中国科学: 化学 2020 年 第 50 卷 第 1 期: 135 ~ 142
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
论 文 薄膜基荧光传感专刊

柔性PDA薄膜阵列用于双模光学检测VOC标志物气体

徐华*, 安远, 张明坤, 李佳佳, 顾忠泽*

东南大学生物科学与医学工程学院, 生物电子学国家重点实验室, 南京 210096
*通讯作者, E-mail: huaxu@seu.edu.cn; gu@seu.edu.cn

收稿日期: 2019-06-20; 接受日期: 2019-07-19; 网络版发表日期: 2019-09-24
国家自然科学基金(编号: 51573025, 21103020)、江苏省重点研发计划(编号: BE2016002-1)和中央高校基本科研业务费资助项目

摘要 本研究以亲油性的双面胶作为基底, 利用滴涂二乙炔单体结合紫外光聚合来制备均匀的聚二乙炔(PDA)薄膜, 通过荧光和颜色两种信号变化模式(即"双模光学检测")研究了PDA薄膜对VOC气体的响应性, 发现制备的PDA薄膜在2 min内就可以实现明显的荧光和颜色变化, 有效解决了目前PDA薄膜在VOC气体检测方面存在响应速度慢、薄膜均一性差等问题. 此外, 为解决单一PDA薄膜的交叉响应性问题, 本研究制备了四种不同的基于双面胶基底的PDA薄膜, 并将制备的4种PDA薄膜集成到一片PDMS薄膜基底上来构建柔性的传感阵列, 利用阵列的颜色变化结合模式识别技术, 实现了对8种VOC气体的快速、灵敏区分. 进一步将制备的PDA薄膜阵列用于健康人、模拟糖尿病及肾病患者呼出气体中VOC标志物的辨别和分析研究, 发现可以将三类人的呼出气体清晰地区分, 说明了该阵列在呼气疾病诊断中的应用前景. 与目前报道的PDA薄膜阵列相比, 本研究中基于双面胶基底的PDA薄膜阵列具有气体响应速度快、灵敏性高、柔韧性好、制备工艺简单、成本低、易于大规模制备等优点, 有望用于实际VOC气体检测研究中.

关键词 PDA薄膜阵列, VOC气体检测, 荧光, 颜色, 疾病诊断

1 引言

快速、准确地检测挥发性有机化合物(volatile organic compounds, VOCs)气体在爆炸物、毒品、有机污染物检测以及重大疾病早期诊断等领域都具有广阔的应用前景[1~3]. 尤其是近年来, 随着现代医学诊断技术的不断发展, 研究人员发现人体呼出气体中VOCs气体的组成和含量分布与一些代谢性疾病密切相关, 如糖尿病患者呼气中的丙酮含量会明显增大. 这些VOCs气体可以看作是这些疾病的标志性气体, 通过检测呼气中的这些VOCs气体变化就可以实现对这些疾病的快速判断[4~7]. 该技术具有操作简便、检测速度快且对人安全无创等特点, 在疾病早期诊断方面极具应用前景. 实现其应用的关键是开发高性能、便携式的VOC标志物气体检测系统.

聚二乙炔(PDA)是一种具有π共轭结构的线型聚合物大分子, 其由二乙炔单体自组装后经254 nm的紫外光照聚合而制备. 一般聚合得到的PDA都呈现蓝色,

引用格式: Xu H, An Y, Zhang M, Li J, Gu Z. Flexible PDA film array for dual-mode optical sensing of VOC biomarker vapor. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 135–142, doi: 10.1360/SSC-2019-0072

© 2019 《中国科学》杂志社

并且没有荧光. 这种蓝色的PDA在外界刺激下会发生结构转变, 产生明显的颜色变化, 典型的是变为红色, 并且红色的聚二乙炔会出现明显的荧光发射. 因此, 各种基于PDA的色敏及荧光传感器已被广泛开发用于气体小分子、生物大分子、溶剂、热、金属离子等传感检测研究[8~10]. PDA聚合物分子由于具有π共轭结构很容易聚集在一起, 限制了其均一薄膜的构建. 为了解决这一问题, 同时实现PDA传感器使用的便携性和稳定性, 通常将PDA固定在基底表面来制备PDA薄膜传感器. 目前, 玻璃、二氧化硅、琼脂糖、藻酸钠纤维等都已经被用于PDA的基底来构建薄膜传感器[11~15]. 最近的研究显示, 固体基底不仅可以影响二乙炔单体的聚合行为, 还可以提高PDA薄膜检测目标分析物的灵敏性[15].

柔性可穿戴传感器体积小、重量轻, 因其可以直接贴附或穿在人们身上或者衣服上连续监测人体的生理状态而受到广泛关注. 各种基于柔性基底材料的PDA薄膜传感器已被构建用于VOC标志物气体检测研究. Wang等[16]通过在柔性聚对苯二甲酸乙二酯(PET)基底上聚合含二硫化钼的二乙炔来构建柔性PDA薄膜传感器, 可直接戴在人体手腕上, 通过PDA薄膜明显的颜色变化来检测*N*,*N*-二甲基甲酰胺气体. Wang等[17]也报道了通过在PET基底上构建含石墨烯的PDA薄膜传感器, 利用PDA薄膜的荧光和颜色变化实现了对多种不同的VOC气体(如*N*,*N*-二甲基甲酰胺、甲醇、三氯甲烷、四氢呋喃等)的检测研究. 由于单一的PDA薄膜传感器普遍存在着交叉敏感, 往往会对多种被测气体响应, 因而很难有选择地测量出某种特定气体的成分和含量. 为了解决这一问题, 有研究者报道了利用柔性的滤纸作为基底, 通过在其表面不同的位置分别滴加4种不同的二乙炔单体, 以光聚合法制备了基于4种不同PDA薄膜的柔性传感阵列. 通过PDA薄膜阵列的荧光和颜色变化, 结合模式识别技术, 实现了对18种不同VOC气体的高灵敏区分[18]. 此外, 电纺纳米纤维也被用于柔性基底来构建PDA薄膜传感阵列. 通过分别共纺不同的二乙炔单体和聚环氧乙烷(PEO)的混合物, 再利用光聚合来法可制备PDA/PEO的复合传感薄膜[19]. 通过三个不同PDA/PEO薄膜阵列的荧光和颜色变化, 结合模式识别技术, 实现了对7种有机氨气体的高灵敏区分. 尽管目前这些传感阵列已经实现了对多种VOC气体的灵敏检测, 但其仍存在着响应速度慢、PDA薄膜均一性及稳定性差等问题. 如已报道的基于滤纸和纳米纤维膜的PDA阵列检测VOC气体的响应时间通常都在1 h以上; 其次, 由于滤纸的主要成分是纤维素, 与水有很强的亲和性, 而与有机化合物的亲和力很弱. 二乙炔单体溶液在滤纸表面干燥过程中, 很容易聚集在一起, 导致制备的PDA薄膜均一性差, 并且制备的PDA薄膜在滤纸表面的稳定性也较差, 很容易脱落下来. 利用共纺法可以实现基于纳米纤维PDA薄膜的均匀、稳定制备, 但其制备工艺复杂、制备时间较长. 这些都限制了PDA薄膜阵列在VOC气体检测方面的发展和实际应用, 因此需要开发新型的PDA薄膜阵列来解决这些问题.

在本研究中, 我们提出利用具有强亲油性的双面胶作为基底来构建新型的PDA薄膜阵列用于VOC气体的传感检测研究. 我们利用滴涂结合光聚合法在双面胶基底上构建了均匀的PDA薄膜, 通过荧光光谱和颜色变化研究了其对VOC气体的响应性, 发现制备的PDA薄膜在2 min内可以实现明显的颜色和荧光光谱变化. 我们进一步利用四种不同的基于双面胶基底的PDA薄膜并将其集成在一片PDMS基底上来构建传感阵列, 利用薄膜阵列的颜色变化结合模式识别技术, 实现了对8种VOC气体的快速、灵敏区分. 我们还将制备的PDA薄膜阵列用于健康人、模拟糖尿病患者及肾病患者呼出气体中VOC标志物的辨别和分析研究, 发现其可以将三类人的呼出气体清晰地区分. 与目前报道的PDA薄膜阵列相比, 本研究基于双面胶基底的PDA薄膜阵列具有气体响应速度快、灵敏性高、柔韧性好、制备工艺简单、易于大规模制备等优点, 有望实际用于VOC气体检测分析中.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

所有的有机溶剂均为分析纯并购于国药集团化学试剂有限公司(中国); 二乙炔单体: 10,12-十七碳二炔酸、10,12-二十二碳二炔二酸、10,12-二十五碳二炔酸和10,12-二十三碳二炔酸购于北京伊诺凯科技有限公司; 双面胶购于3M中国有限公司.

扫描电子显微镜(Renishaw公司, 6500F, 英国); 本实验所有的荧光图像均通过倒置荧光显微镜(奥林巴斯, IX71)测量; 荧光光谱通过带有光纤光谱仪的荧光

光学显微镜测量.

2.2　实验方法

(1) PDA薄膜阵列的制备. 取10 mg二炔单体加入1 mL *N*,*N*-二甲基甲酰胺(DMF)中溶解分散, 得到的溶液通过滤膜除去已经聚合的分子, 得到了无色的二乙炔单体溶液. 以商品化双面胶作为基底, 在其表面滴涂配制的二乙炔单体溶液, 每1 cm×1 cm的区域使用50 μL单体溶液. 将其放置于暗处干燥48 h, 使DMF完全挥发. 用波长254 nm紫外灯照射1 min, 聚合生成PDA薄膜.

四种二乙炔单体: 10,12-十七碳二炔酸、10,12-二十二碳二缺二酸、10,12-二十五碳二炔酸、10,12-二十三碳二炔酸分别滴涂在双面胶基底上经254 nm光照制备了四种PDA薄膜.

聚二甲基硅氧烷(PDMS)薄膜按照以前报道的方法制备[20]: 将PDMS预聚体和交联剂按10:1 (*w*/*w*)的比例均匀混合, 充分搅拌形成均匀的预聚物, 真空脱气后倒入培养皿中, 80℃加热交联得到PDMS薄膜.

将双面胶没有PDA的一面粘在PDMS基底上, 将制备的四种PDA薄膜都粘到一片PDMS薄膜上, 就得到柔性的PDA薄膜阵列.

(2) VOC气体检测. 在室温下, 在一个玻璃皿中加入少量待测VOC气体的溶液, 密闭容器中保持30 min. 然后将聚二乙炔薄膜放入该密闭容器中, 保持10 min后取出, 观察薄膜的荧光光谱或颜色变化. 我们选取了四氢呋喃、丙酮、苯、甲苯、甲醇、乙醇、三氯甲烷、氨气等8种VOC气体测试.

(3) 实验数据分析. 聚类分析(HCA)和主成分分析(PCA)的结果分别通过IBM SPSS Statistical 21和Social Science 13软件包统计程序进行.

3　结果与讨论

3.1　基于双面胶基底的PDA薄膜制备及VOC气体检测性能研究

本研究利用具有强亲油性的双面胶作为基底来构建新型的PDA薄膜传感器. 双面胶的主要成分是聚丙烯酸酯, 聚丙烯酸酯是一种高吸油树脂, 对有机化合物具有很好的亲和性, 具有吸油速率快、保油能力强、吸油种类多等特点[21]. 利用双面胶作为基底, 可以实现亲油性的二乙炔单体在其表面的均匀分布, 提高制备的PDA薄膜的均一性和稳定性; VOC气体也具有强的亲油性, 因此能够被双面胶快速吸附, 从而提高VOC气体在其表面的吸附速度、吸附量及响应时间, 实现对VOC气体的快速、灵敏检测.

我们通过在双面胶表面上均匀滴涂10,12-二十五碳二炔酸单体, 干燥后用254 nm紫外灯光照引发二炔酸单体聚合, 生成PDA薄膜. 二炔酸单体在干燥过程中会自发组装形成有序晶体结构, 紫外光照时进行拓扑化学聚合(图1(a)). 如图1(b)所示, 二炔酸单体在双面胶基底上呈现白色, 聚合过程由于其结构发生拓扑变化, 生成的薄膜变为明显的蓝色. 这一结果和以前文献报道的结果是一致的[17], 也说明二乙炔单体已成功聚合生成PDA薄膜.

图2显示了在双面胶基底上构建的PDA薄膜的SEM图. 可以看出, PDA均匀、平整地分散在双面胶表面, 说明亲油性的双面胶可以实现PDA在其表面的均匀分布.

我们将所制备基于双面胶基底的PDA薄膜放置于四氢呋喃蒸气中测试其响应性能, 发现其在四氢呋喃饱和蒸气中2 min就发生了明显的颜色变化, 由蓝色变化为红色, 如图3(a)所示. 此外, 蓝色的PDA薄膜是没

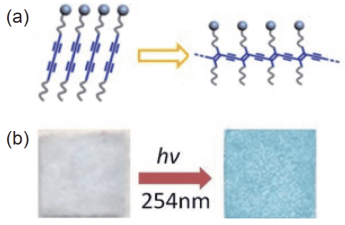


图 1　(a) 二乙炔单体聚合前后的结构变化; (b) 双面胶基底上的二乙炔单体经光照后生成蓝色的PDA薄膜的照片(网络版彩图)

Figure 1　(a) Structure change of diacetylene monomers before and after polymerization; (b) photographs of diacetylene monomers on the double-sides tape before and after UV-irradiation (color online).

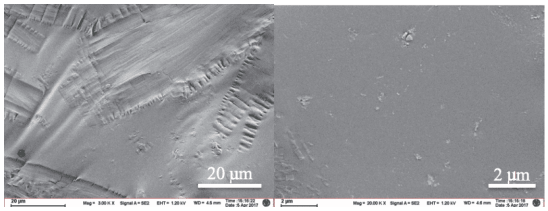


图 2　双面胶基底的PDA薄膜的SEM图

Figure 2　SEM images of the PDA film on the double-sides tape.

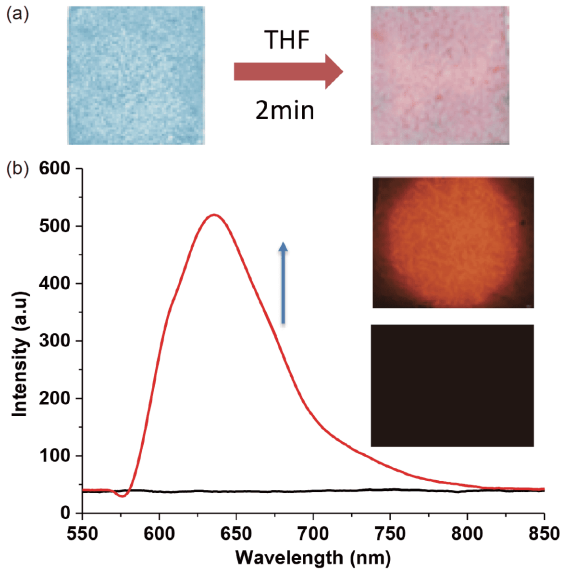


图 3 基于双面胶基底的PDA薄膜暴露在四氢呋喃饱和蒸气中的响应性. (a) 颜色变化; (b) 荧光光谱及荧光颜色变化(激发波长为490 nm) (网络版彩图)

Figure 3 Response of the PDA film on the double-sides tape after exposure to saturated THF vapors. (a) Color change; (b) change of fluorescence spectra and fluorescence color (excitation 490 nm) (color online).

有荧光的, 放置在四氢呋喃饱和蒸气中2 min, 其荧光照片呈现明显的红色荧光, 并且其荧光光谱在640 nm呈现明显的吸收峰, 如图3(b)所示. 这一结果和以前文献报道的结果是一致[16~18], 说明可以利用PDA薄膜的颜色或荧光两种光学信号变化来检测四氢呋喃蒸气. 值得注意的是, 目前文献已报道的基于滤纸和纳米纤维膜的PDA薄膜检测VOC气体的响应时间通常都在1 h以上[18,19]. 本研究开发制备的基于双面胶基底的PDA薄膜2 min就可使四氢呋喃气体发生明显的颜色或荧光变化. 这一结果表明利用油性的双面胶作为基底可以大大提高PDA薄膜对VOC气体的响应速度, 降低响应时间, 实现对VOC气体的快速检测.

当VOC气体小分子进入PDA薄膜会影响到其主链中的共轭结构(重键), 即对其周围电子云分布有显著影响, 从而改变外层电子跃迁的能级, 导致PDA薄膜的光谱和颜色发生变化. 我们进一步利用以双面胶为基底的PDA薄膜对四氢呋喃、苯、甲苯、三氯甲烷四种VOC蒸气进行了测试, 发现其都呈现明显的颜色和荧光变化, 如图4所示. 为了解决单一的PDA薄膜传感器的交叉响应性问题, 我们又进一步开发制备了基于双面胶基底的PDA薄膜阵列用于VOC蒸气监测研究.

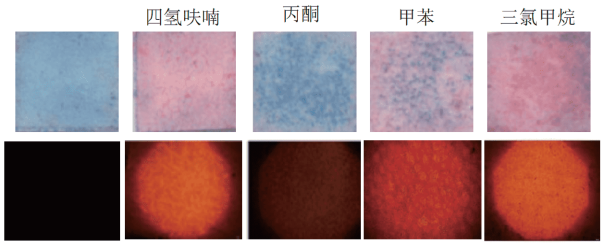


图 4 基于双面胶基底的PDA薄膜对不同VOC气体的响应性. 上层: 颜色变化; 下层: 荧光颜色变化(网络版彩图)

Figure 4 Response of the PDA film on the double-sides tape after exposure to different saturated VOC vapors. Up: color change; down: fluorescence color change (excitation 490 nm) (color online).

3.2 基于双面胶基底的PDA薄膜阵列制备及VOC气体检测性能研究

已有的研究显示, 聚二炔主链发生非常微小的扭转就可以很大程度地改变π轨道的重叠, 使得吸收光谱产生明显的蓝移. 由于聚二炔侧链与主链连接在一起, 主链的扭转也会造成侧链构象的变化, 聚二炔颜色的变化与主链、侧链都有着紧密的关系. 因此我们选择四种不同的二炔单体聚合来构建PDA薄膜阵列. 这些聚二炔侧链构象不完全相同, 对外界刺激也会发生不同的光学变化. 如图5(a)所示, 四种不同化学结构的二炔单体在双面胶基底上聚合生成四种不同的PDA薄膜, 进一步将这四种PDA固定在PDMS膜上, 实现柔性PDA薄膜阵列的构建(图5(b)).

将制备的PDA薄膜阵列对四氢呋喃、丙酮、苯、甲苯、甲醇、乙醇、三氯甲烷、氨气等8种VOC蒸气进行测试, 实验结果如图5(c)所示, 图中1、2、3、4分别表示10,12-二十五碳二炔酸、10,12-二十三碳二炔酸、10,12-二十二碳二缺二酸、10,12-十七碳二炔酸聚合成的PDA薄膜. 可以看出, 阵列中每种PDA薄膜对同一种VOC蒸气的颜色变化响应都是不同的. 因此, 阵列中四个PDA薄膜对同一种VOC蒸气的颜色变化响应可以作为该气体的特征响应, 根据这些不同的特征响应模式就可以实现对不同VOC蒸气的区分. 如图5所示, 根据PDA薄膜阵列的颜色变化, 就可以实现对8种不同VOC蒸气的清楚区分.

此外, 我们还进一步研究了PDA薄膜阵列检测VOC气体的RGB数值(即红(R)、绿(G)、蓝(B)三个颜色通道)变化. 通过在每个PDA薄膜图像中随机选取

5×5像素的区域, 分别取其RGB数值的平均值, 每种气体的测试结果各取5次, 作误差线, 计算每种气体RGB数值的变化, 结果如图6所示. 可以看出, 每种气体都具有独特的RGB数值变化值, 可以用来区分不同的VOC气体. 此外, 根据PDA薄膜阵列的RGB数值变化, 不仅不同化学类别的VOC气体(如醇、酮、呋喃、苯等)可以被区分, 而且同一类VOC气体(如甲醇、乙醇; 苯、甲苯)也可以通过PDA薄膜不同的RGB数值变化来区分. 这一结果说明薄膜阵列在区别不同的VOC气体上具有很高的灵敏性.

为了研究所有样本之间的相似性, 计算所有样本两两之间的平方欧氏距离, 用相似度对样本空间进行自然分组, 我们进一步通过聚类分析研究了8种VOC气体的检测结果. 如图7所示, 当取相似度为1时, 样本可以被准确地区分为四氢呋喃、丙酮、苯、甲苯、甲醇、乙醇、三氯甲烷、氨气, 说明开发的PDA薄膜传感阵列可以实现宽范围的VOC气体检测, 具有优异的可重复性和实用性.

3.3　基于呼气中VOC标志物检测的疾病诊断研究

最近的研究显示, 在人体患有一些代谢性疾病的状态下时, 其呼出气中的VOC标志物的成分和浓度都会发生变化. 例如, 健康人呼出气体中丙酮的含量通常是低于0.8 ppm, 而糖尿病患者呼出气体中丙酮的含

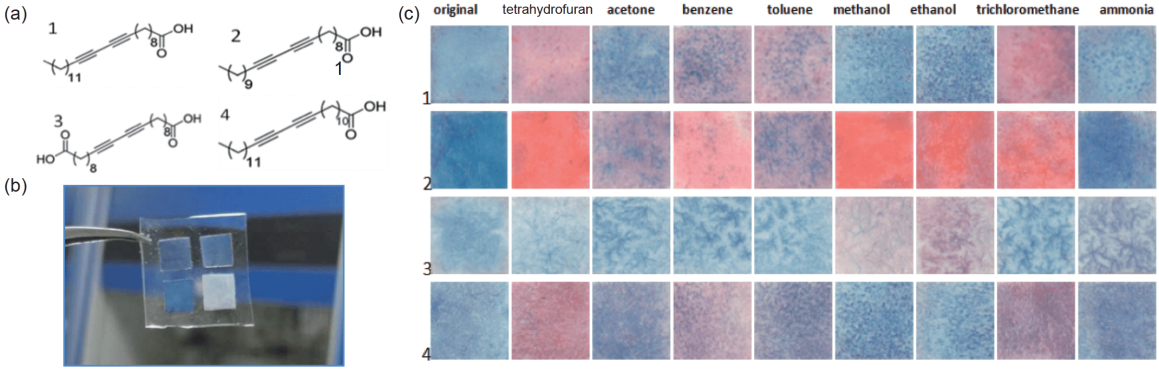


图 5　(a) 四种不同二乙炔单体的化学结构式; (b) 基于双面胶基底的PDA薄膜阵列照片; (c) PDA薄膜阵列检测8种不同VOC蒸气的颜色响应性(VOC蒸气为298 K下的饱和蒸气) (网络版彩图)

Figure 5　(a) Chemical structure formulas of four diacetylene monomers; (b) photograph of a PDA film array; (c) images of the PDA sensor array prepared from 1–4 exposed to various saturated VOC vapors (color online).

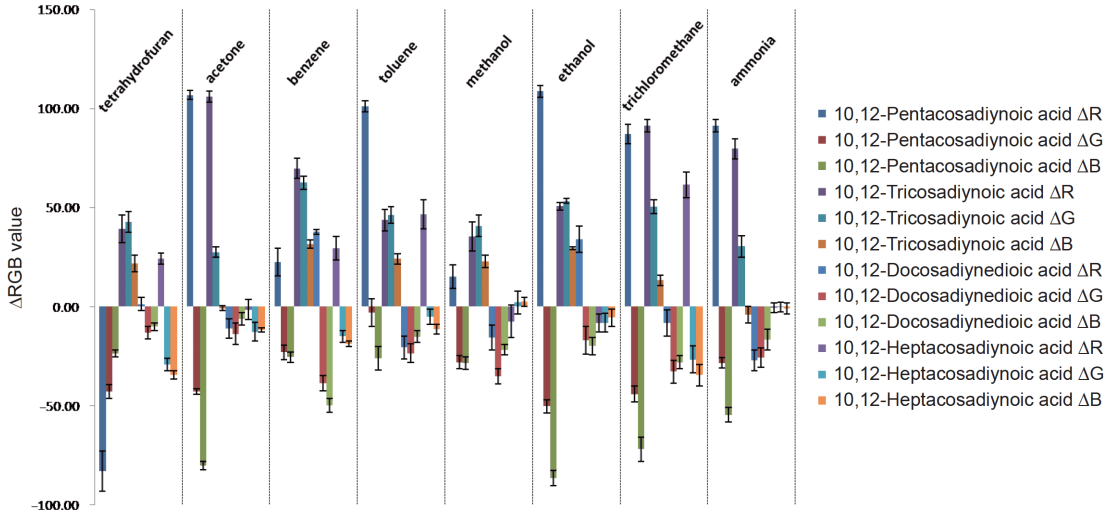


图 6　PDA薄膜阵列检测8种不同VOC蒸气的RGB值响应性(网络版彩图)

Figure 6　RGB color change profile of the PDA sensor array after exposure to saturated VOC vapors (color online).

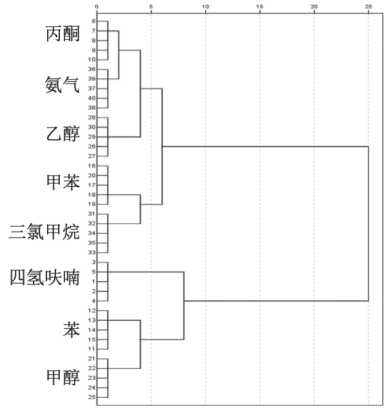


图 7 对8种不同VOC蒸气的聚类分析结果

Figure 7 Hierarchical clustering analysis (HCA) of eight VOC vapors.

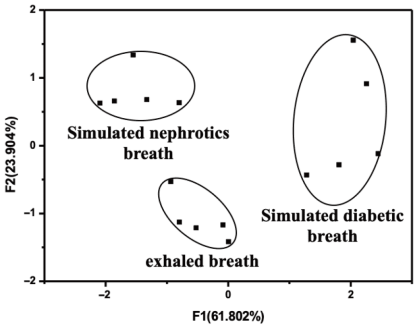


图 8 主成分分析健康人、模拟的糖尿病及模拟的肾病患者的呼出气体结果

Figure 8 Principle component analysis (PCA) of exhaled breath of simulated nephrotic patients, diabetic patients, and healthy individuals.

量通常是高于1.8 ppm[22~24]. 健康人呼出气体中氨气的含量通常在400~1800 ppb, 而终末肾病患者呼出气体中氨气浓度可以达到2000 ppb以上[25]. 我们通过将50 ppm丙酮和氨气分别引入健康人的呼出气当中, 以模拟糖尿病患者和肾病患者呼出的气体. 我们在5个独立的实验中对5组呼气样本进行了测试, 研究了我们的PDA薄膜阵列对三种呼出气体(模拟糖尿病患者呼出气、模拟肾病患者呼出气和健康个体的呼出气)的响应, 读取PDA阵列在测试前后的RGB数值变化. 用主成分分析方法对得到的数据进行分析, 结果如图8所示. 从图中可以清楚地观察到三种呼出气样本之间的区别, 可以将5名健康个体、5名模拟糖尿病患者和5名模拟肾病患者的呼出气样本归类为三个没有重叠的群集. 模拟测试结果说明我们的柔性PDA薄膜阵列在VOC疾病标志物的检测方面具有潜在的应用价值.

4 结论

开发高性能、便携式、易于操作的VOC气体检测系统在爆炸物、毒品、有机污染物检测以及重大疾病早期诊断等领域都具有重要的意义. 本研究提出利用具有强亲油性的双面胶作为基底来构建新型的PDA薄膜阵列用于VOC气体的传感检测研究. 我们利用滴涂结合光聚合法在双面胶基底上构建了均匀的PDA薄膜, 通过荧光光谱和颜色变化研究了其对VOC气体的响应性, 发现制备的PDA薄膜在2 min内可以实现明显的颜色和荧光光谱变化, 有效解决目前PDA薄膜响应速度慢、PDA薄膜均一性差等问题. 我们进一步利用四种不同的基于双面胶基底的PDA薄膜并将其集成在一片PDMS基底上来构建传感阵列, 利用薄膜阵列的颜色变化结合模式识别技术, 实现了对8种VOC气体的快速、灵敏区分. 我们还将制备的PDA薄膜阵列用于健康人、模拟糖尿病患者及肾病患者呼出气体中VOC标志物的辨别和分析研究, 发现其可以将三类人的呼出气体清晰地区分, 说明该阵列在呼气疾病诊断中具有良好的应用前景. 与目前报道的PDA薄膜阵列相比, 本研究中基于双面胶基底的PDA薄膜阵列具有气体响应速度快、灵敏性高、柔韧性好、制备工艺简单、易于大规模制备等优点, 有望实际用于VOC气体检测分析中.

致谢 BIMD实验室的老师和同学在实验中提供了许多建议和帮助, 在此一并致谢.

参考文献

1 Xu H, Wu P, Zhu C, Elbaz A, Gu ZZ. *J Mater Chem C*, 2013, 1: 6087–6098

2 Haick H, Broza YY, Mochalski P, Ruzsanyi V, Amann A. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 1423–1449

3 Vishinkin R, Haick H. *Small*, 2015, 11: 6142–6164

4 Xu H, Xiang JX, Lu YF, Zhang MK, Li JJ, Gao BB, Zhao YJ, Gu ZZ. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 11785–11793
5 Xu H, Cao KD, Ding HB, Zhong QF, Gu HC, Xie ZY, Zhao YJ, Gu ZZ. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4: 6752–6757
6 Xu H, Zhang M, Ding H, Xie Z. *Microchim Acta*, 2013, 180: 85–91
7 Bai L, Xie Z, Cao K, Zhao Y, Xu H, Zhu C, Mu Z, Zhong Q, Gu Z. *Nanoscale*, 2014, 6: 5680–5685
8 Qian X, Städler B. *Chem Mater*, 2019, 31: 1196–1222
9 Chen X, Zhou G, Peng X, Yoon J. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 4610–4630
10 Jelinek R, Ritenberg M. *RSC Adv*, 2013, 3: 21192–21201
11 Choi JM, Yoon B, Choi K, Seol ML, Kim JM, Choi YK. *Macromol Chem Phys*, 2012, 213: 610–616
12 Lu Y, Yang Y, Sellinger A, Lu M, Huang J, Fan H, Haddad R, Lopez G, Burns AR, Sasaki DY, Shelnutt J, Brinker CJ. *Nature*, 2001, 410: 913–917
13 Kauffman JS, Ellerbrock BM, Stevens KA, Brown PJ, Pennington WT, Hanks TW. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2009, 1: 1287–1291
14 Dolai S, Bhunia SK, Beglaryan SS, Kolusheva S, Zeiri L, Jelinek R. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 2891–2898
15 Tu MC, Cheema JA, Yildiz UH, Palaniappan A, Liedberg B. *J Mater Chem C*, 2017, 5: 1803–1809
16 Wang X, Sun X, Hu PA, Zhang J, Wang L, Feng W, Lei S, Yang B, Cao W. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 6044–6050
17 Wang T, Guo Y, Wan P, Sun X, Zhang H, Yu Z, Chen X. *Nanoscale*, 2017, 9: 869–874
18 Eaidkong T, Mungkarndee R, Phollookin C, Tumcharern G, Sukwattanasinitt M, Wacharasindhu S. *J Mater Chem*, 2012, 22: 5970
19 Davis BW, Burris AJ, Niamnont N, Hare CD, Chen CY, Sukwattanasinitt M, Cheng Q. *Langmuir*, 2014, 30: 9616–9622
20 Wang X, Gu Y, Xiong Z, Cui Z, Zhang T. *Adv Mater*, 2014, 26: 1336–1342
21 Yang J. *China Syn Resin Plastics*, 1991, 4: 39–43
22 Righettoni M, Tricoli A, Pratsinis SE. *Anal Chem*, 2010, 82: 3581–3587
23 Wang L, Teleki A, Pratsinis SE, Gouma PI. *Chem Mater*, 2008, 20: 4794–4796
24 Jang JS, Choi SJ, Kim SJ, Hakim M, Kim ID. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 4740–4748
25 Güntner AT, Righettoni M, Pratsinis SE. *Sens Actuat B-Chem*, 2016, 223: 266–273

Flexible PDA film array for dual-mode optical sensing of VOC biomarker vapor

Hua Xu*, Yuan An, Mingkun Zhang, Jiajia Li, Zhongze Gu*

State Key Laboratory of Bioelectronics, School of Biological Science and Medical Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China
**Corresponding authors (email: huaxu@seu.edu.cn; gu@seu.edu.cn)*

Abstract: In this study, polydiacetylenes (PDAs) film based on the oleophilic double-sides tape as substrate was fabricated by simple drop-casting and illumination, which exhibited dramatic fluorescence and colorimetric change in the presence of VOC vapor in 2 min. Four diacetylene monomers with different chemical structure were polymerized on the double-sides tape substrate for a PDA film array, which exhibited a superior response to VOC vapor and eight different VOC vapors could be detected and discriminated using the as-prepared PDA array combined with a pattern recognition approach. Analysis of exhaled breath using these as-prepared PDA array showed that the simulated exhaled breath of diabetic patients and nephrotic patients, and the exhaled breath of healthy individuals could clearly be identified and distinguished, indicating promising application of the PDA array in disease diagnosis. Compared with the reported PDA film array, our PDA array has significant advantages in rapid response, high sensitivity, excellent flexibility, as well as simple, low-cost, and easy to mass-produce characteristics.

Keywords: PDA film array, VOC vapors detection, fluorescence, colorimetric, disease diagnosis

doi: 10.1360/SSC-2019-0072