

Czujniki optyczne jako narzędzia analityczne do wykrywania i oznaczania jonów

Natalia Łukasik, Piotr Barczak

Prawidłowe funkcjonowanie organizmu ludzkiego w dużej mierze opiera się na odpowiedniej równowadze jonowej. Jony pełnią wiele istotnych funkcji biologicznych. Są zaangażowane między innymi w transport przez błony komórkowe, wytwarzanie energii czy w przenoszenie informacji genetycznej. Kationy potasu odpowiadają za utrzymanie prawidłowej równowagi osmotycznej komórek, a zmiany ich stężenia są przyczyną nadciśnienia i udarów [1]. Kationy miedzi zawarte w enzymach (np. β -hydroksylazie dopaminy) odgrywają rolę katalizatora wielu biochemicznych reakcji redoks, jednak w niezwiązanej postaci powodują hemolizę krwi, niszczenie kwasów nukleinowych i białek. Z toksycznym działaniem wolnych kationów miedzi związane są schorzenia takie, jak choroba Wilsona czy choroba Alzheimera [2].

Kontrolowanie stężenia elektrolitów w płynach ustrojowych (np. we krwi) jest jednym z podstawowych badań diagnostycznych. Jony wywierają również znaczący wpływ na środowisko. Pochodzące ze środków piorących i z nawozów fosforany(V) i azotany(V) odpowiadają za przyspieszoną eutrofizację wód.

Kationy metali ciężkich, np. ołowiu(II), kadmu(II) i rtęci(II) stanowią poważne zagrożenie ekologiczne. W związku z tym wykrywanie i oznaczanie stężenia jonów w próbkach biologicznych i środowiskowych ma ogromne znaczenie. Jednym z przydatnych w tym celu narzędzi analitycznych są czujniki optyczne, które zmieniają swoją barwę lub intensywność fluorescencji w obecności określonego jonu. Idea działania czujnika optycznego została schematycznie przedstawiona na rysunku 1.

Zasadniczym elementem budowy czujnika optycznego, zwanego też optodą, jest związek organiczny zwany receptorem (lub jonoforem), który posiada zdolność

do selektywnego oddziaływania z określonym jonem. Pomiedzy receptorem a jonem występują stosunkowo słabe oddziaływania międzycząsteczkowe (np. oddziaływania wodorowe lub typu dipol-jon), które sprawiają, że reakcja kompleksowania zachodząca pomiędzy receptorem a jonem jest odwracalna, a czujnik jest wielokrotnego użytku.

Selektywność czujnika, czyli wykrywanie jednego, określonego jonu w złożonej mieszaninie, jest zapewniona przez dopasowanie rozmiarów, kształtu i rozmieszczenia ugrupowań wiążących receptora do rozmiaru, kształtu i struktury elektronowej jonu. Receptor zawarty w czujniku powinien być dopasowany do jonu, który ma być przez ten czujnik wykrywany, analogicznie jak klucz do zamka [3, 4].

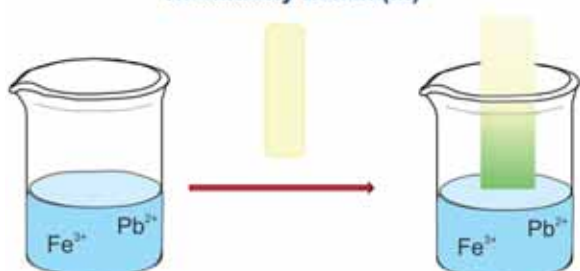
Budowa czujnika optycznego

Czujnik, zgodnie z definicją Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC), to urządzenie analityczne, które otrzymuje informację o analizie i przekształca ją w mierzalny i użyteczny analitycznie sygnał w czasie rzeczywistym [5]. Dostępne są czujniki optyczne o różnych rozwiązaniach technicznych, ale najważniejszym elementem każdego z nich jest warstwa receptorowa, która może mieć postać cienkiego filmu (membrany) naniesionego na powierzchnię szkła lub światłowodu. Znane są również miniaturowe czujniki optyczne oparte na nanocząstkach.

Bez względu na postać warstwy receptorowej w jej skład, oprócz wspomnianego wcześniej receptora, wchodzi polimer i/lub związek powierzchniowo czynny (surfaktant), plastyfikator i sól lipofilowa. Wszystkie te składniki wpływają na właściwości czujnika [6].

Do prawidłowego działania czujnika optycznego potrzebny jest jeszcze jeden element, który będzie przekształcał informację o wykryciu jonu w sygnał optyczny – zmianę barwy lub intensywności fluorescencji. Tym elementem może być osobna cząsteczka, najczęściej barwny

Czujnik selektywny na kationy żelaza(III)



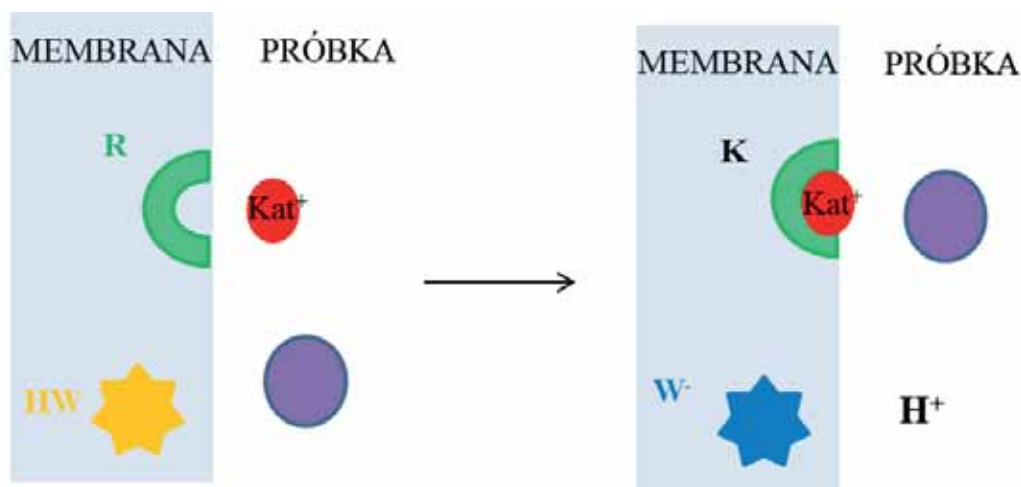
Rys. 1 Schematyczne przedstawienie zasady działania czujnika optycznego.

CHROMOJONOFOR



EFEKT: ZMIANA BARWY

Rys. 2 Tworzenie kompleksu pomiędzy chromojonoforem a jonem.



Rys. 3 Schemat działania membranowych czujników optycznych wykrywających kationy (Kat^+), R- receptor, W- wskaźnik (HW – protonowana forma wskaźnika).

wskaźnik pH lub atomy (bądź grupy atomów) występujące w cząsteczce receptora, odpowiadające za jego barwę (to tak zwane grupy chromoforowe, chromofory). Jeżeli ugrupowania odpowiadające za oddziaływanie z jonem i grupy odpowiedzialne za generowanie sygnału optycznego występują w obrębie jednej cząsteczki to receptor nazywa się chromojonoforem. Na rysunku 2 w sposób schematyczny przedstawiono kompleksowanie jonu przez chromojonofor.

Mechanizm działania czujnika optycznego

Jeżeli w próbce, z którą czujnik ma kontakt, znajduje się jon dopasowany do chromojonoforu występującego w membranie czujnika, to na granicy międzyfazowej (próbka wodna – membrana) zachodzi reakcje kompleksowania, w wyniku której następuje zmiana barwy. Sól lipofilowa zawarta w warstwie receptorowej zapewnia zachowanie ładunku obojętnego po obu stronach membrany. Swobodę ruchu cząsteczek wewnątrz polimerowej membrany zapewnia plastyfikator. Rozluźnia on ułożenie łańcuchów polimerowych względem siebie, co umożliwia powstanie wolnej przestrzeni.

W przypadku czujników zawierających bezbarwny receptor i wskaźnik pH, na skutek tworzenia kompleksu pomiędzy receptorem a jonem następuje przyłączenie lub odłączenie protonu od cząsteczki wskaźnika (rys. 3) [7]. Podobnie jak w przypadku miareczkowania alkacymetrycznego, stosowane mogą być tu wskaźniki jednobarwne (które zyskują barwę lub ulegają odbarwieniu w wyniku reakcji protonowania/deprotonowania) lub dwubarwne (zmieniające barwę po przyłączeniu lub odłączeniu jonów H^+).

Zmiana barwy generowana przez czujnik może być łatwo rejestrowana wizualnie, tak zwanym „gołym okiem” lub instrumentalnie za pomocą spektrofotometru. Spektrofotometr ma stosunkowo duże rozmiary, co utrudnia jego zastosowanie poza laboratorium. Rozwój elektroniki przy-

nosi rozwiązanie tego problemu. Podążając za trendem miniaturyzowania urządzeń, produkuje się fotometry, które wyglądają jak aparaty cyfrowe. Dzięki temu miejsce pomiarów nie ogranicza się tylko do laboratorium i analizy można wykonywać w tak zwanych warunkach polowych.

Czujniki w skali nano

Nie tylko urządzenia elektroniczne ulegają zmniejszeniu wraz z rozwojem technologii. Ten trend także dotyczy czujników optycznych. Ich nieduże przechodzą od rozmiarów cienkich membran do skali mikrometrów, a nawet nanometrów. W takiej postaci czujniki optyczne mają formę sfer rozproszonych w badanym roztworze. Tworzą układy, które nazywane są emulsjami. Takie rozwiązania mają swoje korzyści. Mniejszy rozmiar optody to mniejsza ilość próbki potrzebnej do analizy i często krótszy czas odpowiedzi czujnika. Mimo że zmienia się postać i rozmiary, składniki warstwy receptorowej są takie same jak w klasycznych czujnikach optycznych [6].

Dr inż. Natalia Łukasik*

inż. Piotr Barczak

*Katedra Chemii i Technologii Materiałów Funkcjonalnych

Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska

Literatura:

- [1] Y. Kim, T.T.T. Nguyen, D.G. Churchill, *Bioinorganic chemistry of the alkali metal ions*, A. Sigel, H. Sigel, R.K.O. Sigel (eds.), *The alkali metal ions: their role for life*, Springer, 2016, 2-3.
- [2] G. Nordberg, *Handbook on the Toxicology of Metals*, Academic Press: New York, 2007, 529-600.
- [3] N.H. Evans, P.D. Beer, *Advances in anion supramolecular chemistry: from recognition to chemical applications*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014, 53, 11716-11754.
- [4] A. Lobnik, M. Turel, S. Korent Urek, *Optical Chemical Sensors: Design and Applications*, W. Wang (ed.), *Advances in Chemical Sensors*, IntechOpen, 2011, 3-28.
- [5] A. Hulanicki, S. Gląb, F. Ingman, *Chemical Sensors. Definitions and Classification*, *Pure Appl. Chem.* 1991, 63, 1247-1250.
- [6] X. Xie, E. Bakker, *Ion selective optodes: from the bulk to the nanoscale*, *Anal. Bioanal. Chem.* 2015, 407, 3899-3910.
- [7] E. Bakker, P. Bühlmann, E. Pretsch, *Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. 1. General characteristics*, *Chem. Rev.* 1997, 97, 3083-3132.