

доведена за допомогою теоретичні та експериментальні дослідження, що підтвердили стабільність його роботи в широкому діапазоні параметрів електрохімічного експерименту. Роботи проведені в рамках міжнародних проектів Українського науково-технологічного центра №№ 4495, 5067 (керівник д.ф.-м.н., проф. Рожицький М.М.).

НАНОТЕХНОЛОГИЧНЫЙ МЕТОД КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ОПРЕДЕЛЯЕМЫХ В ЭЛЕКТРОХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ ВЕЩЕСТВ

Кукоба Е.А., Рожицкий Н.Н.

Харьковский национальный университет радиоэлектроники

61166, Харьков, пр. Ленина, 14, лаб. Аналитической оптоэлектроники,

каф. БМЭ, тел. (057) 702-03-69,

e-mail: rzh@kture.kharkov.ua

In this work we have discussed a method of analytes preconcentrating for electrochemiluminescent assay technology. The method is based on the use of Langmuir-Blodgett technology for nanoordered molecular films formation.

Введение

Электрохемилюминесцентный (ЭХЛ) метод определения органических соединений, объединивший в себе достоинства люминесцентного и электрохимического методов, является одним из самых чувствительных. Для уменьшения количества определяемого вещества (объёма пробы) от объёмных ЭХЛ-ячеек перешли к тонкослойным ячейкам, в которых расстояние между рабочим и вспомогательным электродами составляет сотни и даже десятки микрометров. Однако такое техническое решение сделало невозможным использование режима потенциостатирования рабочего электрода, требующего размещения между двумя имеющимися электродами третьего электрода сравнения, миниатюризация которого оказалась крайне сложной задачей. Использование тонкослойного ЭХЛ-сенсора в двухэлектродном варианте резко снизило точность управления потенциалом рабочего электрода и, как следствие, избирательность определения. Другим существенным недостатком традиционного подхода является применение апротонных растворителей вместо доступной дистиллированной воды, в которой далеко не все определяемые соединения растворимы.

Использование технологии Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) позволяет усовершенствовать ЭХЛ метод за счет перевода определяемых веществ из анализируемого объёма в ЛБ монослой на поверхности электрода-сенсора и проведения анализа исключительно в водной фазе.

Предлагаемая технология может быть использована, например, для определения содержания в окружающей среде полиаценов, большинство из которых являются канцерогенными веществами. Полиацены образуются в процессе сжигания различных видов топлив (автомобили, коксохимическое производство и т.д.) Определение полиаценов затрудняет то обстоятельство, что они не растворяются в воде, а пребывают в ней в виде наноразмерных частиц. Предлагаемая методика предполагает экстрагирование полиаценов из водной пробы несмешивающимся с водой летучим растворителем (например, хлороформом). Для уменьшения количества растворителя может быть использована технология ультразвукового эмульгирования. В полученный экстракт добавляется необходимое количество амфифильного вещества, способного создавать ЛБ-слои. Полученный раствор наносят на водную поверхность ЛБ-ванны и с помощью подвижного барьера формируют монослой, состоящий из упорядоченных молекул амфифильного вещества, между которыми зажаты молекулы полиаценов. При необходимом давлении сжатия полученный монослой переносят на поверхность электрода-сенсора, который помещается в качестве рабочего электрода в трехэлектродную ЭХЛ-ячейку. Ячейка заполняется водным раствором фоновой электролита, в который добавлено необходимое количество сорбента (например,

трипропиламина). К рабочему электроду прикладывается заданная потенциальная программа и измеряется интенсивность ЭХЛ определяемых полиаценов.

Для определения оптимальных условий проведения предлагаемой аналитической процедуры были проведены исследования модельной системы, в которой использовались полиацены рубрен и 9,10-дифенилантрацен (ДФА), а лангмюрогенным веществом являлся полиметилметакрилат (ПММА).

Сущность работы

Для формирования монослоев на поверхности электродов-сенсоров использовалась ЛБ-ванна типа LT-102 (рис. 1). Поверхностная структура полученных монослоев контролировалась на наноуровне атомно-силовым микроскопом NT-206. Аналитические исследования проводились при помощи ЭХЛ-анализатора ЭЛАН-3Д (рис. 2).

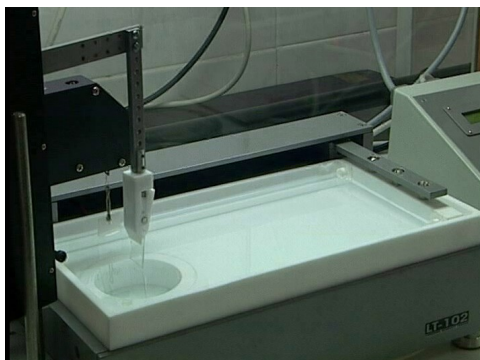


Рис. 1

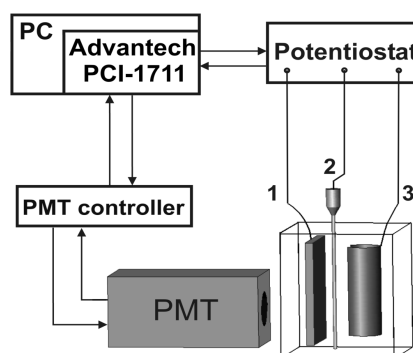
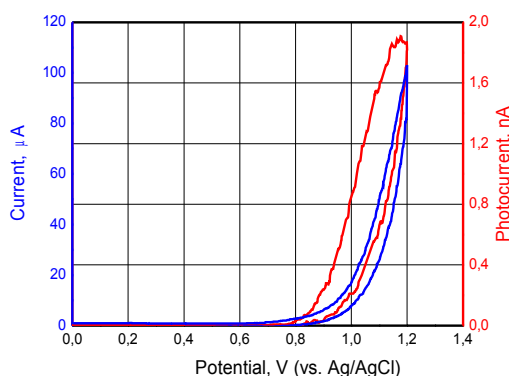
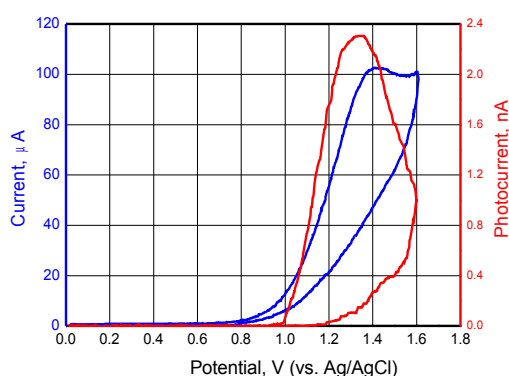


Рис. 2

Проведенные нами ЭХЛ-исследования ЛБ-монослоев на основе ПММА с включенными в них модельными полиаценами (рубрен, ДФА) [1] продемонстрировали возможность включения до $(1\div 2) \cdot 10^{14}$ см⁻² молекул полиаценов в матрицу из ПММА без нарушения ее упорядоченности. Такое предельное количество соответствует $(1,7\div 3,3) \cdot 10^{10}$ молей полиаценов в анализируемой пробе. Зависимости полученного для данного количества полиаценов аналитического сигнала от приложенного потенциала приведены на рис. 3. При таких условиях аналитический сигнал (фототок ЭХЛ) превышал шум в 16 тысяч раз, что позволяет адекватно уменьшить количество полиаценов в пробе.



а)



б)

Рис. 3 — Анодные вольтамперограммы (ток) и соответствующая эмиссия ЭХЛ (фототок) ИТО электрода ($S=75\text{мм}^2$), модифицированного ЛБ-пленками ПММА с инкорпорированным рубреном (а) и 9,10-ДФА (б). Растворитель - H₂O; сорреагент – 10мМ трипропиламин; фоновый электролит - 0,1М LiClO₄; V=100мВ/с; U_{ПМТ}=1400В

Как видно из приведенной на рис. 4 зависимости аналитического сигнала от количества ЛБ-слоев для модельной системы на основе рубрена, максимальная чувствительность достигается при количестве ЛБ слоев - от одного до трех. Проведенные на модельных системах исследования позволили определить оптимальные условия определения полиаценов: материал электрода-сенсора – ИТО с удельным сопротивлением не более 30 Ом/см²; поверхностное давление при нанесении монослоев - 14÷16 мН/м; сореагент – 10мМ трипропиламин (см. рис. 5) или тетрафенилборат натрия; фоновый электролит – 0,1М перхлорат натрия.

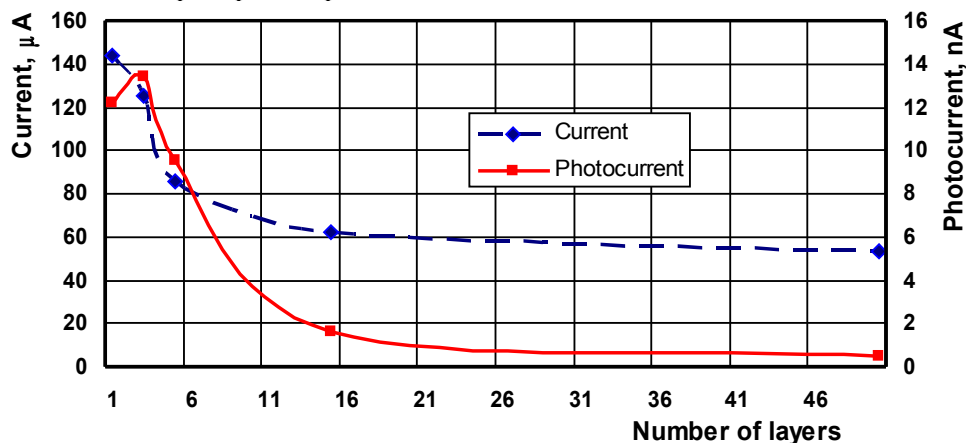


Рис. 4 Зависимости максимумов токов электролиза и соответствующей эмиссии ЭХЛ (фототок) неподвижного электрода из ИТО ($S_{\text{ITO}}=75\text{mm}^2$), покрытого ЛБ-монослоями с инкорпорированным рубреном, от количества монослоев. Растворитель - H_2O ; сореагент – 10мМ трипропиламин; фоновый электролит - 0,1М LiClO_4 ; $V=100\text{мВ/с}$; $U_{\text{ФЭУ}}=1400\text{В}$.

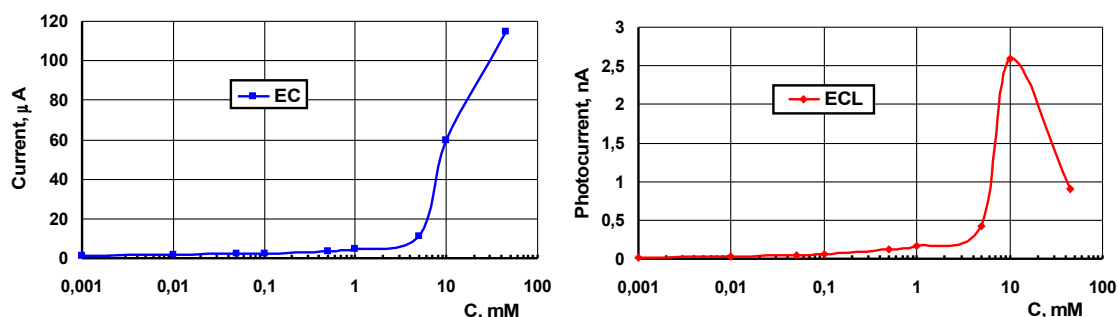


Рис. 5 Зависимость максимального тока поляризации (ток) и максимальной интенсивности ЭХЛ (фототок) неподвижного ИТО электрода ($S=75\text{mm}^2$), модифицированного ЛБ-пленкой ПММА с инкорпорированным рубреном, от концентрации сореагента трипропиламина в H_2O . Фоновый электролит - 0,1М LiClO_4 ; $V=100\text{мВ/с}$; $U_{\text{РМТ}}=1400\text{В}$.

Выводы

Полученные на модельных системах экспериментальные результаты подтверждают значительное увеличение чувствительности электрохемилюминесцентного определения полиаценов за счет использования предложенной микросенсорной лэнгмюровской технологии. Исследованная технология может быть использована в высокочувствительных ЭХЛ-сенсорах, позволяющих определять полиацены при их содержании в анализируемой пробе в интервале 10^{-10} - 10^{-13} молей. Предложен вариант конструкции такого сенсора с использованием модифицированной проводящим алмазоподобным покрытием вспомогательного электрода.