker, P. Bühlmann, E. Pretsch, *Electroanalysis*, 1999, **11**, 915.
- [7] E. Lindner, Y. Umezawa, *Pure Appl. Chem.*, 2008, **80**, 85.
- [8] K. Pietrzak, C. Wardak, R. Łyszczek, *Electroanalysis*, 2020, **32**, 724.
- [9] K. Pietrzak, C. Wardak, B. Cristóvão, *Ionics*, 2022, **28**, 2423.
- [10] T. Yin, W. Qin, *TrAC*, 2013, **51**, 79.
- [11] A. Cadogan, Z. Gao, A. Lewenstam, A. Ivaska, D. Diamond, *Anal. Chem.*, 1992, **64**, 2496.
- [12] J. Sutter, E. Lindner, R.E. Gyurcsányi, E. Pretsch, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2004, **380**, 7.
- [13] J. Bobacka, M. McCarrick, A. Lewenstam, A. Ivaska, *Analyst*, 1994, **119**, 1985.
- [14] J. Bobacka, A. Ivaska, A. Lewenstam, *Analytica Chimica Acta*, 1999, **385**, 195.
- [15] J. Bobacka, *Anal. Chem.*, 1999, **71**, 4932.
- [16] T. Lindfors, *J. Solid State Electrochem.*, 2009, **13**, 77.
- [17] J. Bobacka, T. Lindfors, M. McCarrick, A. Ivaska, A. Lewenstam, *Anal. Chem.*, 1995, **67**, 3819.
- [18] Y. Huang, J. Li, T. Yin, J. Jia, Q. Ding, H. Zheng, Ch.-T.A. Chen, Y. Ye, *J. Electroanal. Chem.*, 2015, **741**, 87.
- [19] G.A. Crespo, S. Macho, F.X. Rius, *Anal. Chem.*, 2008, **80**, 1316.
- [20] S.S.M. Hassan, A.G. Eldin, A.E.-G.E. Amr, M.A. Al-Omar, A.H. Kamel, N.M. Khalifa, *Sensors*, 2019, **19**, 3891.
- [21] F. Li, J. Ye, M. Zhou, S. Gan, Q. Zhang, D. Han, L. Niu, *Analyst*, 2012, **137**, 618.
- [22] M. Fouskaki, N. Chaniotakis, *Analyst*, 2008, **133**, 1072.
- [23] B. Paczosa-Bator, *Talanta*, 2012, **93**, 424.
- [24] E. Jaworska, M. Wójcik, A. Kisiel, J. Mieczkowski, A. Michalska, *Talanta*, 2011, **85**, 1986.
- [25] T. Yin, T. Han, C. Li, W. Qin, J. Bobacka, *Analytica Chimica Acta*, 2020, **1101**, 50.
- [26] B. Paczosa-Bator, L. Cabaj, R. Piech, K. Skupień, *Analyst*, 2012, **137**, 5272.
- [27] K. Khun, Z. H. Ibupoto, M. Willander, *Electroanalysis*, 2013, **25**, 1425.
- [28] N. Lenar, R. Piech, B. Paczosa-Bator, *Membranes*, 2022, **12**, 349.
- [29] N. Lenar, R. Piech, J. Wyrwa, B. Paczosa-Bator, *Membranes*, 2021, **11**, 259.
- [30] N. Lenar, B. Paczosa-Bator, R. Piech, *Membranes*, 2020, **10**, 182.
- [31] E. Lindner, R.E. Gyurcsányi, *J. Solid State Electrochem.*, 2009, **13**, 51.
- [32] K. Pietrzak, C. Wardak, S. Malinowski, *Appl. Nanosci.*, 2021, **11**, 2823.
- [33] K. Pietrzak, N. Krstulović, D. Blažeka, J. Car, S. Malinowski, C. Wardak, *Talanta*, 2022, **243**, 123335.
- [34] K. Pietrzak, N. Krstulović, C. Wardak, S. Malinowski, *Proceedings of the 17th International Students Conference “Modern Analytical Chemistry”*, 2021, **17**, 85.
- [35] K. Pietrzak, C. Wardak, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, **348**, 130720.
- [36] K. Pietrzak, C. Wardak, *Modern Problems and Solutions in Environmental Protection*, 2021, **11**.
- [37] C. Wardak, K. Pietrzak, M. Grabarczyk, *Water*, 2021, **13**, 2869.
- [38] K. Pietrzak, K. Morawska, S. Malinowski, C. Wardak, *Membranes*, 2022, **12**, 1150.
- [39] C. Wardak, K. Pietrzak, K. Morawska, *Appl. Nanosci.* 2023, **13**, 7017.
- [40] K. Pietrzak, C. Wardak, *Proceedings of the 16th International Students Conference “Modern Analytical Chemistry”*, 2020, **16**, 45.

Praca wpłynęła do Redakcji 12 listopada 2024 r.

