



Warszawa, 9 marca 2016

Pomiary w nanoświecie: Węglowe „oko” monitoruje zmiany pH w pobliżu cząsteczek

Kwas czy zasada? A może roztwór jest obojętny? Zwykle zmierzenie odczynu pH nie jest problemem. Jak jednak zbadać zmiany kwasowości czy zasadowości zachodzące w skali nano, na przykład tuż przy powierzchni, na której dopiero tworzą się pierwsze wżery rdzy? Nowatorską metodę pomiaru pH w nanoskali właśnie zaprezentowali naukowcy z Instytutu Chemii Fizycznej PAN w Warszawie.

W warszawskim Instytucie Chemii Fizycznej PAN (ICChF PAN) powstał nanoczuJNIK przeznaczony do ciągłego monitorowania zmian współczynnika pH. Użyty jako sonda mikroskopu skaningowego, przyrząd pozwala na precyzyjne pomiary zmian kwasowości/zasadowości zachodzących nad bardzo małymi fragmentami powierzchni próbki zanurzonej w roztworze. Rozdzielczość przestrzenna sięga tu zaledwie 50 nanometrów i w przyszłości może być jeszcze zredukowana. Prace nad budową nanoczuJNIka sfinansowano z grantu luventus Plus Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego i zrealizowano w kooperacji z Uniwersytetem Carla von Ossietzkyego w Oldenburgu w Niemczech.

„Możliwość monitorowania zmian kwasowości czy zasadowości roztworów w nanoskali, a więc nad obszarami o rozmiarach liczonych w miliardowych częściach metra, to ważny krok ku lepszemu zrozumieniu wielu procesów chemicznych. Najbardziej oczywistym przykładem są tu różnego rodzaju reakcje katalityczne czy korozja wżerowa, która zaczyna się w obrębie bardzo małych fragmentów powierzchni”, wyjaśnia prof. dr hab. Marcin OpałO (ICChF PAN).

Do zmian pH w roztworach dochodzi w wyniku reakcji z udziałem jonów wodoru (czyli dodatnio naładowanych protonów, H⁺) lub jonów wodorotlenowych (o ładunku ujemnym, OH⁻). Reakcje te zaburzają proporcje między liczbą jonów obu typów. Im więcej protonów, tym środowisko bardziej kwaśne, im więcej jonów wodorotlenowych, tym bardziej zasadowe. Współczynnik pH informuje o skali zaburzania. Zazwyczaj przyjmuje on wartości z zakresu od 0 do 14, przy czym dla środowiska neutralnego jest równy 7; wartości pH mniejsze od 7 odpowiadają kwasom, większe – zasadom.

Pomiary pH roztworów na ogół nie są trudne i należą do standardowej praktyki laboratoryjnej i przemysłowej. Czym innym jest jednak mierzenie poziomu kwasowości czy zasadowości roztworu o dużej objętości, a czym innym zmian zachodzących w jego ekstremalnie małych objętościach, na przykład bezpośrednio w pobliżu pojedynczych cząsteczek chemicznych. Dotychczas nie istniały przyrządy zdolne do detekcji zmian pH w tak małej, sięgającej nanometrów skali.

„Za pomocą naszego nanoczuJNIka jesteśmy w stanie mierzyć pH z rozdzielczością zbliżoną do średnicy elektrody węglowej przesuwanej nad powierzchnią próbki, czyli obecnie 50 nm. Współczynnik pH wyznaczamy w zakresie od 2 do 12 i z dokładnością do setnych części, a jego zmiany potrafimy monitorować na bieżąco, nawet kilkadziesiąt razy na sekundę”, opisuje dr Wojciech Nogala (IChF PAN), jeden ze współautorów osiągnięcia.

Wytwarzanie nanoelektrody węglowej zaczyna się od podgrzania wiązki światła laserowego cienkiej kwarcowej rurki. W odpowiednio dobranej temperaturze kwarc staje się plastyczny i rurkę można ostrożnie rozciągać, co skutkuje zmniejszaniem się jej średnicy. Ostatecznie proces prowadzi do powstania szklanego 'włosa' o zewnętrznej średnicy ok. 100 nm, z wewnętrznym tunelem średnicy ok. 50 nm. Po uformowaniu tak cienkiej pipety jest ona otoczana atmosferą argonu. W pipetę wpuszcza się następnie mieszaninę propanu i butanu i przeprowadza ich pirolizę, czyli rozkład w wysokiej temperaturze. Wskutek stopniowo zachodzącej pirolizy na wewnętrznych ściankach pipety osadza się węgiel (brak tlenu uniemożliwia jego spalanie). Prowadzona uważnie i dostatecznie długo, piroliza całkowicie wypełnia wnętrze nanopipety węglem, tworząc z niego długi i niezwykle cienki pręt.

„Technologia produkcji ultracienkich elektrod węglowych jest znana od kilku lat i stosowana w paru ośrodkach badawczych na świecie. Jednak tak otrzymana elektroda nie nadaje się do mierzenia pH. Musieliśmy ją zmodyfikować czymś, co reagowałoby na zmiany stężeń protonów i jonów wodorotlenowych. W tym celu sięgnęliśmy po związek chemiczny znany jako syryngaldazyna”, wyjaśnia doktorantka Magdalena Michalak (IChF PAN), pierwsza autorka publikacji w czasopiśmie „Analytical Chemistry”, gdzie opisano budowę nanoczuJNIka.

Cząsteczka syryngaldazyny może zostać elektrochemicznie utleniona: pozbywa się wtedy dwóch elektronów i dwóch protonów. Ponieważ reakcja jest odwracalna, utlenioną syryngaldazynę można zredukować do pierwotnej postaci poprzez przyłączenie z otoczenia dwóch protonów i dwóch elektronów. Dla naukowców z IChF PAN najważniejszy był fakt, że potencjał reakcji utleniania/redukcji syryngaldazyny zależy od pH roztworu i zmienia się o 59 miliwoltów na każdą jednostkę pH. Po osadzeniu cząsteczki syryngaldazyny na zakończeniu elektrody węglowej pomiar pH można więc było sprowadzić do uważnego monitorowania zmian w przepływie prądu w zależności od przyłożonego napięcia.

„Łatwo powiedzieć, trochę trudniej zrobić. Mówimy o mierzeniu pikoamperów. Warto zdać sobie sprawę, że prądy wzbudzone w antenie odbiornika radiowego są tysiącrotnie większe! Naszą skaningową mikroskopię zmian pH musimy więc prowadzić wewnątrz klatki Faradaya, która izoluje czujnik i próbkę od wszechobecných pól elektromagnetycznych”, mówi dr Nogala.

Podczas pomiarów pH z użyciem zmodyfikowanej nanoelektrody węglowej wykorzystywano oprogramowanie SECMx przygotowane przez prof. Gunthera Wittstocka z Uniwersytetu w Oldenburgu.

Dalekosiężnym celem badań w IChF PAN jest opracowanie metod monitorowania zmian pH zachodzących w pobliżu pojedynczych cząsteczek chemicznych. Tak wyrafinowane pomiary pozwoliłyby np. rozstrzygnąć, jak cząsteczki enzymów tracą swą aktywność: czy proces ten zachodzi stopniowo we wszystkich cząsteczkach w roztworze jednocześnie, czy też pojedyncze cząsteczki tracą swe zdolności gwałtownie, a stopniowo obniża się tylko uśredniona aktywność roztworu.

Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk (<http://www.ichf.edu.pl/>) został powołany w 1955 roku jako jeden z pierwszych instytutów chemicznych PAN. Profil naukowy Instytutu jest silnie powiązany z najnowszymi światowymi kierunkami rozwoju chemii fizycznej i fizyki chemicznej. Badania naukowe są prowadzone w dziewięciu zakładach naukowych. Działający w ramach Instytutu Zakład Doświadczalny CHEMIPAN wdraża, produkuje i komercjalizuje specjalistyczne związki chemiczne do zastosowań m.in. w rolnictwie i farmacji. Instytut publikuje około 200 oryginalnych prac badawczych rocznie.

