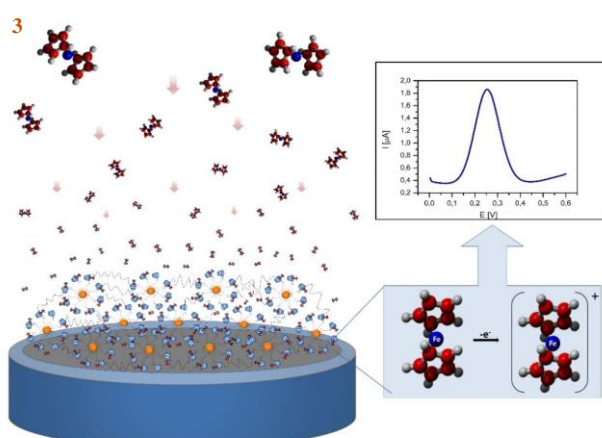
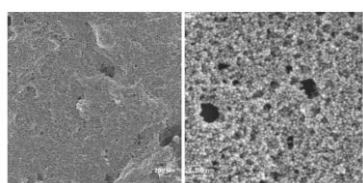
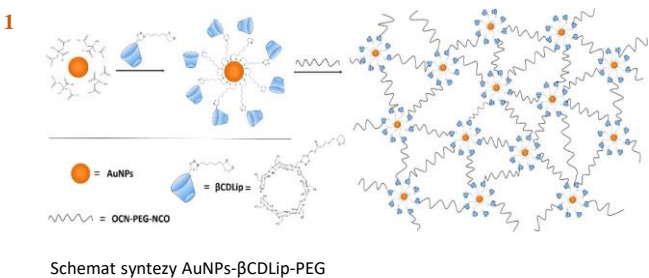


Badanie wieloskładnikowego polimeru domieszkowanego nanocząstkami złota modyfikowanymi pochodną cyklodekstryny i kwasu liponowego do elektrochemicznego oznaczania ibuprofenu.

Wstęp i cel pracy

Ibuprofen (IBP) kwas α -metylo-4-(2-metylopropylo)-benzenoowy to trzeci pod względem popularności lek na świecie. Zaliczany jest do grupy niesteroidowych leków przeciwzapalnych (NLPZ). Związek ten jest składnikiem różnych farmaceutyków i należy do najczęściej stosowanych leków dostępnych bez recepty. Ulega interakcji z innymi lekami, więc ważne jest, aby móc kontrolować jego stężenie w organizmie. Jego popularność i dostępność sprawiają, że IBP jest jednym z najczęściej wykrywanych i oznaczanych ilościowo analitów w analizie farmaceutycznej. Celem mojej pracy była konstrukcja i badania czujnika z wykorzystaniem nanocząstek złota modyfikowanych pochodną cyklodekstryny i polimeru, jako zintegrowanego materiału do elektrochemicznego wykrywania ibuprofenu. Do detekcji ibuprofenu zastosowałam metodę pośrednią, polegającą na konkurencji analitu, z cząsteczką wskaźnikową w tworzeniu kompleksów inkluzyjnych z cyklodekstrynami.

Budowa i zasada działania czujnika



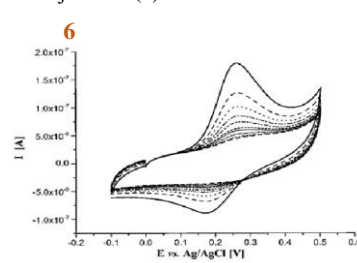
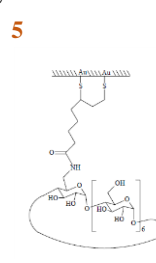
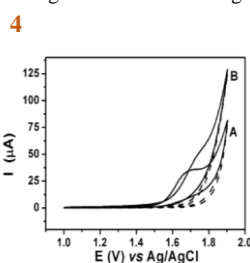
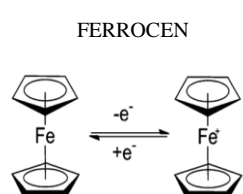
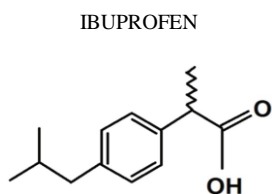
Działanie czujnika polega na oznaczaniu analitu, który ulega procesowi utleniania bądź redukcji na elektrodzie pracującej, dzięki czemu otrzymujemy sygnał elektrochemiczny, którego maksimum prądu pików jest zależne od stężenia analitu (3).

Do konstrukcji czujnika wykorzystywałam nanocząstki złota modyfikowane pochodną cyklodekstryny i kwasu liponowego usieciowane glikolem etylenowym (1). Wprowadzenie nanocząstek złota (AuNPs) pozwoliło na przygotowanie elektrod roboczych o zwiększonej i porowatej powierzchni pełniącej rolę podpory w czujnikach elektrochemicznych. Zastosowanie AuNP modyfikowanych materiałem sorpcyjnym (cyklodekstryną) do pokrywania elektrod zapewniło obniżenie limitu detekcji analitu. Cyklodekstryny posiadają zdolność kompleksowania innych związków dzięki czemu analit gromadzony jest na powierzchni elektrody. Dzięki zastosowaniu polimeru otrzymany materiał charakteryzował się lepszą zwilżalnością i umożliwiał łatwą dyfuzję analitu w całej jego objętości. Obrazowanie za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego pokazuje, że nanocząstki w polimerze są monodispersyjne, a liczne pory widoczne są nawet w bezwodnej strukturze suchego polimeru (2).

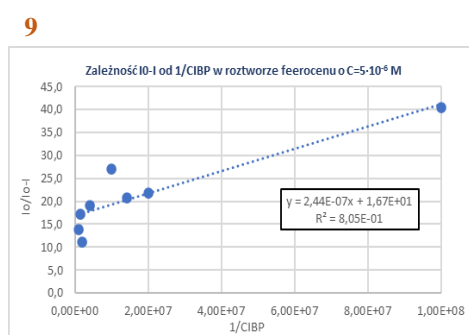
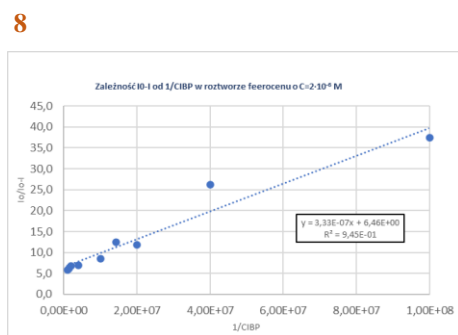
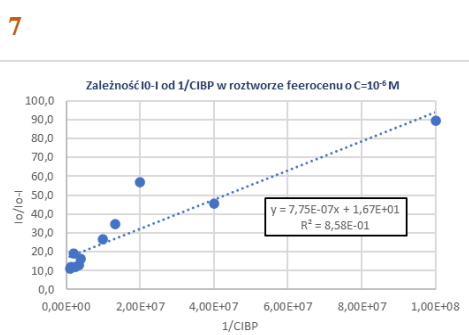
Metoda konkurencyjności

Do oznaczania ibuprofenu możemy zastosować metodę pośrednią, ponieważ jest on związkiem aktywnym elektrochemicznie, ale ulegającym nieodwracalnemu procesowi utleniania przy bardzo dodatnich potencjałach, uniemożliwiających zastosowanie większości materiałów do modyfikacji elektrod (4).

Metoda pośrednia polega na konkurencji między analitem docelowym- ibuprofenem, a cząsteczką wskaźnikową dla tego samego gospodarza. Cząsteczką wskaźnikową jest ferrocen, charakteryzujący się odwracalnym sygnałem elektrochemicznym. Jego sygnały utleniania i redukcji są widoczne przy potencjale bliskim zera, dlatego można go oznaczać na prawie wszystkich typach modyfikowanych elektrod. Ferrocen wchodzi do wnęki cyklodekstrynowych, tworząc kompleks inkluzyjny, który wytwarza sygnał prądowy gdy ferrocen ulega utlenieniu. Jednak w momencie gdy dodamy ibuprofenu, ferrocen zostaje przez niego wypierany. Natężenie prądu ulega obniżeniu a zmiana ta może być wykorzystana do ilościowego określenia stężenia ibuprofenu. Na voltamperogramie (6) zarejestrowanym przy użyciu elektrody modyfikowanej mono (6-deoksy-6-lipiloamid)-β-cyklodekstryną (5) możemy zaobserwować, że wraz ze wzrostem stężenia ibuprofenu dochodzi do spadku sygnału elektrochemicznego dla ferrocenu. Z tego spadku jesteśmy w stanie dokonać analizy ilościowej analitu (7).



Optymalizacja stężeń



$$\frac{I_0 - I}{I_0} = \frac{K_{IBP} \cdot C_{IBP}}{K_{IBP} \cdot C_{IBP} + 1 + (K_{Fc} \cdot C_{Fc})} \quad (1)$$

$$B = \frac{1 + K_{Fc} \cdot C_{Fc}}{K_{IBP}} \quad (2)$$

Gdzie:

B- nachylenie I₀/I₀-I w stosunku do 1 / CIBP

K_{Fc}- stała wiązania ferrocenu

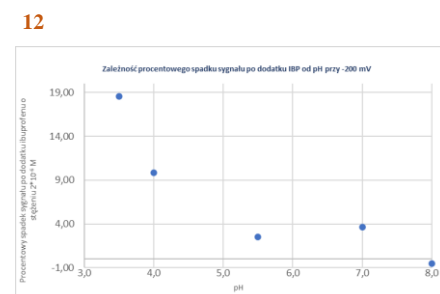
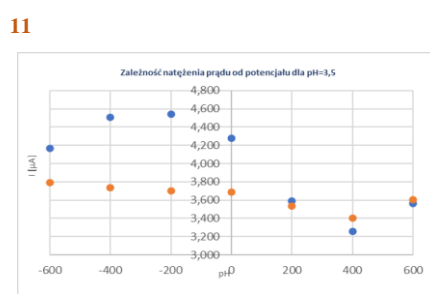
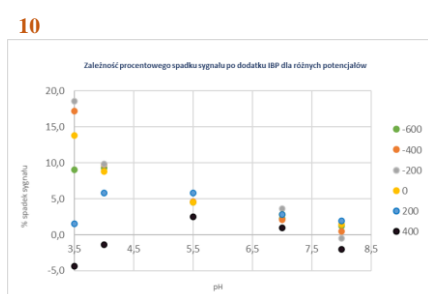
C_{Fc}- stężenie ferrocenu

K_{IBP}- stała wiązania ibuprofenu

| C [M] | Nachylenie | Korelacja |
|----------------------|------------|-----------|
| 10 ⁻⁶ | 7,75E-07 | 0,8580 |
| 2 · 10 ⁻⁶ | 3,33E-07 | 0,9450 |
| 5 · 10 ⁻⁶ | 2,44E-07 | 0,8050 |

Na wykresach przedstawiono zależność $\frac{I_0 - I}{I_0}$ od $\frac{1}{C_{IBP}}$ opisaną równaniem (1). Natężenie prądu utleniania ferrocenu rejestrowano metodą voltamperometrii pulsowej różnicowej dla różnych stężeń początkowych ferrocenu. Obniżenie sygnału od ferrocenu po dodatku ibuprofenu do roztworu oznacza, że jest on wypierany przez ibuprofen z wnęki cyklodekstrynowych. Spadek ten nie jest liniowy, ma charakter logarytmiczny, a jego nachylenie zostało opisane równaniem 2. Największe nachylenie otrzymałam przy stężeniu 1·10⁻⁶ M. Zależność ta ma niską korelację. Najlepszą liniową zależność uzyskałam dla stężenia 2·10⁻⁶ M. Zmiany natężenia prądu pików są jednak niewielkie, dlatego konieczna była dalsza optymalizacja tego czujnika.

Optymalizacja pH

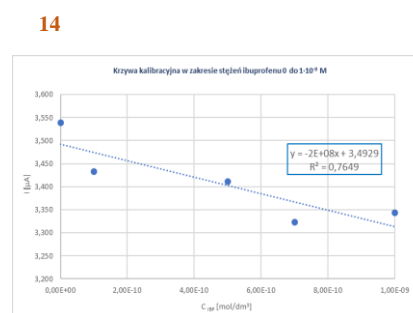
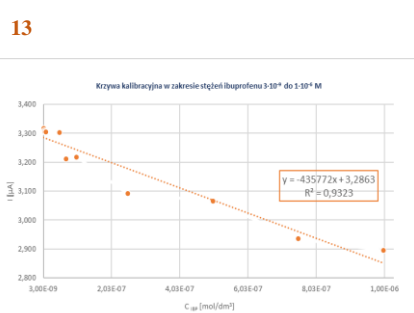
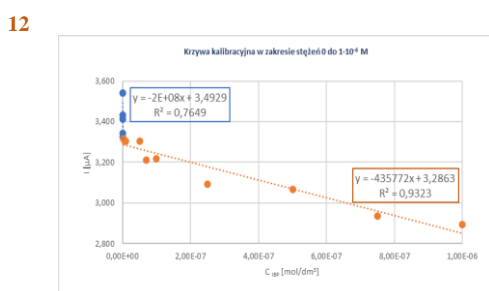


Na wykresie niebieskie punkty oznaczają natężenie prądu pików utleniania ferrocenu o stężeniu 2·10⁻⁶ M. Pomarańczowe punkty to sygnał otrzymany po dodatku ibuprofenu o takim samym stężeniu.

Na wykresach przedstawiłam zmianę natężenia prądu pików utleniania ferrocenu po dodatku ibuprofenu (stosunek stężeń 1:1) wraz ze wzrastającym pH roztworu, oraz dla różnego potencjału zatężania (czas zatężania 120s). Największe procentowe wartości zmian natężeń prądu dla wszystkich potencjałów zatężania występują dla roztworu o pH=3,5. Wraz ze wzrostem pH zmiany w natężeniach prądów pików znacząco maleją. W zasadowym pH zmiany natężenia prądu pików utleniania ferrocenu po dodatku ibuprofenu do roztworu są niezauważalne (10). Przy dodatnich wartościach potencjałów zatężania czułość czujnika spada (11). Najlepsze warunki pracy czujnika wynoszą: potencjał zatężania -200 mV, pH=3,5 (12).

Krzywa kalibracyjna przy potencjale -200 mV i pH=3,5

Na wykresie 12 przedstawiono zależność natężenia prądu pików utleniania ferrocenu (stałe stężenie 2·10⁻⁶) od rosnącego stężenia ibuprofenu w najbardziej optymalnych warunkach (potencjał zatężania -200 mV, pH 3.5). Krzywa charakteryzuje się dwoma zakresami liniowości odpowiedzi czujnika - przedstawione na wykresach 13 i 14. Dla najniższego stężenia wyznaczono limit detekcji (LD) korzystając ze wzoru 3.



$$LD = \frac{3\sigma}{\alpha} \quad (3)$$

Gdzie:

σ-odchylenie standardowe niskiego stężenia

α- nachylenie krzywej kalibracyjnej

Podsumowanie

- Najlepszą liniową zależność natężenia prądu pików od stężenia ibuprofenu otrzymałam dla roztworu ferrocenu o stężeniu 2·10⁻⁶ M.
- Przy pH kwaśnym zaobserwowałam lepszą odpowiedź czujnika na obecność ibuprofenu niż w pH zasadowym. W pH zasadowym dochodzi do odklejania warstw polimeru z elektrody węglowej.
- Najbardziej korzystne jest zatężanie ibuprofenu przy potencjałach ujemnych.
- Wyznaczony limit detekcji czujnika wynosi 9,01·10⁻⁷ M.