

# pH-czułe nanowłókna elektroprzędzone

Justyna Zarebska

Promotor: prof. dr hab. Agata Michalska-Maksymiuk

Opiekun: dr Justyna Kalisz

Zakład Chemii Nieorganicznej i Analitycznej

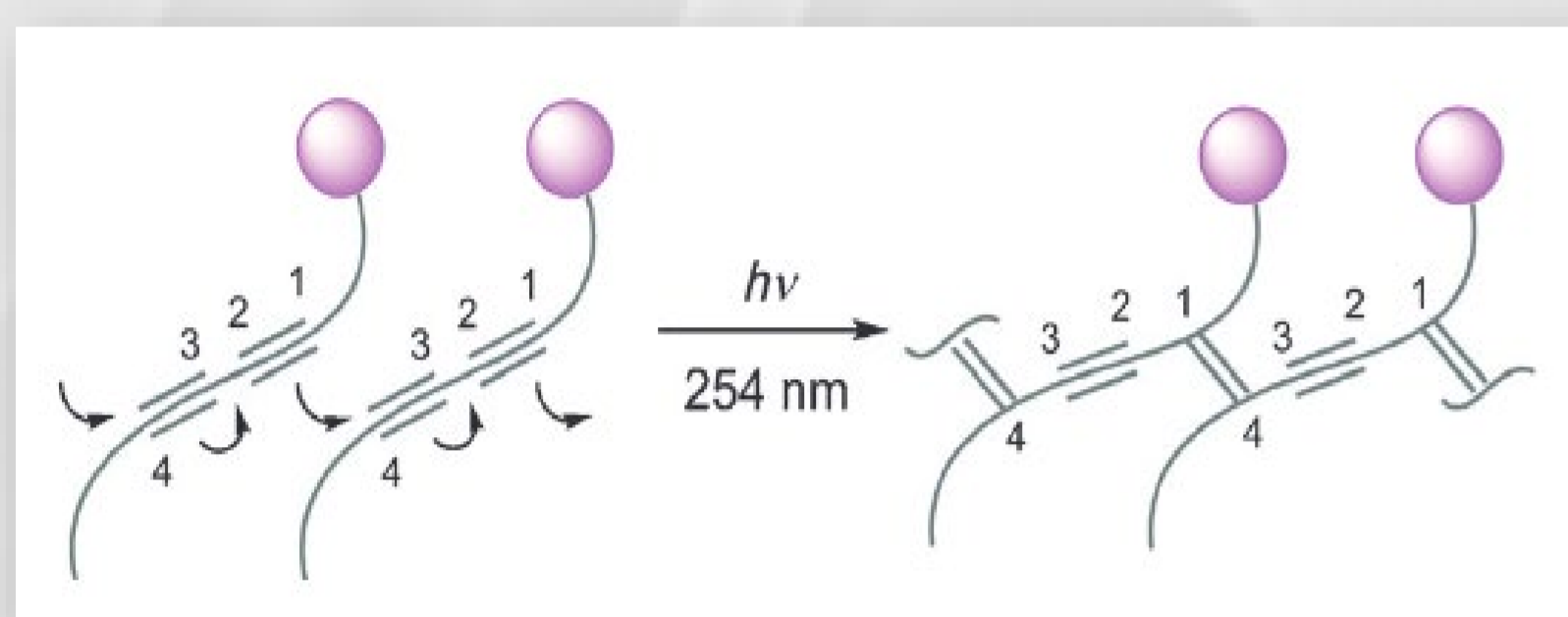
Pracownia Teoretycznych Podstaw Chemii Analitycznej

Optody są czujnikami optycznymi, które reagują na obecność analizowanego składnika zmianą widma absorpcji lub emisji dzięki obecności selektywnego i czułego jonoforu. Reakcja z analitem powoduje zmianę właściwości optycznych jonoforu, dając sygnał zależny od stężenia oznaczanego związku [1]. Poszukiwane są nowe rodzaje receptorów optycznych, coraz częściej wykorzystuje się polimery przewodzące.

Celem pracy było stworzenie optody wykonanej z nanowłókien elektroprzędzonych, gdzie receptorem optycznie pH-czułym byłyby polidiacetyleny (PDA). PDA to grupa polimerów przewodzących o charakterystycznych właściwościach chromatycznych w zakresie światła widzialnego. Większość z nich ma barwę niebieską, która zmienia się na czerwoną pod wpływem bodźców takich, jak: temperatura, nacisk czy czynniki chemiczne. Wraz ze wzrostem pH następuje zmiana barwy PDA oraz wzrost intensywności emisji. PDA otrzymywane są z monomerów związków z grupy diacetylenów, które można wykorzystać do produkcji mat z nanowłókien metodą elektroprzędzenia. W tej metodzie do źródła napięcia (rzędu kilkunastu kV) podłączone są igła, przez którą przechodzi zawiesina polimerów i kolektor, na którym zbierane są nanowłókna [2]. Otrzymane maty poddawane są polimeryzacji pod działaniem światła UV [3]. W pracy wykorzystano maty z nanowłókien do przygotowania sensorów pH czułych. W porównaniu z tradycyjną planarną „litą” membraną nanowłókna mają kilka rzędów wyższy stosunek powierzchni do objętości, co przekłada się na krótszy czas odpowiedzi, czy niższą granicę wykrywalności.

Zaprezentowane wyniki dotyczą dwóch mat zawierających kwas 10,12-trikozadiynoic (*ang.* 10,12-tricosadiynoic acid (TCDA)) lub kwas 10,12-pentakozadiynoic (*ang.* 10,12-pentacosadiynoic acid (PCDA)). W otrzymanych sensorach wraz ze wzrostem pH zmieniała się barwa z niebieskiej na czerwoną oraz następował wzrost rejestrowanej emisji. Pomiar wykonano za pomocą spektroskopii UV-vis, spektrofotometrii oraz przeprowadzono komputerową analizę obrazu (zdjęcia wykonane kamerą telefonu komórkowego) w programie Image J. Otrzymane wyniki były ze sobą zbieżne, rejestrowany sygnał w funkcji pH miał przebieg sigmoidalny i nieznacznie zmieniał się w czasie. Wyniki pokazują, że zaproponowane maty z nanowłókien elektroprzędzonych zawierających PDA mogą być wykorzystywane jako czujniki pH.

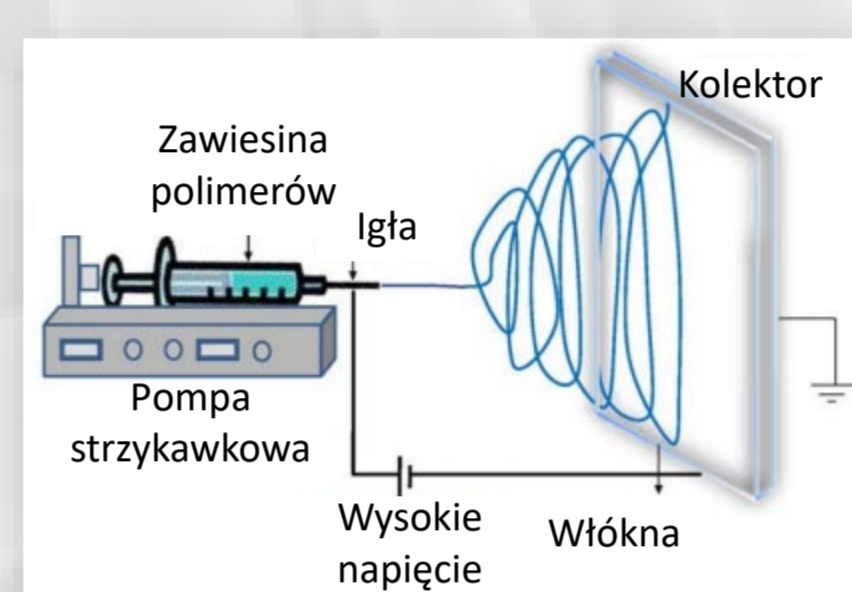
## PDA



Schemat przedstawiający polimerizację diacetylenów.

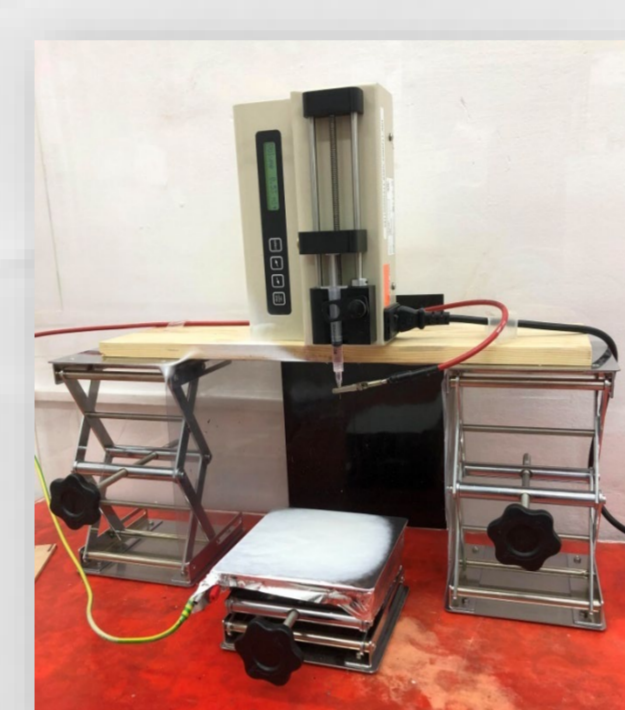
Chem. Eur. J. 2012, 18, 400.

## Elektroprzędzenie



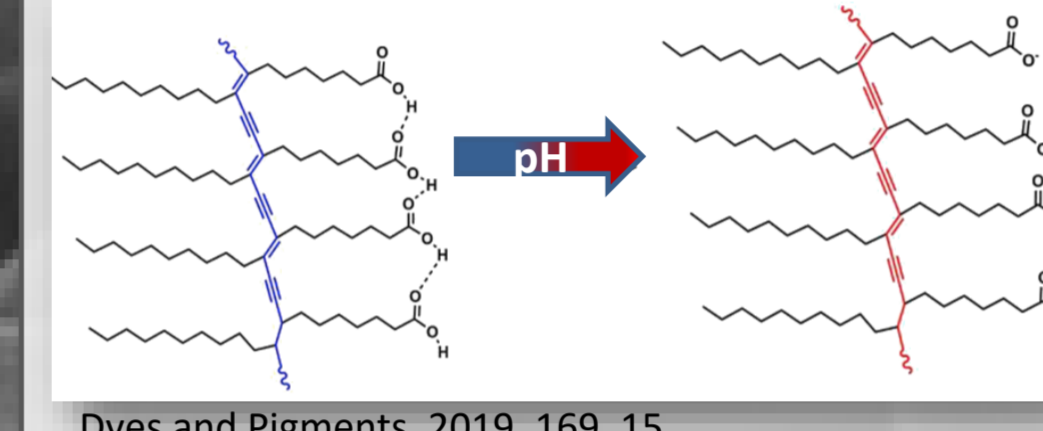
Schemat aparatury wykorzystywanej w procesie elektroprzędzenia.

ACS Appl. Mater. Interfaces, 2013, 5, 8805.



Aparatura wykorzystywana do tworzenia mat z nanowłókien.

## Badane maty

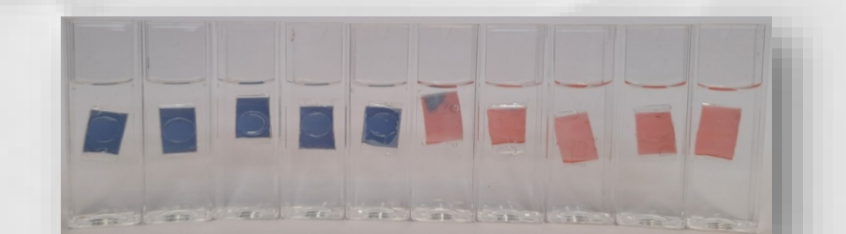


Dyes and Pigments, 2019, 169, 15.



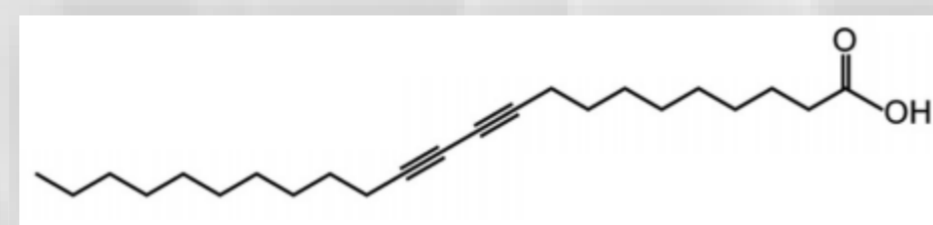
Maty zawierająca PCDA przed i po spolimeryzowaniu – maty zostały naświetlone światłem UV.

Deprotonowanie PDA powoduje nieodwracalną zmianę uporządkowanej struktury polimerów, co przekłada się na odształcenie orbitali p i następuje przesunięcie maksimum absorpcji w kierunku krótszych długości fali. *Macromolecules* 1980, 13, 2, 396.



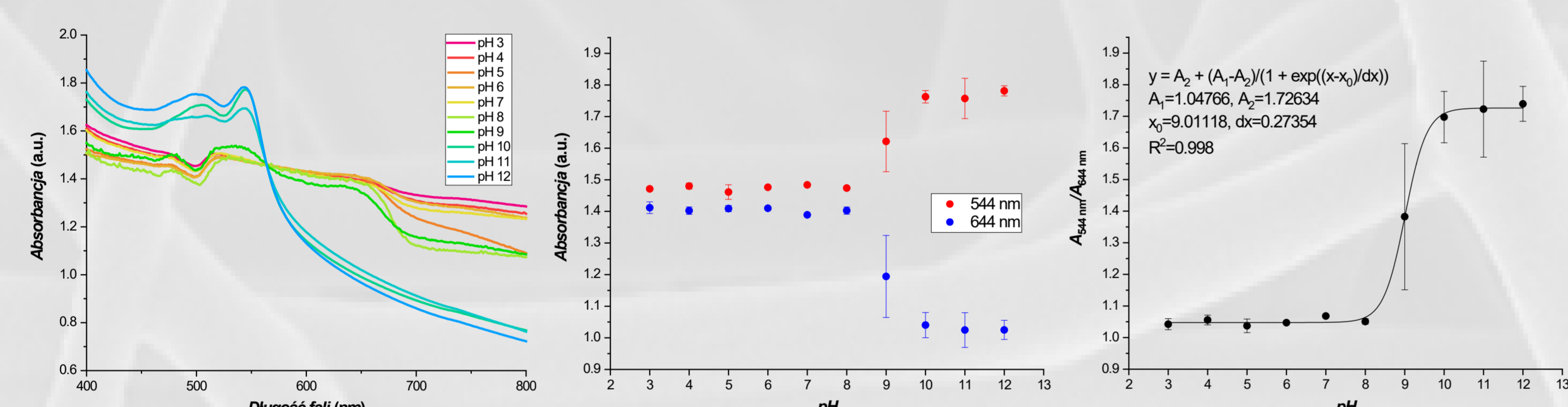
Zmiana barwy maty z PCDA z niebieskiej na czerwoną wraz ze wzrostem pH. Roztwory o pH od 3 do 12.

## TCDA



Mater. Adv., 2020, 1, 1745.

### POMIARY ABSORBANCJI



Znormalizowane widma absorpcyjne UV-vis dla maty z TCDA zanurzonej w roztworach o pH od 3 do 12.

Zależność absorbancji od pH roztworu dla maty z TCDA (n=3) przy różnych długościach fali (544 nm i 644 nm).

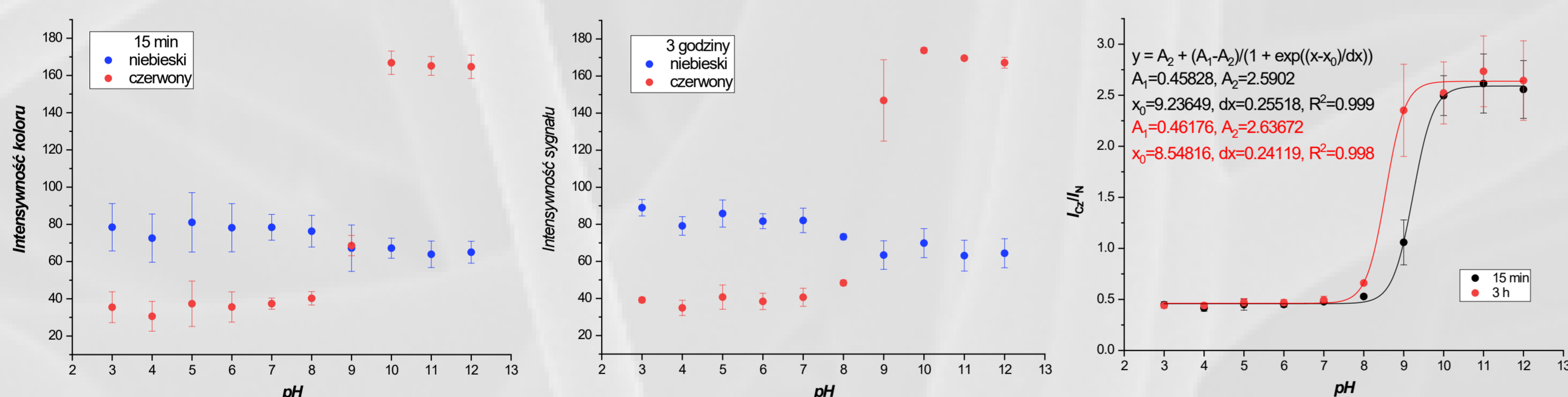
Zależność stosunku absorbancji  $A_{544\text{ nm}}/A_{644\text{ nm}}$  od pH roztworu dla maty z TCDA (n=3).

### KOMPUTEROWA ANALIZA OBRAZU



Fragmenty maty z TCDA wystawione bezpośrednio na działanie roztworów o różnym pH (od 3 do 12 rosnąco). Zdjęcia wykonano po 15 min (A) i po 3 godzinach (B).

Grafika przedstawiająca intensywność barwy niebieskiej (A) i czerwonej (B) w przypadku maty z TCDA na podstawie zdjęć wykonanych po 15 minutach.

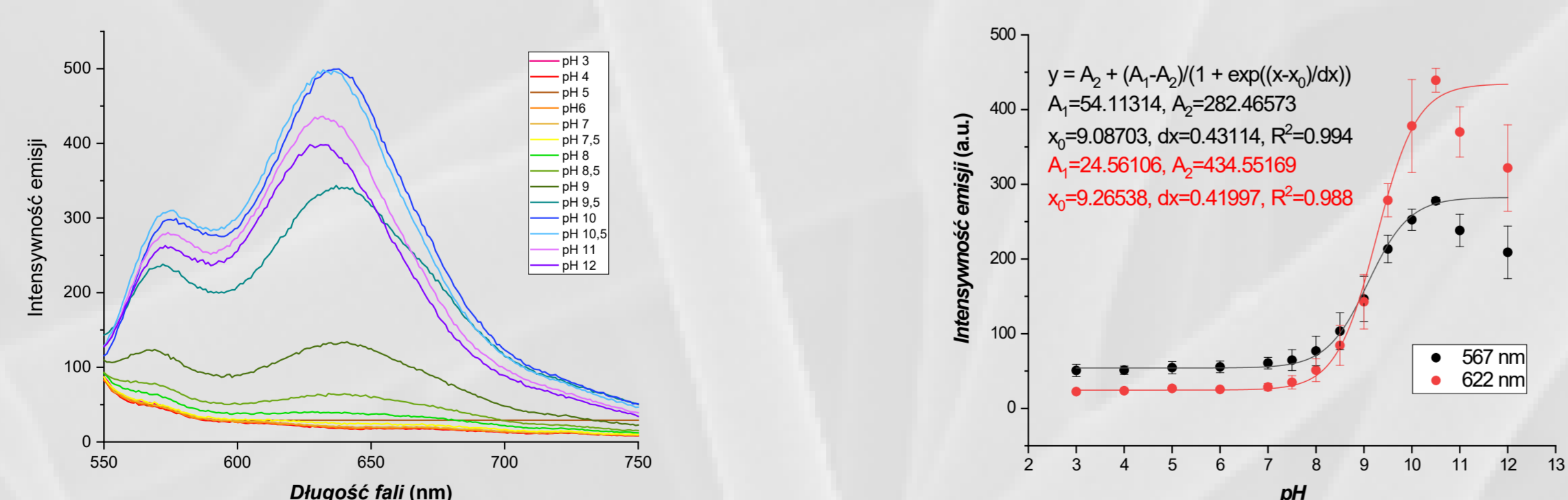


Intensywności barwy czerwonej i niebieskiej (n=3) w zależności od pH dla maty z TCDA po 15 minutach.

Intensywności barwy czerwonej i niebieskiej (n=3) w zależności od pH dla maty z TCDA po 3 godzinach.

Zależność stosunku uśrednionych intensywności barwy czerwonej do intensywności barwy niebieskiej ( $I_c/I_b$ ) od pH dla maty z TCDA po 15 minutach i po 3 godzinach.

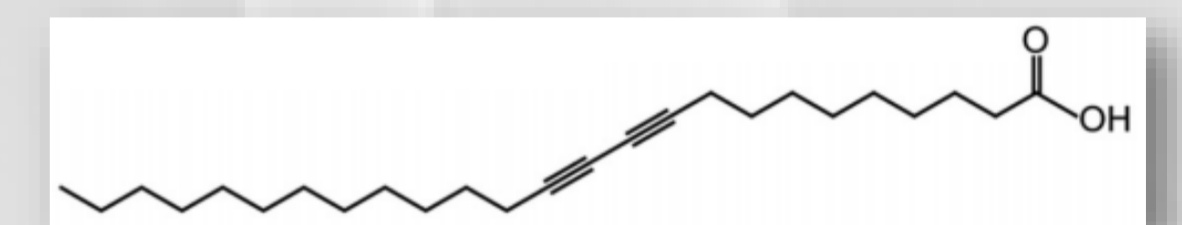
### POMIARY FLUORYMETRYCZNE



Widma emisji dla maty z TCDA ( $\lambda_{\text{ex}}$  510 nm) rejestrowane dla rosnącego pH (od 3 do 12).

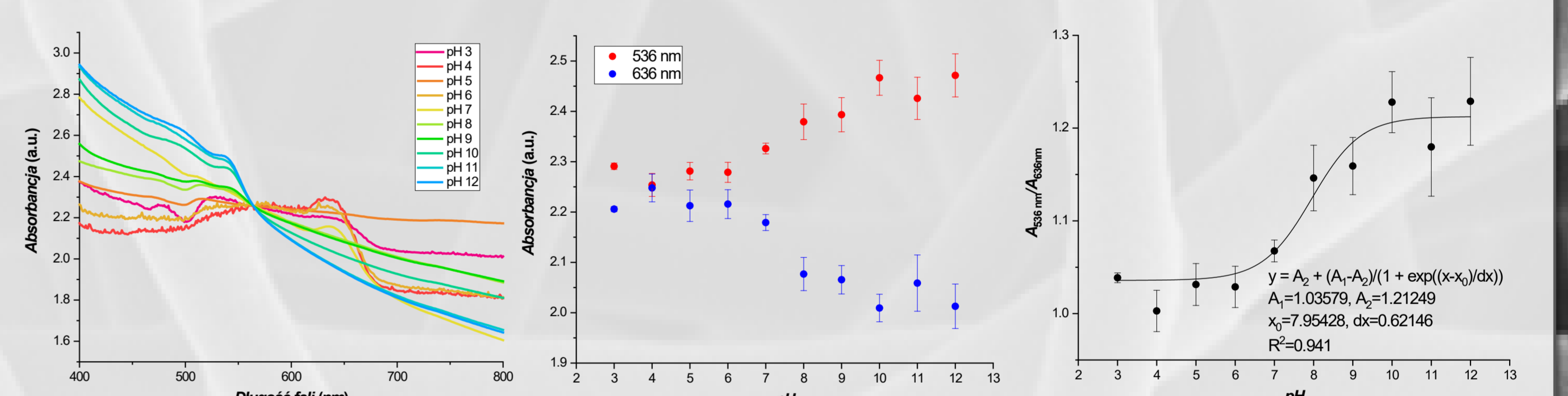
Zależność intensywności emisji (n=3) przy wybranych długościach fali od pH.

## PCDA



Mater. Adv., 2020, 1, 1745.

### POMIARY ABSORBANCJI

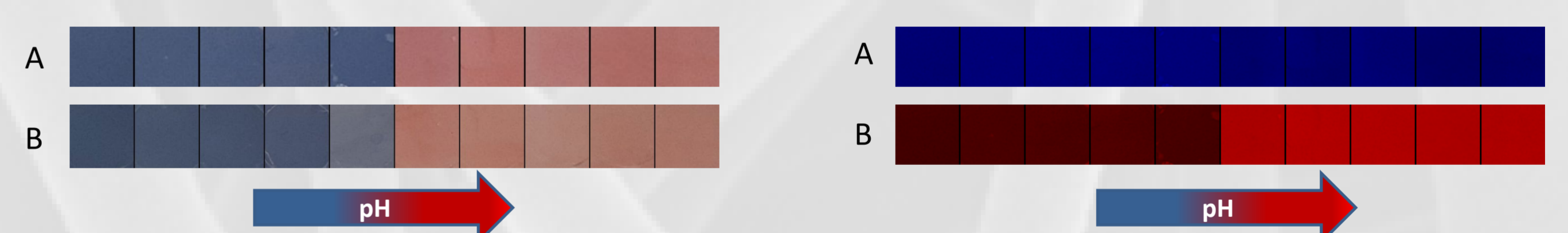


Znormalizowane widma absorpcyjne UV-vis dla maty z PCDA zanurzonej w roztworach o pH od 3 do 12.

Zależność absorbancji od pH roztworu dla maty z PCDA (n=3) przy różnych długościach fali (536 nm i 636 nm).

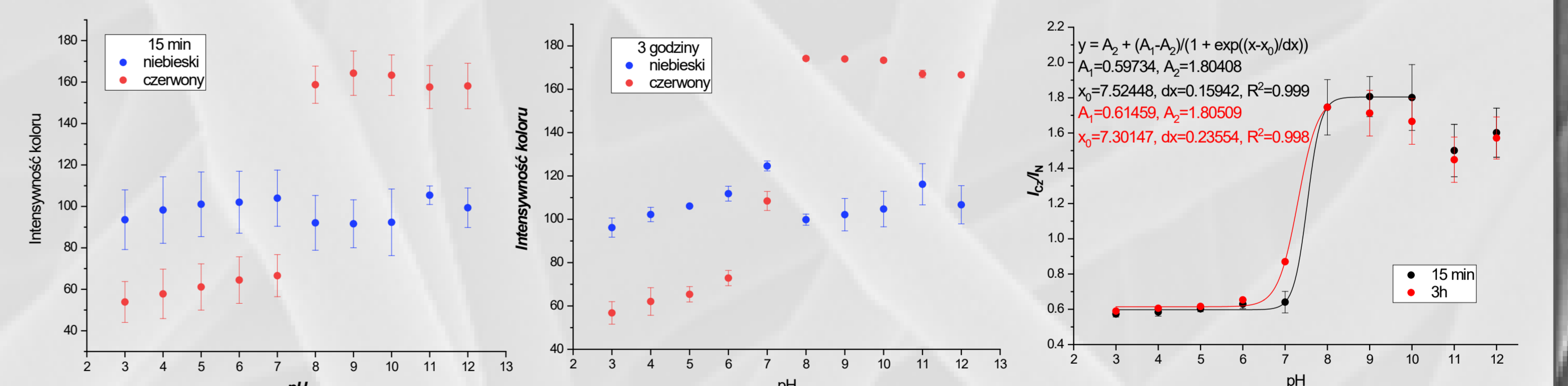
Zależność stosunku absorbancji  $A_{536\text{ nm}}/A_{636\text{ nm}}$  od pH roztworu dla maty z PCDA (n=3).

### KOMPUTEROWA ANALIZA OBRAZU



Fragmenty maty z PCDA wystawione bezpośrednio na działanie roztworów o różnym pH (od 3 do 12 rosnąco). Zdjęcia wykonano po 15 min (A) i po 3 godzinach (B).

Grafika przedstawiająca intensywność barwy niebieskiej (A) i czerwonej (B) w przypadku maty z PCDA na podstawie zdjęć wykonanych po 15 minutach.

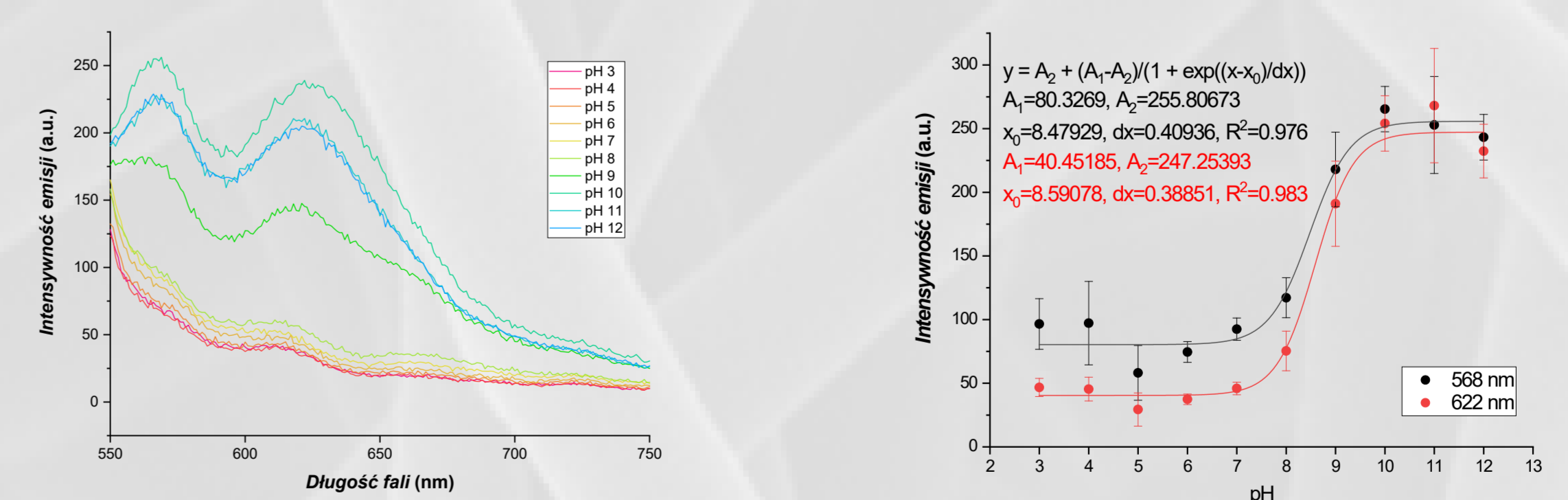


Intensywności barwy czerwonej i niebieskiej (n=3) w zależności od pH dla maty z PCDA po 15 minutach.

Intensywności barwy czerwonej i niebieskiej (n=3) w zależności od pH dla maty z PCDA po 3 godzinach.

Zależność stosunku intensywności barwy czerwonej do intensywności barwy niebieskiej ( $I_c/I_b$ ) od pH dla maty z PCDA po 15 minutach i po 3 godzinach.

### POMIARY FLUORYMETRYCZNE



Widma emisji dla maty z PCDA ( $\lambda_{\text{ex}}$  510 nm) rejestrowane dla rosnącego pH (od 3 do 12).

Zależność intensywności emisji (n=3) przy wybranych długościach fali od pH.

## Podsumowanie

- Wykonano maty z nanowłókien elektroprzędzonych zawierających dwa rodzaje polidiacetylenów: TCDA i PCDA.
- Z mat przygotowano czujniki optyczne (optody) czułe na zmiany pH. Zakres liniowej odpowiedzi dla polimeru TCDA jest w przedziale 8-10 pH, a PCDA 6-8 pH.
- Optody posłużyły do śledzenia zmian pH za pomocą spektroskopii UV-vis, spektrofotometrii i metody komputerowej analizy obrazu (zdjęcia maty wykonane kamerą telefonu komórkowego) przy użyciu programu Image J.
- Wyniki uzyskane za pomocą trzech różnych metod są zgodne, co pokazuje, że otrzymane sensory mogą zostać wykorzystane do oznaczania pH przy użyciu różnych technik analitycznych, w tym łatwo dostępnej metody jaką jest komputerowa analiza obrazu.

### Literatura:

- Mistlberger G., Crespo G. A., Bakker E., *Annual Rev. Anal. Chem.* 2014, 7, 483-512,
- Bhardwaj N., Kundu S. C., *Biotechnol. Adv.* 2010, 28, 325-347,
- Qian X., Städler B., *Chem. Mater.* 2019, 31, 1196-1222.