

mgr Marta Zuzanna Pokrzywnicka
Pracownia Teoretycznych Podstaw Chemii Analitycznej

Autoreferat rozprawy doktorskiej pt.

*Zastosowania diod elektroluminescencyjnych do konstrukcji
detektorów i sensorów chemicznych*

(promotor rozprawy prof. dr hab. Robert Koncki)

Diody elektroluminescencyjne (LED) to ekonomiczne i względnie monochromatyczne źródła światła, które od lat znajdują zastosowanie w prostych, dedykowanych, fotometrycznych i fluorymetrycznych systemach analitycznych. Mniej znanym jest fakt, że ze względu na podobieństwo konstrukcyjne do fotodiod, LED może również, z powodzeniem, pełnić funkcję selektywnego detektora promieniowania. Już prawie 10 lat temu w zespole D. Diamonda z Dublin City University została opracowana koncepcja detektorów typu PEDD (*ang. Paired Emitter Detector Diode*): kompletnych optoelektronicznych zestawów detekcyjnych, składających się z dwóch LEDów, z których jedna pełni funkcję źródła promieniowania, natomiast druga selektywnego detektora tego promieniowania. Projekt zakładał zastosowanie jako detektora promieniowania spolaryzowanej zaporowo LED, która pod wpływem impulsów promieniowania zachowywała się analogicznie do rozładowującego się kondensatora. Udowodniono, że czas zaniku napięcia na detektorze LED jest wprost proporcjonalny do stężenia analitu. Rozwiązanie to zostało zastosowane w konstrukcji różnego rodzaju detektorów oraz optosensorów. Jednak konieczność stosowania zaawansowanych komponentów elektronicznych, czyniła urządzenia tego typu, mało przystępnymi.

W niniejszej pracy przedstawiona została koncepcja PEDD, w której dioda elektroluminescencyjna stosowana jest jako detektor fotowoltaiczny. Wstępne badania wykazały, że w takim trybie pomiarowym LED jest znacznie bardziej selektywnym i czułym detektorem niż konwencjonalne fotodiody. Pomiar wygenerowanych na diodzie detektorze siły elektromotorycznej lub napięcia, prowadzone były za pomocą pH-metru lub prostego

woltomierza, co pozwoliło na znaczne uproszczenie układu pomiarowego. Co więcej w trakcie wstępnych badań, prowadzonych przy użyciu modelowej substancji barwnej (błękitu bromotymolowego), zaobserwowano, że generowany w fotometrze PEDD sygnał napięciowy jest wprost proporcjonalny do stężenia analitu. Wykorzystując to zjawisko opracowano system PEDD do oznaczeń jonów kobaltu i żelaza (w formie ich kompleksów rodankowych). Natomiast dzięki ograniczeniu ilości elementów układu pomiarowego wyłącznie do diod i miernika, udało się opracować prosty wielozadaniowy fotometr edukacyjny oraz serie demonstracyjnych pomiarów analitycznych (oznaczanie barwników, wyznaczanie pKa wskaźników pH, pomiary aktywności ureazy oraz fosfatazy alkalicznej).

Zdecydowaną nowością naukową, dotychczas nie opisywaną w literaturze analitycznej, okazała się możliwość zastosowania koncepcji sparowanych diod również do konstrukcji detektorów fluorymetrycznych. Pierwsze, modelowe badania przeprowadzono konstruując systemy trójdiode umożliwiające jednoczesną (fotometryczną i fluorymetryczną) detekcję chininy.

Dzięki, krótkiemu czasowi odpowiedzi oraz stabilności sygnału detektory typu PEDD udało się przystosować również do pracy w warunkach przepływowych. Fotometryczne i fluorymetryczne detektory zostały z powodzeniem zastosowane do oznaczeń: jonów metali: kobaltu i żelaza (metodą rodankową) oraz wapnia (w formie kompleksu z kalceiną), a także białka całkowitego metodą Bradford (fotometria) oraz z użyciem fluorescaminy (fluorymetria). Opracowano także system przepływowy dedykowany do fluorymetrycznego oznaczania ryboflawiny (witaminy B2).

Urządzenia typu PEDD były badane także w konfiguracji sensorowej. Opracowana została specjalna konstrukcja, której użyteczność potwierdziły testy z zastosowaniem chemoczułej warstwy Błękitu Pruskiego, umożliwiającej oznaczanie substancji redukujących (kwas askorbinowy) oraz utleniających (nadtlenek wodoru). Dzięki unieruchomieniu na powierzchni warstwy receptorowej enzymu, udało się również otrzymać prosty biosensor PEDD, umożliwiający oznaczanie glukozy w warunkach analizy przepływowej. Zademonstrowano także prototyp fluorymetrycznego sensora typu PEDD (dedykowanego do oznaczania ryboflawiny).

Praktyczna użyteczność analityczna większości opracowanych detektorów i sensorów została potwierdzona przez ich zastosowanie do analizy próbek rzeczywistych w warunkach stacjonarnych lub przepływowych. Detektory fotometryczne i fluorymetryczne zostały zastosowane do oznaczania białek w płynach fizjologicznych. Detektory fluorymetryczne zostały użyte także do oznaczania chininy w napojach, ryboflawiny w preparatach multiwitaminowych oraz wapnia w wodach mineralnych, preparatach farmaceutycznych i płynach fizjologicznych (mocz i surowica). Sensory typu PEDD z powodzeniem użyto do oznaczania witaminy C oraz nadtlenu wodoru w preparatach farmaceutycznych. Enzymatyczny biosensor PEDD okazał się użyteczny do oznaczanie glukozy w surowicach kontrolnych.

Część przytoczonych wyników badań składających się na omawianą pracę doktorską została przedstawiona także w formie jednej pracy przeglądowej oraz dziewięciu oryginalnych publikacji w czasopiśmie z tzw. listy filadelfijskiej (sumaryczny IF = 32,485).