

Łódź, 26.11.2018r.

HISTORIA CHEMII ANALITYCZNEJ W UNIWERSYTECIE ŁÓDZKIM

Badania naukowe z zakresu chemii analitycznej na Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym UŁ rozpoczął inż. Bolesław Modrzejewski, który jako zastępca profesora kierował Zakładem Chemii Nieorganicznej od 1945 r. do września 1949r. Bolesław Modrzejewski intensywnie pracował nad tematem dotyczącym fotokolorymetrycznych oznaczeń związków siarki. Niestety oznaczanie siarczków metodą błękitu metylenowego zostało opublikowane przez innych naukowców. Bolesław Modrzejewski znany jest jako autor dwóch wydań wartościowej monografii naukowej „Pomiary pH”(WNT Warszawa 1952 r. wyd. 1 i 1971 r. wyd. 2).

Intensywny rozwój chemii analitycznej nastąpił w czasie kierowania Zakładem Chemii Nieorganicznej od października 1949r. do września 1961r. przez prof. Eugeniusza Michalskiego. Profesor rozwijał metody amperometrycznego miareczkowania z wykorzystaniem stałych mikroelektrod wskaźnikowych zapoczątkowane przez niego na Uniwersytecie Stefana Batorego w Wilnie. Pod kierownictwem prof. Michalskiego rozpoczęto również prace z analizy kulometrycznej oraz analizy kinetycznej z wykorzystaniem amperometrycznej rejestracji przebiegu reakcji. Opracowano metody kinetycznych oznaczeń rodanków, siarczków i tiosiarczanów z wykorzystaniem indukowanej reakcji jodo-azydkowej oraz kinetycznych oznaczeń śladów jonów metali i jonów jodkowych. Lata pracy prof. Eugeniusza Michalskiego zaowocowały szeregiem doktoratów z chemii analitycznej uzyskanych przez pracowników Zakładu.

Uczniowie profesora Michalskiego: Włodzimierz Jędrzejewski, Maria Turowska i Maksymilian Ignaczak kontynuowali badania naukowe z zakresu chemii analitycznej.

Prof. Maria Turowska prowadziła badania nad wykorzystaniem chemiluminescencji pochodnych akrydyny do celów analitycznych. Opracowała nowe metody oznaczeń alkacymetrycznych z zastosowaniem pochodnych akrydyny jako wskaźników. Zaproponowała również metodę identyfikacji i oznaczania alkoholi. W latach 1963-93 prowadziła wykład z chemii analitycznej i kierowała laboratorium chemii analitycznej, wydała trzy skrypty studenckie.

Prof. Maksymilian Ignaczak (kierował Katedrą Chemii Ogólnej i Nieorganicznej w latach 1978-1993) opracował metody miareczkowania szeregu związków organicznych roztworem chloranu(VII) ceru(IV). Postępowanie analityczne poprzedzone było badaniem zarówno kinetyki reakcji utleniania tych związków jak i mechanizmów zachodzących procesów utleniania. Pracę habilitacyjną pt. "Badania nad procesami utleniania alifatycznych kwasów karboksylowych za pomocą nadchloranu cerowego" przedstawił w 1971r. Podobną tematykę kontynuował prof. Józef Dziegieć, który obronił rozprawę habilitacyjną pt. "Kinetyka i mechanizmy reakcji ceru(IV) z niektórymi grupami związków organicznych oraz próby wykorzystania wyników tych badań w analizie i preparatyce organicznej"

Prof. Włodzimierz Jędrzejewski, rozwinął kinetyczne metody analizy oraz metody kulometryczne. Pracę habilitacyjną pt. „Katalityczne reakcje utleniania niektórych połączeń siarki w analizie chemicznej” obronił w 1974r. Prof. Jędrzejewski w 1957r. zorganizował pierwszą w UŁ pracownię analizy instrumentalnej, następnie w miarę rozwoju metod instrumentalnych stale ją unowocześniał prowadząc jednocześnie

wykłady z analizy instrumentalnej. Był współautorem dwóch skryptów studenckich zawierających ćwiczenia laboratoryjne z analizy instrumentalnej. Dzięki jego staraniom w 1978r. został utworzony Zakład Analizy Instrumentalnej. W tym niewielkim zakładzie wypracowane zostały dwa kierunki badań: ligandy elektrochemicznie czynne w analizie jonów metali oraz reakcje indukowane w kulometrii

W ramach pierwszego kierunku opracowano polarograficzne metody oznaczeń metali oparte na elektrochemicznej redukcji ligandów związanych w kompleks.

Prace związane tematycznie z drugim kierunkiem realizowane były w ramach problemu międzyresortowego MR. I. 32 i programu CPBP 01.17, koordynowanych przez prof. Adama Hulanickiego. W. Jędrzejewski i W. Ciesielski zaproponowali wykorzystanie miareczkowania kulometrycznego anodowo wytwarzanym jodem do oznaczania nieorganicznych i organicznych związków dwuujemnej siarki indukujących reakcję jodo-azydkową a także jonów metali tworzących kompleksy ze związkami siarki. W. Ciesielski przedstawił również spektrofotometryczne oznaczania induktorów reakcji jodo-azydkowej.

W 1991r. Witold Ciesielski obronił rozprawę habilitacyjną pt. „Reakcja jodo-azydkowa w aspekcie kulometrycznych i spektrofotometrycznych metod analizy”.

Po objęciu kierownictwa Zakładu Analizy Instrumentalnej w 1993r. przez Witolda Ciesielskiego prowadzono dalsze intensywne badania dotyczące zastosowania metod instrumentalnych do oznaczania induktorów reakcji jodo-azydkowej. Profesorowie Witold Ciesielski i Zbigniew Kudzin opisali oznaczenia związków tiofosforowych indukujących reakcję jodo-azydkową prowadzone metodami miareczkowymi, spektrofotometrycznymi i kulometrycznymi oraz detekcję tych związków w chromatografii cienkowarstwowej.

W. Ciesielski i R. Zakrzewski wykorzystywali reakcję jodo-azydkową do detekcji tioli, aminokwasów, amin biogennych, dipeptydów i amfetamin w TLC oraz do ilościowego oznaczania tioli metodą chromatografii cienkowarstwowej. Derywatyżacja za pomocą fenyloizotiocyanianu umożliwiła detekcję związków z grupą aminową. Uzyskanie przez prof. W. Ciesielskiego grantu aparaturowego umożliwiło zakup chromatografu cieczonego i rozpoczęcie oznaczeń tioli metodą HPLC, co doprowadziło do opracowania czułych metod oznaczania biologicznie czynnych tioli w materiale biologicznym. W 2010r. dr Robert Zakrzewski obronił pracę habilitacyjną pt. „Reakcja jodo-azydkowa w chromatografii cieczonej”. Obecnie poszukuje on nowych chromatograficznych metod (HPLC, TLC) oznaczania związków biologicznie czynnych i ich metabolitów w płynach ustrojowych (mocz, osocze, erytrocyty).

W. Ciesielski i Z. Kudzin zaproponowali wykorzystanie układu: bezwodnik kwasu trifluorooctowego-jodek sodu do miareczkowych i spektrofotometrycznych oznaczeń sulfotlenków, nitronów i rodników nitroksylowych oraz do detekcji tych związków w chromatografii cienkowarstwowej.

W. Ciesielski z zespołem pracowników i doktorantów Zakładu Analizy Instrumentalnej opracował kulometryczne i objętościowe metody miareczkowania tioli jodem w środowisku zasadowym a także opisał kulometryczne miareczkowania tioli, disulfidów i pestycydów tiofosforowych anodowo wytwarzanym chlorem. Metody te zastosowano do oznaczania biologicznie czynnych tioli w preparatach farmaceutycznych.

Grant aparaturowy KBN umożliwił zakup skomputeryzowanej aparatury do prowadzenia oznaczeń voltamperometrycznych i rozpoczęcie przez W. Ciesielskiego

i S. Skrzypek voltamperometrycznych oznaczeń tioli. Podobną tematyką w tamtym czasie zajmował się prof. F. Banica z Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norwegia. Po nawiązaniu współpracy z prof. F. Banica w 2005 r. badano selenometioninę jako katalizator redukcji jonów niklu na elektrodzie rtęciowej, a także wybrane aminokwasy pełniące tę samą funkcję. Przy współpracy z prof. Valentinem Mirčeskim (Sv. Kiril i Metodij University, – Skopje, Macedonia) badano mechanizmy zachodzących reakcji elektrodowych biologicznie czynnych związków z grupą guanidynową.

Dr S. Skrzypek w 2009r. została koordynatorem sieci "Education of Modern Analytical and Bioanalytical Methods" międzynarodowego programu CEEPUS (Central European Exchange Program for University Studies) w Uniwersytecie Łódzkim. Dr Sylwia Smarżewska jest koordynatorem uniwersyteckim kolejnej sieci CEEPUS o nazwie "Food Safety for Healthy Living". Udział w sieciach CEEPUS umożliwia pracownikom, doktorantom i studentom wyjazdy na staże zagraniczne.

W 2012r. dr Sławomira Skrzypek obroniła rozprawę habilitacyjną pt. "Związki z grupą guanidynową jako elektrokatalizatory redukcji wodoru: mechanizm elektrodowy i voltamperometryczne oznaczanie" i uzyskała etat prof. nadzwyczajnego.

W Zakładzie Analizy Instrumentalnej prowadzone są również prace dotyczące spektrofotometrycznego oznaczanie związków siarki z wykorzystaniem N,N-dimetylo-p-fenylenodiaminy oraz wykorzystania techniki *image analysis* w chromatografii cienkowarstwowej do ilościowego oznaczania fosfolipidów, siarczków, pestycydów i aminokwasów.

Nowym kierunkiem badań prowadzonych w Zakładzie jest zainicjowana przez dr. Dariusza Guziejewskiego analiza wpływu amplitudy na sygnały rejestrowane w technice voltamperometrii fali prostokątnej. Pozwala to na szacowanie kinetyki reakcji elektrodowej w oparciu o wymieniony parametr bez potrzeby zmiany ram czasowych eksperymentu. W ten sposób opracowane zostały metody analizy dla wybranych mechanizmów reakcji. W ramach tej tematyki zostały zrealizowane dwa projekty sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki, które umożliwiły unowocześnienie aparatury naukowej Zakładu i przyczyniły się do rozszerzenia tematyki prowadzonych badań.

Wprowadzone przez dr Sylwię Smarżewską elektrochemiczne badania grafenu i jego pochodnych obejmują analizę właściwości różnych typów elektrod pracujących (dyskowych, pastowych, sitodrukowanych) wytworzonych z zastosowaniem modyfikacji lub bazy z grafenu i jego pochodnych (tlenku grafenu i zredukowanego tlenku grafenu). Analizie poddaje się zarówno właściwości strukturalne jak i elektro- i fizykochemiczne wytworzonych elektrod. Przyczynia się to do zastosowań w oznaczeniach elektrochemicznych kolejnych substancji elektroaktywnych.

Od 1 stycznia 2007r. Zakład Analizy Instrumentalnej został przekształcony w Katedrę Analizy Instrumentalnej a 1 października 2009r. w wyniku połączenia Katedry Chemii Ogólnej i Nieorganicznej oraz Katedry Analizy Instrumentalnej została utworzona Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, w strukturze której znalazł się Zakład Analizy Instrumentalnej kierowany przez prof. Witolda Ciesielskiego W roku 2013 dr hab. prof. UŁ Sławomira Skrzypek została kierownikiem nowego Zakładu Elektroanalizy i Elektrochemii, a rok później kierownikiem Katedry Chemii Nieorganicznej i Analitycznej.

W Zakładzie Elektroanalizy i Elektrochemii prowadzone są badania z obszaru elektroanalizy w kilku obszarach. Pierwszy obszar (a) dotyczył wykorzystania woltamperometrii z falą prostokątną i zastosowania elektrody srebrowej z odnawialnym filmem amalgamatu srebra do oznaczeń pestycydów wykorzystując proces redukcji. Drugi obszar (b) dotyczy głównie badań elektrody diamentowej i jej wykorzystania do woltamperometrycznych oznaczeń związków biologicznie czynnych w procesie utleniania. Trzeci kierunek (c) to wytwarzanie techniką zol-żel, badanie i zastosowanie ceramicznych elektrod węglowych do oznaczania wybranych związków biologicznie czynnych, w tym pestycydów. Kolejna tematyka (d) dotyczy opracowania nowych elektrochemicznych procedur wykorzystując elektrody węglowe modyfikowane różnymi nanomateriałami. W Zakładzie prowadzono też badania dotyczące możliwości tworzenia biosensora glukozy na bazie poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytiofen) jako materiału zapewniający z jednej strony unieruchomienie enzymu, a z drugiej strony zapewniającego możliwość detekcji elektrochemicznej. Obiektami badań (z wyjątkiem (e)) były głównie nie badane jak dotąd elektrochemicznie pestycydy, w niektórych przypadkach także leki, wśród nich antybiotyki weterynaryjne. Przedstawione powyżej tematy badań były realizowane w ramach 6 prac doktorskich. Podsumowując, w Zakładzie zbadano, opracowano i opublikowano wiele procedur elektroanalizy szerokiej gamy pestycydów z wykorzystaniem elektrod stałych (Hg(Ag)FE, GCE, BDDE, EPPGE, UTGE) niemodyfikowanych i modyfikowanych za pomocą nanomateriałów (nanorurki węglowe, nanocząstki bizmutu, grafenu, grafitu) i innych materiałów (zeolity, cyklodekstryny, PEDOT) w różnych konfiguracjach. W zespole naukowym kierowanym przez dr hab. prof. Uł. S. Skrzypek zbadano „elektroanalizy” w ciągu 6 lat 23 pestycydy.

W Katedrze Chemii Nieorganicznej i Analitycznej w Pracowni Zagrożeń Środowiska prowadzone są badania zawartości toksyn sinicowych w wodzie i materiale biologicznym; opracowania nowych metod analitycznych technikami GC, HPLC i EC substancji farmakologicznie czynnych oraz ksenobiotyków z materiału biologicznego i prób środowiskowych (woda, powietrze, gleba), a także oznaczania substancji kontaminujących oraz opracowanie metod analizy surowców, półproduktów i produktów dla celów analizy przemysłowej i technicznej. Pracownia wyposażona jest w chromatograf cieczowy (z detektorami DAD i FLD), chromatograf gazowy z detekcją FID, ECD oraz MS/MS i aparat do elektroforezy kapilarnej. W dniu 15 lutego 2010 roku Uniwersytet Łódzki podpisał umowę z Urzędem Marszałkowskim w Łodzi o dofinansowanie projektu pn. Zwiększenie bezpieczeństwa mieszkańców narażonych na zagrożenia naturalne w zbiornikach retencyjnych województwa łódzkiego przez modernizację sprzętu i wprowadzenie innowacyjnych metod monitoringu w Pracowni Zagrożeń Środowiska Uniwersytetu Łódzkiego w ramach Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Łódzkiego na lata 2007-2013.

Prace z zakresu chemii analitycznej dotyczące wykorzystania nowych odczynników do wykrywania i oznaczania związków siarki były prowadzone przez prof. Mieczysława Wrońskiego w Katedrze Technologii Chemicznej i Ochrony Środowiska od końca lat 50. do roku 1997. Przedmiotem badań były m. in. dwutiofluoresceina, rtęciowana fluoresceina i kwas o-hydroksyrtęciobenzoesowy. Związki te, i opracowane z ich udziałem metody analityczne, znalazły szeroki oddźwięk w literaturze światowej. Profesor Wroński znany jest w literaturze chemicznej jako twórca tiomerkurymetrii – działu analizy chemicznej, u której podstaw leży tworzenie stabilnego wiązania między atomami siarki i rtęci. Procedury

analizy opracowane w ramach tego działu znalazły zastosowanie w badaniach środowiskowych oraz w badaniach nad przebiegiem procesów technologicznych. W ostatnich latach swojej kariery naukowej prof. Wroński wiele uwagi poświęcił teorii i praktyce kapilarnej izotachoforezy.

Prof. Edward Bald, uczeń prof. Wrońskiego, od początku lat 80. prowadził badania nad nowymi odczynnikami derywującymi związki tiolowe w ich analizie z wykorzystaniem technik wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) i elektroforezy kapilarnej (CE).

W połowie lat 90. prof. Edward Bald stworzył Zakład, przekształcony w 2010 r. w Katedrę Chemii Środowiska. Znaczące środki finansowe, uzyskane dzięki jego staraniom w postaci kilku grantów badawczych i inwestycyjnych, umożliwiły wyposażenie laboratoriów w nowoczesną aparaturę badawczą, m.in. chromatografy cieczowe, aparat do elektroforezy kapilarnej oraz automatyczne procesory próbek biologicznych. Prowadzone pod jego kierunkiem badania skierowane były w głównej mierze na opracowanie nowych metod analitycznych i ich aplikację do próbek środowiskowych, w tym próbek biologicznych takich jak krew, osocze krwi, mocz, ślina czy homogenaty tkanek stałych. Wieloletnie badania, obejmujące tzw. zdrowie środowiskowe i prowadzone we współpracy z licznymi ośrodkami medycznymi z kraju i zagranicy skierowały zainteresowania naukowe zespołu w stronę aplikacji biomedycznych. Odzwierciedleniem tego faktu była tematyka prowadzonych w Katedrze prac doktorskich. Obejmowała ona m.in. badania dotyczące wyznaczania statusu red-ox tioli w płynach ustrojowych człowieka oraz określenie mechanizmów aterogennego działania homocysteiny i jej metabolitów na organizm ssaków.

Zdobyte we wcześniejszych latach doświadczenie prof. E. Balda z zakresu syntezy organicznej umożliwiło prowadzenie równoległego kierunku badań, który skupiał się na syntezie nowych, selektywnych w stosunku do związków tiolowych, odczynników derywujących. W zakresie technik elektromigracyjnych badania zespołu dotyczyły głównie opracowywania nowych metod oznaczania wybranych egzo- i endogennych związków tiolowych w produktach spożywczych i preparatach farmaceutycznych.

W roku 2011 kierownictwo Katedry Chemii Środowiska objął prof. dr hab. Rafał Głowacki, który w tym samym roku obronił pracę habilitacyjną pt. „Badanie mechanizmu homocysteinylicacji białek z wykorzystaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej”. Trzy lata później pracę habilitacyjną zatytułowaną „Analiza próbek biologicznych na zawartość metabolicznie spokrewnionych związków siarki” przedstawiła dr hab. Grażyna Chwatko, obecnie prof. UŁ. W roku 2018 stopień dra hab. uzyskał inny członek zespołu, dr Paweł Kubalczyk, po przedstawieniu rozprawy pt. „Elektroforeza kapilarna próbek biologicznych z wykorzystaniem metod zatężania analitów on-line”. Obecne zainteresowania naukowe zespołu kierowanego przez prof. Głowackiego dotyczą m.in. chemii i biochemii aminotiole, ich oddziaływań z białkami, śledzenia procesów potranslacyjnej modyfikacji białek tiolaktonem homocysteiny, analityki próbek biologicznych, badania możliwości zatężania analitów w trybie „on-line” w kapilarnej elektroforezie, a także analizy chemicznej zanieczyszczeń środowiska. Opracowywane w Katedrze efektywne metody oparte są o nowoczesne techniki separacyjne takie jak chromatografia cieczowa, gazowa oraz różne odmiany technik elektromigracyjnych. W ostatnich kilku latach pracownicy Katedry Chemii Środowiska skutecznie aplikowali o tzw. środki zewnętrzne. Finansowanie z Narodowego Centrum Nauki uzyskało 6 projektów w konkursach Opus, Preludium, Sonata i Miniatura. Pozwoliło to na uzupełnienie bazy aparaturowej o kolejne chromatografy cieczowe, chromatograf gazowy sprzężony ze spektrometrem mas,

spektrofotometr UV-Vis oraz specjalistyczną aparaturę niezbędną na etapie przygotowania próbek do analizy.

Od szeregu lat pracownicy Katedry prowadzą intensywną współpracę naukową z ośrodkami w kraju i zagranicą. W obszarze roli tiolaktonu homocysteiny w rozwoju chorób układu sercowo-naczyniowego współpraca obejmuje m.in. wspólne badania z prof. dr hab. Anetą Undas z Collegium Medicum Uniwersytetu Jagiellońskiego oraz z prof. dr hab. Hieronimem Jakubowskim z Rutgers the State University of New Jersey. Owocna współpraca prowadzona z prof. I. M. R. Wright z University of Newcastle, dotyczy z kolei wpływu siarkowodoru na układ krwionośny noworodków (wcześniaków).

Dzięki staraniom pracowników Katedry w roku 2016 uruchomiono na Wydziale Chemii UŁ studia podyplomowe, zatytułowane „Chromatografia i techniki pokrewne we współczesnej analizie”, które corocznie i niezmiennie cieszą się dużym zainteresowaniem.

Starania prof. Witolda Ciesielskiego, członka Komitetu Chemii Analitycznej PAN i Komisji Nauczania Chemii Analitycznej, doprowadziły w 2010r. do utworzenia nowej specjalności na Wydziale Chemii – analityki chemicznej, która od października 2012r. została przekształcona w kierunek studiów.

Katedry Chemii Nieorganicznej i Analitycznej oraz Ochrony Środowiska prowadzą współpracę naukową z następującymi ośrodkami zagranicznymi: Rutgers the State University of New Jersey (USA), University of Newcastle (Australia), Catholic University of Leuven (Belgia), Norwegian University of Science and Technology (Trondheim, Norwegia), Sv. Kiril i Metodij University (Skopje, Macedonia), Canakkale Onsekiz Mart University (Canakkale, Turcja), University of Novi Sad (Nowy Sad, Serbia), Karl Franzens University (Graz, Austria), Universitat de Valencia (Valencia, Hiszpania). Współpraca ta umożliwia wyjazdy pracowników, doktorantów i studentów na staże zagraniczne i owocuje wspólnymi publikacjami.

Samodzielni pracownicy specjalizujący się w chemii analitycznej

czas zatrudnienia w UŁ

