

**JONOSELEKTYWNE SENSORY
POTENCJOMETRYCZNE I OPTYCZNE
– PODOBNE MATERIAŁY KONSTRUKCYJNE,
RÓŻNE MOŻLIWOŚCI ANALITYCZNE**

ION-SELECTIVE POTENTIOMETRIC AND OPTICAL
SENSORS – SIMILAR CONSTRUCTION MATERIALS,
DIFFERENT ANALYTICAL POSSIBILITIES

Agata Michalska, Krzysztof Maksymiuk

*Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski,
e-mail: kmaks@chem.uw.edu.pl, agatam@chem.uw.edu.pl*

*Praca została opublikowana w specjalnym numerze
„Wiadomości Chemicznych”, poświęconym pamięci Profesora Stanisława Głęba,
w 70-tą rocznicę Jego urodzin*

Abstract
Wprowadzenie
1. Czujniki potencjometryczne
2. Czujniki optyczne
Uwagi końcowe
Podziękowanie
Piśmiennictwo cytowane

Krzysztof Maksymiuk – profesor doktor habilitowany (2009), profesor nadzwyczajny Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, od ukończenia studiów magisterskich (1983) związany z Wydziałem Chemii. W latach 1992–93 stypendysta Fundacji Alexander von Humboldt Stiftung (Niemcy) we Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft w Berlinie, odbywał również staże naukowe na University of Cambridge (Wielka Brytania), Åbo Akademi University, Turku (Finlandia) i Politechnice w Monachium (Niemcy). Zainteresowania naukowe Prof. Maksymiuka obejmują różne aspekty elektrochemii, właściwości i zastosowania polimerów przewodzących, między innymi w sensorach elektrochemicznych jak również badania mechanizmu odpowiedzi, optymalizację i poprawę parametrów analitycznych elektrod jonoselektywnych. Opublikował ponad 100 artykułów naukowych.

Agata Michalska – profesor doktor habilitowany (2012), profesor nadzwyczajny Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, od ukończenia studiów magisterskich (1989) związana z Wydziałem Chemii. W latach 1990–91 stypendystka rządu Finlandii w Åbo Akademi University, Turku (Finlandia), odbywała również wielokrotnie staże naukowe na University of Cambridge (Wielka Brytania) i na Politechnice w Monachium (Niemcy). Zainteresowania naukowe Prof. Michalskiej obejmują różne aspekty konstrukcji i optymalizowania parametrów analitycznych sensorów elektrochemicznych i optycznych, wykorzystanie materiałów nanostrukturalnych dla poprawy parametrów analitycznych sensorów elektrochemicznych i optycznych, głównie elektrod jonoselektywnych i nanosensorów fluorymetrycznych. Opublikowała ponad 90 artykułów naukowych.

ABSTRACT

Ion-selective electrodes are a routine tool of chemical analysis, characterized by beneficial analytical parameters, simple operation principle and low apparatus cost. In this group of sensors particularly advantageous are those with plastified poly(vinyl chloride) based membranes, containing ionophore – interacting selectively with some cations [1]. From the practical point of view all-solid-state constructions became very useful. However, in this case, a solid contact should be added between the substrate electrode and the membrane, enabling reversible charge transfer on the electrode / solid contact and solid contact / membrane interfaces. On the other hand, an advantageous alternative for membrane material, instead of poly(vinyl chloride), are polyacrylates which can be easily obtained by photopolymerization and provide lower detection limits due to lower ion mobility in the membrane.

Membranes of similar composition (containing ionophore) can be also applied in ion-selective optodes, where a solid contact is not needed, but additional membrane component is a dye (chromoionophore) of different colours of the protonated and deprotonated forms. Such optodes can be also obtained as microspheres, thus they can be introduced into a medium of low volume, e.g. living cells.

The next step towards sensitivity increase and miniaturization is recording fluorescence intensity instead of absorbance, by using appropriate fluorophores, e.g. pyrene, and production of nanosensors, e.g. as micelles obtained from cross-linked alternative polymers. Appropriate modification of the surface phase of such nanosensors, affecting the permeability of analyte ions into the nanospheres, enables tailoring of the shape of analytical characteristics – from sigmoidal (high sensitivity, narrow linear response range) to linear dependence of the signal on logarithm of analyte concentration (low sensitivity, but wide linear response range).

Keywords: ion-selective electrodes, optodes, fluorimetric sensors, nanosensors

Słowa kluczowe: elektrody jonoselektywne, optody, czujniki fluorymetryczne, nanosensory

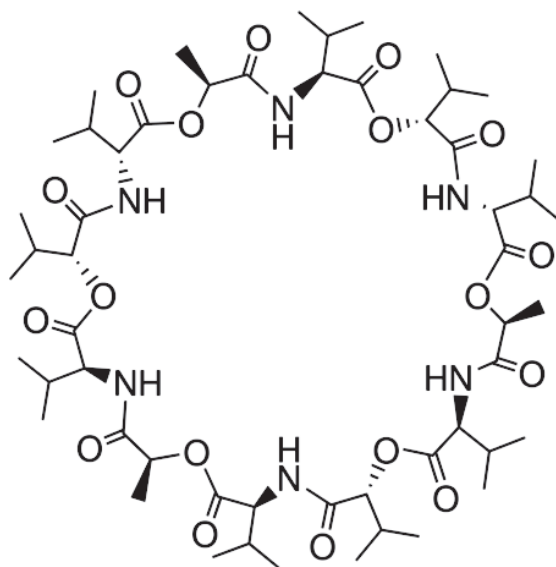
WPROWADZENIE

Jednym z kierunków badań poświęconych chemii analitycznej jest tworzenie nowych i ulepszanie istniejących sensorów, tak aby sprostać rosnącym wymaganiom związanym m.in. z rodzajem oznaczanych substancji, ich stężeniem, złożonością próbek i selektywnością, koniecznością miniaturyzacji czujników, prostotą obsługi. W tego typu badaniach często wykorzystuje się dość dobrze poznane układy czy rozwiązania, adaptując je do nowych warunków, na przykład poprzez wykorzystanie nowych materiałów, zmianę skali sensora z makro do mikro- czy nano-, wykorzystanie nowych technologii otrzymywania sensorów. Podkreślić należy, że przeniesienie klasycznych układów do nowych warunków wymaga często ogromu pracy dla uzyskania korzystnych efektów, które zwykle przewyższają oczekiwania związane z prostą zmianą wybranego parametru – prowadzą do uzyskania sensorów nowej jakości – zarówno użytkowej jak i związanej z parametrami analitycznymi.

Dobrym przykładem obrazującym wymienione tendencje są elektrody jonoselektywne. Czujniki te przeszły znaczącą ewolucję od klasycznych elektrod z roztworem wewnętrznym do nowoczesnych sensorów – prostych w obsłudze, często zmminiaturyzowanych i charakteryzujących się lepszymi parametrami analitycznymi. Jednocześnie z tej grupy czujników wyodrębnił się nowy rodzaj sensorów, wykorzystujących podobne materiały konstrukcyjne, ale pracujących w trybie optycznym.

1. CZUJNIKI POTENCJOMETRYCZNE

Elektrody jonoselektywne z membranami z plastyfikowanego polichlorku winylu (membrany plastyczne) zostały po raz pierwszy opisane w literaturze w latach siedemdziesiątych [1, 2]. W klasycznym ujęciu, membrana plastyczna oddziela roztwór wewnętrzny od ciekłej próbki. Do membrany wprowadzone są związki nadające jej czułość i selektywność na wybrany analit – typowo jonofor. Jonofor to ligand zdolny do kompleksowania analitu w środowisku membrany, zwykle obojętny elektrycznie, np. walinomycyna selektywnie wiążąca kationy potasu (Rys. 1). Do membrany wprowadza się też lipofilowy wymiennicz jonowy o ładunku przeciwnym do ładunku oznaczanego jonu. We wnętrzu czujnika znajduje się elektroda odniesienia, która zapewnia stałość w czasie i odtwarzalność mierzonych wartości potencjału. Niezwykle ważną zaletą tego typu konstrukcji sensorów potencjometrycznych jest odwracalność procesu przeniesienia ładunku na wszystkich granicach faz – kluczowa cecha zapewniająca wysoką stabilność i odtwarzalność mierzonych potencjałów.



Rysunek 1. Wzór jonoforu – walinomycyny

Figure 1. Structure of ionophore – valinomycin

Możliwość oznaczania aktywności jonów ważnych z punktu widzenia analizy klinicznej w roztworach była istotnym tematem prac badawczych ukierunkowanych na zastosowania praktyczne. Badania dotyczące tych zagadnień były prowadzone w różnych ośrodkach badawczych na świecie, w tym także w zespole kierowanym przez Prof. S. Głęba [3–6]. Zainteresowania badawcze w pierwszej połowie lat 90-tych koncentrowały się, jak w przypadku w/w prac badawczych, na pogłębieniu opisu teoretycznego sensorów potencjometrycznych i próbach wykorzystania tych sensorów w różnych aspektach analizy/ bioanalizy.

Poza badaniami zmierzającymi do lepszego poznania mechanizmów działania sensorów potencjometrycznych, czy też poprawy parametrów analitycznych tych czujników ważnym aspektem badań prowadzonych w różnych ośrodkach na świecie były próby opracowania czujników nie zawierających roztworu wewnętrznego, tj. takich w których membrana jonoselektywna jest naniesiona bezpośrednio na przewodnik elektronowy (elektrodę podłoża). Rozwiązanie takie, tzw. elektrody typu coated wire [7], oferują znaczne uproszczenie konstrukcji, a w rezultacie pozwalają na wyeliminowanie czynności obsługowych sensora, czy też na pracę w dowolnej pozycji, istotna jest również łatwość miniaturyzacji. Jednak niewątpliwym mankamentem tego rozwiązania jest niestabilność wskazań potencjałowych związana z obecnością tzw. zablokowanej granicy faz – będących w bezpośrednim kontakcie przewodnika elektronowego (elektroda podłoża) i jonowego (membrana) [8]. Poprawę parametrów analitycznych elektrod jonoselektywnych można uzyskać dzięki wprowadzeniu pomiędzy elektrodę podłoża a membranę jonoselektywną dodatkowej warstwy, najlepiej o mieszanym przewodnictwie jonowym i elektro-

nowym, tzw. warstwy przetwornikowej, czy warstwy stałego kontaktu [9–12]. Rolę stałego kontaktu mogą pełnić różne materiały, zarówno otrzymywane bezpośrednio na powierzchni elektrody podłoża np. w procesie elektropolimeryzacji, jak też nanoszone na tę powierzchnię np. z roztworu czy zawiesiny. Do najczęściej stosowanych materiałów stałego kontaktu należą polimery przewodzące i (w ostatnich latach) nanostrukturalne materiały węglowe, głównie nanorurki węglowe [13]. Tak zwane elektrody ze stałym kontaktem oferują zwykle parametry analityczne porównywalne lub lepsze niż dla ich odpowiedników zawierających roztwór wewnętrzny [9, 11, 12], jednak często problemem pozostaje stabilność wskazań potencjałowych – co związane jest np. z nieodpowiednią wzajemną adhezją stosowanych materiałów [9, 11, 12].

Elektrody jonoselektywne z membranami z plastyfikowanego polichlorku winylu mają szereg zalet – sprawdziły się w praktycznych zastosowaniach, zarówno polimer jak i plastyfikatory są dobrze scharakteryzowane, znane i opisane są różne składy membran dla typowych zastosowań. Dodatkowo tego typu czujniki dość łatwo można otrzymać nawet w skromnie wyposażonym laboratorium. Jednak obecność dużej ilości plastyfikatora w fazie membrany, wynosząca około 60% w/w jej składu może prowadzić do uwolnienia plastyfikatora do roztworu próbki i jednocześnie do niekorzystnej zmiany składu membrany. Dlatego też podejmowano poszukiwania innych związków mogących pełnić rolę materiału membrany jonoselektywnej, optymalnie o wystarczająco niskiej temperaturze zeszklenia, tak aby nie był konieczny dodatek plastyfikatora.

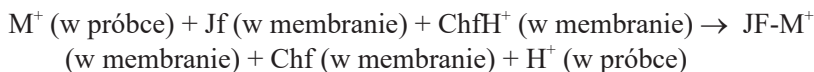
Atrakcyjnym materiałem spełniającym powyższe wymagania są polimery akrylanowe, które otrzymano z akrylanów o cząsteczkach zawierających więcej niż cztery atomy węgla w łańcuchu bocznym [14, 15]. Polimery te można otrzymać, między innymi na drodze fotopolimeryzacji inicjowanej światłem z zakresu UV. Monomery akrylanów są często cieczami, w których można rozpuścić jonofor i wymiennicz jonowy. Po naniesieniu takiej mieszaniny, zawierającej zwykle niewielki dodatek inicjatora polimeryzacji i związku sieciującego, na wybraną powierzchnię, i po naświetleniu światłem UV otrzymuje się membranę jonoselektywną. Z uwagi na wysoką lipofilowość tego typu polimerów, oraz możliwość otrzymywania warstw bezpośrednio na różnych podłożach, okazały się one szczególnie użyteczne do otrzymywania elektrod ze stałym kontaktem [16]. Parametry analityczne czujników potencjometrycznych z tego typu membranami są zwykle porównywalne lub lepsze (np. granice wykrywalności) od elektrod z typowymi membranami z plastyfikowanego polichlorku winylu [16]. Efekt ten przypisuje się zwykle innym warunkom transportu jonów w membranie z poliakrylanu [17, 18]. W nieobecności plastyfikatora współczynniki dyfuzji jonów w membranie poliakrylanowej są zwykle około 1000 razy niższe niż w typowych membranach z polichlorku winylu. W konsekwencji procesy transportu związane zarówno z nasycaniem membrany jonami głównymi (analizowanymi) podczas przygotowywania jej do pracy – tj. podczas kondycjonowania membrany jak i procesy związane z niepożądanym wyciekaniem jonów głównych z membrany podczas pracy są znacznie spowolnione [16, 19, 20].

Podkreślić należy, iż szczególnie pod koniec lat dziewięćdziesiątych, po opublikowaniu przez Sokalskiego i Pretsch'a prac dotyczących przyczyn obserwowanych granic wykrywalności czujników potencjometrycznych [21] jak i możliwości obniżania tych wartości, obserwowano znaczne zainteresowanie zarówno elektrodami jonoselektywnymi pozbawionymi roztworu wewnętrznego, jak i właśnie membranami poliakrylanowymi. Zarówno wyeliminowanie roztworu wewnętrznego – czyli zbiornika jonów głównych membrany, jak i spowolnienie transportu przez membranę jonoselektywną z uwagi na powolną dyfuzję w tej fazie pozwalały na obniżenie granicy wykrywalności elektrod jonoselektywnych przynajmniej o 2–3 rzędy wielkości [16, 22].

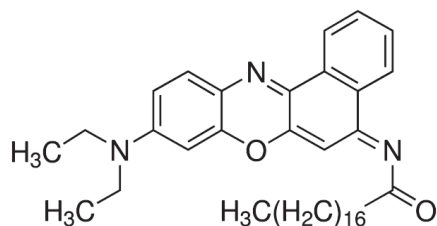
Konsekwencją niższych wartości współczynników dyfuzji w membranach poliakrylanowych jest również akumulacja jonów w powierzchniowej warstwie membrany podczas kontaktu z roztworem analitu, która prowadzi, szczególnie w przypadku sensorów potencjometrycznych na jony dwuwartościowe, do niekorzystnych efektów, takich jak np. załamanie selektywności sensora [20].

2. CZUJNIKI OPTYCZNE

Biorąc pod uwagę znaczną selektywność jonoforów podjęto również próby wykorzystania tego typu związków w jonoczułych sensorach optycznych [23]. Ponieważ typowe jonofory zwykle nie wykazują zmian widma absorpcji / emisji w wyniku wiązania analitu, wykorzystanie membran plastycznych w tego typu zastosowaniach wymagało modyfikacji składu membrany – wprowadzenia związku mogącego pełnić rolę przetwornika optycznego – tzw. chromojonoforu. Typowo związkiem tym jest pochodna błękitu Nilu (Rys. 2), tj. lipofilowy barwnik pH-czuły o różnym widmie absorpcji i emisji w postaci protonowanej i zdeprotonowanej [23, 24]. Zasada działania tego typu czujników, nazwanych opt(r)odami, dla podkreślenia związku z membranami jonoselektywnymi, jest następująca. Wiązanie analitu przez (optycznie nieaktywny) jonofor, w warunkach stałej zawartości wymiennicza jonowego w fazie membrany, oraz przy zachowaniu stałego pH roztworu próbki zapewniającego protonowanie przetwornika optycznego, wymusza deprotonowanie tego ostatniego związku, o ile stała wiązania jonofor – analit w fazie membrany jest większa niż stała protonowania barwnika [24]:



gdzie M^+ jest kationem metalu (analitem), Jf – jonoforem, a Chf i $ChfH^+$ – chromojonoforem i jego formą protonowaną.

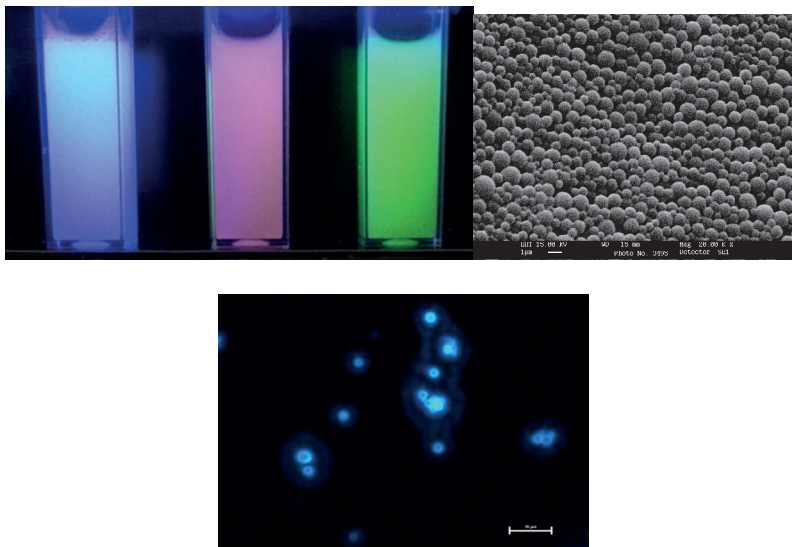


Rysunek 2. Wzór błękitu Nilu

Figure 2. Structure of Nile blue

Tak więc oddziaływanie próbki z warstwą membrany z plastyfikowanego polichlorku winylu zawierającego chromojonofor i jonofor powoduje zmianę barwy, zmianę widma absorpcji i / lub emisji (po wzbudzeniu zdeprotonowanego chromojonoforu). Otwiera to drogę do wykorzystania tego typu membran jako sensorów optycznych pracujących w trybie absorpcyjnym i/lub fluorymetrycznym, pozwalających na oznaczanie jonów takich jak np. kationy wapnia [23].

Obserwowane w nauce od końca lat 90-tych zainteresowanie mikro- i nanostrukturami stało się również motorem do dalszych badań nad sensorami, w tym układami typu (mikro- lub nano-) optod. Przekształcenie warstwy receptorowej optody – tj. membrany w postaci warstwy – w kuliste drobiny polimerowe, zawierające te same składniki jak typowe optody daje szereg korzyści analitycznych. Z punktu widzenia parametrów analitycznych niezwykle istotne jest skrócenie czasu analizy, tym większe im mniejszy jest sensor [25]. Z punktu widzenia zastosowań praktycznych mikro- czy nanosfery polimerowe pozwalają na prowadzenie analizy w wybranej lokalizacji, np. w komórce, i na śledzenie zmian zachodzących w danym miejscu w czasie rzeczywistym. Biorąc pod uwagę zarówno ewentualne zastosowania mikro- czy nanosfer do badania układów biologicznych, jak i ograniczenia związane ze znacznym udziałem rozproszenia światła podczas pracy w zawiesinach mikro- czy nanosfer, bardziej odpowiednią techniką analityczną w tym przypadku staje się fluorymetria. Wykorzystywany typowo w optodach barwnik pH-czuły, pochodna błękitu Nilu, wykazuje korzystnie fluorescencję w stanie zdeprotonowanym. Tak więc, zachowując powyżej przedstawiony mechanizm odpowiedzi, można śledzić zmianę stopnia protonowania mikro- czy nanosfer w trybie fluorymetrycznym (Rys. 3). Niezależnie od trybu rejestracji odpowiedzi – absorpcyjnego czy emisyjnego, jak i niezależnie od tego, czy wykorzystywane są warstwy czy optody w postaci mikro-/nano-sfer, typowa zależność sygnału od zmian stężenia ma kształt sigmoidalny [25]. Obserwuje się odpowiedź o znacznej czułości, jednak w wąskim zakresie stężeń, obejmującym typowo 2–3 rzędy wielkości zmiany stężenia.



Rysunek 3. Emisja fluorescencyjnych mikrosfer poliakrylanowych widziana pod mikroskopem z przystawką fluorescencyjną, zdjęcie mikrosfer uzyskane w mikroskopie elektronowym i emisja mikrosfer zawierających różne barwniki (po wzbudzeniu światłem UV)

Figure 3. Fluorescence of polyacrylate microspheres, shown under microscope with fluorescence unit, picture of microspheres from electron microscope and emission of microspheres with different dyes (after UV excitation)

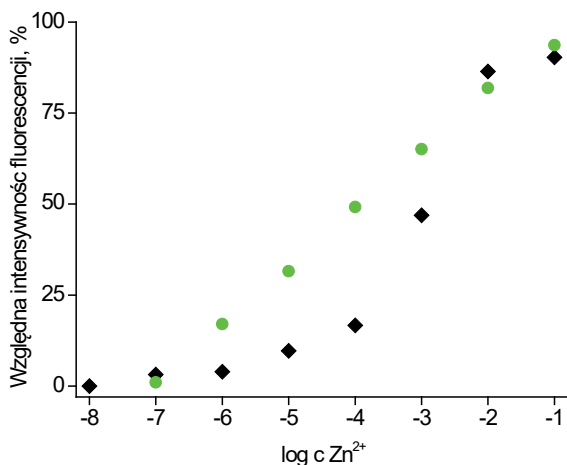
Wykorzystanie plastyfikowanego polichlorku winylu do otrzymania miniaturowych sensorów optycznych nastrocza pewnych trudności. Polichlorek winylu w postaci zawiesiny w odpowiednim rozpuszczalniku musi być w sposób powtarzalny i kontrolowany wprowadzany do roztworu, w odpowiednio małych porcjach. Tak więc do otrzymywania mikrosfer z polichlorku winylu konieczne było wykorzystanie specjalnie dostosowanych układów, co ograniczało wykorzystanie tego typu mikrosensorów [26].

Podobnie jak w potencjometrii alternatywą było wykorzystanie innych materiałów. Poliakrylany mogą być w stosunkowo prosty sposób otrzymywane na drodze polimeryzacji w emulsji [25]. Metoda ta jest dość prosta i wymaga przygotowania emulsji monomeru (z dodatkiem substancji sieciującej i inicjatora polimeryzacji) w odpowiednim koloidzie ochronnym, np. w rozcieńczonym (0,1%) roztworze polialkoholu winylowego. Następnie tak otrzymaną emulsję się naświetla się światłem UV inicjując polimeryzację. W tego typu procesie otrzymuje się zawiesinę mikrosfer poliakrylanowych o wielkości rzędu mikrometra, lub mniejszych w zależności od wykorzystanego monomeru akrylanowego. Mikrosfery można dość łatwo oddzielić od roztworu polimeryzacyjnego poprzez wirowanie. W procesie polimeryzacji, lub bardziej typowo już po nim, do mikrosfer wprowadza się odpowiednie składniki, na drodze absorpcji z roztworu wodno-tetrahydrofuranowego o odpowiedniej zawartości jonoforu i przetwornika optycznego, otrzymując mikrosfery

fluorescencyjne. Tak otrzymano między innymi mikrosferki czułe na zmianę stężenia jonów potasowych czy wapniowych [25, 26].

Wykorzystanie tradycyjnego układu przeniesionego z makroskopowych optod – tj. jonoforu (optycznie nieaktywnego receptora) i pH czułego przetwornika optycznego niesie za sobą konieczność odpowiedniego doboru właściwości jonoforu i przetwornika, oraz zachowania w pomiarze stałego pH próbki – tak aby reakcja wiązania analitu w sferze wymuszała deprotonowanie i zmianę właściwości wskaźnika. Dodatkowo niezbędnym warunkiem opracowania tego typu sensora jest istnienie odpowiednio czułego i selektywnego receptora – jonoforu. Ten ostatni warunek nie zawsze jest spełniony – dla wielu jonów będących istotnymi analitami nie są znane odpowiednie jonofory. Przykładem takiego analitu są np. jony cynku. Dla potrzeb oznaczania fluorymetrycznego jonów cynku z wykorzystaniem mikrosfer korzystne jest wykorzystanie innego mechanizmu powstawania sygnału analitycznego [27].

Korzystając z bogatego zaplecza literaturowego dotyczącego równowag kompleksometrycznych interesującym rozwiązaniem wydaje się wykorzystanie jako receptora ligandu kompleksometrycznego o znacznym powinowactwie do rozpuszczalników niewodnych i o różnym widmie absorpcji w formie wolnej i związanej z analitem, w tym przypadku z jonami cynku. Przetwornikiem optycznym w tym przypadku może być barwnik fluorescencyjny, o znacznym powinowactwie do fazy lipofilowej, którego widmo emisji – niezależne od pH i od zmian stężenia analitu – będzie pokrywało się np. z widmem absorpcji wolnego ligandu. W takim przypadku reakcja wiązania analitu przez ligand w mikrosferze poliakrylanowej będzie prowadziła do zmiany widma ligandu i efektywnie do zwiększenia obserwowanej emisji przetwornika optycznego [27]. W zaproponowanych przez nas sensorach rolę ligandu – receptora pełnił 1-(2-pirydyłazo)-2-naftol (PAN), a jako przetwornik optyczny wykorzystaliśmy piren. Tak otrzymane fluorymetryczne sensory odpowiadały na zmiany stężenia jonów cynku w roztworze w zakresie stężeń od 10^{-7} do 0,1 mol/L. Odmiennie w stosunku do innych sensorów, zarejestrowany sygnał był liniowo zależny od logarytmu stężenia analitu w w/w zakresie. Dzięki temu, mimo niższej czułości (zmiany były funkcją logarytmu stężenia, a nie zmian stężenia) otrzymane mikrosfery oferowały niezwykle szeroki zakres odpowiedzi (Rys. 4), efekt ten można wyjaśnić utrudnieniami w transporcie jonów analitu do wnętrza mikrosfery [27]. Gdy mikrosfery były otrzymane z kopolimeru akrylanu *n*-butylu i kwasu metakrylowego uzyskano zależność sigmoidalną. W tym przypadku zjonizowane grupy kwasowe kwasu metakrylowego pełniły rolę wymienniczą jonowego, ułatwiając podział jonów cynku pomiędzy fazę wodną i polimerową (Rys. 4).



Ryunek 4. Zależność intensywności fluorescencji od logarytmu stężenia jonów cynku dla mikrosfer z poli-(akrylanu *n*-butylu) zawierających PAN i piren (zielone kółka) i dla mikrosfer z kopolimeru akrylanu *n*-butylu i kwasu metakrylowego ułatwiającego wnikanie analitu, również zawierających PAN i piren (czarne romby) [27]

Figure 4. Dependence of fluorescence intensity on logarithm of zinc ions concentration for poly(*n*-butyl acrylate) microspheres with PAN and pyrene (green circles) and for copolymer microspheres (*n*-butyl acrylate and methacrylic acid) facilitating the analyte incorporation, also containing PAN and pyrene (black diamonds) [27]

Otrzymanie lipofilowych nanosensorów optycznych w prostej procedurze jest istotnym wyzwaniem analitycznym. Interesującym rozwiązaniem wydaje się otrzymanie nanosensorów poprzez wykorzystanie samorzutnych procesów tworzenia miceli, np. z materiałów polimerowych. W tym aspekcie próbowano np. wykorzystać do otrzymywania optod handlowo dostępny polimer Pluronic [28]. Jednak struktury te, w świetle naszych doświadczeń są dość nietrwałe – nie są stabilizowane na sposób chemiczny, tak więc w czasie stopniowo ulegają zmianom. Zaproponowaliśmy wykorzystanie polimerów naprzemiennych do otrzymywania nanosfer polimerowych użytecznych jako nano-optody [29, 30]. Istotną zaletą tego typu materiałów jest samorzutne tworzenie się miceli, oraz jeśli wykorzystywany jest polimer naprzemienny zawierający bezwodnik maleinowy, możliwość łatwego sieciowania otrzymanych nanostruktur w samorzutnej reakcji z aminami. Dodatkowo otrzymane nanostruktury są stabilizowane przez obecność grup karboksylowych (powstałych na skutek hydrolizy niewykorzystywanych do sieciowania grup bezwodnika maleinowego) [29]. Nanosfery otrzymane z polimerów naprzemiennych charakteryzują się korzystnie liniową zależnością natężenia emitowanego światła od logarytmu stężenia analitu w relatywnie szerokim zakresie. W tym przypadku obserwowana zależność liniowa nie wynika z ograniczeń w transporcie jonów, ale z oddziaływań elektrostatycznych powierzchniowych zdysocjowanych grup karboksylowych z analitem – kationami potasu czy wapnia.

UWAGI KOŃCOWE

Elektrody jonoselektywne są od dawna powszechnie stosowane w praktyce, jednocześnie w ich długiej bo blisko stuletniej historii kilkakrotnie pojawiały się przełomowe idee, które wytyczały nowe kierunki rozwoju tych sensorów: wykorzystanie syntetycznych jonoforów, membran plastycznych, konstrukcji bez roztworu wewnętrznego, opracowano też metody prowadzące do obniżenia granicy wykrywalności. Jednocześnie nowym kierunkiem badań, intensywnie rozwijanym w ostatnich latach, jest wykorzystanie podobnych materiałów polimerowych i jonoforów w konstrukcji jonowych sensorów i nanosensorów optycznych. Czujniki takie mogą działać zarówno w trybie absorpcyjnym jak i, co szczególnie obiecujące, fluorymetrycznym.

PODZIĘKOWANIE

Artykuł powstał w ramach projektu badawczego sfinansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2013/09/B/ST4/00098.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] K.N. Mikhelson, *Ion-Selective Electrodes*, Springer, Berlin, Heidelberg 2013.
- [2] R.A. Durst, *Electroanalysis*, 2012, **24**, 15.
- [3] S. Głąb, R. Koncki, I. Holona, *Analyst*, 1992, **117**, 1671.
- [4] S. Głąb, R. Koncki, A. Hulanicki, *Analyst*, 1992, **117**, 1675.
- [5] R. Koncki, S. Głąb, A. Hulanicki, *Anal. Chim. Acta*, 1993, **272**, 477.
- [6] S. Głąb, M. Maj-Zurawska, P. Łukomski, A. Hulanicki, A. Lewenstam, *Anal. Chim. Acta*, 1993, **273**, 493.
- [7] R.W. Cattrall, H. Freiser, *Anal. Chem.*, 1971, **43**, 1905.
- [8] B.P. Nikolskii, E.A. Materowa, *Ion Selective Electrode Rev.*, 1985, **7**, 3.
- [9] J. Bobacka, A. Ivaska, A. Lewenstam, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 329.
- [10] A. Michalska, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2006, **384**, 391.
- [11] A. Michalska, *Electroanalysis*, 2012, **24**, 1253.
- [12] J. Bobacka, *Electroanalysis*, 2006, **18**, 7.
- [13] G.A. Crespo, S. Macho, F. Xavier Rius, *Anal. Chem.*, 2008, **80**, 1316.
- [14] L.Y. Heng, E.A.H. Hall, *Anal. Chem.*, 2000, **72**, 42.
- [15] E. Malinowska, L. Gawart, P. Parzuchowski, G. Rokicki, Z. Brzózka *Anal. Chim. Acta*, 2000, **421**, 93.
- [16] A.J. Michalska, Ch. Appaih-Kusi, L.Y. Heng, S. Walkiewicz, E.A.H. Hall *Anal. Chem.*, 2004, **76**, 2031.
- [17] L.Y. Heng, K. Toth, E.A.H. Hall, *Talanta*, 2004, **63**, 73.
- [18] A. Michalska, M. Wojciechowski, B. Wagner, E. Bulska, K. Maksymiuk, *Anal. Chem.*, 2006, **78**, 5584.
- [19] A. Michalska, K. Pyrzyńska, K. Maksymiuk, *Anal. Chem.*, 2008, **80**, 3921.

-
- [20] E. Woźnica, J. Mieczkowski, A. Michalska, *Analyst*, 2011, **136**, 4787.
- [21] T. Sokalski, A. Ceresa, T. Zwickl, E. Pretsch, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 11347
- [22] A. Michalska, J. Dumańska, K. Maksymiuk, *Anal. Chem.*, 2003, **75**, 4964.
- [23] W. E Morf, K. Seiler, B. Rusterholz, W. Simon, *Anal. Chem.*, 1990, **62**, 730.
- [24] P.C. Hauser, P.M.J. Perisset, S.S.S. Tan, W. Simon, *Anal. Chem.*, 1990, **62**, 1919.
- [25] M.J. Ruedas-Rama, E.A.H. Hall, *Analyst*, 2006, **131**, 1282.
- [26] S. Peper, E. Bakker, *Sens. Update*, 2004, **13**, 83.
- [27] E. Woźnica, K. Maksymiuk, A. Michalska, *Anal. Chem.*, 2014, **86**, 411.
- [28] X. Xie, J. Zhai, G.A. Crespo, E. Bakker, *Anal. Chem.*, 2014, **86**, 8770.
- [29] A. Kisiel, K. Klucińska, Z. Głębička, M. Gniadek, K. Maksymiuk, A. Michalska, *Analyst*, 2014, **139**, 2515.
- [30] A. Kisiel, K. Klucińska, M. Gniadek, K. Maksymiuk, A. Michalska, *Talanta*, 2015, **144**, 398.

Praca wpłynęła do Redakcji 23 lipca 2015

