

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

VÝVOJ OPTICKÉHO SENZORU S CHEMICKY MODIFIKOVANÝMI ELEKTROLUMINISCENČNÍMI DIODAMI

IVAN JELÍNEK^a, JINDŘICH JINDŘICH^b
a JURAJ DIAN^c

^a Katedra analytické chemie, ^b Katedra organické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova v Praze, Hlavova 8, 128 43 Praha 2, ^c Katedra chemické fyziky a optiky, Matematicko-fyzikální fakulta, Univerzita Karlova v Praze, Ke Karlovu 3, 121 16 Praha 2
ijelinek@natur.cuni.cz

Došlo 21.3.14, přepracováno 20.7.14, přijato 28.8.14.

Klíčová slova: elektroluminiscenční dioda, LED, luminescence, optický senzor, polykarbonát, chemická derivatizace, chemisorpce

Úvod

Chemické senzory jsou perspektivním nástrojem moderní instrumentální analytické chemie a představují klíčový prvek automatizace analytických měření. Běžně se uplatňují při kontrole a řízení výrobních procesů v reálném čase, při monitorování stavu životního prostředí a jako prvky systémů včasného varování před toxickými látkami. Rostoucí význam nabývají i v oblasti klinické diagnostiky a speciálních medicínálních aplikací. Z hlediska praktického využití a počtu aplikací mají v současnosti dominantní postavení elektrochemické senzory s tuhými elektrolyty, založené na potenciometrickém či amperometrickém principu. Typickým příkladem je tzv. lambda sonda, jež je nezbytnou součástí řídicích jednotek moderních spalovacích motorů^{1,2}.

V souvislosti s rychlým pokrokem v oblasti vývoje nových optických materiálů a optoelektronických součástek výrazně roste podíl optických chemických senzorů. Klíčovým pro jejich rozvoj je dostupnost vhodných optoelektronických součástek, v současnosti především elektroluminiscenčních diod (LED) jako kompaktních a výkonných zdrojů záření. LED jsou běžně využívány v optických detektorech pro kapalinovou chromatografii, průtokovou injekční analýzu a kapilární elektroforézu^{3–6}, dále v přenosných fotometrech a kolorimetrech pro terénní použití^{7,8}. V současnosti dostupné LED, pokrývající z analytického hlediska zajímavou infračervenou oblast

záření, umožnily vývoj nových typů vysoce selektivních nedisperzních IČ senzorů plyných anorganických a organických polutantů (CO, CO₂, alkoholů, ketonů aj.)^{9,10}.

Citlivost a selektivita optických chemických senzorů je podmíněna konstrukcí optody s detekční vrstvou, specificky reagující na přítomnost analytu. Význam volby detekční vrstvy vhodného složení a morfologie z hlediska citlivosti a selektivity byl detailně studován především u skupiny fluorescenčních chemických senzorů, bylo popsáno využití řady látek se strukturně rozpoznávacími vlastnostmi^{11,12}. Z praktického hlediska je významné využití selektivní π - π interakce fluoroforu s analytem spojené se změnou polohy emisního maxima a intenzity fluorescence. Na tomto principu pracují luminiscenční pH senzory s chemicky navázanou 8-hydroxy-1,3,6-pyrentrisulfonovou kyselinou (HPTS)¹³ či derivátem azlaktanu¹⁴. Fluorescenční senzory pro stanovení obsahu kyslíku využívají chemicky citlivé vrstvy na bázi fluoranthenu a derivátů pyrenkarboxylové kyseliny, imobilizovaných na porézním skleněném povrchu^{15,16}. V oblasti klinické diagnostiky jsou nově využívány fluorescenční senzory pro detekci glukosy, jejichž selektivita je dána navázaným konkanalinem A (cit.¹⁷). Perspektivní jsou fluorescenční senzory pro detekci stopových množství toxických kovů, např. senzor založený na rhodamin-platnatém komplexu pro stanovení rtuťnatých iontů¹⁸, senzor na bázi 1,8-naftiridinu pro stanovení kadmennatých iontů¹⁹, nebo senzor pro stanovení olovnatých iontů s navázaným tetra-(3-bromo-4-hydroxy-fenyl) porfyrinem²⁰. Tématice chemických senzorů je v odborné literatuře věnována značná pozornost. Souhrnné informace o jejich konstrukci a praktických aplikacích je možno nalézt například v monografiích^{21,22}.

Z hlediska technologie výroby je nejjednodušší jako podklad pro přípravu chemicky citlivých vrstev využít materiál pouzder optoelektronických součástek, v případě LED polymer na bázi epoxidové pryskyřice, polyester a nově používaný polykarbonát. Právě polykarbonát skýtá řadu možností chemické i fyzikální úpravy povrchu ovlivňující jeho mechanické, optické a chemické vlastnosti. V praxi používané způsoby modifikace polykarbonátu je možno rozdělit do dvou kategorií: (1) depozice tenkých filmů s pomocí vakuového napařování, iontové a plazmové depozice^{23–25}, (2) chemická derivatizace za vzniku vhodných funkčních skupin na povrchu polymeru. Postup chemické derivatizace polykarbonátu sulfonací byl využit při přípravě materiálu s vysoce hydrofilním povrchem a zvýšenou odolností proti hoření²⁶, postup nitrace s následnou redukcí nitroskupin na aminoskupiny byl prakticky využit při konstrukci analyzátoru fragmentů nukleových kyselin v provedení „lab on a chip“²⁷.

Cílem této práce je přispět ke zjednodušení a miniaturizaci uspořádání prototypu fluorescenčního chemického senzoru s realizací chemicky citlivé vrstvy přímo na povrchu pouzdra LED. Jsou systematicky prostudovány

a optimalizovány postupy chemické derivatizace polykarbonátu za vzniku povrchových záporně a kladně nabitých skupin a prozkoumány možnosti navázání vybraných fluorescenčních barviv na takto upravený povrch chemisorpcí. Modifikované LED byly využity při konstrukci jednoduchého fluorescenčního senzoru plyných analytů.

Experimentální část

Použité chemikálie, přístroje a postupy

Pro chemickou modifikaci polykarbonátu, jeho charakterizaci a přípravu měřených vzorků byly použity následující chemikálie: kyselina sírová 96%, kyselina dusičná 65%, kyselina chlorovodíková 35%, amoniak 25%, peroxid vodíku nestabilizovaný 30%, ethanol 96%, toluen, hydroxid draselný, sulfid sodný, manganistan draselný, chlorid draselný, p.a. (vše Penta, ČR); cín p.a. (Lachema, ČR); $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -tetrakis(1-methylpyridinium-4-yl) porfyrin *p*-toluenesulfonát sodný (TMPyP) (TCI, USA); kresylviroleť, sulforhodamin 101 (Lambda Physic GmbH, SRN); tetrahydridoboritan sodný p.a. (Merck, SRN). Pro ředění roztoků byla použita deionizovaná voda (Millipore, 18,2 Ω cm).

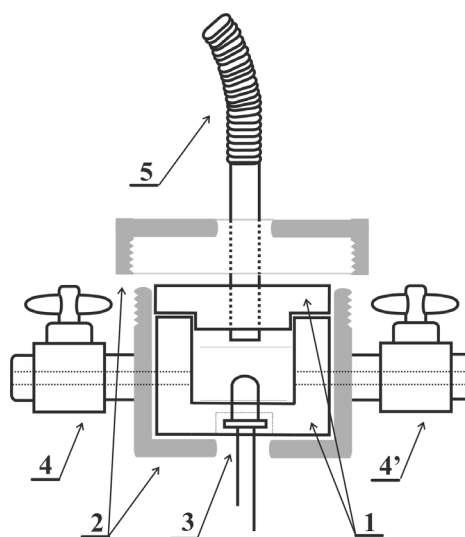
Pro experimenty byly použity elektroluminiscenční diody CM 15 o průměru 5 mm s emisní vlnovou délkou $\lambda_{\max} = 530$ nm (Agilent Technologies, USA) s čirým polykarbonátovým pouzdem. Veškeré chemické reakce byly prováděny ve vyhřívaném olejovém termostatu IKA RCT Basic (IKA, USA). Během prováděných reakcí byly kovové přívody elektroluminiscenčních diod chráněny teflonovými hadičkami o vnitřním průměru 0,7 mm, předem naplněnými teflonovým vakuovým tukem.

Při studiu senzorické odezvy byly chemicky modifikované elektroluminiscenční diody napájeny ze stabilizovaného laboratorního zdroje GP-505 (Goldstar, Korea) a umístěny v experimentální teflonové cele o vnitřním objemu 3,6 ml (obr. 1). Měřený signál byl světlovodem veden do spektrofotometru AvaSpec-USB1 (Avantes, USA) s předřazeným hranovým optickým filtrem GG-11 (Carl Zeiss, SRN).

Pro měření absorpčních spekter byl použit absorpční spektrofotometr Evolution 60 (Thermo Scientific, USA) s držákem kyvet upraveným pro fixaci pouzder elektroluminiscenčních diod. Spektra byla snímána rychlostí 100 nm s⁻¹ při rozlišení 0,5 nm, bez korekce signálu na difuzní odraz a rozptyl.

Pro vizuální hodnocení povrchu polykarbonátových pouzder byl použit stereoskopický binokulární mikroskop STM 709 (PZO, Varšava, Polsko) s kombinovaným horním a spodním LED osvětlením při nastaveném čtyřicetinásobném zvětšení.

Pro přípravu plyných směsí toluen-vzduch byla použita experimentální mísíci jednotka sestavená z membránového čerpadla M 400 (Kovovýroba F. Novotný, ČR), dvou průtokových kontrolních jednotek HFC 202 a řídících jednotek THPS 100 (Teledyne Hastings Instruments, U.K.), dvou třicestných solenoidových ventilů



Obr. 1. Schéma experimentální měrné cely. 1– teflonová komůrka s víčkem, 2 – hliníkové uzavírací pouzdro, 3 – elektroluminiscenční dioda, 4, 4' – teflonový otočný ventil, 5 – sběrný světlovod

100T3MP12 (Bio-Chem Fluidics, USA) a odpařovací jednotky se vzduchovým termostatem LKB 2127 (LKB Bromma, Švédsko). Kalibrace mísíci jednotky byla provedena gravimetricky, při $20 \pm 0,1$ °C a nastaveném průtoku vzduchu 5 ml min⁻¹ zdroj poskytoval stálou koncentraci toluenu 26,3 mg ml⁻¹. Nižší koncentrace byly získány následným ředěním této směsi proudem vzduchu o průtoku 5, 15, 25 a 45 ml min⁻¹ s výslednou koncentrací toluenu 13,1; 6,6; 4,4 a 2,6 mg ml⁻¹.

Oxidace

Pro oxidaci polykarbonátu byla použita kyselá (96% H₂SO₄ + 30% H₂O₂; 1:1 V/V) a alkalická (7 g KMnO₄ + 2,5 g KOH/100 ml H₂O) oxidační lázeň. Pouzdro LED bylo ponořeno do zkumavky s 2 ml čerstvě připravené oxidační směsi umístěné v olejové lázni o teplotě 60 °C. Po uplynutí zvoleného časového intervalu byla LED vyjmuta z roztoku a opakovaně opláchnuta deionizovanou vodou.

Přítomnost volných karboxylových skupin na povrchu polykarbonátu byla po vybarvení TMPyP hodnocena spektrofotometricky. LED byla aktivována 12% vodným roztokem amoniaku a na 1 min ponořena do vodného roztoku barviva TMPyP o koncentraci 0,05 mg ml⁻¹. Následně byla opakovaně opláchnuta deionizovanou vodou, 96% ethanol, vysušena proudem dusíku a bylo změřeno absorpční spektrum v rozmezí 350–500 nm. Jako slepý vzorek byla použita čistá, nemodifikovaná LED.

Nitrace

Pro nitraci polykarbonátu byl použit vodný roztok HNO₃ o koncentraci 40–65 % a nitrační směs (65% HNO₃

+ 96% H_2SO_4 ; 1:3 V/V), jež byla dle potřeby dále ředěna deionizovanou vodou. Pouzdro LED bylo ponořeno do zkumavky s 2 ml nitračního činidla, umístěné v olejové lázni o teplotě 60 °C. Po uplynutí zvoleného časového intervalu byla LED vyjmuta z roztoku a opakovaně opláchnuta deionizovanou vodou, 96% ethanolem a vysušena proudem dusíku. Průběh nitrace byl hodnocen spektrofotometricky sledováním změn výšky absorpčního maxima při 400 nm. Jako slepý vzorek byla použita čistá, nemodifikovaná LED.

Redukce nitroskupin na aminoskupiny

Jako redukční činidlo byl testován vodný roztok chloridu cínatého připraveného reakcí vypočteného ekvivalentního množství čistého cínu s 20% HCl, 10% roztok NaBH_4 ve fosfátovém pufru (pH 7,2) a nasycený roztok Na_2S v ethanolu. Pouzdro LED bylo ponořeno do zkumavky s 2 ml redukčního roztoku, umístěné v olejové lázni o teplotě 60 °C. Po uplynutí zvoleného časového intervalu byla LED vyjmuta z roztoku, opakovaně opláchnuta deionizovanou vodou, 96% ethanolem a vysušena proudem dusíku. Průběh redukce byl hodnocen spektrofotometricky sledováním změn výšky absorpčního maxima při 400 nm. Přítomnost volných aminoskupin po redukci byla prokazována ninhydrinovou reakcí. LED byla na 1 min ponořena do 5% ethanolického roztoku ninhydrinu. Po vyjmutí z roztoku byla umístěna na 20 min do laboratorní sušárny vyhřáté na teplotu 100 °C. Vznik modrofialového zbarvení byl důkazem přítomnosti volných aminoskupin na povrchu polymeru.

Příprava LED modifikovaných fluorescenčními barvivy

Pro modifikaci LED s volnými karboxylovými skupinami bylo použito kationogenní fluorescenční barvivo kresylviolet. Byl připraven jeho vodný roztok o koncentraci 0,05 mg ml^{-1} . LED byla krátce aktivována 12% vodným roztokem amoniaku (pro zajištění úplné disociace karboxylových skupin) a na 1 min ponořena do roztoku barviva. Po vyjmutí byla opláchnuta deionizovanou vodou pro odstranění nenavázaných zbytků barviva, po dobu 3 min sonifikována v deionizované vodě, opláchnuta 96% ethanolem a vysušena proudem dusíku. Navázání barviva na modifikovaný polykarbonát bylo potvrzeno spektrofotometricky měřením absorpčních spekter v rozmezí 300 až 650 nm. Takto připravené LED byly před dalším použitím uchovávány v laboratorním exsikátoru.

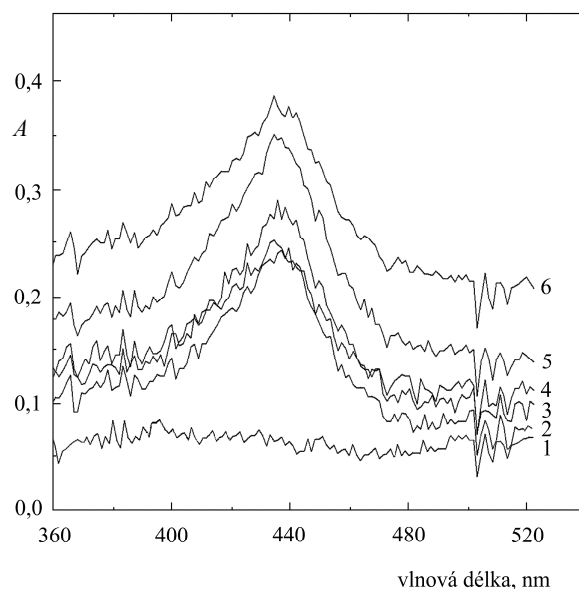
Pro modifikaci LED s volnými aminoskupinami bylo použito anionogenní fluorescenční barvivo sulforhodamin 101. Byl připraven jeho vodný roztok o koncentraci barviva 0,05 mg ml^{-1} . LED byla krátce aktivována ponořením do 12% vodného roztoku kyseliny chlorovodíkové (zajištění úplné protonizace aminoskupin) a poté na 1 min ponořena do roztoku barviva. Zbytky nenavázaného barviva byly odstraněny opakovaným opláchnutím deionizovanou vodou a 96% ethanolem. Navázání barviva na modifi-

kovaný polykarbonát bylo potvrzeno spektrofotometricky měřením absorpčních spekter v rozmezí 300–650 nm. Před dalším použitím byly LED uchovávány v laboratorním exsikátoru.

Výsledky a diskuse

Optimalizace podmínek oxidace polykarbonátu

Na základě předběžných experimentů bylo zjištěno, že použití alkalické manganistanové oxidační lázně vede k povrchové destrukci povrchu polykarbonátu a jeho pokrytí obtížně odstranitelným hnědým povlakem oxidů manganu. Proto byl systematicky sledován pouze průběh oxidace v kyselé oxidační lázni s peroxidem vodíku při teplotě 60 °C, v časovém rozmezí 0–4 hodiny. Absorpční spektra LED po oxidaci a následném vybarvení TMPyP, snímána v intervalu vlnových délek 360–520 nm, jsou uvedena na obr. 2. Je zřejmé, že s rostoucí dobou oxidace roste výška Soretova absorpčního maxima TMPyP při 435 nm, zároveň však dochází k nárůstu základní linie v celém oboru sledovaných vlnových délek, způsobenému postupným narušením povrchu polymeru. Efekt je přímo pozorovatelný jako zmatnění pouzdra pro dobu oxidace delší než 2 h, po 4 h oxidace je viditelný mléčně bílý zákal. Na základě vyhodnocení tvaru absorpčních spekter a vizuálního pozorování LED po oxidaci byla určena optimální doba oxidace 2 h, kdy množství oxidací vzniklých volných karboxylových skupin je dostatečné a povrchové narušení pouzdra zanedbatelné. Veškeré dále používané



Obr. 2. Absorpční spektra LED po oxidaci v kyselé oxidační lázni (96% H_2SO_4 + 30% H_2O_2 ; 1:1 V/V) při teplotě 60 °C, v časovém intervalu 0–4 h a po následném vybarvení TMPyP chemisorpcí. 1 – 0,0 h, 2 – 0,5 h, 3 – 1,0 h, 4 – 2,0 h, 5 – 3,0 h, 6 – 4,0 h; A – absorbance

LED byly připraveny za výše uvedených podmínek a optimalizovaného času.

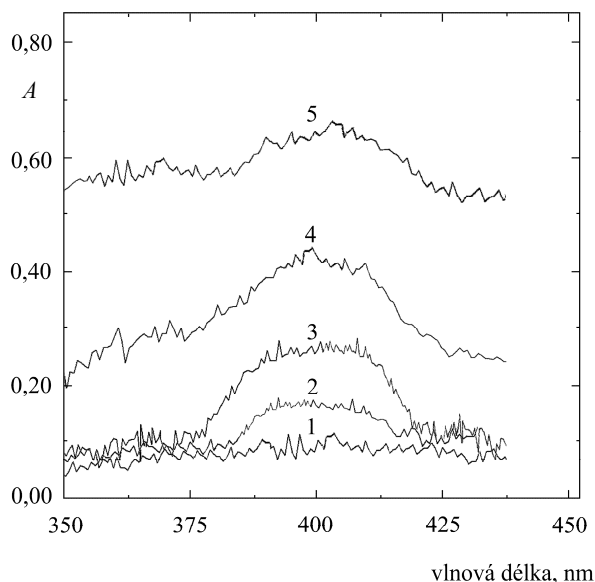
Optimalizace podmínek nitrace polykarbonátu

Z hlediska narušení povrchu polymeru závisí průběh nitrace velmi výrazně na složení a koncentraci nitračního činidla. Předběžné experimenty ukázaly, že při nitraci 65% kyselinou dusičnou za laboratorní teploty byl již po 30 min povrch pouzdra matný, použití neředěné nitrační směsi vedlo za stejných podmínek a při stejném čase k úplné destrukci pouzdra. Při nitraci kyselinou dusičnou o koncentraci nižší než 40 % zůstal povrch pouzdra hladký, a to i za zvýšené teploty.

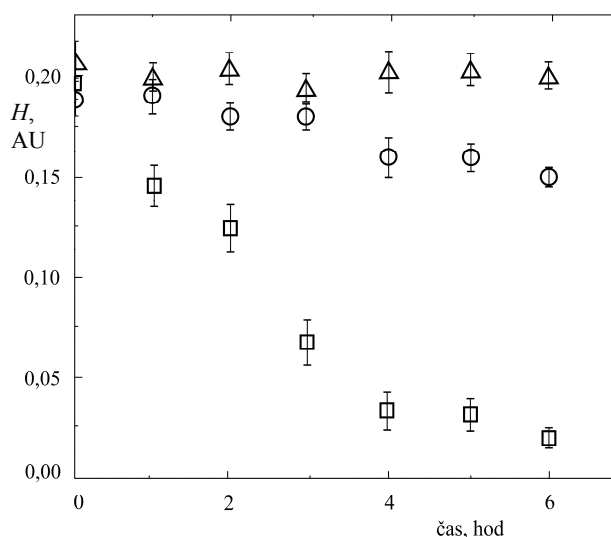
Výsledky monitorování průběhu reakce v časovém rozmezí 0–60 min, při použití 40% kyseliny dusičné a teplotě 60 °C jsou uvedeny na obr. 3. Rostoucí výška maxima při 400 nm potvrzuje nárůst obsahu nitroderivátu, celkový růst základní linie absorpčních křivek pak stupeň narušení povrchu pouzdra. Současně byl sledován stupeň narušení povrchu pouzdra i vizuálně pod mikroskopem. Z hlediska dosažení maximálního obsahu nitroderivátu při zachování hladkého povrchu pouzdra byla jako optimální zvolena doba nitrace 10 min. Veškeré LED používané pro redukci byly připraveny nitrací 40% HNO_3 při teplotě 60 °C po dobu 10 min.

Optimalizace podmínek redukce nitroskupin

Časové závislosti poklesu výšek absorpčních maxim při 400 nm, dokumentující průběh redukce testovanými činidly při teplotě 60 °C a v časovém rozmezí 0–6 hodin, jsou uvedeny na obr. 4. Je zřejmé, že působením SnCl_2



Obr. 3. Absorpční spektra LED po nitraci 40% HNO_3 při teplotě 60 °C v časovém intervalu 0–60 min. 1–0 min, 2–5 min, 3–10 min, 4–30 min, 5–60 min; A – absorbance



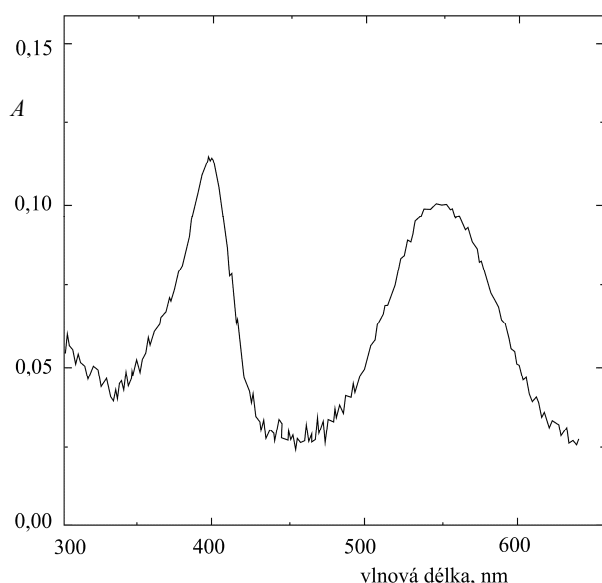
Obr. 4. Časové závislosti poklesu absorpčního maxima nitrovaného polykarbonátu ($\lambda_{\text{max}} = 400 \text{ nm}$) při redukci chloridem cínatým (Δ), tetrahydridoboritanem sodným (O) a sulfidem sodným ($\square$) při teplotě 60 °C. Body jsou střední hodnoty ze tří opakovaných měření, chybová úsečka představuje interval spolehlivosti počítaný pro hladinu významnosti 95 %

k redukci nedochází, s doporučeným NaBH_4 (cit.²⁷) probíhá redukce velmi pomalu. Nejúčinnějším redukčním činidlem byl prokazatelně Na_2S , jehož působením bylo dosaženo úplné redukce během 4 hodin. Po provedené redukci promytá a vysušená LED byla zcela bezbarvá s hladkým povrchem, vizuálně nerozlišitelná od chemicky nemodifikované LED. Úplné vymizení absorpčního maxima nitroderivátu po redukci prokázalo kompletní chemickou dostupnost nitroskupin na povrchu polymeru. Doplňkový pokus o redukci LED s částečně povrchově narušenými pouzdry po nitraci neředěnou 65% HNO_3 prokázal chemickou nedostupnost části nitroskupin. Absorpční maximum při 400 nm nevymizelo ani po několikadenním působení nasyceného ethanolického roztoku Na_2S .

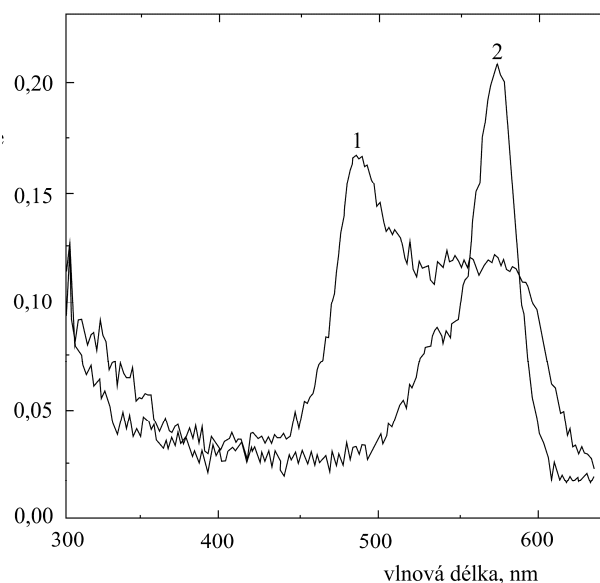
Přítomnost a reaktivita aminoskupin na povrchu polykarbonátu byla nezávisle prokázána ninhydrinovou zkouškou za vzniku charakteristického modrofialového zbarvení. Absorpční spektrum LED po provedené ninhydrinové zkoušce s pozorovatelnými výraznými absorpčními maximy Ruthemannova purpuru při vlnových délkách 400 nm a 560 nm je uvedeno na obr. 5.

Optimalizace přípravy LED s navázanými fluorescenčními barvivy a hodnocení stability v roztocích

Chemicky modifikované LED s volnými karboxylovými skupinami a aminoskupinami byly vybarveny chemisorpcí, ponořením do zředěného vodného roztoku kresylové violeti a sulforhodaminu 101. Navázání barviv na povrch pouzdra LED potvrzují absorpční spektra uvedená na obr. 6, s dobře viditelnými maximy obou barviv.



Obr. 5. Absorpční spektrum LED po redukcí nasyceným ethanolickým roztokem Na_2S (teplota 60°C , doba redukce 6 h) a provedené ninhydrinové zkoušce; A – absorbance



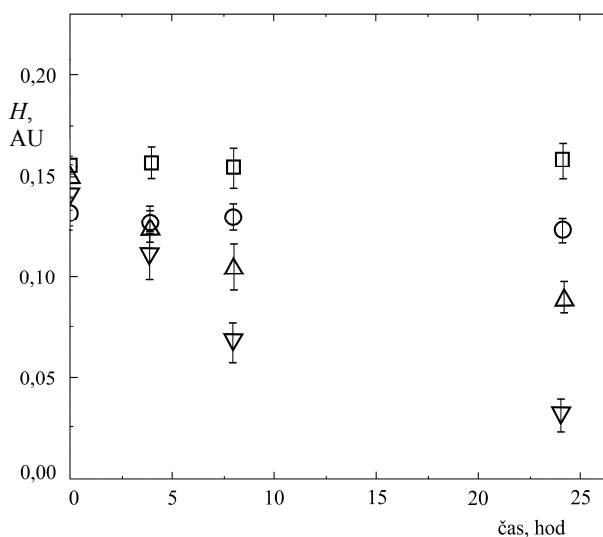
Obr. 6. Absorpční spektra chemicky modifikovaných LED po chemisorpci kresylvioleti (1) a sulforhodaminu 101 (2); A – absorbance

Pro využití chemicky modifikovaných LED s chemisorbovanými fluorescenčními barvivy je vhodné znát stabilitu vrstvy barviva na povrchu polymeru a to především v kontaktu s kapalnou fází. Proto byla studována odolnost chemisorbovaných barviv vůči vymývání vodou, vodným roztokem methanolu a KCl. Z uvedených časových závislostí poklesu absorpčních maxim barviv navázaných na povrchu pouzdra LED při kontaktu s příslušnými roztoky (obr. 7, 8) je zřejmá jejich vysoká odolnost vůči vymývání vodou a vodným roztokem methanolu. K rychlé desorpci barviv z povrchu pouzdra dochází ve vodných roztocích solí. Během 24 h poklesla výška absorpčního maxima LED s kresylvioletí o 32 % v 0,1 M KCl resp. o 75 % v 1 M KCl. Vymytí je ještě výraznější u LED s navázaným sulforhodaminem 101, kde byl po 24 h pozorován pokles absorpčního maxima o 60 % v 0,1 M KCl resp. o 92 % v 1 M KCl.

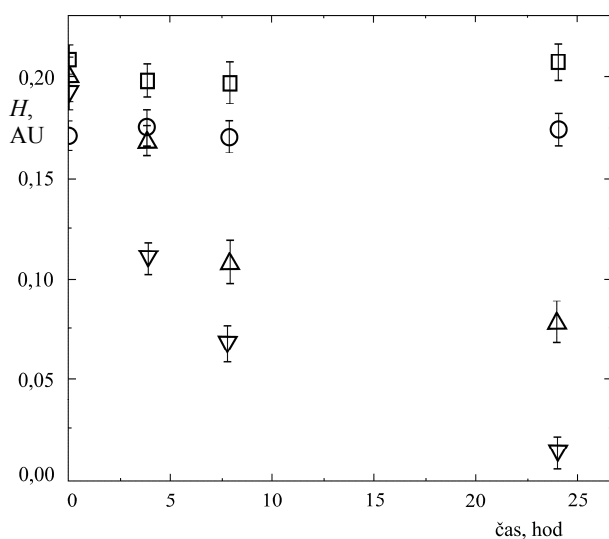
Měření odezvy senzoru na analyt v plynné fázi

Závislosti odezvy senzoru, osazeného chemicky modifikovanými LED s navázanou kresylvioletí a sulforhodaminem 101, na koncentraci toluenu ve vzduchu jsou uvedeny na obr. 9 a 10, na obr. 11 jsou vyneseny příslušné kalibrační závislosti. V případě obou barviv dochází ke zhášení luminiscence s rostoucí koncentrací analytu ve vzorku. Kalibrační závislosti vykazují shodný úzký lineární dynamický rozsah v intervalu $0,0\text{--}6,6\text{ mg ml}^{-1}$ toluenu. Pro vyšší koncentrace je detekční vrstva rychle saturována analytem a dochází k výraznému poklesu citlivosti měření. LED senzor s navázanou kresylvioletí vykazuje statisticky

významně vyšší citlivost a nižší limit detekce. Z reálných záznamů měření je zřejmá velmi rychlá odezva senzoru na změnu koncentrace analytu. Základní statické a dynamické parametry odezvy testovaného senzoru na páry toluenu



Obr. 7. Časové závislosti poklesu absorpčního maxima LED s chemisorbovanou kresylvioletí ($\lambda_{\text{max}} = 492\text{ nm}$) po ponoření do vody (□), 50% vodného roztoku methanolu (○) a vodného roztoku KCl o koncentraci $0,1\text{ mol l}^{-1}$ (Δ) a $1,0\text{ mol l}^{-1}$ (▽). Body jsou střední hodnoty ze tří opakovaných měření, chybová úsečka představuje interval spolehlivosti počítaný pro hladinu významnosti 95 %; H – výška pásu

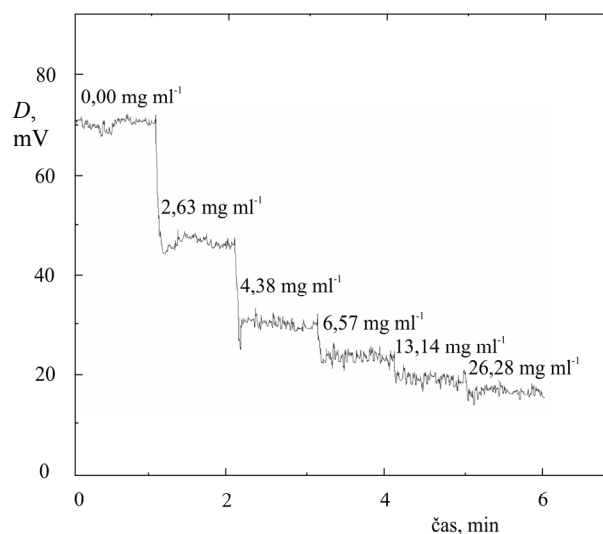


Obr. 8. Časové závislosti poklesu absorpčního maxima LED s chemisorbovaným sulforhodaminem 101 ($\lambda_{\max} = 585$ nm) po ponoření do vody ($\square$), 50% vodného roztoku methanolu ($\circ$) a vodného roztoku KCl o koncentraci $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ (Δ) a $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ (∇). Body jsou střední hodnoty ze tří opakovaných měření, chybová úsečka představuje interval spolehlivosti počítaný pro hladinu významnosti 95 %; H – výška pásu

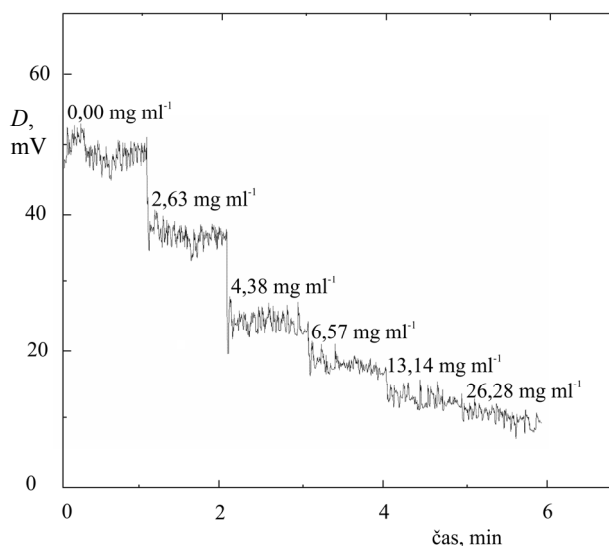
jsou uvedeny v tab. I. Hodnoty směrnice v počátku α_0 a limity detekce LOD dokumentují praktickou využitelnost navrženého senzoru pro detekci nízkých koncentrací toluenu v plynné fázi. Pozorovaný úzký lineární dynamický rozsah LDR a vysoká rychlost odezvy, dokumentovaná nízkými hodnotami časové konstanty změny měřeného signálu $t_{1/2}$, souvisí s charakterem chemisorbované monomolekulární vrstvy barviva, která je dobře dostupná pro analyt, umožňuje jeho rychlou sorpci a desorpci, ale dochází k její rychlé saturaci.

Závěr

Byly optimalizovány dva postupy chemické derivatizace polykarbonátu vedoucí ke vzniku povrchových záporně nabitých karboxylových skupin a kladně nabitých aminoskupin. Na chemicky upravený povrch polymeru byla



Obr. 9. Odezva senzoru (D , mV) osazeného LED s chemisorbovanou kresylvioletí na plynou směs toluen/vzduch s obsahem toluenu v rozmezí $0,0$ – $26,3 \text{ mg ml}^{-1}$



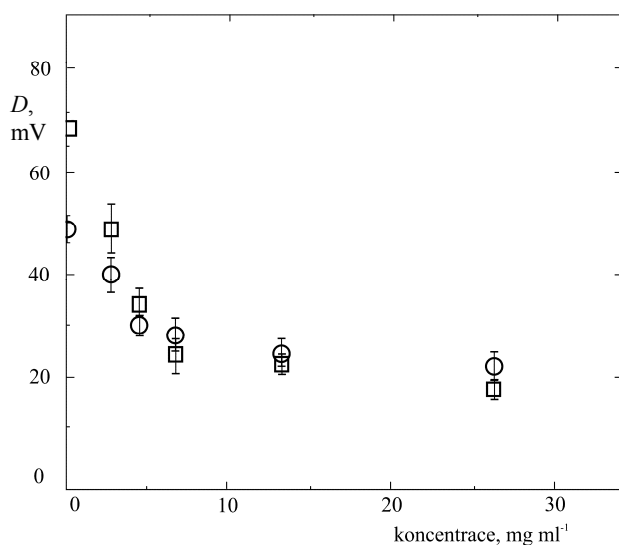
Obr. 10. Odezva senzoru (D , mV) osazeného LED s chemisorbovaným sulforhodaminem 101 na plynou směs toluen/vzduch s obsahem toluenu $0,0$ – $26,3 \text{ mg ml}^{-1}$

Tabulka I

Základní statické a dynamické parametry odezvy testovaného senzoru na páry toluenu

LED-barvivo	α_0^a [mV ml mg^{-1}]	LDR ^b [mg ml^{-1}]	LOD ^c [mg ml^{-1}]	$t_{1/2}^d$ [s]
Kresylviolet	–6,70	0,00–6,57	0,72	$2,3 \pm 0,4$
Sulforhodamin 101	–3,20	0,00–6,57	1,43	$1,7 \pm 0,2$

^a Směrnice kalibrační závislosti v počátku; ^b lineární dynamický rozsah ($r > 0,98$); ^c limit detekce; ^d časová konstanta ($N=4$, $\alpha=0,05$)



Obr. 11. Kalibrační závislosti senzoru osazeného LED s chemisorbovanou kresylvioletí (□) a sulfurhodaminem 101 (○) pro plynnou směs toluen/vzduch s obsahem toluenu 0,0 až 26,3 mg ml⁻¹. Body jsou střední hodnoty ze tří opakovaných měření, chybová úsečka představuje interval spolehlivosti počítaný pro hladinu významnosti 95 %

pomocí chemisorpce navázána vybraná ionogenní fluorescenční barviva. LED s chemisorbovaným sulfurhodaminem 101 a kresylvioletí byly použity pro konstrukci prototypu fluorescenčního senzoru plynných vzorků s integrovanou budicí a snímací částí. Ten byl úspěšně otestován pro analýzu plynných vzorků. Při měření byl pro obě použítá fluorescenční barviva shodně pozorován mechanismus detekce analytu na základě zhášení fotoluminiscence. Senzor vykazoval v průběhu měření vysokou rychlost odezvy, dostatečnou citlivost a nízký dosažitelný limit detekce par toluenu ve vzduchu. Provedená měření s jedním analytem neumožnila posoudit selektivitu odezvy. Je pravděpodobné, že mechanismus zhášení luminiscence bude obdobný pro širokou škálu analytů a selektivita bude velmi nízká. Možným řešením je příprava komplexních detekčních vrstev se současně navázanými fluorescenčními barvivy a dalšími sloučeninami se strukturně rozpoznávacími schopnostmi. Naznačený přístup ke zvýšení selektivity bude předmětem dalšího zkoumání.

LITERATURA

1. Velasco G., Schnell J. P.: J. Phys. E: Sci. Instrum. 16, 973 (1983).
2. Ivers-Tiffée E., Härdtl K. H., Menesklou W., Riegel J.: Electrochim. Acta 47, 807 (2001).

3. Jambunathan S., Dasgupta P. K., Wolcott D. K., Marshall G. D., Olson D. C.: Talanta 50, 481 (1999).
4. Gros N.: Sensors 7, 166 (2007).
5. Sluszný C., He Y., Yeung E. S.: Electrophoresis 26, 4197 (2005).
6. Dasgupta P. K., Eom I., Morris K. J., Li J.: Anal. Chim. Acta 500, 337 (2003).
7. Sorouraddin M. H., Saadati M.: Chemistry 18, 176 (2009).
8. Sorouraddin M. H., Saadati M., Baneshat H. K.: Sens. Actuators, B 188, 73 (2013).
9. Hodgkinson J., Tatam R. P.: Meas. Sci. Technol. 24, 59pp (2013).
10. Han J. H., Han S. W., Kim S. M., Pak J. J., Moon S.: IEEE Sens. J. 13, 3090 (2013).
11. Ogoshi T., Harada A.: Sensors 8, 4961 (2008).
12. Keefe M. H., Benkstein K. D., Hupp J. T.: Coord. Chem. Rev. 205, 201 (2000).
13. Wencel D., MacCraith B. D., McDonagh C.: Sens. Actuators, B 139, 208 (2009).
14. Ertekin K., Karapire C., Alp S., Yenigül B., Icli S.: Dyes Pigm. 56, 125 (2003).
15. Fujiwara Y., Okura I., Miyashita T., Amao Y.: Anal. Chim. Acta 471, 25 (2002).
16. Fujiwara Y., Amao Y.: Sens. Actuators, B 89, 187 (2003).
17. Pickup J. C., Hussain F., Evans N. D., Rolinski O. J., Birch D. J. S.: Biosens. Bioelectron. 20, 2555 (2005).
18. Zhang J. F., Lim C. S., Cho B. R., Kim J. S.: Talanta 83, 658 (2010).
19. Zhou Y., Xiao Y., Qian X.: Tetrahedron Lett. 49, 3380 (2008).
20. Bozkurt S. S., Ayata S., Kaynak I.: Spectrochim. Acta, Part A 72, 880 (2009).
21. Janata J.: Principles of Chemical Sensors. Springer, New York 2009.
22. Wagner E., Dandliker R., Spennner K. (ed.): Sensors: A Comprehensive Survey, Vol. 6, Optical Sensors, VCH Publishers Inc., New York 2008.
23. Dehayé F., Balanzat E., Ferain E., Legras R.: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 209, 103 (2003).
24. Subedi D. P., Zajíčková L., Bursíková V., Janča J.: Himalayan J. Sci. 1, 115 (2003).
25. Gomathi N., Eswaraiah C., Neogi S.: J. Appl. Pol. Sci. 114, 1557 (2009).
26. Yates J. B., Smith D. J., Campbell J. R.: Patent Number: EP213466-A2; JP62070420-A, Patent Assignee: General Electric CO (1987).
27. Bañuls M.-J., García-Piñón F., Puchades R., Maquieira A.: Bioconjugate Chem. 19, 665 (2008).

I. Jelínek^a, J. Jindřich^b, and J. Dian^c (^a *Department of Analytical Chemistry, ^bDepartment of Organic Chemistry, Faculty of Science, Charles University, Prague, ^cDepartment of Chemical Physics and Optics, Faculty of Mathematics and Physics, Charles University, Prague*):
The Development of Optical Sensor with Chemically Modified Electroluminescence Diodes

Light-emitting diodes (LED) have become an important light source increasingly utilized in analytical in-

strumentation. The aim of this study is to extend their use as chemically sensitive transducers in optical sensing. Chemical reactions occurring on the surface of standard polycarbonate LED cases containing carboxy and amino groups were studied. The chemically modified polymer surface proved to be suitable for binding some laser dyes by chemisorption. LEDs with bonded Sulforhodamine 101 or Cresyl Violet dyes were utilized in the construction of a luminescence chemical sensor suitable for the determination of toluene in air in the range 0.0–26.3 mg ml⁻¹.