

AUTOREFERAT

**ROLA JONÓW LANTANOWCÓW I ICH KOMPLEKSÓW
W PROCESACH GENEROWANIA ULTRASŁABYCH ŚWIECEN
METODAMI: CHEMI- I ELEKTROCHEMILUMINESCENCJI**

dr Krzysztof Staninski

Poznań – 2012

1. Imię i nazwisko: Krzysztof Staninski

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej:

- 1990 - **magister chemii**, Wydział Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
- 1997- **doktor nauk chemicznych**, Wydział Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, tytuł rozprawy: „Zastosowanie jonów Eu(II)/Eu(III), jako sondy chemiluminescencyjnej w badaniach związków makrocyclicznych oraz układów biologicznych”, promotor: prof. dr hab. Marian Elbanowski

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych:

- 1990 – 1998 – asystent w Zakładzie Ziem Rzadkich Wydziału Chemii UAM w Poznaniu
- od 1998 – adiunkt w Zakładzie Ziem Rzadkich Wydziału Chemii UAM w Poznaniu

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.)

a) Cykl prac wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej, stanowiących osiągnięcie naukowe:

- H1** - K. Staninski, M. Kaczmarek, S. Lis, M. Elbanowski, „*Emission spectroscopic properties of water soluble porphyrins in hydrogen peroxide chemiluminescence system with d- and f-electron metals*”, *Journal of Solid State Chemistry* 171 (2003) 208-211 **IF = 1.413**
- H2** - M. Elbanowski, K. Staninski, M. Kaczmarek, S. Lis, „*A comparative study on chemiluminescence properties of some inorganic systems*”, *International Journal of Photoenergy* 5 (2003) 239-242 (2004) **IF = 0.877**
- H3** - K. Staninski, M. Kaczmarek, M. Elbanowski, „*Kinetic and spectral aspects in chemiluminescence system Eu(III)/HCO₃⁻/H₂O₂”*, *Journal of Alloys and Compounds* 380 (2004) 177-180 **IF = 1.562**

- H4** - K. Staninski, S. Lis, "*Photophysical characterization of chosen Ln(III) macromolecular complexes*", International Journal of Photoenergy, 7 (2005) 147-151 **IF = 0.851**
- H5** - K. Staninski, S. Lis, D. Komar, "*Electrochemiluminescence on Dy(III) and Tb(III) doped Al/Al₂O₃ surface electrode*", Electrochemistry Communication 8 (2006) 1071 – 1074 **IF = 3.484**
- H6** - S. Lis, K. Staninski, T. Grzyb, „*Electrochemiluminescence study of Europium (III) complex with coumarin-3-carboxylic acid*”, International Journal of Photoenergy Volume 2008 (2008), Article ID 131702, 6 pages **IF = 0.881**
- H7** - K. Staninski, S. Lis, „*Electrogenerated luminescence of chosen lanthanide complexes at stationary oxide-covered aluminium electrode*”, Journal of Alloys and compounds 451 (2008) 81-83 **IF = 1.510**
- H8** - S. Lis, S. But, K. Staninski, M. Jesiołowska, „*Photoluminescence and electroluminescence studies of chosen rare earths systems*”, Journal of Rare Earths 26 (2008) 192-197 **IF = 0.503**
- H9** - K. Staninski, M. Kaczmarek, S. Lis, D. Komar, A. Szyzewski, „*Spectral analysis in ultraweak emissions of chemi- and electrochemiluminescence systems*”, Journal of Rare Earths 27 (2009) 593-597 **IF = 0.572**
- H10** - K. Staninski, "*Electrogenerated chemiluminescence of chosen terbium complexes deposited into Al₂O₃ layer at the aluminium cathode*", Journal of Luminescence 130 (2010) 114-116 **IF = 1.795**
- H11** - S Lis, M. Kaczmarek, K. Staninski, S. Krompiec, N. Kuźnik, „*Kinetic and spectral studies of EHPG systems using chemi- and electrochemiluminescence methods*”, Journal of Rare Earths 28 (2010) 868-873 **IF = 1.086**
- H12** - K. Staninski, S. Lis, "*Ultraweak emission of the Eu(III) ions in cathodic generated electrochemiluminescence*", Optical Materials 33 (2011) 1540-1543 **IF = 2.023**

Sumaryczny impact factor publikacji wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej **16,557** (zgodnie z rokiem opublikowania), średni IF na pracę **1,38**, średni udział własny na pracę **75,25%**.

Oświadczenia o udziale własnym oraz o wkładzie pracy współautorów w publikacje wchodzące w zakres postępowania habilitacyjnego, są zawarte w załączniku 5

b) omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników:

**ROLA JONÓW LANTANOWCÓW I ICH KOMPLEKSÓW
W PROCESACH GENEROWANIA ULTRASŁABYCH ŚWIECEN METODAMI:
CHEMI- I ELEKTROCHEMILUMINESCENCJI**

SPIS TREŚCI:	str.
Wstęp	4
1. Podstawowe informacje o procesie chemiluminescencji	5
2. Zeastaw pomiarowy stosowany do badań CL i ECL	9
3. Wyniki badań układów chemiluminescencyjnych	11
3.1 Układy CL zawierające hydratowane jony: Co^{2+} , Cu^+ , Fe^{2+} i Eu^{2+} oraz H_2O_2 [H2, H3]	11
3.2 Wpływ jonów węglanowych na CL prostych układów nieorganicznych [H2, H3]	13
3.3 Układy CL zawierające kompleksy jonów lantanowców	16
• Wpływ jonów lantanowców na procesy chemiowzbudzenia kompleksów porfirynowych [H1]	17
• Procesy sensybilizacji chemiluminescencji z udziałem kompleksów Tb^{3+} z pochodnymi EHPG [H11]	19
• Metoda filtrów granicznych w analizie ultrasłabych świeceń jonów lantanowców [H9]	20
4. Elektrochemiluminescencja jonów i kompleksów lantanowców	22
4.1 Mechanizm ECL na katodzie AlAl_2O_3	23
4.2 Badania kompleksów jonów lantanowców z wykorzystaniem katodowo generowanej ECL na elektrodzie AlAl_2O_3 [H4, H5, H6, H7, H8, H10, H11]	25
4.3 Ultrasłaba elektrochemiluminescencja hydratowanych jonów Eu^{3+} i Dy^{3+} [H9, H12]	30
4.4 Wykorzystanie kompleksów jonów terbu w oznaczaniu grubości porowatej warstwy Al_2O_3 metodą ECL [H10]	32
5. Posumowanie	34

Wstęp

Celem naukowym badań objętych postępowaniem habilitacyjnym było zbadanie właściwości emisyjnych układów reakcyjnych zawierających jony i kompleksy lantanowców metodami chemiluminescencji (CL) i elektrochemiluminescencji (ECL). Tematyka ultrasłabych świeceń, realizowana przeze mnie od początku lat 90-tych, jest obecnie z powodzeniem kontynuowana i rozwijana. Zastosowaniem jonów lantanowców w układach reakcyjnych generujących chemiluminescencję zainteresowałem się podczas realizacji badań wchodzących w zakres rozprawy doktorskiej. Z punktu widzenia właściwości spektroskopowych i koordynacyjnych, wiadomo było, że jony lantanowców mogą pełnić rolę sond spektroskopowych w badaniach złożonych cząsteczek organicznych, w tym głównie układów biologicznych [1-3]. Dlatego też, szczególnie atrakcyjnym wydawał się pomysł wykorzystania lantanowców w układach chemiluminescencyjnych. W ramach pracy doktorskiej dokonałem rejestracji i charakterystyki widm chemiluminescencji oraz opracowania mechanizmu powstawania emisji w kompleksach ze związkami makrocyklicznymi i układach biologicznych (osocze krwi, dializat).

Moja dalsza działalność naukowo-badawcza rozwijała się w kierunku projektowania nowych układów chemiluminescencyjnych z jonem lantanowca jako inicjatora, jak i sensybilizatora CL, badania złożonych układów CL wykazujących kilka emiterów oraz poznania roli tlenu singletowego na rozkład spektralny chemiluminescencji różnych układów nieorganicznych. W ramach rozszerzenia metodyki badań nad ultrasłabymi świeceniami zastosowałem elektryczną metodę generowania reagentów w metodzie CL, co dało w efekcie dobre narzędzie badawcze, łączące w sobie łatwość kontrolowania procesu z dużą wydajnością emisji.

W niniejszym opracowaniu nie przedstawiłem szczegółowego omówienia poszczególnych wyników i obliczeń. Stanowi ono raczej zwięzłą i opisową formę streszczenia zakładanych celów badawczych, metod ich realizacji oraz wniosków końcowych wchodzących w skład osiągnięcia habilitacyjnego (H1- H12).

Ogólnym celem badań opisanych w niniejszym raporcie było uzyskanie danych o wpływie jonów i kompleksów lantanowców na powstawanie i przebieg ultrasłabych emisji fotonowych przy wykorzystaniu specjalnie zbudowanej w tym celu aparatury. Zadanie to zrealizowałem w kilku etapach, stanowiących jednocześnie poszczególne części niniejszej rozprawy:

- Zaprojektowanie i wykonanie zestawu pomiarowego do badań ultrasłabych świeceń, pracującego metodą zliczania pojedynczych fotonów (SPC).
- Zaprojektowanie i charakterystyka fizykochemiczna nowych układów chemiluminescencyjnych, między innymi zawierających jony europu(III)

w kompleksach z wybranymi porfirynami i węglanami oraz układy z jonami d-elektronowymi (Co(II), Cu(II) i Fe(II)) oraz nadtlakiem wodoru,

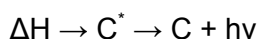
- Badanie i charakterystyka zjawiska elektrochemiluminescencji jonów i kompleksów Eu(III), Tb(III), i Dy(III) z wykorzystaniem katody glinowej pokrytej zaporową nanowarstwą tlenku glinu,
- Badania o charakterze aplikacyjnym zjawiska elektrogenerowanej luminescencji w porowatej warstwie Al₂O₃ elektrody glinowej w celu wyznaczenia jej grubości i stopnia porowatości

Do realizacji poszczególnych celów wykorzystałem również inne metody badań, takie jak: spektroskopię emisyjną i absorpcyjną UV-VIS oraz spektroskopię w podczerwieni.

1. Podstawowe informacje o procesie chemiluminescencji (CL)

Tradycja badań w zakresie chemiluminescencji w Polsce sięga lat osiemdziesiątych XIX wieku. od momentu odkrycia i zbadania przez prof. B. Radziszewskiego świecenia pochodnych imidazolu. W 1960 r. ukazała się monografia prof. J. Kroha i jako jedna z pierwszych w literaturze światowej poświęcona była teoretycznym i praktycznym aspektom chemiluminescencji [5]. Od tego czasu doniesienia o badaniach w tej dziedzinie narastają bardzo szybko. Spowodowane jest to przez intensywny rozwój optoelektroniki i elektronicznej techniki obliczeniowej, co zapewnia coraz lepsze możliwości w zakresie detekcji i interpretacji ultrasłabych świeceń [6-10].

O chemiluminescencji możemy mówić wówczas, gdy znaczna część energii hipotetycznej reakcji chemicznej $A + B \rightarrow C + D$ ulega przekształceniu w energię wzbudzenia elektronowego produktu reakcji (C^*), który następnie ulega deaktywacji promienistej:

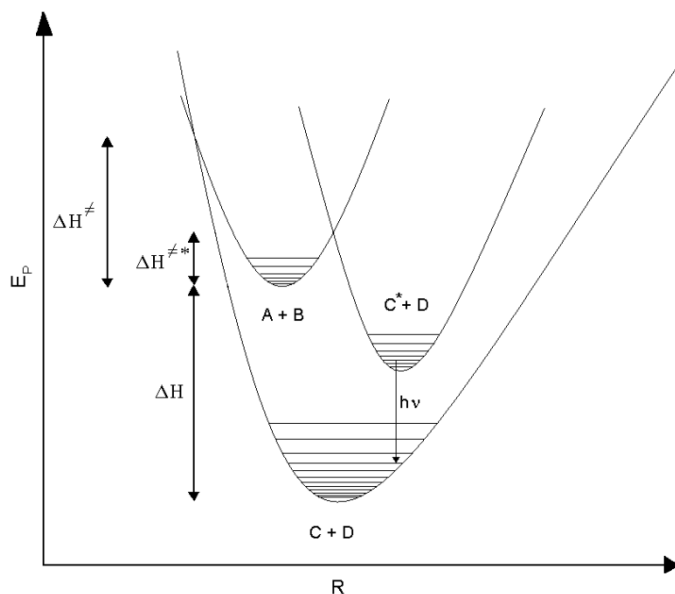


Promieniowanie to zawiera się w obszarze od 180-1000 nm. Podstawą całego procesu CL jest stadium wzbudzenia, które ma charakter chemiczny, a mechanizm reakcji decyduje o tym, w jakich procesach elementarnych tworzą się cząsteczki wzbudzone i jaka jest jego wydajność.

Aby zaistniało efektywne przekształcenie energii reakcji chemicznej w energię kwantów światła, muszą być spełnione warunki zarówno energetyczne jak i kinetyczne:

- Wydzielenie dostatecznie dużej porcji energii $E_{hv} < \Delta H + \Delta H^\ddagger$ w czasie krótszym niż 10^{-13} s, to znaczy w jednym elementarnym stadium reakcji (ΔH^\ddagger jest entalpią aktywacji),
- Osiągnięcie możliwie jak największej wartości wydajności procesu wzbudzenia (Φ_w), tzn. wystąpienie takiego układu krzywych energii potencjalnej układu reakcyjnego, dla

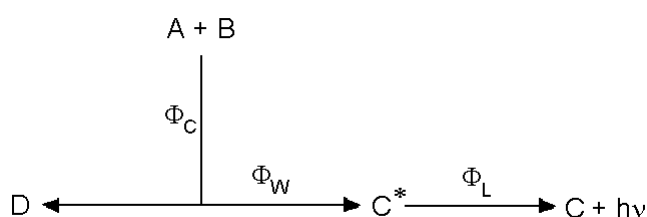
którego prawdopodobieństwo generowania elektronowego stanu wzbudzonego jest większe niż produktów w stanie podstawowym (Rys.1)



Rys. 1 Krzywe energii potencjalnej substratów i produktów w elektronowych stanach podstawowych i wzbudzonych w układzie korzystnym do wystąpienia zjawiska chemiluminescencji

- Istnienie w układzie reakcyjnym cząsteczek-akceptorów o możliwie jak największej wydajności luminescencji (Φ_L), zdolnych akumulować energię reakcji w formie wzbudzenia elektronowego,

Wydajność procesu chemiluminescencji Φ_{CL} , określa się, jako stosunek liczby emitowanych fotonów do liczby cząsteczek substratów, które biorą udział w reakcji ($N_{hv}/N_{A,B}$), co można przedstawić poniższym schematem i opisać zależnością:



$$\Phi_{CL} = \Phi_C \cdot \Phi_W \cdot \Phi_L$$

gdzie Φ_C , Φ_W i Φ_L oznaczają odpowiednio wydajność chemiczną produktu C, wydajność kwantową wzbudzenia C^* , i wydajność kwantową luminescencji produktu C^* .

Istotnym zagadnieniem jest określenie, z jakimi przejściami elektronowymi związana jest chemiluminescencja. Jedną z wstępnych czynności jest identyfikacja emitera, na podstawie uzyskanego widma chemiluminescencji. W swoich badaniach, dla układów o szczególnie niskiej wydajności CL i ECL zastosowałem metodę filtrów granicznych [H1-H3, H6, H9, H11, H12]. Poszczególne filtry graniczne o krótkofalowej granicy transmitancji λ_i i λ_j , umieszczone

między próbką a fotopowielaczem, dzielą badany zakres spektralny na przedziały o szerokości $\lambda_{i,j} = \lambda_j - \lambda_i$ oraz powodują zmiany w wartości natężenia emisji [11] (Rys. 2):

$$\Delta I_{i,j} = I_i - I_j = \int_{\lambda_i}^{\lambda_\sigma} \sigma(\lambda) \cdot I(\lambda) \cdot (T_i - T_j) d\lambda$$

gdzie: i, j – numery kolejnych filtrów

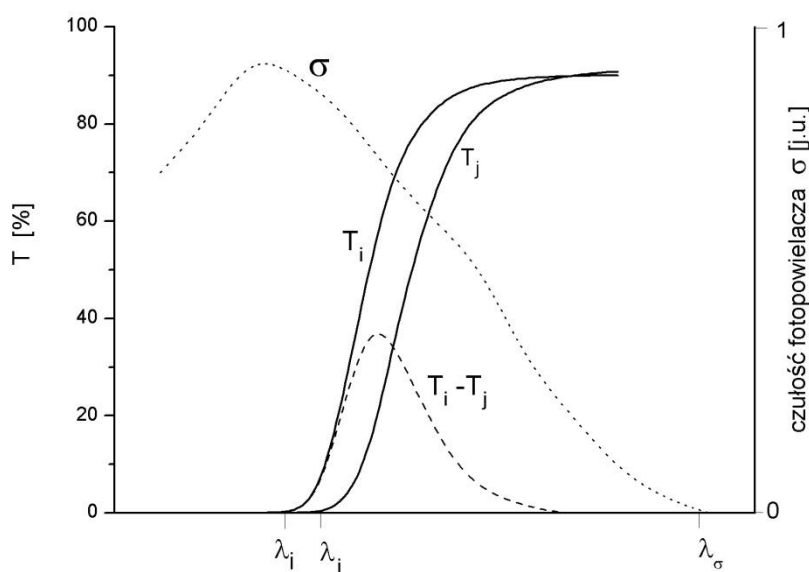
λ_i, λ_j – krótkofalowa granica przepuszczalności danego filtra

$\sigma(\lambda)$ – charakterystyka widmowa fotopowielacza

λ_σ – długofalowa granica czułości fotopowielacza

$I(\lambda)$ – natężenie chemiluminescencji dla danej długości fali

$T_i(\lambda) T_j(\lambda)$ – wartości przepuszczalności kolejnych filtrów w funkcji długości fali



Rys. 2 Zasada analizy spektralnej metodą filtrów granicznych

Szczegółową metodykę uzyskiwania widm CL z użyciem filtrów granicznych opracowałem korzystając z pracy [12] przy współpracy z dr Dariuszem Komarem z wydziału Fizyki UAM w Poznaniu.

Układy CL zawierające jony metali d- i f- elektronowe.

Większość układów reakcyjnych generujących chemiluminescencję zawiera duże cząsteczki organiczne, wykazujące nisko leżące poziomy energetyczne oraz charakteryzujące się dużą wydajnością kwantową luminescencji [13]. Obszar moich zainteresowań stanowiły układy CL zawierające jony metali występujące na różnych stopniach utlenienia oraz nadtlenek wodoru, jako utleniacz [H2, H3]. Najlepiej dotychczas zbadanymi i opisanymi w literaturze są układy, w których dominującą rolę odgrywają reakcje typu Habera-Weissa lub Fentona [14-15]. Procesami inicjującymi chemiluminescencję tych układów jest przeniesienie elektronu między donorem e^- a jego akceptorem (jonami lub

kompleksami Fe^{2+} , Cu^+ , Ce^{4+} , Ti^{3+} i O_2 lub H_2O_2). W latach 60-tych ubiegłego wieku pojawiły się też pierwsze doniesienia o kompleksie van der Waalsa cząsteczek tlenu singletowego (O_2)₂, jako domniemanym emiterze w reakcjach z rodnikowym typem utlenienia [16-17].

Wśród jonów metali szczególną uwagę poświęciłem jonom lantanowców, ze względu na ich interesujące właściwości spektroskopowe.[18-20]. Parametry przejść f-f elektronowych w jonach lantanowców szczegółowo opisuje teoria Judda i Ofelta [21,22]. Efektem tych przejść są charakterystyczne pasma absorpcyjne i emisyjne o małej szerokości spektralnej. Własności luminescencyjne lantanowców a zwłaszcza natężenie pasm emisyjnych jest określone przez wartość różnicy poziomów energetycznych: podstawowego i wzbudzonego oraz otoczenie koordynacyjne samego jonu [23-26].

Na szczególną uwagę zasługują samar, europ, gadolin, terb i dysproz, ze względu na stosunkowo wysoką wydajność luminescencji spośród całej serii lantanowców. Kryterium energetyczne reakcji generującej chemiluminescencję z udziałem nadtlenu wodoru pozwala określić wstępnie przydatność jonów lantanowców, jako potencjalnych emiterów. Jon gadolinu, wykazujący największą intensywność luminescencji, wykazuje jednocześnie najwyżej położony poziom emisyjny (Tabela 1).

TABELA 1 Wartości standardowych potencjałów redoks, względne natężenia najintensywniejszych pasm emisyjnych oraz wartości energii najniższych poziomów emisyjnych jonów lantanowców wykazujących najsilniejsze właściwości luminescencyjne

Jon Ln^{3+}	$E_0 \text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}$ ($\text{Ln}^{4+}/\text{Ln}^{3+}$) [V]	I [jedn.umowna] 10 ⁻² M roztwory $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3$	Energia najniższego poziomu emisyjnego $\text{Ln}^{3+} \bar{\nu} [\text{cm}^{-1}]$
Sm^{3+}	-1.55 (5.2)	0,02 ($\lambda=597 \text{ nm}$) $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$	18045
Eu^{3+}	-0.34 (6.4)	0,31 ($\lambda=594 \text{ nm}$) $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	17293
Gd^{3+}	-3.9 (7.9)	1.00 ($\lambda=311 \text{ nm}$) $^6\text{P}_{7/2} \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}$	32228
Tb^{3+}	-3.7 (3.3)	0,42 ($\lambda=545 \text{ nm}$) $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$	20566
Dy^{3+}	-2.5 (5.0)	0,03 ($\lambda=483 \text{ nm}$) $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$	21057

Niestety, poziom ten znajduje się powyżej wartości energii wyzwalanej w reakcjach rodnikowych z udziałem nadtlenu. Jony samaru i dysprozu, ze względu na znacznie mniejsze wydajności luminescencji nie znajdują większego zastosowania, jako emitery CL. Pozostałe lantanowce z tej serii: europ i terb wykazują korzystniejsze w tym względzie właściwości. Ponadto, niektóre przejścia ff-elektronowe w widmach tych jonów wykazują dużą czułość na otoczenie jonu metalu określane w literaturze mianem „nadczułości” [27].

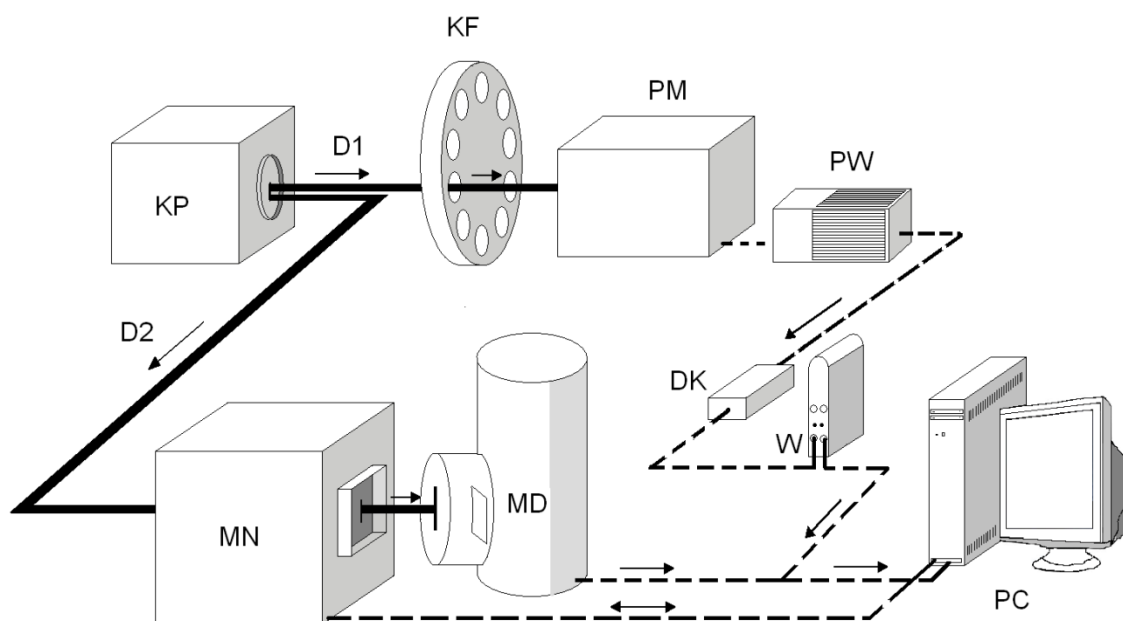
Szczególnie w tym względzie wyróżnia się pasmo $\lambda_{\max}=615\text{nm}$ (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) jonu Eu^{3+} . Ponadto, stosunek natężenia luminescencji dwu najbardziej intensywnych pasm europu: $\lambda_{\max}=594\text{nm}$ i $\lambda_{\max}=615\text{nm}$, zwany współczynnikiem zapożyczenia pasm η , pozwala wnioskować o zmianach otoczenia koordynacyjnego jonu. Wartość η zależy od sprzężenia wibronowego między pasmami oraz od symetrii tworzonego kompleksu i rodzaju oddziaływań z ligandem. Dlatego, jony europu oraz terbu są najczęściej wykorzystywane, głównie w roli sond spektroskopowych [27,28].

2. Zestaw pomiarowy stosowany do pomiarów CL i ECL

Emisje fotonowe generowane w procesach chemii- i elektrochemiluminescencji w znacznym stopniu zależą od reagujących substratów, ich stężenia oraz od fizykochemicznych warunków zachodzącej reakcji. Wartość natężenia emitowanego światła w jednostce czasu może wahać się w szerokich granicach, nawet kilku rzędów wielkości a poza tym, badane układy w istotny sposób różnią się pod względem kinetyki i widma emisji. Z uwagi na to, podjąłem decyzję budowy aparatury o strukturze modułowej, w której dany element zestawu może być wymieniony na inny zależnie od oczekiwań eksperymentatora i specyfiki badanego układu.

Zestaw pomiarowy do rejestracji ultra słabych świeceń składa się z światłoszczelnej komory zawierającej badany układ, dwóch wymiennie podłączanych torów optycznych oraz karty liczącej Advantech PCI-1780U podłączonej do płyty głównej komputera PC. Poszczególne elementy układu obsługiwane są aplikacją napisaną w środowisku programistycznym Borland Delphi.

Rysunek 1 przedstawia poglądowy schemat układu pomiarowego i zawiera jego najbardziej istotne elementy. Dla uproszczenia pominięto na rysunku takie podzespoły jak: zasilacze wysokiego napięcia (0–2000V) i niskiego napięcia (5V, 12V i 15V) przeznaczone odpowiednio do fotopowielaczy i wzmacniaczy oraz układu chłodzenia dynod fotopowielacza. Komora pomiarowa (**KP**) stanowi początkowy element układu i jest światłoszczelnym pojemnikiem zawierającym regulowaną szczelinę wyjściową oraz paraboliczne zwierciadło, w którego ognisku umieszczane są badane próbki. Ponadto, komora posiada uchwyt do próbek stałych, uchwyty do przyłączenia kuwety przepływowej współpracującej z dwukanałową pompą perystaltyczną Ismatec ISM 832A oraz przyłącze do zewnętrznego źródła napięcia (kulostatycznego generatora impulsów prostokątnych do wzbudzania elektroluminescencji i elektrochemiluminescencji). Światło powstające w procesie CL lub ECL kierowane jest kanałem optycznym **D1** lub **D2** i rejestrowane metodą zliczania pojedynczych fotonów (SPC) lub wzmocnionego zliczania pojedynczych fotonów (ESPC).



Rys. 3 Schemat układu pomiarowego do badania ultrasłabych świec generowanych w procesach chemiluminescencji i elektrochemiluminescencji.

Analizując układy o bardzo niskiej wydajności świetlnej wykorzystuje się kanał **D1**. W jego skład wchodzi szeroka szczelina wyjściowa o średnicy 35 mm, koło optyczne z zestawem filtrów granicznych (**KF**) oraz selekcyjony fabrycznie fotopowielacz Hamamatsu R-636 (**PM**) chłodzony do temp -15°C chłodziarką C659-72. Impulsy elektryczne fotopowielacza są wzmacnione w przedwzmacniaczu (**PW**), który został skonstruowany na bazie szybkiego wzmacniacza operacyjnego ADA4817. W celu uzyskania optymalnego stosunku wartości sygnału do szumu, sygnał zostaje przetworzony przez komparator oraz regulowany dyskryminator napięcia a uzyskane w ten sposób impulsy TTL, wzmacnione dodatkowo wzmacniaczem HAMAMATSU C5594-34 (**W**), zostają zarejestrowane w komputerze PC przez kartę Advantech PCI-1780U. Dla próbek wykazujących emisję poniżej

$10^3 \text{ hv} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ stosuje się metodę ESPC. W tym celu koło filtrów (**KF**) wykorzystane jest do periodycznego przesłaniania i odsłaniania próbki w czasie pomiaru. Pozwala to zmierzyć oddzielnie wartość szumu oraz wartość sumy emisji i szumu. Po wzmacnieniu i komparacji układ różnicowy przelicza otrzymane wartości, co daje w efekcie „czyste” sygnały pozbawione szumów tła.

Pomiary spektralne z użyciem kanału optycznego **D1** wykonywane są metodą filtrów granicznych [12].

Metoda filtrów granicznych obarczona jest dość dużymi błędami, ponadto wymaga wielokrotnych powtórzeń, a jej zdolność rozdzielcza nie przekracza 10 nm. Jednak w przypadku ultrasłabych emisji jest jedyną możliwą metodą do zastosowania, gdyż daje

największe wartości sygnału do szumu spośród wszystkich dotychczas znanych metod analizy spektralnej.

Analizując układy CL lub ECL charakteryzujące się wartością emisji o większym natężeniu wykorzystuje się alternatywnie podłączany kanał optyczny **D2**. W jego skład wchodzi przesłona, kolimator i układ skupiający wiązkę światła, dwusiatkowy monochromator Triax-180 firmy HORIBA Jobin Yvon oraz moduł detekcyjny HAMAMATSU H4730-01. Sterowany komputerową aplikacją monochromator pozwala w przedstawionym układzie detekcyjnym uzyskiwać widma CL i ECL z maksymalną rozdzielczością 0.3 nm w zakresie 180–800 nm. Sygnały uzyskiwane z modułu detekcyjnego są kierowane, podobnie jak w kanale **D1** na kartę Advantech PCI-1780U.

Kalibrację kanału optycznego **D2** przeprowadzono wykorzystując metalohalogenkową lampę wzorcową DH-2000 oraz niskociśnieniową lampę rtęciową.

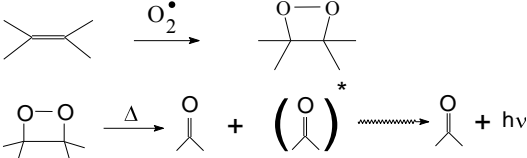
Kalibrację kanału optycznego **D1** przeprowadzono wykorzystując standardową reakcję chemiluminescencyjną z użyciem hydrazidu kwasu 5-aminofalowego (luminolu) z nadtlenkiem wodoru w roztworze DMSO. W tych warunkach 1 cm³ roztworu luminolu emituje $9.7 \pm 0.3 \cdot 10^{14}$ fotonów w ciągu całego procesu utleniania [29]. Do wyznaczania wydajności CL nieznanymi układami wykorzystałem metodę opisaną w pracach [29,30], dodatkowo uwzględniając różnice między maksimami emisji próbki i wzorca oraz związaną z tym różnicę wydajności fotopowielacza.

3. Wyniki badań układów chemiluminescencyjnych

3.1 Układy CL zawierające hydratowane jony: Co²⁺, Cu⁺, Fe²⁺ i Eu²⁺ oraz H₂O₂ [H2, H3]

Chemiluminescencja towarzysząca niektórym reakcjom jest zjawiskiem występującym prawie zawsze w obecności tlenu lub związków bogatych w tlen, np. nadtlenu wodoru. W wodnych roztworach zawierających jony metali, katalityczny rozkład H₂O₂ jest pod względem kinetycznym bardzo skomplikowany i silnie zależy od warunków reakcji [31]. W wyniku takiej reakcji tworzy się przejściowo kompleks nadtlenek – metal, rozkładający się z wydzieleniem tlenu. Najczęściej, temu procesowi towarzyszy słaba emisja światła [32]. Ze względu na szybki zanik emisji w takich układach reakcyjnych oraz niską wydajność CL, identyfikacja emiterów jest bardzo utrudniona. W uzyskaniu widm CL tych układów wykorzystałem opisaną wcześniej metodę filtrów granicznych. Ponieważ metoda ta wymaga względnie stabilnej emisji w czasie, (co pozwala znacznie ograniczyć błędy pomiarowe), niezbędne okazało się zastosowanie metody przepływowej do dozowania reagentów. Stężenia substratów w badanych układach optymalizowałem w celu uzyskania maksymalnej wydajności chemiluminescencji. W badaniach uwzględniłem również wpływ węglanów oraz węglanu propylenu (PC) na kinetykę i rozkład spektralny chemiluminescencji (Tabela 2).

TABELA 2 Charakterystyka badanych układów chemiluminescencyjnych [H2, H3]

Układ CL	Obserwowane maksima emisji	procesy stanowiące źródło chemiluminescencji
$\text{Fe}^{2+} \setminus \text{H}_2\text{O}_2$ $\text{Co}^{2+} \setminus \text{H}_2\text{O}_2$ $\text{Cu}^+ \setminus \text{H}_2\text{O}_2$	520nm, 580nm, 630 nm	$\text{M}^{n+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{M}^{n+1} + \text{HO}^\bullet + \text{HO}^-$ Gdzie $\text{M} = \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^+$ $\text{HO}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + {}^1\text{O}_2$ $\text{HO}^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O} + {}^1\text{O}_2$ ${}^1\text{O}_2 + {}^1\text{O}_2 \rightarrow {}^3\text{O}_2 + {}^3\text{O}_2 + h\nu$ ${}^1\Delta_g^+ \quad {}^1\Delta_g^+(2,0) \rightarrow {}^3\Sigma_g^- \quad {}^3\Sigma_g^-(0,0) \quad (\lambda = 520 \text{ nm})$ ${}^1\Delta_g^+ \quad {}^1\Delta_g^+(1,0) \rightarrow {}^3\Sigma_g^- \quad {}^3\Sigma_g^-(0,0) \quad (\lambda = 580 \text{ nm})$ ${}^1\Delta_g^+ \quad {}^1\Delta_g^+(0,0) \rightarrow {}^3\Sigma_g^- \quad {}^3\Sigma_g^-(0,0) \quad (\lambda = 630 \text{ nm})$
$\text{Eu}^{2+} \setminus \text{H}_2\text{O}_2$	594 nm, 615 nm	$\text{Eu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Eu}^{3+} + \text{HO}^\bullet + \text{HO}^-$ $\text{Eu}^{2+} + \text{HO}^\bullet \rightarrow (\text{Eu}^{3+})^* + \text{HO}^-$ $(\text{Eu}^{3+})^* \rightarrow \text{Eu}^{3+} + h\nu \quad (\lambda = 594, 615 \text{ nm})$
Eu^{3+} N_3^- H_2O_2	594 nm, 615 nm	${}^1\text{O}_2 + (\text{Eu}^{3+} - \text{N}_3^-) \rightarrow [\text{Eu}^{2+} \dots \text{N}_3^\bullet \dots \text{O}_2^\bullet] \rightarrow$ $\rightarrow ((\text{Eu}^{3+})^* - \text{N}_3^-) + {}^3\text{O}_2$ $((\text{Eu}^{3+})^* - \text{N}_3^-) \rightarrow (\text{Eu}^{3+} - \text{N}_3^-) + h\nu \quad \lambda = 620 \text{ nm}$
$\text{Eu}^{3+} \setminus \text{HCO}_3^- \setminus \text{H}_2\text{O}_2$	420 nm, 594 nm 615 nm	$\text{Eu}^{2+} \setminus \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Eu}^{3+} + \text{HO}^- + \text{HO}^\bullet$ $\text{Eu}^{2+} \setminus \text{HCO}_3^- + \text{HO}^\bullet \rightarrow (\text{Eu}^{3+})^* \setminus \text{HCO}_3^- + \text{HO}^-$ $\text{Eu}^{3+} \setminus \text{HCO}_3^- + \text{HO}^\bullet \rightarrow ((\text{Eu} - \text{OH})^{2+})^* + \text{HCO}_3^-$ $2\text{HCO}_3^\bullet \rightarrow (\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \frac{3}{2}\text{O}_2 + \text{HCHO} + h\nu$
$\text{Co}^{2+} \setminus \text{HCO}_3^- \setminus \text{H}_2\text{O}_2$	420 nm	$\text{HCO}_3^- + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{OH}^- + \text{HCO}_3^\bullet$ $2\text{HCO}_3^\bullet \rightarrow \text{O}=\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}(\text{O})=\text{O} \rightarrow \text{O}=\text{C}=\text{O} + \text{O}_2 + \text{H}-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ $\text{HCOO}^\bullet + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{COO}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{COO}^\bullet \rightarrow [(\text{COO})_2]^{2*} \rightarrow (\text{COO})_2^{2-} + h\nu$
$\text{Co}^{2+} \setminus \text{PC} \setminus \text{H}_2\text{O}_2$	550 nm	

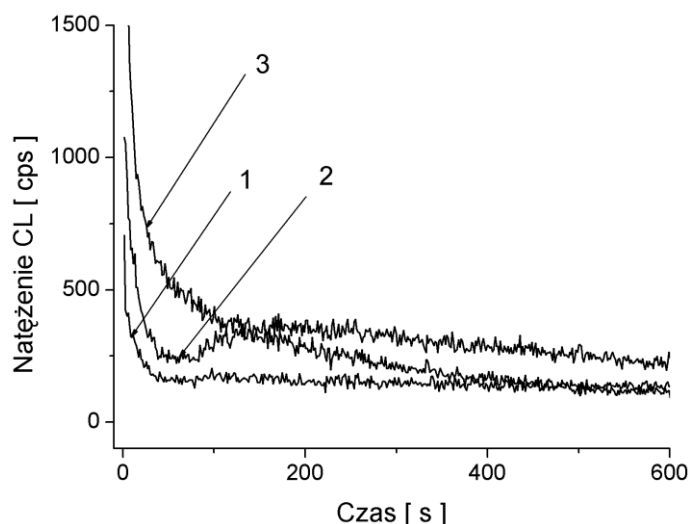
3.2 Wpływ jonów węglanowych na CL prostych układów nieorganicznych [H2, H3]

Krzywe kinetyczne zaniku chemiluminescencji większości układów przedstawionych w Tabeli 2 wykazują podobny do siebie, wykładniczy zanik emisji, a czas trwania CL w tych układach oscyluje w granicach od kilkudziesięciu do kilkuset sekund. Wyjątkiem jest układ $Eu^{2+} \setminus N_3^- \setminus H_2O_2$, gdzie sygnał CL jest rejestrowalny nawet po kilku dniach od momentu inicjacji, jak również układ $Eu^{2+} \setminus HCO_3^- \setminus H_2O_2$, o rzadko spotykanych w układach nieorganicznych, dwóch następujących po sobie maksimach CL. Układy Fe^{2+}/H_2O_2 , Co^{2+}/H_2O_2 oraz Cu^+/H_2O_2 , należą do kategorii układów inicjujących i nie zawierają cząsteczek zdolnych do efektywnej emisji. Emiterem są cząsteczki tlenu singletowego tworzone w wyniku rekombinacji rodników i jonorodników tlenowych. W aspekcie aplikacyjnym układy tego typu znajdują szerokie zastosowanie w ilościowych oznaczeniach substancji organicznych [33,34].

Bardzo ważnym składnikiem układów reakcyjnych, mającym istotny wpływ na kinetykę i rozkład spektralny chemiluminescencji są węglany i wodorowęglany. Pomimo tego, stosunkowo niewiele prac uwzględnia ich wpływ na mechanizm powstawania CL. Węglany w takich układach pojawiają się, jako produkt końcowy rodnikowego utleniania substancji organicznych, przez absorpcję CO_2 zawartego w powietrzu lub też stanowią celowo dodany składnik pełniący rolę sensybilizatora [35-38].

W swoich badaniach, wykazałem wpływ jonów węglanowych na przebieg chemiluminescencji następujących układów: $Co^{2+} \setminus HCO_3^- \setminus H_2O_2$ i $Eu^{2+} \setminus HCO_3^- \setminus H_2O_2$ (Tabela 2) [H2, H3]. Generalnie, dodatek węglanów powoduje wzrost natężenia CL, przy podobnej kinetyce zaniku jak w układach bez węglanów. Charakterystyczną cechą układu $Co^{2+} \setminus HCO_3^- \setminus H_2O_2$ jest pasmo emisji z maksimum dla ok. 420 nm. Dotychczasowe wyniki badań [38-40] wskazują, że procesy rodnikowe przebiegające w układzie prowadzą do rozkładu węglanów, a efekt energetyczny tych reakcji (około 305 kJ/mol) jest wystarczający do generowania promieniowania z maksimum dla 420 nm.

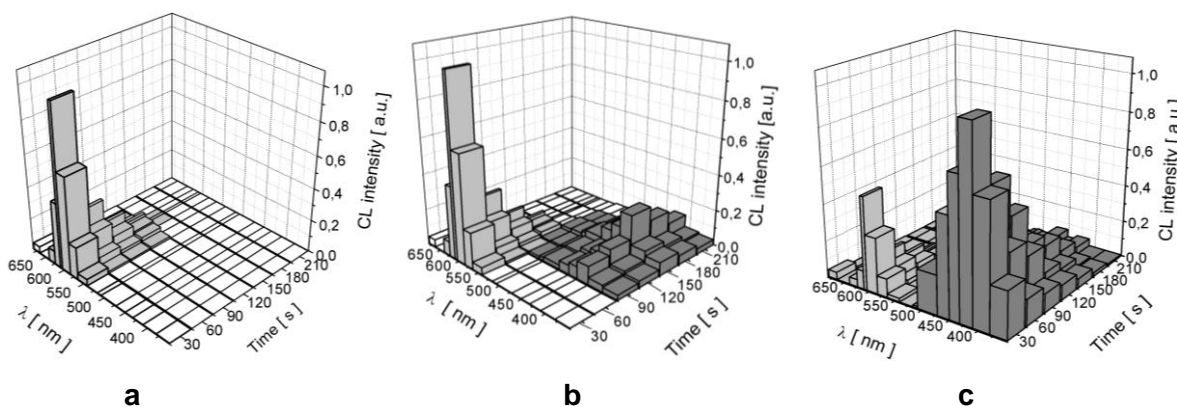
Układ $Eu^{2+} \setminus H_2O_2$ wykazuje spore podobieństwo do układów typu Fentona pod względem kinetyki CL. Układ ten badany już wcześniej [41,42], charakteryzuje się krótkim czasem trwania oraz wykazuje typowy wykładniczy zanik chemiluminescencji o stałej szybkości zaniku równej $8,4 \cdot 10^{-2} s^{-1}$ (Rys. 4).



Rys. 4 Krzywe kinetyczne chemiluminescencji układu: $Eu^{2+}\backslash H_2O_2$ (1), $Eu^{2+}\backslash HCO_3^-\backslash H_2O_2$ dla nadmiaru Eu^{2+} (2) i nadmiaru HCO_3^- (3).

Dodanie węglanów do układu $Eu^{2+}\backslash H_2O_2$ powoduje istotne zmiany w kinetyce chemiluminescencji układu. Dla stosunku molowego $[Eu^{3+}]:[HCO_3^-] > 1$ (nadmiar jonów europu), krzywa kinetyczna wykazuje dwa maksima: pierwsze, osiągnięte bezpośrednio po dodaniu H_2O_2 oraz drugie o mniejszej intensywności, osiągnięte po ok. 100 sekundach. Dla stosunku molowego $[Eu^{3+}]:[HCO_3^-] < 1$ (nadmiar jonów węglanowych), krzywa kinetyczna chemiluminescencji wykazuje jedno maksimum podobnie jak w układzie nie zawierającym węglanów. Szybkość zaniku emisji jest jednak mniejsza a czas świecenia dłuższy (krzywa 3, Rys. 4).

W rozkładzie spektralnym chemiluminescencji układu $Eu^{2+}\backslash H_2O_2$ dominują pasma dla 594 i 615 nm, jako efekt przejść promienistych $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ oraz $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ w jonie Eu^{3+} (Rys 5a). Układ $Eu^{2+}\backslash HCO_3^-\backslash H_2O_2$, w którym występuje nadmiar jonów europu w stosunku do węglanów, wykazuje dwa pasma emisji z maksimum dla $\lambda = 420$ i 615 nm (Rys. 5b). Cechą charakterystyczną układu jest to, że pasma te pojawiają się kolejno, po określonym czasie trwania chemiluminescencji. W ciągu trwania pierwszych kilkudziesięciu sekund reakcji w widmie chemiluminescencji dominuje pasmo dla $\lambda = 600$ nm. Następnie, po upływie tego czasu, rośnie natężenie emisji w zakresie krótkofalowym, z maksimum emisji dla $\lambda = 420$ nm, natomiast pasmo dla $\lambda = 600$ nm zanika. Dla układu $Eu^{2+}\backslash HCO_3^-\backslash H_2O_2$ z nadmiarem jonów HCO_3^- , w widmie chemiluminescencji zarejestrowano również pasma emisji: długo- i krótkofalowe, występujące jednocześnie obok siebie, bezpośrednio po zainicjowaniu reakcji (Rys. 5c).



Rys. 5 Rozkłady spektralne CL układów $Eu^{2+}\backslash H_2O_2$ (5a),
 $Eu^{2+}\backslash HCO_3^-\backslash H_2O_2$ (5b), ($[Eu^{3+}]:[HCO_3^-] > 1$)
 $Eu^{2+}\backslash HCO_3^-\backslash H_2O_2$ (5c), ($[Eu^{3+}]:[HCO_3^-] < 1$)

Wartości natężenia pasm emisyjnych znormalizowano do jedności względem wartości maksymalnych

Ponieważ o kinetyce procesu decyduje zawsze reakcja najwolniejsza, przebieg chemiluminescencji w układzie $Eu^{2+}\backslash HCO_3^-\backslash H_2O_2$ (dla $[Eu^{3+}]:[HCO_3^-] > 1$) można przedstawić w postaci równania:

$$I_{CL} = \beta_1 [Eu^{2+}]_0 \exp(-k_1 t) + \beta_2 [Eu^{2+} - HCO_3^-]_0 \frac{k_2 k_3}{k_3 - k_2} \left[\exp(-k_2 t) - \exp(-k_3 t) \right]$$

gdzie: $\beta_2 = 2.4 \cdot 10^7$ - stała aparaturowa dla układu $Eu^{2+}\backslash HCO_3^-\backslash H_2O_2$

$[Eu^{2+} - HCO_3^-]_0$ - stężenie początkowe kompleksu w układzie

$k_2 = 2 \cdot 10^{-3} s^{-1}$ - stała szybkości utlenienia jonów Eu^{2+} w kompleksie węglanowym

$k_3 = 10^{-2} s^{-1}$ - stała szybkości rozpadu węglanów

Należy zauważyć, że szybkość utleniania jonów Eu^{2+} w kompleksie węglanowym (stała szybkości k_2) jest mniejsza niż jonów nie skompleksowanych (stała szybkości k_1). Wynika to z faktu, że utleniany kompleks $Eu^{2+} - HCO_3^-$ jest trudno rozpuszczalny w wodzie i tym układzie utleniacz oraz utleniany kompleks występują w dwóch różnych fazach.

Układ $Eu^{2+}\backslash HCO_3^-\backslash H_2O_2$, zawierający nadmiar jonów węglanowych w stosunku do jonów europu, wykazuje odmienną kinetykę od dwóch poprzednio omawianych układów (krzywa 3, Rys. 4). Otrzymane krzywe kinetyczne stanowią przykład krzywych wykładniczych drugiego rzędu:

$$I_{CL} = \beta_3 [Eu^{2+} - HCO_3^-]_0 \cdot \exp(-k_2 t) + \beta_4 [HCO_3^-]_0 \cdot \exp(-k_3 t)$$

gdzie: β_3, β_4 - stałe aparaturowe, odpowiednio o wartościach: $1.4 \cdot 10^4$ i $1.4 \cdot 10^5$

$[HCO_3^-]_0$ - początkowe, całkowite stężenie węglanów dodawanych do układu.

Badany przeze mnie układ chemiluminescencyjny $Eu^{2+}\backslash HCO_3^-\backslash H_2O_2$ należy do specyficznych układów nieorganicznych, dotąd nieopisywanych, w którym można wyodrębnić dwa emitery o charakterystycznych, rozdzielonych spektralnie pasmach emisji.

W prostych nieorganicznych układach CL typu Fentona jony europu pełnią rolę zarówno inicjatora reakcji rozkładu H_2O_2 jak i emitera układu. Z całej serii jonów lantanowców jony Sm^{2+} teoretycznie są również zdolne do tworzenia układów CL i pełnienia podwójnej roli inicjator-emiter. Jednak ich mała wydajność kwantowa luminescencji powoduje, że natężenie uzyskiwanej chemiluminescencji leży poniżej progu detekcji aparatury.

3.3 Układy CL zawierające kompleksy jonów lantanowców

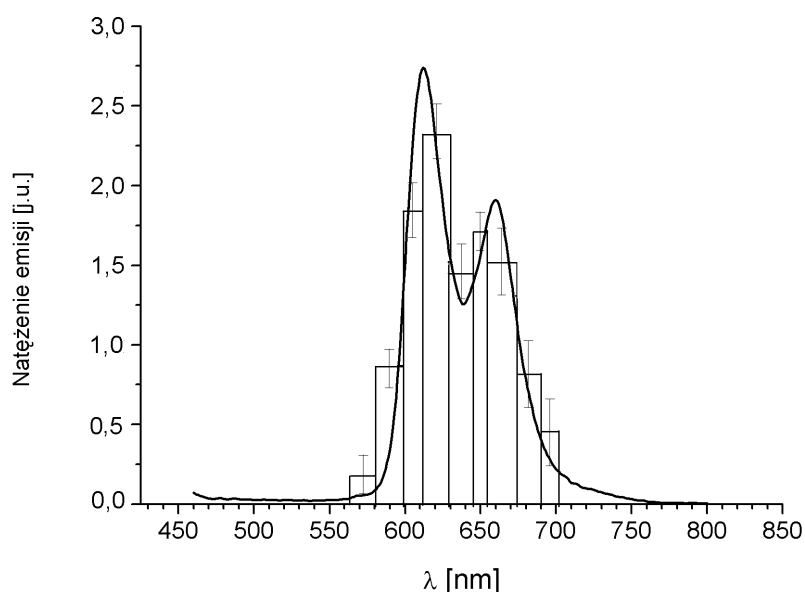
Chemiluminescencja generowana w układach zawierających skompleksowane jony lantanowców jest częściej spotykana w literaturze [43,44]. Związanie jonu lantanowca w trwały kompleks z ligandem organicznym ułatwia uzyskanie odpowiedniego poziomu obsadzeń stanu wzbudzonego tego jonu. Zachodzi wówczas usunięcie ze sfery koordynacyjnej Ln^{3+} cząsteczek wody, których oscylatory $-OH$ efektywnie gaszą stany wzbudzone tych jonów [45]. Duże cząsteczki organiczne ligandów łatwo wzbudzone w procesie rodnikowego utlenienia, efektywnie przekazują energię na poziomy emisyjny jonu centralnego. Taki wydajny proces przeniesienia energii ligand \rightarrow metal może, w przypadku układów CL zwiększyć wydajność procesu o rzędy wielkości. Kompleksy jonów lantanowców charakteryzujące się luminescencją o wysokiej wydajności kwantowej w układach chemiluminescencyjnych pełnią rolę sensybilizatorów. Jako przykład może służyć kompleks chelatowy europu z tienoilotrifluoroacetonem i fenantroliną, zwiększający o 3 rzędy wielkości natężenie CL podczas reakcji utlenienia węglowodorów [46] lub utleniania lipidów w biomembranach [47]. Kompleksy Eu^{3+} i Tb^{3+} z kwasem 2,6-pirydynodikarboksylovym w układzie micelarnym badano, jako akceptory energii z tworzących się cząsteczek tlenu singletowego [48], a w układzie $Ce(IV)\ SO_3^{2-}$ do oznaczania fluorochinolonów. Badania własne w tym zakresie dotyczyły wpływu kompleksów makrocyclicznych europu oraz kwasów aminopolikarboksylovych na przebieg procesu CL oraz stabilizację stopnia utlenienia Eu^{2+} w tych układach [49,50]. Do postępowania habilitacyjnego wybrałem prace dotyczące kompleksów lantanowców z takimi ligandami jak porfiryny [H1], tienoilotrifluoroaceton, histydyna [H9] i pochodne N,N'-etyleno-bis[2-(2-hydroksyfenylo)-glicyny] EHPG [H11].

- **Wpływ jonów lantanowców na procesy chemiwzbudzenia kompleksów porfiryńowych [H1}**

Zaprojektowane przeze mnie badania chemiluminescencji w układach typu porfiryńa \ jon metalu \ nadtlenuk wodoru wykonane zostały po raz pierwszy bez użycia silnie świecących komponentów (luminol, TCPO). W badaniach wykorzystałem dwie porfiryny

rozpuszczalne w wodzie: 4,4',4'',4'''-(Porphine-5,10,15,20-tetrayl)-tetrakis(benzoic acid), (TCPPH₂) i 4,4',4'',4'''-(Porphine-5,10,15,20-tetrayl)-tetrakis(benzenesulfonic acid) (TSPPH₂). Analiza widm absorpcji w zakresie pasma Q (500-650 nm) wykazała, że jony Zn²⁺ i Cu²⁺ skompleksowane są wewnątrz pierścienia porfiryny, natomiast jony lantanowców wiązane są przez polarne grupy peryferyjne: karboksylową oraz sulfonową, analogicznie do podobnych układów w roztworze metanolemym [51].

Porównanie widm chemi i fotoluminescencji (Rys. 6), wskazuje na zachodzący proces wzbudzenia porfiryny wskutek reakcji chemicznej rozpadu H₂O₂ w środowisku alkalicznym. Wartości natężenia CL i FL znormalizowano względem wartości maksymalnej w celu wzajemnego porównania.



Rys. 6 Porównanie widma CL układu ZnTCPP \ H₂O₂ i widma fluorescencji ZnTCPP w roztworze wodnym ($\lambda_{exc}=400$ nm). Widmo CL uzyskano metodą filtrów granicznych. [H1]

Jony Zn²⁺ i Cu²⁺, kompleksujące we wnęce porfiryny: powodują efektywne zwiększenie natężenia CL, natomiast jony Ln(III) nieznacznie ją gaszą. Względna wydajność kwantowa chemiluminescencji, w porównaniu do układu wzorcowego (luminol \ hemina \ H₂O₂, pH 11.0) mieściła się w przedziale 10⁻⁹ – 5·10⁻¹¹ i osiągała największą wartość dla układu ZnTCPP\H₂O₂. Natężenia chemiluminescencji dla poszczególnych układów przedstawiono w Tabeli 3.

TABELA 3 Wartości natężenia chemiluminescencji badanych układów porfiryna \ jon metalu \ H₂O₂ (w jednostkach umownych) dla stosunku molowego metal : ligand 10:1 w roztworach o pH 10.5. Błąd względny, którym obarczone są poszczególne wartości natężenia CL wynosi 13%.

Badany układ CL	Maksymalne natężenie CL (jednostka względna)
TCPPH ₂ \ H ₂ O ₂	100
TCPPH ₂ \ La(III) \ H ₂ O ₂	86
TCPPH ₂ \ Eu(III) \ H ₂ O ₂	73
TCPPH ₂ \ Gd(III) \ H ₂ O ₂	80
TCPPH ₂ \ Yb(III) \ H ₂ O ₂	76
TSPPH ₂ \ H ₂ O ₂	27
TSPPH ₂ \ La(III) \ H ₂ O ₂	24
TSPPH ₂ \ Eu(III) \ H ₂ O ₂	25
TSPPH ₂ \ Gd(III) \ H ₂ O ₂	21
TSPPH ₂ \ Yb(III) \ H ₂ O ₂	26
ZnTCPP \ H ₂ O ₂	1450
ZnTCPP \ La(III) \ H ₂ O ₂	1210
ZnTCPP \ Eu(III) \ H ₂ O ₂	980
ZnTCPP \ Gd(III) \ H ₂ O ₂	950
ZnTCPP \ Yb(III) \ H ₂ O ₂	890
ZnTSPP \ H ₂ O ₂	210
ZnTSPP \ La(III) \ H ₂ O ₂	208
ZnTSPP \ Eu(III) \ H ₂ O ₂	206
ZnTSPP \ Gd(III) \ H ₂ O ₂	209
ZnTSPP \ Yb(III) \ H ₂ O ₂	211

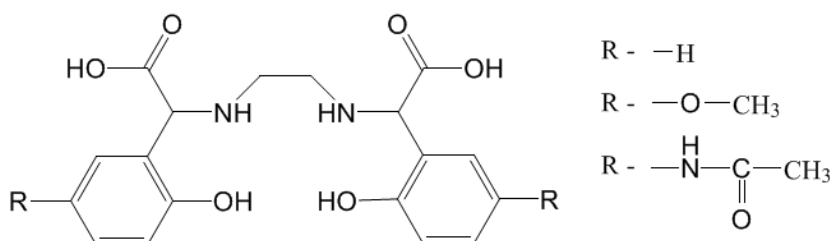
Wzrost natężenia emisji w porfiryńowych układach zawierających jony cynku było obserwowane już wcześniej i ma związek z diamagnetycznym charakterem tych jonów [52,53]. Natomiast paramagnetyczne kationy takie jak np. Cu²⁺ właściwości takich nie wykazują [54].

Tłumienie emisji porfiryny przez paramagnetyczne jony lantanowców należy przypisać efektowi ciężkiego atomu zwiększającemu sprzężenie spin-orbita, co prowadzi do deaktywacji poziomu wzbudzonego przez przejście międzysystemowe. Ponadto wykazano też, że procesie wygaszania istotną rolę może odgrywać przeniesienie elektronu z wzbudzonego kompleksu porfiryna-Zn do jonu Ln(III) [55,56].

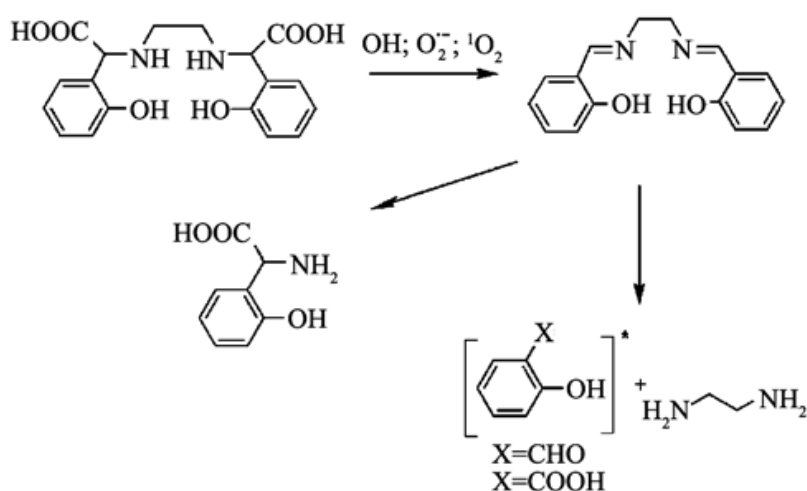
Zjawisko to odnotowano do tej pory tylko dla porfiryń zawierających jako grupy peryferyjne – grupy karboksylowe [56]. Tłumienie chemiluminescencji przez jony Ln(III) w układzie TCPPZn \ H₂O₂ gdzie wnęka jest blokowana przez jon Zn(II) potwierdza fakt, że jest ono bezpośrednio związane z kompleksowaniem lantanowców właśnie przez grupy karboksylowe.

- **Procesy sensybilizacji chemiluminescencji z udziałem kompleksów Tb³⁺ z pochodnymi EHPG [H11]**

Do wyboru związków typu EHPG (N,N'-etyleno bis[2-(2-hydroksyfenylo)glicyna]), jako elementu układu chemiluminescencyjnego skłoniły mnie ich specyficzne właściwości fizykochemiczne. Pełnią one rolę ligandów w tworzeniu stabilnych kompleksów z jonami metali d- i f-elektronowych wykorzystywanych w modelowaniu procesów transportu jonów w organizmach żywych [57-61]. Poza tym, wykazywały dużą reaktywność z nadtlenkami [62], co stanowiło istotne kryterium wyboru ich, jako składnika układów chemiluminescencyjnych, z H₂O₂ jako utleniaczem. Do badań użyłem EHPG oraz jego dwóch pochodnych:

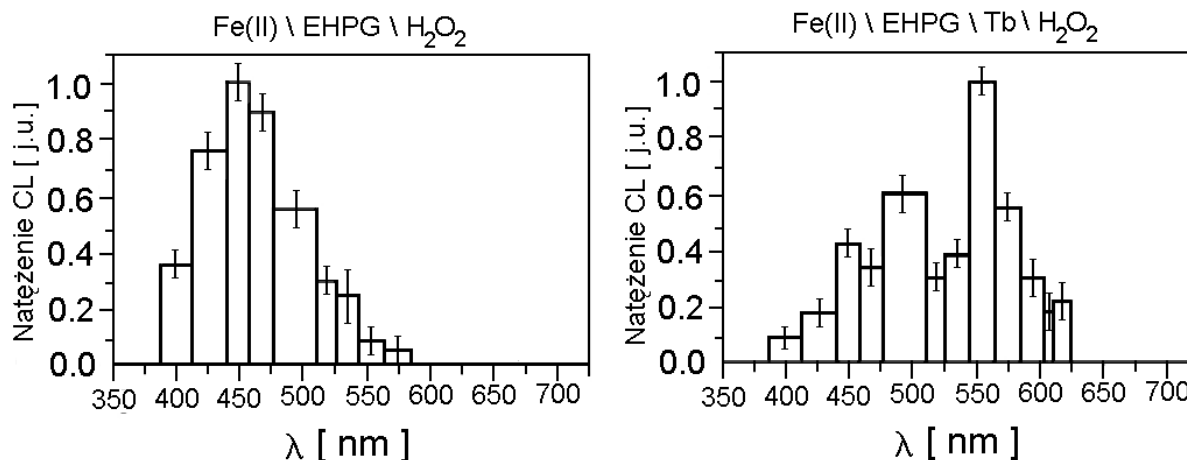


W badaniach chemiluminescencyjnych wykorzystałem układ Fe²⁺/Fe³⁺/H₂O₂ w roli inicjatora reakcji rodnikowych. Obecność EHPG i jego pochodnych w układzie reakcyjnym Fentona zwiększa integralne natężenie emisji układu prawie o 2 rzędy wielkości. Rozkład spektralny z maksimum dla 450 nm wskazuje na emisję wzbudzonych cząsteczek organicznych z grupami karbonyłowymi, głównie aldehydu salicylowego:



Dodanie jonów terbu do układu reakcyjnego jeszcze bardziej podnosi wydajność chemiluminescencji. W widmie CL pojawiają się charakterystyczne pasma emisyjne jonów

Tb³⁺ będące wynikiem przejść $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ (Rys. 7), jednocześnie nie zmienia się kinetyka CL układu.



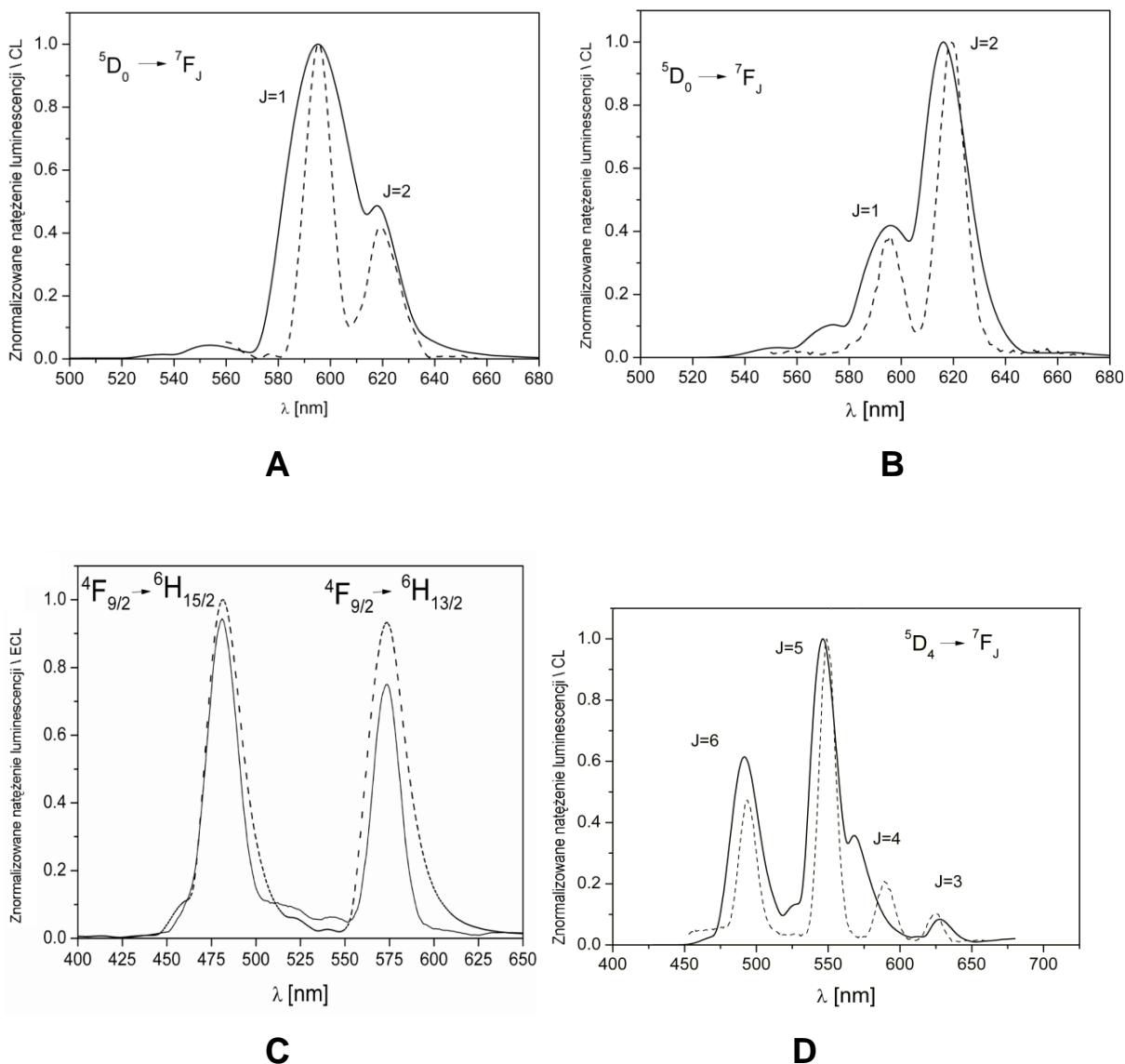
RYS. 7 Widma chemiluminescencji układu Fentona z EHPG oraz układu Fentona z EHPG i Tb³⁺

Rola terbu w badanych układach sprowadza się do klasycznego sensybilizatora, akumulującego energię w wzbudzonych produktach reakcji utlenienia pochodnych EHPG.

- **Metoda filtrów granicznych w analizie ultrasłabych świeceń jonów lantanowców [H9]**

Uzyskiwana rozdzielczość w metodzie filtrów granicznych zależy od charakterystyk transmitancji stosowanych filtrów i z reguły nie przekracza 10 nm. W analizie spektralnej jonów lantanowców istotne jest uzyskanie rozdzielonych pasm emisyjnych, których szerokość połówkowa jest rzędu kilkunastu nm. W przypadku jonów Eu³⁺ szczególnie ważna jest analiza stosunku natężeń pasm powstających w wyniku przejść $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ i $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ oraz pasma $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$. Przejście w obrębie stanów niezdegenerowanych jest silnie wzbronione, charakteryzuje się skrajnie niskim natężeniem i w badaniach ultrasłabych emanacji fotonowych leży poza granicą detekcji stosowanej aparatury.

Do analizy przydatności metody filtrów granicznych w moich badaniach, wykorzystałem układy chemi i elektrochemiluminescencyjne, w których rolę emiterów pełnią hydratowane lub skompleksowane ligandem organicznym jony Eu³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺. Aby potwierdzić poprawność położenia i stosunku natężeń poszczególnych pasm emisyjnych porównałem uzyskane widma z widmami luminescencji badanych układów (Rys. 8). Wartości natężenia pasm w widmach chemiluminescencji, elektroluminescencji i fotoluminescencji zostały znormalizowane do jedności względem pasma o najwyższym natężeniu.



RYS. 8 Porównanie widm ECL oraz CL z widmami fotoluminescencji układów: $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (A), $\text{Eu}^{3+}/\text{TTA}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$ (B), ECL Dy^{3+} na elektrodzie $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (C), $\text{Tb}^{3+}/\text{histydyne}/\text{KBrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (D). Linia przerywaną zaznaczono widma fotoluminescencji badanych układów.

Otrzymane widma ultrasłabych świec przedstawione na Rys. 8 zostały uzyskane metodą filtrów granicznych. Natężenie zarejestrowanej emisji wyrażone zostało zależnością:

$$I_{\text{CL}} = \int I(\nu) \cdot T(\nu) d\nu$$

Gdzie I_{CL} oznacza zarejestrowaną wartość intensywności emisji, $I(\nu)$ jest wartością natężenia emisji dla danej liczby falowej, $T(\nu)$ oznacza znormalizowaną wartość transmitancji dla danej liczby falowej (wartość maksymalna T w całym przedziale widmowym wynosi 1).

Jak widać na Rys. 8 A, rozdzielenie pasm ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ i ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ jest wyraźnie widoczne i odpowiada w pełni charakterystyce spektralnej luminescencji otrzymanej dla roztworu soli nadchloranu europu(III) w wodzie. W przypadku układów zawierających jony europu uzyskano dobrą zgodność z widmami luminescencji. Warunkiem wstępnym uzyskania dobrego rozdzielienia pasm emisyjnych w metodzie „cut-off” jest, aby integralne natężenie danego pasma mieściło się w przedziale spektralnym $\Delta\lambda_{i,j}$ dwóch kolejnych filtrów granicznych. Dla układu CL: histydyna– Tb(III) – KBrO₃ – H₂SO₄ położenie pasma ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ w widmie „cut-off” jest niezgodne ze stanem faktycznym właśnie z powodu wspomnianego niedopasowania spektralnego filtrów. Generalnie, stosowana metoda filtrów granicznych połączona z rejestracją w systemie SPC (single photon counting) i ESPC (enhanced single photon counting) spełnia założone na wstępie wymagania i pozwala uzyskiwać wiarygodne dane spektroskopowe dotyczące ultrasłabych świeceń z udziałem jonów lantanowców.

4. Elektrochemiluminescencja jonów i kompleksów lantanowców

Typowa elektroluminescencja jest wynikiem rekombinacji nośników ładunków w półprzewodzących cienkich warstwach luminoforów, natomiast obraz elektrochemicznie generowanej emisji jest bardziej złożony i wymaga spełnienia tych samych warunków jak w procesie chemiluminescencji, to znaczy obecności w układzie reakcyjnym cząsteczek zdolnych do luminescencji, odpowiednio krótkiego czasu wyzwolenia energii w procesach rekombinacji rodników (10^{-12} s) oraz wartości tej energii (nie może być mniejsza niż suma entalpii reakcji i energii aktywacji).

Zastosowanie elektrycznej metody generowania reagentów w metodzie chemiluminescencji łączy w sobie łatwość kontrolowania procesu z dużą czułością i efektywnością emisji. [63,64].

W stosunku do metod fotoluminescencyjnych, brak wzbudzającego źródła światła upraszcza znacznie procedurę pomiarową i ogranicza niezbędne instrumentarium, co z kolei czyni ją bardziej atrakcyjną pod względem ekonomicznym. Wzbudzenie elektrochemiczne emisji światła, pomaga w dużym stopniu kontrolować przebiegający proces, a regulacja przyłożonego potencjału umożliwia zwiększenie selektywności danej metody. Różnorodność zastosowań elektrogenerowanej chemiluminescencji stawia tę metodę w szeregu najbardziej informatywnych metod badawczych, zarówno w sensie poznawczym jak i aplikacyjnym [65-67]. Znaczącą rolę w osiągnięciu przez elektrochemiluminescencję statusu jednej z najbardziej znaczących technik analitycznych odegrały kompleksy jonów metali a zwłaszcza kompleks $Ru(bpy)_3^{2+}$. Dotyczy to głównie badań w dziedzinie farmakologii, diagnostyki klinicznej oraz ochrony środowiska [67,68]. Niebagatelne znaczenie aplikacyjne

znajdują również szeroko zakrojone badania ECL kompleksów osmu irydu i renu [69-71], między innymi ze względu na wysoką wydajność emisji jak i dużą stabilność i trwałość fotochemiczną.

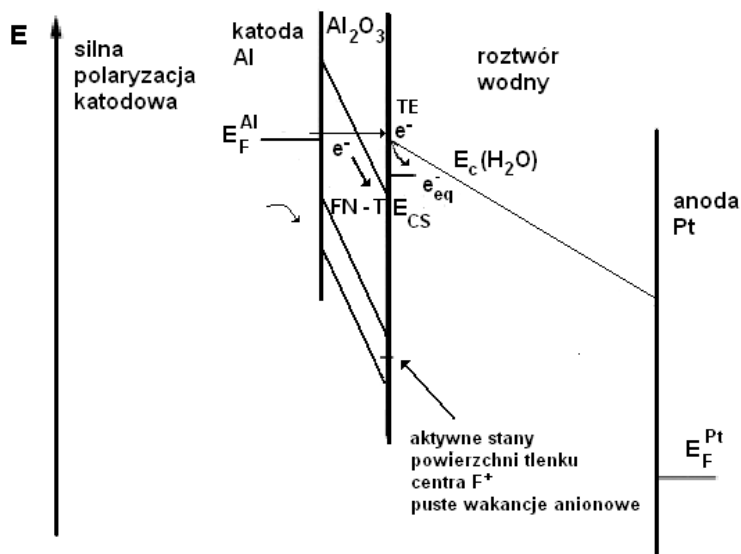
Zjawisko elektrogenerowanej luminescencji na katodzie glinowej, oparte w swych założeniach o wysokoenergetyczne reakcje z przeniesieniem elektronu, w szczególny sposób łączy ze sobą zarówno klasyczną chemiluminescencję jak i elektroluminescencję w ciele stałym. Procesy na granicy metal/izolator/elektrolit w warunkach silnego pola elektrycznego są dopiero sukcesywnie poznawane a ich znaczenie aplikacyjne w dziedzinie analityki już jest doceniane i wykorzystywane [72-76]. Zastosowanie lantanowców w tej dziedzinie elektrochemii jest bardzo pożądane, ze względu: z jednej strony na ich specyficzne właściwości redoks, z drugiej natomiast na znaczną „czułość” spektroskopową uwzględniającą zmiany w ich sferze koordynacji. Ułatwi to z pewnością wprowadzenie nowej jakości w badaniach nanostruktur tlenkowych na powierzchni tego typu elektrod jak i zaowocuje interpretacją ilościową w ustalaniu mechanizmów zachodzących tam przemian.

4.1 Mechanizm ECL na katodzie $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Większość prac z zakresu elektrochemiluminescencji dotyczy badań w układzie niereaktywnych elektrod metalicznych [77,78]. Znane są również przypadki zastosowanie elektrod półprzewodnikowych lub modyfikowanych powierzchniowo elektrod z innych materiałów [72-75]. W swoich badaniach wykorzystałem elektrodę glinową pokrytą naturalną 2-4 nm warstwą amorficznego tlenku glinu, której grubość można sukcesywnie zwiększać na drodze anodyzacji w wodnych roztworach elektrolitów.

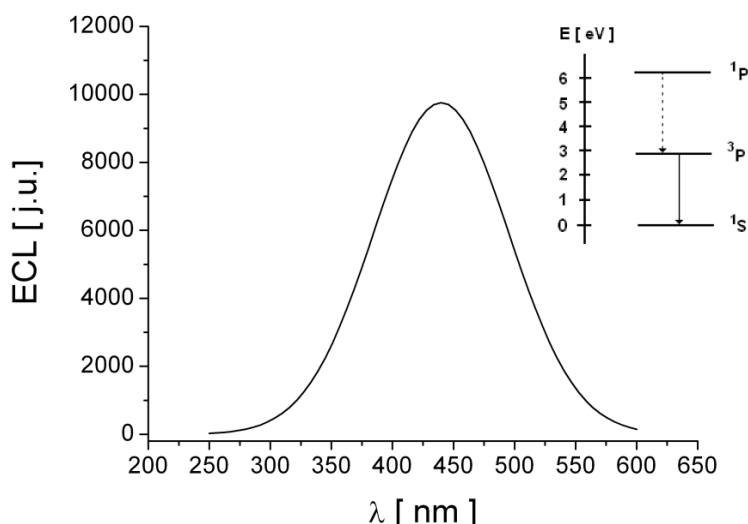
Pierwszą fazą katodowej elektrochemiluminescencji jest tunelowa emisja „gorących” elektronów do warstwy przyelektrodowej [79]. Cienki film tlenku glinu przy podaniu impulsu napięciowego o dużej amplitudzie, powoduje wytworzenie silnego pola elektrycznego w warstwie tlenku i umożliwia podniesienie poziomu Fermiego glinu, powyżej poziomu pasma przewodzenia wody (Rys. 9).

Elektroda glinowa była polaryzowana katodowo za pośrednictwem kulostatycznego generatora impulsów prostokątnych o pełnej regulacji ich kształtu i przebiegu w zakresie częstotliwości 1-90 Hz i amplitudy 0-70 V.



Rys. 9 Schemat energetyczny emisji elektronów w warunkach katodowej polaryzacji o dużej amplitudzie (10 – 70V); TE – emisja tunelowa, FN-T – tunelowanie w/g mechanizmu Fowler- Nordheima, E_{CS} – poziom pasma przewodzenia tlenku (zależny od rodzaju roztworu i warunków polaryzacji), E_C – poziom pasma przewodzenia wody, E_F – poziomy Fermiego.

Gdy pole elektryczne osiągnie wartość progową, przy której zachodzi emisja tunelowa, elektrony są emitowane przez warstwę tlenku balistycznie, to znaczy bez znaczących strat energii (przy grubości warstwy Al_2O_3 4-6 nm). W przypadku grubszych warstw Al_2O_3 , emisja elektronów do pasma przewodzenia tlenku jest zdominowana przez mechanizm Fowler-Nordheima. Część emitowanych elektronów traci energię w niesprężystych zderzeniach, osiągając dolny poziom pasma przewodzenia na granicy tlenek/elektrolit, skąd może być emitowana do roztworu lub pułapkowana w podpoziomach energetycznych tlenku glinu, ulegając przejściom promienistym [80,81]. Obsadzenie stanu wzbudzonego 1P w F-centrum tlenku glinu, powoduje jego bezpromienistą dezaktywację do stanu 3P a następnie przejście promieniste do stanu podstawowego 1S (Rys.10).



Rys. 10 Widmo katodowej ECL elektrody Al/Al₂O₃ w wodnym roztworze K₂S₂O₈ przy pH 7.5, amplituda 20V, ładunek: 30μC/impuls, częstotliwość: 40 Hz

W omawianych warunkach silnej polaryzacji katodowej łatwo może dojść do przebicia elektrycznego warstwy tlenku [82]. Jednak środowisko wodne oraz obecność silnych utleniaczy powodują szybkie utlenienie odsłoniętej powierzchni w czasie pomiędzy kolejnymi impulsami katodowymi.

4.2 Badania kompleksów jonów lantanowców z wykorzystaniem katodowo generowanej ECL na elektrodzie Al/Al₂O₃ [H4, H5, H6, H7, H8, H10, H11]

Systematyczne badania nad katodowo generowaną luminescencją jonów lantanowców na elektrodzie glinowej zapoczątkowano prawie dekadę temu [83]. Dla całej serii jonów lantanowców o właściwościach emisyjnych, tylko dla jonów Tb(III) zaobserwowano charakterystyczną emisję pochodzącą od przejść ⁵D₄→⁷F_J, jako skutek przekazania energii z poziomu ¹P (6,1 eV) a zwłaszcza ³P(3.0 eV) na poziomy 4f⁷5d (5.6 eV) i 4f (⁵D₄, 2.5 eV) [84].

W swoich badaniach nad elektrogenerowaną chemiluminescencją kompleksów lantanowców skupiłem się na kilku grupach ligandów organicznych, takich jak pochodne kumaryny [H6], zasady Schiffa [H7], oraz aromatyczne pochodne kwasów aminopolikarboksylowych [H5, H11] oraz nieorganicznych: heteropolianiony skondensowane i jony azydkowe [H8, 85]. Niektóre z wybranych kompleksów wykorzystałem zarówno w układach CL jak i ECL, co pozwoliło na zebranie większej ilości informacji o zachodzących procesach chemii elektrochemiowzbudzenia.

Interesującą grupą związków zastosowanych po raz pierwszy w układach wysokonapięciowej ECL z elektrodą glinową były zasady Schiffa. Związki te są od dawna

znane i znajdują zastosowanie w medycynie, biochemii i biologii [86-88]. Ich właściwości kompleksotwórcze w stosunku do jonów metali d i f elektronowych oraz duża delokalizacja π -elektronów w cząsteczce, decydują o możliwości ich użycia w przygotowywaniu nowych materiałów elektroluminescencyjnych.

Wyniki badań spektroskopowych i elektrochemiluminescencyjnych dotyczą trzech wybranych związków z tej grupy:

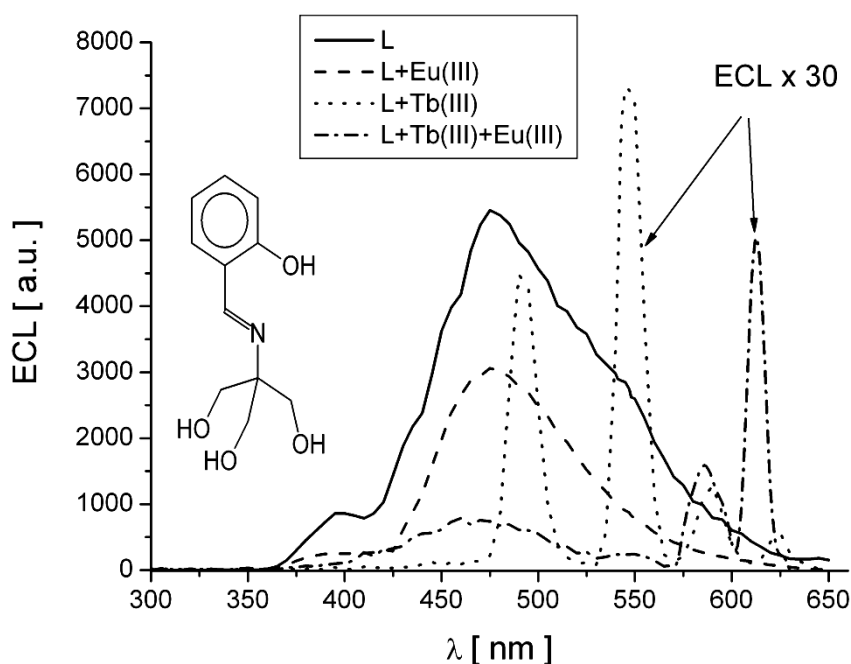
N,N'-bis(2,4-dihydroksobenzylideno)1,2-diaminobenzen, (DHDA) [H4]

2-salicylideno-2-hydroksymetylo-1,3-propanodiol (SHB1) [H7]

1,10-disalicylideno-4-7-diaza-1,10-decyldiamina (SHB2) [H7]

Wykazały one interesujące właściwości fotochemiczne i koordynacyjne badanych zasad Schiffa: tworzenie stabilnych kompleksów z jonami lantanowców w wodzie oraz fotochromizm związany z równowagą keto-enolową [H4,89]. Wykorzystując ligandy SHB1 i SHB2 w kompleksie z jonami Tb^{3+} i Eu^{3+} , wykazałem występowanie układu ECL z dwoma centrami emisji [H7].

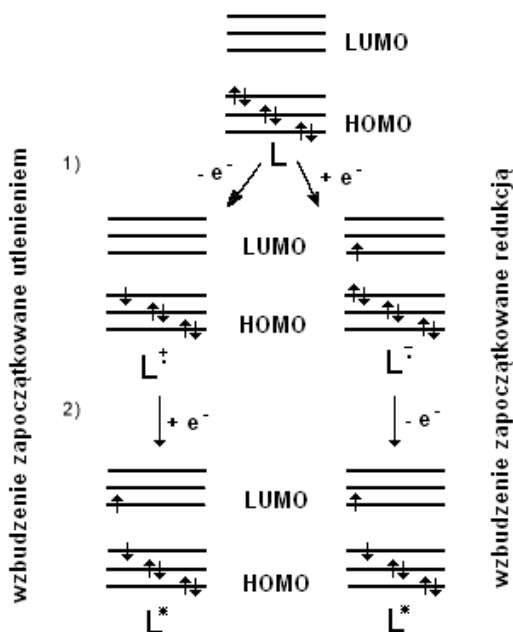
W zależności od stosunku molowego składników $Tb^{3+}:Eu^{3+}$:ligand i odczynu roztworu, barwa emitowanego światła zmienia się w zakresie od zielonego do pomarańczowego. Rys. 11



Rys. 11 Widma ECL układu $Tb^{3+}/SHB1/Eu^{3+}$. Stosunek molowy składników: 0.5:1:0.5, katoda $AlAl_2O_3$, amplituda -40V, częstotliwość 40 Hz, czas impulsu 150 μ s

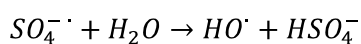
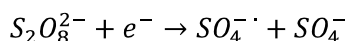
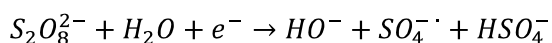
Elektrochemiczne wzbudzenie liganda (lub kompleksu), zależnie od jego natury i warunków eksperymentu, może przebiegać na drodze utleniania→redukcji lub redukcji→utlenienia. Jednoelektronowe reakcje redoks mogą generować takie same stany

wzbudzone, jakie zapewnia fotowzbudzenie cząsteczki, jonu lub kompleksu. W procesie utlenienia→redukcji elektron jest w pierwszej kolejności usuwany z najwyższej obsadzonego orbitalu molekularnego związku (lub odpowiednio z obsadzonego poziomu jonu metalu). Jeżeli poziomy energetyczne najniższego nieobsadzonego orbitalu formy utlenionej cząsteczki i reduktora są odpowiednio dopasowane, elektron może być wprowadzony na najniższy, nieobsadzony orbital (LUMO), co powoduje utworzenie produktu w stanie wzbudzonym. Analogicznie, na drodze redukcji→utlenienia, właściwości utleniacza w etapie drugim decydują o powstaniu produktu w stanie podstawowym lub wzbudzonym (Rys.12).

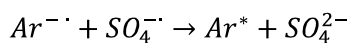
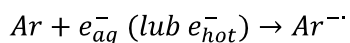


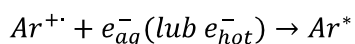
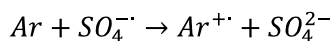
Rys. 12 Schemat procesu wzbudzenia luminoforu L na drodze utleniania→redukcji i redukcji→utlenienia [85]

Mechanizm wzbudzenia cząsteczek organicznych w wysokonapięciowej ECL przebiega dwuetapowo. Etap pierwszy to emisja elektronów do pasma przewodzenia wody i utworzenie rodników w bezpośrednim sąsiedztwie elektrody. Ponieważ najczęściej dodawanym koreaktantem w układach ECL są nadtlenodisiarczany lub siarczany, przebieg procesów jest następujący [H7]:



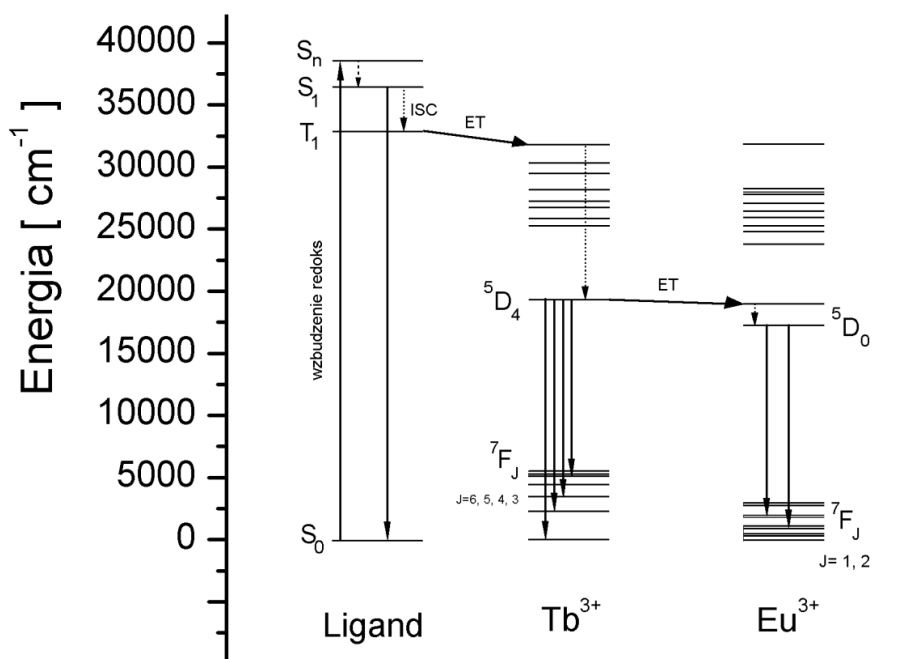
Etapem drugim, w przypadku ligandów aromatycznych jest rodnikowe utlenienie lub redukcja prowadzące do wzbudzenia elektronowego:





Przeniesienie energii ze stanów $^3\pi\pi^*$ ligandów aromatycznych do poziomów emisyjnych jonów lantanowców powoduje znaczne podwyższenie ich luminescencji. Ten typ sensybilizacji jest szczególnie dobrze poznany dla kompleksów Tb(III) i Eu(III), ponieważ dużo związków organicznych pełniących rolę ligandów, wykazuje energię stanów trypletowych zbliżoną do poziomów emisyjnych tych jonów. Wyniki badań elektrochemiluminescencji wybranych przez mnie kompleksów lantanowców wskazują jednoznacznie, że dominujący wpływ na wydajność ECL ma wydajność wzbudzenia liganda w procesie redoks oraz wydajność wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia energii typu ligand-metal [H5, H6, H7, H10, H11]. W układach elektrochemiluminescencyjnych elementem godnym uwagi jest również koreaktant (nadtlenodisiaroczan potasu), którego dodatni wpływ na wydajność ECL jest również znaczny [90].

Rysunek 13 przedstawia poglądowy schemat przekazu energii do jonów lantanowców w jednym z badanych układów ECL zawierającym dijadrowy kompleks jonów terbu i europu z 2-salicylideno-2-hydroksymetylo-1,3-propanodiolem [H7].

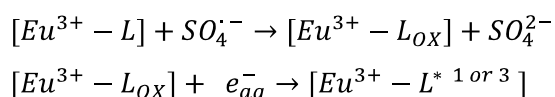


Rys. 13 Schemat przekazu energii do jonów lantanowców w procesie wzbudzenia na drodze redukcji-utlenienia kompleksującego liganda

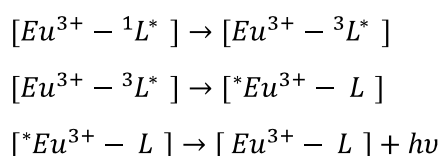
Natężenie elektrochemiluminescencji roztworów badanych kompleksów (a zwłaszcza kompleksów jonów terbu) nie klasyfikuje się do miana ultrasłabych. Uzyskiwane natężenie emisji jest wystarczające, aby do ich analizy spektralnej wykorzystać monochromator, co znacznie ułatwia i przyspiesza rejestrację widm ECL.

Podobnie jak przy badaniu układów chemiluminescencyjnych, w metodzie elektrowzbudzenia zastosowałem kompleksy lantanowców z ligandami nieorganicznymi takimi jak heteropolianiony skondensowane i jony azydkowe [H8, 85]. Kompleksy $\text{Na}_9\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}$ i $\text{Na}_9\text{TbW}_{10}\text{O}_{36}$ nie wykazują właściwości elektrochemiluminescencyjnych. Ich obecność powoduje tłumienie emisji elektrody glinowej, prawdopodobnie na skutek oddziaływania z czynnikami redukującymi przy powierzchni elektrody.

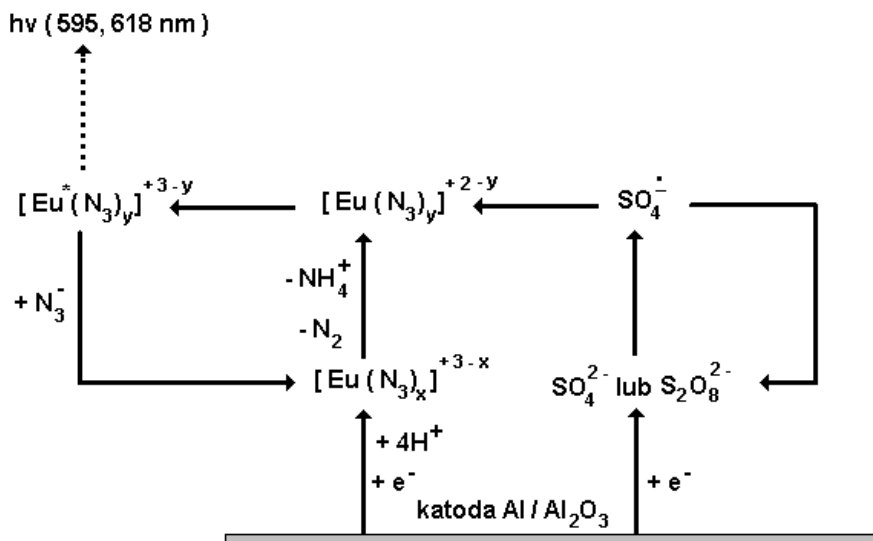
Elektrochemiluminescencja kompleksów europu wykazuje dużo niższą wydajność niż kompleksów terbu. Wynika to z faktu, że mimo ich wydajności luminescencyjne są zbliżone, to jednak ich właściwości redoks są znacząco odmienne. Jon Tb(III) jest trudny do jednoelektronowej redukcji lub utlenienia: $E^0(\text{Tb}^{3+}/\text{Tb}^{2+}) = -3.7\text{V}$ oraz $E^0(\text{Tb}^{4+}/\text{Tb}^{3+}) = +3.1\text{V}$, natomiast jon Eu(III), pomimo że jest ekstremalnie trudny do utlenienia: $E^0(\text{Eu}^{4+}/\text{Eu}^{3+}) = 6.4\text{V}$, jest natomiast najłatwiejszy do redukcji: $E^0(\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}) = -0.35\text{V}$ [91]. Decyduje to o jego łatwej redukcji na katodzie glinowej przez silne reduktory takie jak e_{aq}^- lub zredukowane formy liganda [92]. Dlatego wzbudzenie jonów Eu(III) poprzez inicjalizowaną redukcję liganda jest mało prawdopodobne. W tym przypadku właściwa wydaje się droga utlenienia – redukcji przebiegająca według schematu:



W przypadku wzbudzenia liganda do stanu singletowego, ma miejsce przejście międzysystemowe i przeniesienie energii na poziom rezonansowy $^5\text{D}_0$ jonu europu przy 2.1eV, który ulega promienistej dezaktywacji $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$:



Szczególnym przypadkiem jest układ zawierający kompleks azydkowy europu. Jest to pierwszy kompleks z ligandem nieorganicznym, który w warunkach katodowej polaryzacji elektrody glinowej w roztworze wodnym wykazuje emisję z poziomu $^5\text{D}_0$. Na podstawie wcześniejszych doniesień foto- i elektroredukcji jonów metali d i f – elektronowych [93,94] zaproponowałem mechanizm zachodzących procesów w układzie: katodowo polaryzowana elektroda $\text{Al} \setminus \text{Al}_2\text{O}_3 \setminus \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \setminus \text{Eu}^{3+} \setminus \text{N}_3^-$ (Rys.14) [85].



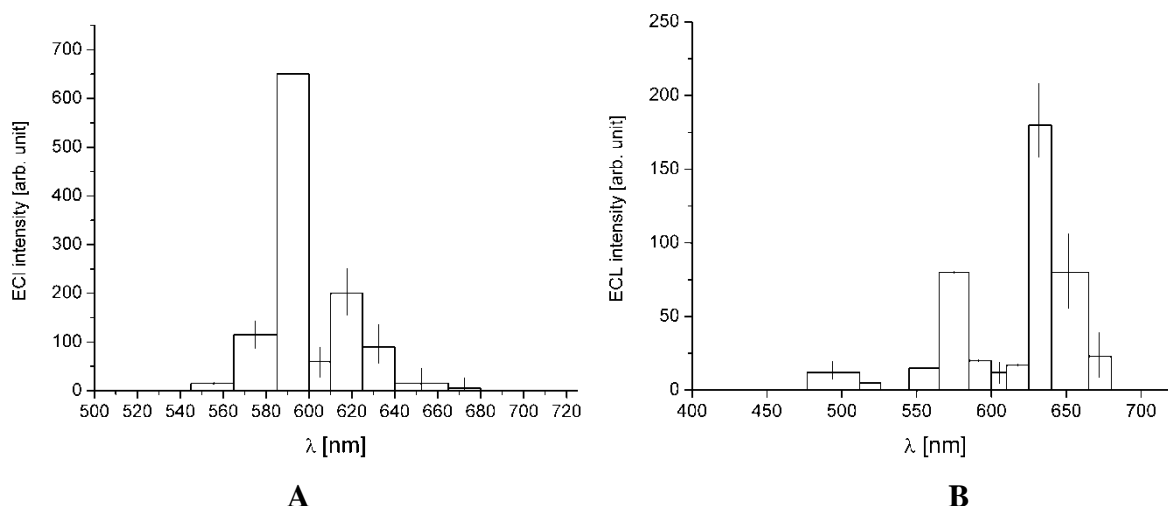
Rys. 14 Schemat elektrowzbudzenia i redukcji azydowego kompleksu europu(III) przy katodowo polaryzowanej elektrodzie glinowej w roztworze wodnym.

4.3 Ultraślaba elektrochemiluminescencja hydratowanych jonów Eu^{3+} i Dy^{3+} [H9, H12]

Doniesienia o wykorzystaniu jonów europu w badaniach elektrochemiluminescencyjnych są nieliczne i dotyczą jego kompleksów, głównie chelatowych [95,96]. Wydajność ECL tych układów jest dużo niższa niż analogicznych układów z jonami terbu wskutek różnic we właściwościach redoks jonów Tb^{3+} i Eu^{3+} .

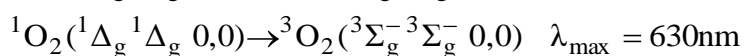
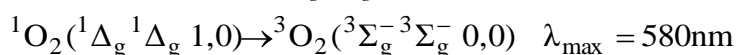
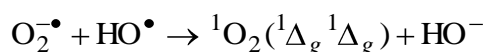
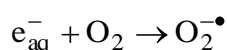
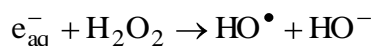
Mechanizm wzbudzenia jonów Dy^{3+} na elektrodzie glinowej jest analogiczny jak w przypadku jonów Tb^{3+} . Mała wydajność ECL wynika z mniejszej wydajności luminescencji tych jonów oraz mniejszej wydajności przekazu energii z poziomu ^1P (6,1 eV) a zwłaszcza ^3P (3,0 eV) tlenku glinu [H9].

W pracy [H12] przedstawiłem wyniki badań nad wpływem hydratowanych jonów europu na elektrogenowaną katodowo (Al/Al₂O₃) luminescencją w obecności różnych przeciwjonów (siarczanowych(VI), chlorkowych, chloranowych(VII)). Celem badań było wyjaśnienie mechanizmu powstawania ECL z udziałem jonów Eu oraz poznanie wpływu koreaktantów: $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ i H_2O_2 na przebieg tego procesu. Specyfika pomiarów ultrasłabych świeceń wymagała wyeliminowania silnej emisji generowanej przez procesy promieniste zachodzące w warstwie Al₂O₃ elektrody glinowej. W tym celu zastosowano filtr odcinający $\lambda < 560$ nm. Zarejestrowane widmo ECL dla siarczanu europu w obecności $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ przedstawiono na Rys. 15A. Jak widać, w widmie występują dwa najbardziej intensywne pasma emisyjne odpowiadające przejściom $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (594 nm) i $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (613 nm).

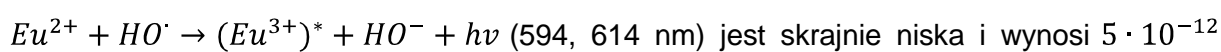


Rys. 15 Widma ECL wodnych roztworów $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ (10^{-3} mol/dm³) w obecności $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0.05 mol/dm³) **(A)** oraz H_2O_2 **(B)**. Warunki eksperymentu: katoda AlAl_2O_3 , przeciwelektroda: Pt, częstotliwość 100Hz, amplituda napięcia -40V, ładunek pojedynczego impulsu: 50 μC

Analogiczne badania ECL jonów europu z udziałem nadtlenu wodoru jako koreaktanta, nie wykazały charakterystycznej emisji dla jonów Eu^{3+} (Rys. 15B). Szczytkowa emisja w zakresie $\lambda \approx 580$ nm i $\lambda \approx 630$ nm jest skutkiem przejść elektronowo-oscylacyjnych w dimolach tlenu singletowego tworzącego się w reakcjach rodnikowych z udziałem uwodnionych elektronów generowanych przez katodę glinową, rozpuszczonego tlenu i nadtlenu wodoru [97]:



Występowanie w roztworze koreaktantów takich jak H_2O_2 lub $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ jest źródłem silnych rodnikowych utleniaczy HO^\bullet lub $\text{SO}_4^{\bullet -}$. Wartości standardowych potencjałów redoks utleniacza i reduktora $E^0 \text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+} = -0.35\text{V}$, $E^0 \text{SO}_4^{\bullet -}/\text{SO}_4^{2-} = 3.4\text{V}$, $E^0 \text{HO}^\bullet/\text{HO}^- = 2.0\text{V}$ jednoznacznie wskazują, że rodnikowe wzbudzenie jonów europu powinno zachodzić również w przypadku H_2O_2 . Potwierdzają to wcześniejsze wyniki badań układów chemiluminescencyjnych (CL) zawierających jonu Eu^{2+} i H_2O_2 [43, 98]. Należy jednak zauważyć, że wydajność kwantowa reakcji chemiluminescencji:



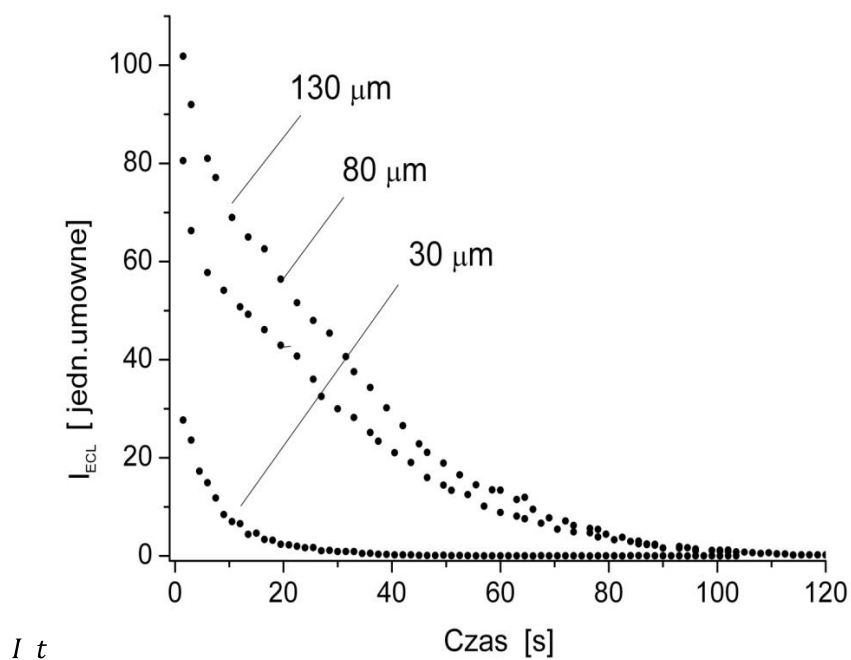
jest skrajnie niska i wynosi $5 \cdot 10^{-12}$ [41,42]. Ponadto ilości substratów (Eu^{2+} i HO^\bullet), generowanych w jednostce czasu w procesie ECL, są dużo mniejsze niż w metodzie CL. Dlatego zjawisko rodnikowego

wzbudzenia hydratowanych jonów europu w procesie ECL, choć energetycznie dozwolone nie może zostać zaobserwowane. Głównym źródłem wzbudzenia jonów europu ($\lambda_{\max}(\text{abs})=394 \text{ nm}$) w tym procesie jest reabsorpcja promieniowania emitowanej przez katodę glinową [H12]. Tezę tą potwierdzają wyniki badań w układzie ECL z nieemitującymi elektrodami platynowymi [99], gdzie również nie udało się zaobserwować emisji solwatowanych jonów Eu^{3+} pomimo zastosowania czułych kamer CCD oraz nadtlenodisiarczanu, jako koreaktanta.

4.4 Wykorzystanie kompleksów jonów terbu w oznaczaniu grubości porowatej warstwy Al_2O_3 metodą ECL [H10]

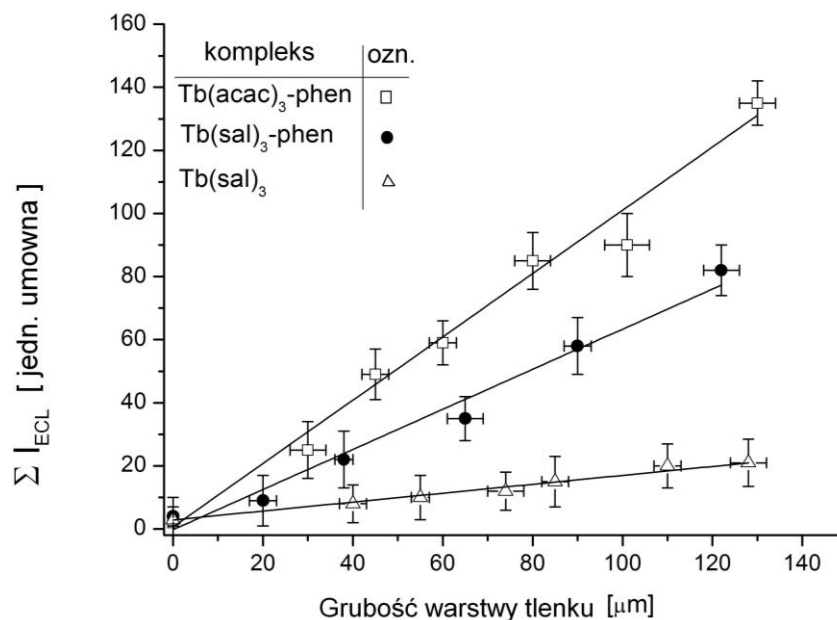
Proces anodowego utlenienia glinu w roztworach wodnych o niskiej wartości pH prowadzi do powstania warstwy tlenku o porowatej strukturze [100,101]. Z technicznego punktu widzenia porowate powłoki tlenkowe na powierzchni aluminium mają duże znaczenie zarówno antykorozyjne jak i dekoracyjne. Dotychczas w pomiarach parametrów warstw: zaporowej i porowatej Al_2O_3 wykorzystywano metody elektrochemiczne i optyczne (pomiar mikroskopowe a w szczególności pomiar współczynnika refrakcji) [102,103]. W swoich badaniach wykazałem, że w warunkach silnej katodowej polaryzacji elektrody glinowej zachodzi proces wydajnej luminescencji nanowarstwy Al_2O_3 domieszkowanej kompleksami terbu i dysprozu [H5]. Dalsze badania wykazały możliwość elektrowzbudzenia kompleksów lantanowców również w porowatej warstwie tlenku glinu. Pomiar dotyczył analizy natężenia elektroluminescencji elektrody glinowej pokrytej porowatą warstwą Al_2O_3 domieszkowaną kompleksami terbu w wodnym roztworze $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Najbardziej odpowiednie do tego celu okazały się nierozpuszczalne w wodzie kompleksy z takimi ligandami jak acetyloaceton (acac), fenantrolina (phen) i disalicylidenoetylenodiamina (sal). Natężenie ECL było rejestrowane dla pasma $\lambda=545\text{nm}$ widma emisyjnego jonów terbu (Rys. 16). Ze względu na zmienne w czasie natężenie ECL, w obliczeniach stosowano wartości integralnego

natężenia ECL:
$$I(t) = \int_0^t I(t) dt$$



RYS. 16 Zależność natężenia ECL od czasu dla $\lambda=545\text{nm}$ na elektrodach AlAl_2O_3 , pokrytych warstwą porowatą tlenku o różnej grubości z zaadsorbowanym kompleksem $\text{Tb}(\text{acac})_3\text{phen}$

Szybki zanik sygnału ECL spowodowany był niewielką ilością zaadsorbowanego kompleksu ulegającego degradacji rodnikowej w procesie wzbudzenia. Badania wykazały liniową zależność sygnału ECL od grubości warstwy porowatej w zakresie od 0-120 μm (Rys. 17).



RYS. 17 Zależność integralnego natężenia ECL od grubości warstwy porowatej Al_2O_3 dla wybranych kompleksów terbu

Pomiary ECL mogą być również wykorzystane do oceny stopnia porowatości powłoki Al_2O_3 . Warstwy tlenkowe tej samej grubości o większej liczbie porów na jednostkę powierzchni wykazują proporcjonalnie większe natężenie ECL.

Obecne moje badania w tym zakresie obejmują dalszą optymalizację metody elektroforetycznego osadzania kompleksów w warstwie Al_2O_3 oraz stosowania nowych kompleksów terbu o możliwie największej wydajności kwantowej luminescencji.

5.0 Podsumowanie

Materiał zawarty w niniejszym opracowaniu obejmuje moje wyniki badań nad chemiluminescencją i katodowo generowaną elektrochemiluminescencją kompleksów lantanowców. Poznanie roli jonów Ln^{3+} w tych procesach było realizowane poprzez projektowanie nowych układów CL i ECL, badania kinetyczne i spektralne ultrasłabych świeceń oraz budowę i ciągłą modyfikację aparatury pomiarowej, zależnie od wymagań analizowanych układów reakcyjnych. Jako nieodłączny element pracy z kompleksami lantanowców stosowałem również takie techniki pomiarowe jak: spektroskopię absorpcyjną w zakresie UV-VIS [**H1**, **H4**, **H9**, **H11**], w zakresie poczerwieni [**H6**, **H8**], spektroskopię emisyjną w zakresie UV-VIS [**H1**, **H4**, **H6**, **H9**, **H11**], pomiary emisyjnych czasów życia stanów wzbudzonych jonów $\text{Ln}(\text{III})$ [**H6**, **H8**], selektywną spektroskopię wzbudzenia jonu $\text{Eu}(\text{III})$ w zakresie przejścia $5\text{D}_0 \leftarrow 7\text{F}_0$ [**H8**] oraz analizę elementarną [**H6**, **H8**].

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że rola pełniona przez lantanowce w układach CL i ECL w pełni zależy od ich właściwości utleniająco-redukujących, dopasowania poziomów emisyjnych do energii wydzielonej w etapie wzbudzania produktów reakcji oraz od otoczenia koordynacyjnego jonu. Jony występujące na nietrwałych stopniach utlenienia, np. Eu^{2+} , Sm^{2+} , Yb^{2+} biorą bezpośredni udział w inicjacji procesu chemiluminescencji w reakcjach typu Fentona. Jeśli wykazują właściwości luminescencyjne, (np. jony europu), to niezależnie od roli inicjatora sprawdzają się, jako emitery CL.

Stosunkowo rzadko są spotykane układy, w których jony lantanowców tłumią chemiluminescencję. Przykład stanowią układy zawierające porfiryny oraz ich kompleksy z metalami d-elektronowymi i lantanowcami [**H1**]. Tłumienie emisji porfiryny przez paramagnetyczne jony lantanowców, związane z efektem ciężkiego atomu zwiększającego sprzężenie spin-orbita, prowadzi do deaktywacji poziomu wzbudzonego przez przejście międzysystemowe.

Najważniejszą i jednocześnie najbardziej powszechną funkcją kompleksów lantanowców w układach CL jest sensybilizacja chemiluminescencji. Kluczowe znaczenie mają tutaj kompleksy jonów Tb^{3+} oraz Eu^{3+} ze względu na wspomniane wcześniej dopasowanie swoich poziomów emisyjnych do trypletowych stanów wzbudzonych produktów reakcji rodnikowego

utleniania organicznych komponentów układów CL. Zastosowanie kompleksów Ln^{3+} w tej roli jest powszechne, głównie w aspekcie aplikacyjnym, w oznaczeniach ilościowych substancji pełniących ważne funkcje w biologii i medycynie. Tematyka analityczna w odniesieniu do chemii- i elektrochemiluminescencji została celowo pominięta w niniejszym opracowaniu, ponieważ nie stanowi głównego celu badawczego, a jej bogata bibliografia, różnorodność tematyczna oraz ograniczona objętość autoreferatu, nie pozwalają na zamieszczenie jej pełnej charakterystyki.

Ze względu na rodnikowy charakter reakcji w układach chemiluminescencyjnych, rola jonów i kompleksów lantanowców spełniana w układach elektrochemiluminescencyjnych jest podobna. Przeprowadzone przeze mnie badania katodowej elektrochemiluminescencji wykazały, że emisja wzbudzonych jonów i kompleksów Tb^{3+} i Dy^{3+} zachodzi zarówno przy powierzchni elektrody Al jak również w warstwie Al_2O_3 . Na tej podstawie opracowałem porównawczą metodę elektroluminescencyjnego oznaczania grubości i stopnia porowatości warstwy tlenkowej.

Zagadnienia przedstawione w pracach będących przedmiotem postępowania habilitacyjnego nie ograniczają moich zainteresowań tylko do zakresu chemii- i elektrochemiluminescencji. Zbudowana aparatura umożliwi mi również rozwijanie tematyki badawczej z zakresu klasycznej radioluminescencji [104] jak i autoradioluminescencji związków uranu (komunikat 10, konferencje krajowe). Poszukiwania wysokowydajnych emiterów dla układów CL i ECL prowadzę w ramach badań nad kompleksami lantanowców również w współpracy z innymi ośrodkami naukowymi [105-107]

W zakończeniu ostatniego rozdziału niniejszego opracowania przedstawiam najważniejsze osiągnięcia mojej rozprawy habilitacyjnej:

- projekt i budowa modułowej aparatury pomiarowej do rejestracji chemii- i elektrochemiluminescencji pracującej metodą SPC i ESPC,
- Charakterystyka kinetyczna i spektralna, zaproponowanie mechanizmów generujących chemiluminescencję w typowo nieorganicznych układach CL z nadtlenkiem wodoru, jako utleniaczem,
- Wykazanie wpływu jonów węglanowych na chemiluminescencję jonów europu w układzie CL zawierającym dwa emitery,
- wyjaśnienie mechanizmu ultrasłabej emisji hydratowanych jonów europu w procesie katodowo generowanej wysokonapięciowej elektrochemiluminescencji na elektrodzie $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$
- Zastosowanie dijadrowych kompleksów lantanowców z zasadami Schiffa do otrzymania układów elektrochemiluminescencyjnych wykorzystujących zjawisko „kaskadowego”, przeniesienia energii typu $\text{ligand} \rightarrow \text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$,

- opracowanie metody oznaczania grubości porowatej warstwy Al₂O₃ na powierzchni aluminium metodą elektrochemiluminescencji

Literatura cytowana:

- [H1] K. Staninski, M. Kaczmarek, S. Lis, M. Elbanowski, J. Solid State Chem. 171 (2003) 208-211
- [H2] M. Elbanowski, K. Staninski, M. Kaczmarek, S. Lis, Int. J. Photoenergy 5 (2003) 239-242
- [H3] K. Staninski, M. Kaczmarek, M. Elbanowski, J. All. Compd. 380 (2004) 177-180
- [H4] K. Staninski, S. Lis, Int. J. Photoenergy 7 (2005) 147-151
- [H5] K. Staninski, S. Lis, D. Komar, Electrochem. Commun. 8 (2006) 1071 – 107
- [H6] S. Lis, K. Staninski, T. Grzyb, Int. J. Photoenergy Vol. 2008 (2008), Art. ID 131702, 6 pages.
- [H7] K. Staninski, S. Lis, J. All. Compd., 451 (2008) 81-83
- [H8] S. Lis, S. But, K. Staninski, M. Jesiołowska, J. Rare Earths 26 (2008) 192-197
- [H9] K. Staninski, M. Kaczmarek, S. Lis, D. Komar, A. Szyzewski, J. Rare Earths 27 (2009) 593-597
- [H10] K. Staninski, J. Lum. 130 (2010) 114-116
- [H11] S Lis, M. Kaczmarek, K. Staninski, S. Krompiec, N. Kuźnik, J. Rare Earths 28 (2010) 868-873
- [H12] K. Staninski, S. Lis, Opt. Mater. 33 (2011) 1540-1543
- [1] J.-C.G. Bünzli, G.R. Chopin, *Lanthanide Probes in Life*, Elsevier, Amsterdam 1989
- [2] C.H. Evans, *Biochemistry of the Lanthanides*, Plenum Press, New York, 1990
- [3] W. De W. Horrocks, D.R. Sudnick, Acc. Chem. Res. 14 (1981) 384
- [4] W. De Jersey, P.J. Morley, R.B. Martin, Biophys. Chem. 240 (1971) 299
- [5] J. Kroh, Chemiluminescencja w fazie ciekłej, Societatis Scientiarum Łodziensis Acta Chimica, tom 5, 1960
- [6] V. Balzani, F. Boletta, J. Photochem. 17 (1981) 479
- [7] J. Lee, H.H Seliger, Photochem. Photobiol. 4 (1965) 1015
- [8] R.S. Givens, D.A. Jencen, C.M. Riley, J.F. Stobaugh, H.Chokshi, N. Hanaoka, J. Pharm. Biomed. Anal., 8 (1990) 477
- [9] R.D. Mussel, D.G. Nocera, J. Am. Chem. Soc., 110 (1988) 2764
- [10] G. N. Chen, Anal. Chim. Acta, 236 (1990) 495
- [11] J. Sławiński, *Metody badania słabych emisji fotonowych z układów biologicznych*, Biospektroskopia, t. 3, 107-214, pod red. J. Twardowskiego, PWN, Warszawa 1989
- [12] S. Tryka, Computers Chem., 22 (1998) 113
- [13] C. Dodeigne, L. Thunus, R. Lejeune, Talanta, 51 (2000) 415
- [14] R. F. Vassil'ev, A. A. Vichutinskii, *Nature*, 194 (1962) 1276
- [15] J. Stauff, H. Schmidkunz, G. Hartmann, *Nature* 198 (1963) 281
- [16] A. U. Khan, M. Kasha, *Nature* 204 (1964) 241
- [17] A. A. Vichutinskii, *Nature*, 206 (1965) 292
- [18] C. Görller-Walrand, K. Binnemans, *Spectral intensities of f-f transitions*, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, eds.: K. A. Gschneidner, Jr., LeRoy Eyring, Elsevier, 25 (1998) 101
- [19] W.T. Carnall, J.V. Beitz, H. Crosswhite, K. Rajnak, J.B. Mann, *Spectroscopic properties of the f-elements in compounds and solution*, Systematics and Properties of the Lanthanides, ed. S.P. Sinha, (1983), 389
- [20] B.G. Wybourne, L. Smentek, *Optical Spectroscopy of Lanthanides. Magnetic and Hyperfine Interactions*, Chapter 22, Luminescence of lanthanide doped materials, CRC Press, (2007) 299

- [21] B.R. Judd, *Phys. Rev.*, 127 (1962) 750
- [22] G.S. Ofelt, *J. Chem. Phys.*, 39 (1962) 511
- [23] S. Lis, M. Elbanowski, M. Mąkowska, Z. Hnatejko, *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, 150 (2002) 233
- [24] P. Gawryszewska, O.L. Malta, L.R. Longo, F.R.G. da Silva, S. Alves, K. Mierzwicki, Z. Latajka, M. Pietraszkiewicz, J. Legendziewicz, *Chem. Phys. Chem.*, 5 (2004) 1577
- [25] G.F. de Sá, O.L. Malta, C. de Mello Donegá, A.M. Simas, R.L. Longo, P.A. Santa-Cruz, E.F. da Silva Jr, *Coord. Chem. Rev.* 196 (2000) 165
- [26] H.L. HAndl, R.J. Gillies, *Life Sci.* 77 (2005) 361
- [27] F.S. Richardson, *Chem. Rev.* 82 (1982) 541
- [28] J. Geroges, *Analyst*, 118 (1993) 1481
- [29] H.H. Seliger, *The origin of bioluminescence*, *Photochem. Photobiol.*, 21 (1975) 355
- [30] J. Lee, H.H. Seliger, *Quantum yields of the luminol chemiluminescence reaction in aqueous and aprotic solvents*, *Photochem. Photobiol.*, 15 (1972) 227
- [31] H.A. Mottola, D. Perez-Bendito, *Anal. Chem.*, 66 (1994) 131R
- [32] K. Hayakawa and S. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 47 (1974) 1162
- [33] Z. Cheng, G. Yan, Y. Li, W. Chang, *Anal. Bioanal. Chem.*, 375 (2003) 376
- [34] A.R. Bowie, M.G. Sanders, P.J. Worsfold, *J. Biolum. Chemilum.*, 11 (1996) 61
- [35] Z. Fan and L. Qingxiong, *Talanta*, 40 (1993) 1557
- [36] J.– M. Lin and T. Hobo, *Anal. Chim. Acta*, 323 (1996) 69
- [37] Stauff, U. Sander, W. Jaeschke, *Chemiluminescence and Bioluminescence*, Eds. D.M. Hercules, M. Cormier, J. Lee. Plenum Press, New York, 1973
- [38] J. Wierzchowski, D. Sławińska, J. Sławiński, *Z. Phys. Chem. N.F.*, 148 (1986) 197
- [39] F. McCapra and A. Burford, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1976), 607
- [40] J. Hayashi, M. Yamada and T. Hobo, *Anal. Chim. Acta*, 247 (1991), 27
- [41] M. Elbanowski, J. Wierzchowski, M. Paetz, J. Sławiński, *Z. Naturforsch.* 38a, (1983) 808
- [42] M. Elbanowski, K. Staninski, M. Kaczmarek, *Spectrochim. Acta A.*, 54 (1998) 2223
- [43] M. Elbanowski, B. Mąkowska, K. Staninski, M. Kaczmarek, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, 130 (2000) 75
- [44] B.T. Zhang, J.M. Lin, *Luminescence*, 25 (2010) 322
- [45] W.DeW. Horrocks Jr, D.R. Sudnick, *J. Am. Chem. Soc.*, 101(1979) 334
- [46] R.F.Vasiliev, *Opt. Spektr.* 18 (1965) 236
- [47] V.S. Sharov, V.A. Kazamanov, Y.A. Vladimirov, *Free Radical Bio. Med.*, 7 (1989) 237
- [48] B.T. Zhang, J.M. Lin, *Lumin.* 25 (2010) 322
- [49] M. Elbanowski, M. Kaczmarek, K. Staninski, *J. Alloys Compd.*, 275 (1998) 225
- [50] K. Staninski, M. Kaczmarek, G. Schroeder, M. Elbanowski, *Monatsh. Chem.*, 130 (1999) 1311
- [51] S. Igarashi, T. Nagoshi, T. Kotake, *Anal. Lett.* 33 (2000) 3271
- [52] N.C. Maiti, M. Ravikanth, *J. Photochem. Photobiol. A* 101 (1996) 7.
- [53] K. Kalyanasundaram, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 2453
- [54] G. Szintay, A. Horvath, *Inorg. Chim. Acta* 324 (2001) 278
- [55] O.A. Serra, C.R. Neri, Y. Iamamoto, E.J. Nassar, P.S. Calefi, A. Cicillini, C.M.C.P. Manso, *J. Inc. Phenom. Macr. Chem.* 35 (1999) 271
- [56] J. Chrysochoos, K. Beyene, *J. Lumin.* 81 (1999) 209
- [57] D.E. Reichert, J.S. Levis, C.J. Anderson, *Coord. Chem. Rev.* 183 (1999) 3
- [58] N. Richardson, J.A. Davies, B. Radüchel, *Polyhedron*, 18 (1999) 2457
- [59] Z. Yaqin, Y. Binsheng, *Spectrochim. Acta Part A*, 62 (2005) 641
- [60] Z. Wang, B Yang, *Spectrochim. Acta Part A*, 65 (2006) 946
- [61] L. Duan, Y.Q. Zhao, B.S. Yang, *Spectrochim. Acta Part A*, 68 (2007) 165
- [62] A.E.O. Fisher, T.A. Hague, C.L. Clarke, D.P. Naughton, *Biochem. Biophys. Res. Common.*, 323 (2004) 163
- [63] L.R. Faulkner, A. J. Bard, *Electroanal. Chem.*, A.J. Bard Ed., Marcel Dekker, New York 1977, 10 (1977) 1
- [64] M.M. Richter, *Chem. Rev.*, 104 (2004), 3003

- [65] J. T. Maloy, ECL Theory: Mass Transfer and Homogeneous Kinetics, in: *Electrogenerated Chemiluminescence*, Ed. A.J. Bard, Marcel Dekker Inc. New York (2004), 101-162
- [66] A. Kapturkiewicz, Electron Transfer and Spin Up-Conversion Processes, in: *Electrogenerated Chemiluminescence*, Ed. A.J. Bard, Marcel Dekker Inc. New York (2004) 163-212
- [67] N. D. Danielson, Analytical Applications: Flow Injection, Liquid Chromatography, and Capillary Electrophoresis, in: *Electrogenerated Chemiluminescence*, Ed. A.J. Bard, Marcel Dekker Inc. New York (2004) 397-443
- [68] M. Zhou, G.P. Robertson, J. Rooverst, *Inorg. Chem.*, 44 (2005), 8317
- [69] D. Bruce, M.M. Richter, *Anal. Chem.* 74 (2002) 3157
- [70] A. Kapturkiewicz, T.-Ming Chen, I.R. Laskar, J. Nowacki, *Electrochem. Commun.*, 6 (2004) , 827
- [71] A. Kapturkiewicz, P. Szrebowaty, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2002, 3219
- [72] Y. Mo, F. Li, B. Zheng, S. Yang, H. Yuan, Y. Guo, D. Xiao, *Electroanal.*, 24 (2012) 1887
- [73] Z. Cai, Z. Lin, X. Chen, T. Jia, P. Yu, X. Chen, *Luminescence*, 25 (2010) 367
- [74] V.V. Yagov, A.S. Korotkov, *J. Anal. Chem.* 61 (2010) 1006
- [75] J. Suomi, S. Kulmala, Hot electron-induced Electrogenerated Chemiluminescence, in: *Reviews in Fluorescence*, ed. Ch.D. Geddes, 6 (2009) 47-73
- [76] A.P. Demchenko, *Introduction to Fluorescence Sensing*, Springer Science+Business Media B.V. (2009) 335-370
- [77] S.P. Farry, R.M. Wightman, Organic ECL Systems, in: *Electrogenerated Chemiluminescence*, Ed. A.J. Bard, Marcel Dekker Inc. New York (2004) 273-320
- [78] M.M. Richter, Metal Chelate Systems, in: *Electrogenerated Chemiluminescence*, Ed. A.J. Bard, Marcel Dekker Inc. New York (2004) 321-358
- [79] S. Kulmala, A. Kulmala, M. Helin, I. Hyppänen, *Anal. Chim. Acta*, 359 (1998) 71
- [80] S. Kulmala, A. Kulmala, T. Ala-Kleme, J. Pihlaja, *Anal. Chim. Acta*, 367 (1998) 17
- [81] S. Kulmala, T. Ala-Kleme, H. Joela, A. Kulmala, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 232 (1998) 91
- [82] N. Klein, M. Albert, *J. Appl. Phys.* 53 (1982) 5840
- [83] A. Hakanen, E. Laine, M. Latva, T. Ala-Kleme, K. Haapakka, *J. All. Compd.*, 275-277 (1998) 476
- [84] A. Hakanen, E. Laine, M. Latva, T. Ala-Kleme, K. Haapakka, *J. All. Compd.*, 275-277 (1998) 476
- [85] K. Staninski, S. Lis, *Wiad. Chem.*, 61 (2007) 279
- [86] C.M. da Silva, D.L. da Silva, L.V. Modolo, R.B. Alves, M. A. de Resende, C.V.B. Martins, Â. de Fátima, *J. Adv. Res.* 2 (2011) 1
- [87] S. Kumar, D.N. Dhar, P.N. Saxena, I.T. Kanpur, *J. Sci. Ind. Res.*, 68 (2009) 181
- [88] A. Prakash, D. Adhikari, *Int. J. ChemTech Res.*, 3 (2011) 1891
- [89] J. Zhao, B. Zhao, J. Liu, W. Xu, Z. Wang, *Spectr. Acta A*, 57 (2000) 233
- [90] W. Miao, J.-P. Choi, Coreactants, in: *Electrogenerated Chemiluminescence*, Ed. A.J. Bard, Marcel Dekker Inc. New York (2004) 213-271
- [91] W.T. Carnall, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, K.A. Gschneider, L.R. Eyring, Eds, Vol. 3. Chapt. 24, pp.171-208, North Holland, Amsterdam 1979
- [92] Q. Jiang, M. Håkansson, A.-M. Spehar, J. Ahonen, T. Ala-Kleme, S. Kulmala, *Anal. Chim. Acta*, 558 (2006) 302.
- [93] R. Jurczakowski, M. Orlik, *J. Electroanal. Chem.*, 574 (2005) 311
- [94] H. Kunkely, A. Vogler, *Inorg. Chem. Commun.*, 8 (2005) 117
- [95] M. Latva, S. Kulmala, K. Haapakka, *Inorg. Chim. Acta*, 247 (1996) 209
- [96] Q. Jiang, M. Håkansson, A.-M. Spehar, J. Ahonen, T. Ala-Kleme, S. Kulmala, *Anal. Chim. Acta*, 558 (2006) 302
- [97] A. Singh, *Photochem. photobiol.*, 28 (1978) 429
- [98] M. Kaczmarek, K. Staninski, M. Elbanowski, *Monatsh. Chem.*, 130 (1999) 1443

- [99] M.M. Richter, A.J. Bard, *Anal. Chem.*, 68 (1996) 2641
- [100] G.D. Sulka, *Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing Nanostructured Materials in Electrochemistry*. Ed. A. Eftekhari, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2008) 1-116
- [101] O. Jessensky, F. Müller, U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.*, 72 (1998) 1173
- [102] D. Zhang, H. Zhang, Y. He, *Micros. Res. Tech.*, 69 (2006) 267
- [103] R. van Schuur, *Electrocomp. Sci. Tech.*, 3 (1977) 203
- [104] W. Gorączko, J. Sławiński, K. Staninski, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 277 (2008) 613
- [105] K. Staninski, S. Lis, M. Pietraszkiewicz, *J. Fluor.*, 15 (2005) 493
- [106] A. Szczyzewski, S. Lis, J. Krzystek, K. Staninski, A. Klonkowski, Z. Kruczynski, M. Pietraszkiewicz, *J. All. Compd.*, 451 (2008) 182
- [107] S. Lis, Z. Piskula, K. Staninski, S. Tamaki, M. Inoue, Y. Hasegawa, *J. Rare Earths* 26 (2008) 185

3. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych:

Działalność naukowa:

- autorstwo **35** publikacji naukowych, w tym **31** znajdujących się w bazie Journal Citation Reports (JRC). Sumaryczny impact factor według JRC (zgodnie z rokiem opublikowania): **IF = 33.672**, średni IF na pracę = **0.962**, udział własny w przeliczeniu na pracę wynosi 51.08%
- Całkowita liczba cytowań według bazy JRC/Web of Science wynosi **148** (bez autocytowań **93**)
- Wskaźnik h=7 (Web of Science)
- Sumaryczny impact factor publikacji wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej (zgodnie z rokiem opublikowania) wynosi **16.557**, średni IF na pracę **1.38**, średni udział własny przypadający na jedną pracę wynosi 75.25%
- Udział w 17 konferencjach międzynarodowych i 10 konferencjach krajowych
- Recenzowanie prac w czasopismach o obiegu międzynarodowym:
 - Journal of Luminescence (IF=1.963)
- Udział w krajowych i międzynarodowych projektach badawczych:
 1. 1996 – 1998 - *Badanie właściwości luminescencyjnych (chemiluminescencyjnych) kompleksów europu z koronandami i kryptandami, grant KBN 3 T09A 026 10 ,
główny wykonawca,*
kierownik grantu: prof dr hab. M. Elbanowski
 2. 2000 – 2003 - *Badanie chemiluminescencji układów zawierających kompleksy lantanowców, jako sondy luminescencyjne, grant KBN nr 3 T09A 105 19, główny wykonawca,*
kierownik grantu: prof. dr hab. M. Elbanowski
 3. 2009 – 2012 - *Chemiluminescencja i elektrochemiluminescencja układów lantanowców i uranylu w badaniach fotofizycznych oraz aplikacjach analitycznych,*
grant nr **N N204 028236, wykonawca**
kierownik grantu: prof. dr. hab. S. Lis

- **staże naukowe, krajowe i zagraniczne:**

1. Instytut Chemii Fizycznej PAN w Warszawie, 17-19 października 2006 r.
2. Wydział Chemii Uniwersytet Masaryka, Brno, Republika Czeska, grudzień 2007r.

- **współpraca z krajowymi i zagranicznymi ośrodkami naukowymi:**

1. współpraca z prof S. Krompcem z Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach,
(H11)
(M. Krompiec, S. Krompiec, H. Ignasiak, M. Lapkowski, P. Kus, L. Stanek, R. Penczek, S. Lis, K. Staninski, M. Sajewicz, K. Gębarowska, , *Synth. Met.*, 158 (2008) 21-24)
2. współpraca z dr N. Kuźnikiem z Katedry Chemii Organicznej, Bioorganicznej i Biotechnologii, Wydziału Chemii Politechniki Śląskiej w Gliwicach
(H11)
3. współpraca z prof.. Y. Hasegawa, Department of Chemistry, Science University of Tokyo
(S. Lis, Z. Piskula, K. Staninski, S. Tamaki, M. Inoue, Y. Hasegawa, *J. Rare Earths* 26 (2008) 185-191)
4. współpraca z dr inż. W. Gorączko z Instytutu Chemii i Elektrochemii Technicznej Politechniki Poznańskiej,
(W. Gorączko, J. Stawiński, K. Staninski, J. Radioanal. Nucl. Chem., 277 (2008) 613-618)
5. współpraca z prof. M. Pietraszkiewiczem z Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie
(K. Staninski, S. Lis, M. Pietraszkiewicz, *J. Fluoresc.*, 15 (2005) 493-497)

- **działalność dydaktyczna (załącznik 7):**

1. Obciążenia dydaktyczne od 1990 – średnio 220h w każdym roku akademickim (laboratoria i ćwiczenia rachunkowe)
2. Zajęcia dydaktyczne dla studentów Studiów Zaocznych Wydziału Biologii UAM
3. Opieka naukowo-dydaktyczna przy wypromowaniu 6 prac magisterskich

- **Nagrody, wyróżnienia i certyfikaty (załącznik 7):**

1. Nagroda Rektora UAM w Poznaniu (zespołowa za działalność naukową II stopnia) – 2000r.
2. Nagroda Rektora UAM w Poznaniu (zespołowa za działalność naukową III stopnia) – 2009r.

Publikacje ujęte w Journal Citation Reports:

Przed uzyskaniem stopnia dr nauk chemicznych:

1. M. Elbanowski, K. Staninski, M. Kaczmarek, G. Schroeder
Spectrophotometric study of lanthanide(III) complexes with macrocyclic polyethers – 18C6 and DB24C8, Polish Journal of Chemistry, **67** (1993) 267-272 **IF=0 udział własny:70%**
Udział własny: zaplanowanie eksperymentu, sporządzenie wszystkich roztworów kompleksów oraz wykonanie widm absorpcji, obliczenie stałych trwałości kompleksów lantanowców z eterami koronowymi, napisanie polskiej wersji manuskryptu
2. M. Elbanowski, K. Staninski, M. Kaczmarek
Chemiluminescence used in biochemical investigations – an application of the lanthanide ions as a chemiluminescent probe, Acta Physica Polonica A, **84** (1993) 993-1002 **IF=0.333 udział własny: 45%**
Udział własny: wykonanie rysunków, opracowanie diagramu poziomów energetycznych w procesie wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia energii w kompleksie Eu(III)-ATP, napisanie rozdziałów 3 i 4 manuskryptu, udział w dyskusji z recenzentami
3. M. Elbanowski, K. Staninski, M. Kaczmarek, H. Wysocki, R. Czarnecki
Chemiluminescent characteristics of some plasma components in the presence of Eu(III) ions
Journal of Alloys and Compounds **225** (1995) 486–488 **IF=0.909 udział własny: 30%**
Udział własny: wykonanie widma CL (Rys. 2), wykonanie pomiarów czasów życia poziomów wzbudzonych jonów europu w kompleksach badanych ligandów, wyliczenie sum świetlnych badanych układów chemiluminescencyjnych (Tabela 1)
4. M. Elbanowski, K. Staninski, M. Kaczmarek, G. Schroeder
Spectrophotometric study of the lanthanide(III) ions solvation in complex with DBP18C6 and DB18C6, Polish Journal of Chemistry, **69** (1995) 1182-1186 **IF=0.422 udział własny: 70%**
Udział własny: sporządzenie wszystkich badanych roztworów kompleksów europu i terbu, opracowanie danych spektrofotometrycznych w roztworach mieszanych rozpuszczalników (Rys. 2 i 3), opracowanie modelu solwatacji badanych kompleksów w rozpuszczalniku mieszanym CH₃CN+CH₃OH, napisanie polskiej wersji manuskryptu
5. M. Elbanowski, K. Staninski, M. Kaczmarek, S. Lis
Influence of N₃⁻ ions on chemiluminescence of the Eu(II)/Eu(III)-H₂O₂ system, Acta Physica Polonica A, **90** (1996) 101-108 **IF=0.345 udział własny: 40%**
Udział własny: wykonanie widm chemiluminescencji układów zawierających jony azydowe (Rys. 3, 5 i 6), zaproponowanie mechanizmu przeniesienia energii z tlenu singletowego do kompleksu lantanowca (Rys. 7), udział w dyskusji z recenzentami

Po uzyskaniu stopnia dr nauk chemicznych:

6. M. Elbanowski, M. Kaczmarek, K. Staninski
The influence of aminopolycarboxylic acids on the chemiluminescence of the Eu(II)/Eu(III)-H₂O₂ system, Journal of Alloys and Compounds, **275** (1998) 225-229 **IF=0.829 udział własny:20%**

Udział własny: wykonanie roztworów badanych kompleksów, kalibracja aparatury do ultrasłabych świeceń, wykonanie pomiarów spektrofotometrycznych kompleksów Eu(III)-TTHA oraz układu Eu(III)\TTHA\H₂O₂ (Rys. 4)

7. M. Elbanowski, K. Staninski, M. Kaczmarek

The nature of the emitters in Eu(II)/(III)-coronand-H₂O₂ chemiluminescent systems

Spectrochimica Acta part A – Molecular and Biomolecular Spectroscopy, **54** (1998) 2223-2228

IF=0.694 udział własny:75%

Udział własny: zaprojektowanie eksperymentu, wykonanie pomiarów kinetycznych i spektralnych chemiluminescencji (Rys. 2, 4, 5, 6), interpretacja widm emisyjnych CL, zaproponowanie mechanizmu powstawania CL w układach zawierających azapochodne eterów koronowych, napisanie angielskiej wersji manuskryptu, udział w dyskusji z recenzentami

8. K. Staninski, M. Kaczmarek, G. Schroeder, M. Elbanowski

Stabilization of Eu(II) ions by macrocyclic compounds in the oxidation reaction with hydrogen peroxide,

Monatshefte für Chemie, **130** (1999) 1311-1318

IF=0.678 udział własny:70%

Udział własny: wybór ligandów do pomiarów chemiluminescencyjnych, zaprojektowanie eksperymentów, wykonanie pomiarów kinetycznych i spektralnych, analiza widm i krzywych kinetycznych CL (Rys. 1-3), sformułowanie wniosków końcowych, napisanie wersji ostatecznej manuskryptu, korespondencja z recenzentami

9. M. Kaczmarek, K. Staninski, M. Elbanowski

The influence of the donor atom on the chemiluminescence of Eu(III) ions in the system Eu(II)/(III)-

Ligand-H₂O₂, Monatshefte für Chemie, **130** (1999) 1443-1451

IF=0.678 udział własny:20%

Udział własny: przygotowanie roztworów kompleksów europu z badanymi ligandami, oznaczenie form kompleksów w poszczególnych układach Cl, przygotowanie rysunków w manuskrypcie,

10. M. Elbanowski, B. Mąkowska, K. Staninski, M. Kaczmarek

Chemiluminescence of systems containing lanthanide ions, Journal of Photochemistry and

Photobiology A-Chemistry, **130** (2000) 75-81

IF=0.940 udział własny:30%

Udział własny: (praca przeglądowa) sporządzenie rysunku 1 w manuskrypcie, napisanie rozdziału 4 pracy dotyczącego elektrogenerowanej luminescencji i lyoluminescencji związków lantanowców

11. M. Elbanowski, K. Staninski, M. Kaczmarek, S. Lis

Energy transfer in the chemiluminescent system: Eu(II)/(III)-N₃⁻-H₂O₂, Journal of Alloys and

Compounds, **323** (2001) 670-672

IF=0.953 udział własny:30%

Udział własny: zaprojektowanie badań kinetycznych z udziałem jonów azydkowych, interpretacja danych spektrofotometrycznych eksperymentu, napisanie wersji polskiej manuskryptu

12. K. Staninski, M. Kaczmarek, M. Elbanowski

Spectroscopic study of azide complex formation of europium in aqueous solution,

Journal of Alloys and Compounds, **341** (2002) 294-296

IF=1.014 udział własny:70%

Udział własny: zaprojektowanie metody badawczej, wykonanie pomiarów spektrofotometrycznych, analiza wyników na podstawie widm absorpcji (Rys. 1,2,3), napisanie ostatecznej wersji manuskryptu, udział w dyskusji z recenzentami

13. [H2] M. Elbanowski, K. Staninski, M. Kaczmarek, S. Lis

A comparative study on chemiluminescence properties of some inorganic systems,

International Journal of Photoenergy, **5** (2003) 239-242 **IF=0.877(2004) udział własny: 70%**

Udział własny: wybór układów CL do badań, projekt i wykonanie układu przepływowego do badań CL, wykonanie pomiarów kinetycznych i spektralnych CL, identyfikacja emiterów chemiluminescencji, zaproponowanie mechanizmów zachodzących procesów, udział w dyskusji z recenzentami, napisanie wstępnej wersji manuskryptu

14. M. Kaczmarek, K. Staninski, M. Elbanowski

Chemiluminescence as the energy transfer effect in the system Eu(III)-thenoyltrifluoroacetone-H₂O₂-NaOH, Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry, **154** (2003) 273-277

IF=1.693 udział własny: 15%

Udział własny: preparatyka soli oraz kompleksu Eu(III)-TTA, wykonanie widma CL badanego układu (Rys. 2)

15. **[H1]** K. Staninski, M. Kaczmarek, S. Lis, M. Elbanowski

Emission spectroscopic properties of water soluble porphyrins in hydrogen peroxide chemiluminescence system with d- and f-electron metals, Journal of Solid State Chemistry, **171** (2003) 208-211 **IF= 1.413 udział własny: 68%**

Udział własny: wybór metod badawczych, jakościowy i ilościowy dobór składników układów CL, wykonanie widm absorpcji i luminescencji kompleksu TCPPZn oraz pomiarów kinetycznych CL (Rys. 1-3), interpretacja wyników pomiarów spektrofotometrycznych, napisanie wstępnej wersji manuskryptu, udział w dyskusji z recenzentami

16. **[H3]** K. Staninski, M. Kaczmarek, M. Elbanowski

Kinetic and spectral aspects in chemiluminescence system Eu(III)/HCO₃⁻/H₂O₂

Journal of Alloys and Compounds, **380** (2004) 177-180 **IF=1.562 udział własny: 80%**

Udział własny: zaprojektowanie układów reakcyjnych z jonami Eu(II) i Eu(III), wybór metody badawczej, ustalenie optymalnych warunków eksperymentu, dokonanie obliczeń i zaproponowanie mechanizmów zachodzących procesów, napisanie ostatecznej wersji manuskryptu, prowadzenie dyskusji i korespondencji z recenzentami

17. **[H4]** K. Staninski, S. Lis

Photophysical characterization of chosen Ln (III) macromolecular complexes,

International Journal of Photoenergy, **7** (2005) 147-151 **IF=0.851 udział własny: 85%**

Udział własny: wykonanie pomiarów fizykochemicznych kompleksów porfiryn i DHDA (Rys. 1,2,4,5,6,7, 9), obliczenie stałych trwałości kompleksów jonów lantanowców z pochodną porfiryny (Tabela 2), wykazanie zjawiska fotochromizmu w cząsteczce DHDA, przygotowanie ostatecznej wersji manuskryptu, korespondencja i dyskusja z recenzentami

18. K. Staninski, S. Lis, M. Pietraszkiewicz

Spectroscopic study of DHDA complex formation of d- and f-electron metal ions in methanol solution, Journal of Fluorescence, **15** (2005) 493-497 **IF=2.038 udział własny:70%**

Udział własny: zaprojektowanie przebiegu eksperymentu i wybór metody badawczej, prace eksperymentalne związane z przygotowaniem roztworu i syntezą kompleksów z lantanowcami, wykonanie widm absorpcyjnych i ich interpretacja, napisanie wstępnej formy manuskryptu, udział w dyskusji z recenzentami

19. **[H5]** K. Staninski, S. Lis, D. Komar

Electrochemiluminescence on Dy(III) and Tb(III)-doped Al/Al₂O₃ surface electrode

Electrochemistry Communications, **8** (2006) 1071-1074 **IF=3.484 udział własny:75%**

Udział własny: zaprojektowanie i wykonanie aparatury do pomiarów ECL (Rys. 1), opracowanie metody domieszkowania elektrody glinowej jonami Tb³⁺ i Dy³⁺, synteza kompleksów jonów lantanowców z ligandem EDDHA, preparowanie elektrody Al₂O₃, wykonanie pomiarów elektrochemiluminescencyjnych, udział w dyskusji z recenzentami, przygotowanie wstępnej wersji manuskryptu

20. **[H6]** S. Lis, K. Staninski, T. Grzyb

Electrochemiluminescence study of europium(III) complex with coumarin3-carboxylic acid, International Journal of Photoenergy, Volume 2008 (2008), Article ID 131702, 6 pages

IF=0.881 udział własny:75%

Udział własny: zaprojektowanie eksperymentu wykorzystującego zjawisko ECL, wykonanie pomiarów ECL i fotoluminescencji badanych układów (Rys. 3-6), interpretacja widm FTIR, zaproponowanie mechanizmu wzbudzenia kompleksu europu w badanym układzie, napisanie ostatecznej wersji manuskryptu, udział w dyskusji z recenzentami

21. A. Szyczewski, S. Lis, J. Krzystek, K. Staninski, A. Klonkowski, Z. Kruczynski, M. Pietraszkiewicz, *Gadolinium(III) cryptates investigated by multifrequency EPR*, Journal of Alloys and Compounds, **451** (2008) 182-185

IF=1.510 udział własny:6%

Udział własny: przygotowanie próbek do analizy EPR,

22. **[H7]** K. Staninski, S. Lis,

Electrogenerated luminescence of chosen lanthanide complexes at stationary oxide-covered aluminium electrode, Journal of Alloys and compounds **451** (2008) 81-83, IF=1.510 udział własny:80%

Udział własny: Wybór grupy ligandów i metody badawczej w eksperymencie, synteza wszystkich kompleksów oraz wykonanie i interpretacja widm ECL (Rys. 1,2), napisanie polskiej wersji manuskryptu, udział w dyskusji z recenzentami

23. **[H8]** S. Lis, S. But, K. Staninski, M. Jesiołowska,

Photoluminescence and electroluminescence studies of chosen rare earths systems, Journal of Rare Earths **26** (2008) 192-197

IF=0.530 udział własny: 65%

Udział własny: zaprojektowanie eksperymentu wykorzystującego metodę ECL, wykonanie widm ECL oraz widm luminescencji wszystkich badanych kompleksów (Rys. 3-5 i 6), interpretacja widm ECL, FTIR oraz danych termogravimetrycznych, udział w przygotowaniu angielskiej wersji manuskryptu

24. S. Lis, Z. Piskula, K. Staninski, S. Tamaki, M. Inoue, Y. Hasegawa,

Luminescence study of europium(III) tris(beta-diketonato)/phosphonate complexes in chloroform, Journal of Rare Earths **26** (2008) 185-191

IF=0.530 udział własny:10%

Udział własny: przygotowanie roztworów kompleksów do pomiarów luminescencyjnych, interpretacja widm wzbudzenia badanych kompleksów

25. W. Gorączko, J. Sławiński, K. Staninski

Spectral distribution of the radiochemiluminescence from gamma-irradiated humic acid,

Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, **277** (2008) 613-618 IF=0.659 udział własny:30%

Udział własny: wykonanie pomiarów radioluminescencji próbek kwasów huminowych, kalibracja aparatury pomiarowej do ultrasłabych świeceń

26. M. Krompiec, S. Krompiec, H. Ignasiak, M. Lapkowski, P. Kus, L. Stanek, R. Penczek, S. Lis, K. Staninski, M. Sajewicz, K. Gębarowska,
Synthesis and electropolymerization of 3,5-dithienylpyridines, their complexes and N-methylpyridinium cations, *Synthetic Metals*, **158** (2008) 21-24 **IF=1.962 udział własny: 4%**
Udział własny: wykonanie widm fluorescencji 3,5-dithienylpyridines i kompleksów kationu N-metylpirydyny
27. **[H9]** K. Staninski, M. Kaczmarek, S. Lis, D. Komar, A. Szczyewski, Spectral analysis in ultraweak emissions of chemi- and electrochemiluminescence systems, *Journal of Rare Earths* **27** (2009) 593-597 **IF=0.572 udział własny: 65%**
Udział własny: zestawienie aparatury do pomiarów CL i ECL (Rys. 1), zaprojektowanie i wybór układów do badań elektrochemiluminescencji, przygotowanie roztworów do badań, wykonanie pomiarów luminescencji CL i ECL, obliczanie skorygowanych widm CL i ECL, określenie przydatności metody filtrów granicznych do pomiarów spektralnych ECL, przygotowanie wszystkich rysunków i schematów oraz tekstu manuskryptu, udział w dyskusji z recenzentami
28. **[H10]** K. Staninski,
Electrogenerated chemiluminescence of chosen terbium complexes deposited into Al₂O₃ layer at the aluminium cathode, *Journal of Luminescence*, **130** (2010) 114-116 **IF=1.795 udział własny: 100%**
Udział własny: zaprojektowanie wszystkich prac związanych z tą publikacją, wykonanie wszystkich pomiarów i interpretacja osiągniętych wyników, przygotowanie tekstu i korespondencja z recenzentami
29. **[H11]** S. Lis, M. Kaczmarek, K. Staninski, S. Krompiec, N. Kuźnik,
Kinetic and spectral studies of EHPG systems using chemi- and electrochemiluminescence methods, *Journal of Rare Earths* **28** (2010) 868-873 **IF=1.086 udział własny: 60%**
Udział własny: zaplanowanie eksperymentu, wybór metody badawczej, optymalizacja warunków eksperymentu, wykonanie i interpretacja widm absorpcji, foto-, chemi-, i elektrochemiluminescencji (Rys. 3, 4, 6, 7), opracowanie mechanizmu rozpadu pochodnych EHPG w procesie CL, edycja części manuskryptu z wynikami kinetycznymi i spektralnymi oraz formułowanie wniosków końcowych, udział w dyskusji z recenzentami
30. **[H12]** K. Staninski, S. Lis,
Ultraweak emission of the Eu(III) ions in cathodic generated electrochemiluminescence, *Optical Materials* **33** (2011) 1540-1543 **IF=2.023 udział własny: 80%**
Udział własny: wybór tematyki eksperymentu, metody badawczej oraz wybór odpowiednich układów ECL, wykonanie i interpretacja widm luminescencji i ECL (Rys. 2, 3, 5), wyjaśnienie wpływu tlenu singletowego na uzyskane widma ECL, formułowanie ostatecznych wniosków oraz napisanie wstępnej wersji manuskryptu
31. Z. Piskula, K. Staninski, S. Lis,
Luminescence properties of Tm³⁺/Yb³⁺, Er³⁺/Yb³⁺ and Ho³⁺/Yb³⁺ activated calcium tungstate, *Journal of Rare Earths*, **29** (2011) 1166-1169 **IF=0.901 udział własny: 10%**
Udział własny: wykonanie wim luminescencji badanych próbek wolframanu wapnia zawierających domieszki jonów lantanowców

Publikacje nie ujęte w Journal Citation Reports:

Po uzyskaniu stopnia dr nauk chemicznych:

32. M. Elbanowski, K. Staninski, M. Kaczmarek

The chemiluminescence method used in investigation of the lanthanide complexes

Coordination Chemistry at the Turn of the Century, **4** (1999) 415-420, eds. G. Ondrejovic and A.

Sirota, Slovak Technical University Press, Bratislava 1999

IF=0 udział własny: 30%

Udział własny: wykonanie i interpretacja widm CL układów zawierających kompleksy makrocykliczne jonu europu, przygotowanie ostatecznej wersji manuskryptu

33. K. Staninski, M. Kaczmarek, S. Lis, M. Elbanowski

Importance of a role of $(EuN_3)^{2+}$ complex generated in the $Eu^{3+}/N_3^-/H_2O_2$ system studied by the chemiluminescence method, International Journal of Photoenergy, **3** (2001) 201-203

IF=0 udział własny: 40%

Udział własny: wykonanie pomiarów kinetycznych CL w układzie $Eu(II)$ jon azydowy H_2O_2 , interpretacja wpływu jonów fluorkowych na tłumienie chemiluminescencji w badanym układzie (Rys. 4), formułowanie wniosków końcowych

34. K. Staninski, S. Lis

Elektrogenerowana chemiluminescencja kompleksów lantanowców(III) na elektrodzie Al/Al_2O_3

Wiadomości Chemiczne, **61** (2007) 280-296

IF=0 udział własny: 90%

Udział własny: (praca przeglądowa), zaplanowanie układu manuskryptu, wykonanie wszystkich rysunków i wykresów, napisanie wersji wstępnej manuskryptu, formułowanie wniosków końcowych, udział w dyskusji z recenzentami

35. S. Lis, M. Kaczmarek, K. Staninski, D. Komar, M. Buczkowska

Chemiluminescence and electrochemiluminescence of lanthanide(III)/fluoroquinolone systems

Terrae Rarae 2009, 20, 1-6, Proceedings of 7th International Conference of f-elements, Cologne, Germany

IF=0 udział własny: 10%

Udział własny: kalibracja aparatury CL i ECL, wykonanie pomiarów elektrochemiluminescencyjnych i ich interpretacja (Rys. 4 i 5)

Udział w konferencjach międzynarodowych:

1. M. Elbanowski, K. Staninski, M. Kaczmarek (wykład plenarny)

Chemiluminescent investigations of biological systems with europium ions as a spectroscopic probe, Winter Workshop on Spectroscopy and Structure of Rare Earth Systems, Karpacz, 25-28.03.1993

2. M. Elbanowski, R. Czernecki, H. Wysocki, K. Staninski, M. Kaczmarek, A. Minczykowski (wykład)

The influence of hemodialysis on chemiluminescence of the $Eu(II)/Eu(III)-H_2O_2$ -dialyzate system, 5th International Symposium on Quantitative Luminescence Spectrometry in Biomedical Sciences, Gandawa, Belgia, 25-27.05.1993

3. M. Elbanowski, R. Czarnecki, H. Wysocki, K. Staninski, M. Kaczmarek (wykład)
Chemiluminescent characteristics of some plasma components in the presence of eu(III) ions
2th International Conference on f-Elements, Helsinki, Finlandia, 1-6.08.1994
4. M. Elbanowski, K. Staninski, M. Kaczmarek (wykład plenarny)
Luminescent properties of system containing molecules of biological importance and europium ions, IVth Symposium on Photochemistry, Bratysława, Słowacja, 6.12.1994
5. M. Elbanowski, K. Staninski, M. Kaczmarek (wykłady wydziałowe)
3.11.1994 – Department of Chemistry, Florida State University, Tallahassee
8.11.1994 - Department of Chemistry, University of Florida, Gainesville
10.11.1994 - Department of Chemistry, University of North Carolina, Chapel Hill
14.11.1994 - Department of Chemistry, Virginia Commonwealth University, Richmond
21.11.1994 – Department of Chemistry, University of Michigan, Ann Arbor
6. M. Elbanowski, K. Staninski, M. Kaczmarek, G. Schroeder (wykład plenarny)
Chemiluminescence of the systems: lanthanide ions and significant great organic molecules
11th International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compound, Kraków 10-13.07.1995
7. M. Elbanowski, K. Staninski, M. Kaczmarek, S. Lis (wykład plenarny)
Influence of N_3^- ions on chemiluminescence of the Eu(II)/Eu(III)- H_2O_2 -system
2nd Winter Workshop on Spectroscopy and Structure of Rare Earth Systems, Polanica-Zdrój, 24-29.03.1996
8. M. Elbanowski, K. Staninski, M. Kaczmarek, G. Schroeder (wykład plenarny)
Fifth Eurasia Conference on Chemical Sciences, Kanton, Chin, 10-14.12.1996
9. M. Elbanowski, M. Kaczmarek, K. Staninski (wykład)
The influence of aminopolycarboxylic acids on chemiluminescence of the Eu(II)/Eu(III)- H_2O_2 system, The Third International Conference of f-Elements, Paryż, Francja, 14-18.09.1997
10. M. Elbanowski, K. Staninski, M. Kaczmarek (wykład plenarny)
Kinds of emitters in chemiluminescent systems of Eu(II)/Eu(III)-coronand- H_2O_2 , 4th International School on Excited States of Transition Elements, Wrocław, Duszniki Zdrój, 6-12.09.1997
11. M. Elbanowski, K. Staninski, M. Kaczmarek (wykład plenarny)
The chemiluminescence method used in investigation of the lanthanide complexes
17th Conference on Coordination Chemistry, Smolenice, Słowacja, 7-11.06.1999
12. M. Elbanowski, K. Staninski, M. Kaczmarek, S. Lis (wykład)
Energy transfer in chemiluminescent system Eu(II)/(III)- N_3^-/H_2O_2 , 4th International Conference on f-Elements, Madryt, Hiszpania, 17-21.09.2000
13. K. Staninski, M. Kaczmarek, S. Lis, M. Elbanowski (wykład)
Importance of the role of $[EuN_3]^{2+}$ complex generated in the $[EuN_3]^{2+}$ complex generated in the $Eu^{3+}/N_3^-/H_2O_2$ system studied by the chemiluminescence method, 6th International Conference on solar Energy and Applied Photochemistry, Kair, Egipt, 3-8.04.2001

14. K. Staninski, M. Kaczmarek, M. Elbanowski, (komunikat)
Kinetic and spectral aspects in chemiluminescence system Eu(III) - HCO₃⁻ - H₂O₂.
4th International Spring Workshop on Spectroscopy, Structure and Synthesis of Rare Earth Systems, Wrocław – Karpacz 21 – 26.06. 2003r.
15. K. Staninski, T. Grzyb, S. Lis (komunikat)
Chemiluminescent and electrochemiluminescent compounds and systems. Lanthanide(III) complexes in cathodic ECL at stationary oxide-covered aluminium electrode
5th International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology – Towards Molecular Electronics, Śrem, 12-13.12.2005
16. S. Lis, K. Staninski (komunikat)
Electrogenerated luminescence of chosen lanthanide complexes at Al/Al₂O₃ electrode
6th International Conference on f-elements, Wrocław, 4-9.09.2006
17. A. Szczyzewski, S. Lis, J. Krzystek, K. Staninski, A. Klonkowski, M. Pietraszkiewicz (plakat)
Gadolinium(III) cryptates investigated by multifrequency EPR
6th International Conference on f-elements, Wrocław, 4-9.09.2006

Udział w konferencjach krajowych:

1. M. Elbanowski, K. Staninski, G. Schroeder (poster)
Spektrometryczne badania kompleksów lantanowców(III) z makrocyclicznymi polieterami: 18C6 / DB24C8, Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem, Białystok, 9-12.09.1992
2. M. Elbanowski, K. Staninski, G. Schroeder (poster)
Spektrofotometryczne badanie kompleksów kationów lantanowców z modyfikowanymi związkami makrocyclicznymi w roztworach wodnych, Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem, Toruń, 8-11.09.1993
3. M. Elbanowski, K. Staninski, M. Kaczmarek (wykład)
Zastosowanie metody zliczeń pojedynczych fotonów w badaniach luminescencyjnych układów zawierających jony lantanowców i ważne cząsteczki biologiczne, Instytut Fizyki UAM, Poznań, 20.12.1994
4. K. Staninski, S. Lis, M. Kaczmarek (komunikat)
Charakterystyka spektralna dwu- i trójskładnikowych kompleksów jonów Tb(III) w zastosowaniu do badań ECL, XLVIII Zjazd PTChem i SITPCh, 18-22 września, Poznań 2005
5. M. Kaczmarek, S. Lis, K. Staninski (poster)
Proces przenoszenia energii w układach reakcyjnych Ln(III) – tryptofan – H₂O₂
XLVIII Zjazd PTChem i SITPCh, 18-22 września, Poznań 2005
6. K. Staninski, S. Lis, T. Grzyb (komunikat)
Katodowo elektrogenerowana elektroluminescencja kompleksów jonów Tb(III) i Eu(III) na elektrodzie Al/Al₂O₃, XLIX Zjazd PTChem i SITPCh, Gdańsk 18-22.09.2006

7. K. Staninski (wykład)
Chemi i elektrochemiluminescencja kompleksów Tb(III) i Eu(III) w roztworach wodnych
Zakład Fotochemii i Spektroskopii Instytutu Chemii Fizycznej PAN w Warszawie, 19.10.2006
8. K. Staninski, S. Lis, S. But (komunikat)
Elektrochemiluminescencja kompleksów Dy(III), Tb(III) i Eu(III) w warstwie Al₂O₃ na katodzie glinowej, 51 Zjazd PTChem I SITPCh, Opole, 7-11.09.2008
9. S. But, S. Lis, K. Staninski (poster)
Kompleksy Eu(III) z trójwakancyjnymi heteropolianionami skondensowanymi, 51 Zjazd PTChem I SITPCh, Opole, 7-11.09.2008
10. S. Lis, K. Staninski, A. Szczyewski (poster)
Radioluminescencja spontaniczna związków uranu(VI), 52 Zjazd PTChem I SITPCh, Łódź, 12-16.09.2009



.....
dr Krzysztof Staninski