

Hybrydowe układy elektrochemiczno-optyczne wykorzystujące elektrolizę wewnętrzną

W projekcie proponujemy nowy typ sensorów, wykorzystujących koncepcję tzw. elektrolizy wewnętrznej, czyli przebiegającej w nieobecności polaryzacji zewnętrznej. Elektrody w takim układzie są ze sobą połączone przewodnikiem metalicznym (zwarłe), a siłą napędową procesu elektrochemicznego jest różnica potencjałów obu elektrod. Na jednej z elektrod reagent ulega samorzutnemu utlenianiu, a na drugiej, inny reagent, ulega redukcji. Taki układ jest w istocie ogniwem elektrochemicznym ze zwartymi elektrodami, jednak jego przeznaczeniem nie jest uzyskiwanie energii elektrycznej, jak w typowym ogniwie, w naszym projekcie chcemy taki układ wykorzystać do celów analitycznych. W proponowanym rozwiązaniu na jednej z elektrod analit ulega samorzutnemu utlenianiu lub redukcji, natomiast na drugiej następowałaby redukcja lub utlenianie substancji elektrochromowej, prowadząca do zmiany barwy (widma absorpcyjnego lub emisyjnego) substancji w roztworze lub osadzonej na powierzchni elektrody (np. tlenek wolframu(VI), polimery redoks lub polimery przewodzące). W układzie tym ładunek przepływający przez obie elektrody jest taki sam. Ponieważ absorbancja substancji elektrochromowej jest proporcjonalna do jej ilości, oczekujemy, że sygnał optyczny (np. absorbancja wytworzonego produktu) będzie proporcjonalna do ładunku zużytego w reakcji elektrochemicznej analitu. W naszym projekcie zamierzamy połączyć zalety obu grup czujników: elektrochemicznych i optycznych – duży wybór analitów i zoptymalizowane procedury analityczne w przypadku metod elektrochemicznych oraz proste sposoby odczytu (nawet wizualne) sygnałów optycznych.

Koncepcję hybrydowego układu elektrochemiczno-optycznego, a także jego właściwości i możliwości sprawdzimy na przykładzie wybranych prostych układów modelowych analitów: m.in. tlenu i nadtlenu wodoru ulegających redukcji na elektrodzie, np. platynowej. Istotną zaletą proponowanego rozwiązania jest uniknięcie bezpośredniego kontaktu analitu z substancją elektrochromową. Reakcja redoks między analitem a związkami elektrochromowymi w tym przypadku jest realizowana w postaci reakcji połówkowych przebiegających na oddzielnych elektrodach. W ten sposób można m.in. wykorzystać katalityczne właściwości materiału elektrody pozostającego w kontakcie z analitem lub uniknąć ewentualnej degradacji substancji barwnej w reakcji z analitem (np. degradacji polimeru przewodzącego w kontakcie z silnym utleniaczem).

W następnym etapie zbadamy bardziej złożone układy, wykorzystując elektrody enzymatyczne i jonoselektywne. W pierwszym przypadku, proces przebiegający na elektrodzie enzymatycznej (np. redukcja tlenu w obecności lakazy) wywoła zmiany barwy na drugiej elektrodzie. W przypadku elektrod jonoselektywnych zmiany stężenia analitu wywołają zmianę potencjału sprzężoną z reakcją utleniania lub redukcji stałego kontaktu umieszczonego pomiędzy membraną jonoselektywną a elektrodą podłoża, a to wywoła proces elektrodowy substancji elektrochromowej. W rezultacie możemy oczekiwać liniowej zależności między absorbancją a logarytmem aktywności jonów analitu. Jest to istotna zaleta w porównaniu z typowymi optodami jonoselektywnymi, gdzie zmiana sygnału obejmuje z reguły znacznie węższy zakres stężeń.

Ponieważ poważnym ograniczeniem proponowanego układu jest jego rozmiar, zamierzamy podjąć starania w kierunku miniaturyzacji prowadzącej do otrzymania mikro- lub nanosensorów. Dla mikrosensorów wykorzystamy mikrokapsułki polimerów przewodzących zawierających roztwór fluoroforu, dla którego intensywność fluorescencji zależy od stopnia utlenienia. W takim układzie analit kontaktując się z polimerem może go redukować, a ten z kolei spowodować redukcję fluoroforu z wytworzeniem formy wykazującej fluorescencję. W przypadku nanosensorów wykorzystamy nanocząstki polimerów przewodzących, np. poliofenolu, dla których zmiana stopnia utlenienia w wyniku kontaktu z analitem spowoduje zmiany fluorescencji polimeru.

Istotną zaletą proponowanego rozwiązania jest elektrochemiczna detekcja analitów, która pozwala wykorzystać zalety tej grupy metod dotyczące możliwości oznaczeń wielu substancji, dużej czułości i selektywności, a także ugruntowanych podstaw teoretycznych dotyczących metod elektrochemicznych. Z drugiej strony sygnały optyczne mogą być rejestrowane w prosty sposób, nawet wizualnie, bez konieczności stosowania aparatury pomiarowej. Proponowany układ nie wymaga aparatury elektrochemicznej jako źródła polaryzacji, nie jest też konieczna obecność elektrody odniesienia. Ważną zaletą trybu optycznego jest możliwość wykorzystania kamer urządzeń mobilnych (smartfonów, tabletów) do rejestrowania, a następnie przesyłania sygnałów analitycznych. Dlatego, w ramach projektu, opracujemy też odpowiednie oprogramowanie do realizacji tego celu.