Міністерство освіти і науки України
Харківський національний університет радіоелектроніки

Факультет Електронної та біомедичної інженерії
(повна назва)

Кафедра Мікроелектроніки електронних приладів та пристроїв
(повна назва)

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
Пояснювальна записка

Рівень вищої освіти другий (магістерський)
(рівень вищої освіти)

«Електрохемілюмінесцентні сенсори на основі електродів модифікованих тонкими органічними плівками »
(тема)

Виконав: студент 2 курсу II рівня вищої освіти
групи МНПм-20-1

Красносельський С.О.
(прізвище, ініціали)

спеціальності 153 – «Мікро- та наноелектронні прилади і пристрої»
(код і повна назва спеціальності)

Тип програми освітньо-професійна

Освітня програма «Мікро- та наноелектронні прилади і пристрої»
(повна назва освітньої програми)

Керівник проф. Стрілкова Т. О
(посада, прізвище, ініціали)

Допускається до захисту

Зав. кафедри _____ Бондаренко І.М.
(підпис) (прізвище, ініціали)

2021 р.

Харківський національний університет радіоелектроніки

факультет Електронної та біомедичної інженерії
Кафедра Мікроелектроніки електронних приладів та пристроїв
Рівень вищої освіти другий (магістерській)
спеціальність 153 «Мікро- та наносистемна техніка»
(шифр и назва)
Тип програми освітньо-професійна

Освітня програма «Мікро- та наноелектронні прилади і пристрої»
(назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ:
Зав. кафедри _____
(підпис)
«____» _____ 20 ___ р.

ЗАВДАННЯ
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ

студентові Красносельському Сергію Олександровичу
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи: Електрохемілюмінесцентні сенсори на основі електродів модифікованих тонкими органічними плівками

ЗАТВЕРДЖЕНА наказом по університету від " 08 " листопада 2021 р. № 1668 Ст
2. Термін подання студентом роботи до екзаменаційної комісії _____
3. Вихідні дані до роботи:Дослідити властивості плівок. Підібрати сореагент, здатний давати ЕХЛ-сигнал з отриманими сенсорами.

4. Перелік запитань, що потрібно опрацювати в роботі Вступ. 1. Дослідити різні фізико–хімічні властивості отриманих сенсорів – ІТО– електродів на основі оксиду індію (III)–олова (IV), покриті поліметілметакрілатною плівкою (ПММА) і стеариновою кислотою (СК) з іммобілізованим 9,10– дифенілантраценом (ДФА) та рубреном.2. Підібрати сореагент, здатний давати ЕХЛ–сигнал із даними сенсором, зробити висновок про якість сенсорів виходячи з даних аналізу. Як сореагент застосовували тетрафенілборат натрію (ТФБН) і трипропіламін (ТПА). 3. Підібрати фоновий електроліт, що не взаємодіє з використовуваними аналітами, стабільно існує у широкому діапазоні потенціалів. У якості фонового електроліту використовували фосфатний буфер, перхлорати натрію й літію.

5. Перелік графічного матеріалу із зазначенням креслеників, схем, плакатів, комп'ютерних ілюстрацій (слайдів)

Демонстраційний матеріал – шт

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№	Назва етапів роботи	термін Виконання етапів роботи	Примітка
1	Інформаційно-тематичний пошук та огляд літературних джерел про електрохемілюмінесцентні сенсори на основі електродів модифікованих тонкими органічними плівками.	08.11.21 – 14.11.21	Виконано
2	Інформаційно-тематичний пошук та огляд літературних джерел щодо основ електрогенерованої хемілюмінесценції.	15.11.21 – 21.11.21	Виконано
3	Інформаційно-тематичний пошук та огляд літературних джерел щодо сенсорів на основі електрогенерованої хемілюмінесценції.	22.11.21 – 28.11.21	Виконано
4	Оформлення пояснювальної записки	29.11.21 – 05.12.21	Виконано
5	Оформлення графічних та демонстраційних матеріалів	01.11.21 – 06.12.21	Виконано
6	Проходження нормоконтролю та отримання рецензії	07.12.21 – 10.12.21	Виконано
7	Підготовка та захист кваліфікаційної роботи	10.12.21 – 16.12.21	Виконано

Дата видачі завдання ____ 08.11.1021 р

студент _____
(підпис)

Керівник роботи _____ проф. каф. МЕЕПП Стрілкова Т. О.
(підпис) (посада, прізвище, ініціали)

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота містить: 103 стр., 69 рис., 10 табл., 117 використаних джерел.

ЕЛЕКТРОХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ, ПЛІВКИ ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ, НАТРІЙ ТЕТРАФЕНІЛБОРАТ, 9,10–ДІФЕНІЛАНТРАЦЕН, РУБРЕН, ТВЕРДОФАЗНА ФЛУОРЕСЦЕНЦІЯ, АТОМНО–СИЛОВА МІКРОСКОПІЯ, КРАЙОВИЙ КУТ ЗМОЧУВАННЯ, ЦИКЛІЧНА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЯ

Мета роботи: створити чутливі оптохемотронні сенсори на основі електрогенерованої хемілюминесценції (ЕХЛ) шляхом модіфіцікаціі поверхні електродів (ІТО–електроди) плівками Ленгмюра–Блоджетт. Дослідити властивості отриманих плівок. Підібрати сореагент (аналіт), здатний давати ЕХЛ–сигнал з отриманими сенсорами.

Об’єкти дослідження: водні розчини тетрафенілбората натрію (ТФБН), тріпропіламіна (ТПА) з різними фоновими електролітами – фосфатний буфер, перхлорати натрію і літію.

Методи дослідження: метод сидячої краплі, твердофазна флуоресценція, атомно–силова мікроскопія (АСМ), циклічна вольтамперометрія (ЦВАМ), електрогенерована хемілюмінесценція (ЕХЛ).

Результати та їх новизна: змочування полімерних плівок однакова для різних методів нанесення, а стеаринова кислота залежить від типу плівки. З даних твердофазного флуоресцентного аналізу можна дійти невтішного висновку, що полиметилметакрилат є ефективним носієм ДФА проти стеариновой кислотою з вищою інтенсивністю проти мономером. За даними АСМ видно, що поліметилметакрилат утворює періодичні структури у вигляді сфер та бляшок, а поверхня чистого електрода дрібнозерниста з нанометровими піками. Дані циклічної вольтамперометрії показують, що зі збільшенням

кількості шарів фольги електрохімічні властивості датчиків погіршуються, як і площа різних електродів. ТФБН дає помітний сигнал ЕХЛ, лінійний з концентрацією. Також виявлено, що перхлорат літію дає фонове світіння. У роботі описані методи нанесення фольги Ленгмюра-Блоджетт, створення робочих розчинів люмінофорів у полімерній матриці та способи очищення електродів після використання.

ABSTRACT

The qualification work contains: 103 pg., 69 fg., 10 tabl., 117 referenses.

ELECTROCHEMILUMINESCENCE, LANGMUIR–BLODGETT FILMS, SODIUM TETRAPHENYLBORATE, 9,10–DIPHENYLANTHRACENE, RUBRENE, SOLID STATE FLUORESCENCE, PHOTOLUMINESCENCE, ATOMIC– FORCE MICROSCOPY, CONTACT.

Study objective: create sensitive optochemotronic sensors based on electrogenerated chemiluminescence (ECL) by modifying electrodes surface (ITO–electrodes) with Langmuir–Blodgett. Investigate obtained films properties, determine a co–reagent (analyte),capable to produce an ECL signal with got sensors.

Study object: sodium tetraphenylborate (TPBN) and tripropylamine (TPA) water solutions with different base electrolytes – phosphate buffer, sodium, and lithium perchlorates.

Study methods: sessile drop method, fluorescence method, atomic–force microscopy, cyclic voltammetry (CVAM), electrogenerated chemiluminescence (ECL).

Research results and their novelty: the wettability of polymer films is the same for different methods of application, and stearic acid changes according to the type of film. According to the data of solid-phase fluorescence analysis, it can be judged that polymethyl methacrylate is an effective transfer agent for DPA in comparison with stearic acid, has a higher intensity compared to the monomer. According to AFM data, it can be seen that polymethyl methacrylate forms periodic structures in the form of globules and plates, and the surface of a clean electrode is fine-grained with nanometer peaks. According to the data of cyclic voltammetry, it can be seen that with an increase in the number of film layers, the electrochemical properties of the sensors deteriorate, and the surface of various electrodes degrades in the same way. TFBN gives a noticeable ECL signal, linear with concentration. It was also found that lithium perchlorate gives a background glow. The paper describes the methods of

applying Langmuir-Blodgett films, creating working solutions of phosphors in a polymer matrix, and methods for cleaning electrodes after use.

ЗМІСТ

ВСТУП 8
1 ОГЛЯД ДЖЕРЕЛ 11
1.1 Основи електрогенерованої хемілюмінесценції 11
1.2 Електрогенерована хемілюмінесценція як метод аналізу 16
1.3 ЕХЛ–аналіз водних середовищ. Типові ЕХЛ системи із сореагентами 19
1.4 Технологія нанесення покриттів. Плівки Ленгмюра–Блоджетт 24
1.5 Сенсори на основі електрогенерованної лектрохемілюмінесценції 34
1.5.1 Неорганічні системи. Сенсори на їх основі 35
1.5.2 Органічні системи. Сенсори на їх основі 37
2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА 48
2.1 Обладнання, реактиви та матеріали 48
2.2 Методики експерименту 49
2.2.1 Методики приготування розчинів 49
2.2.2 Методики технології Ленгмюра–Блоджетт 50
2.2.3 Методика визначення ТФБН ЕХЛ–аналізом 52
2.3 Результати використаних методів 53
2.3.1 Результати дослідження змочуваності поверхні сенсорів методом сидячої краплі 53
2.3.2 Результати дослідження фотолюмінісцентних властивостей сенсорів методом твердофазної флуориметрії. 58
2.3.3 Результати дослідження морфології поверхні сенсорів методом атомно–силової мікроскопії 62
2.3.4 Результати дослідження електрохімічної активності поверхнісенсорів методом циклічної вольтамперометрії 74
2.3.5 Результати вибору оптимальних умов для ЕХЛ–аналізу 77
2.3.6 Результати дослідження аналітичних властивостей системи «ТФБН + ДФА» 87
ВИСНОВКИ 91
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ ..... **Ошибка! Закладка не определена.**
ДОДАТОК А 104
ДОДАТОК Б 105

ВСТУП

Два основні завдання які стоять перед вченими у розвитку аналітичної хімії – це модернізація методів аналізу та вивчення нових методів аналізу. Серед методів аналізу, що розвиваються, можна виділити метод електрогенерованої хемілюмінесценції (ЕХЛ).

Розгорнуті дослідження ЕХЛ були описані в шести десятих роках минулого століття Бардом, Геркулісом та іншими [1-4], але звіти про випромінювання світла під час електролізу були оприлюднені 1920-х років Харвієм [5-6]. Співробітники Харківського інституту радіоелектроніки були першими на території СРСР, хто вивчав ЕХЛ, і одним із перших наукових співробітників був Микола Миколайович Рожицький. Єдина наукова лабораторія на території України, яка займається вивченням ЕХЛ – це лабораторія якій присвоєно ім'я Миколи Миколайовича. [7] На протязі сорока років досліджень, ЕХЛ є одним з рідкісних потужних аналітичних методів, що використовуються в таких галузях науки, як імунологічний аналіз, дослідження продуктів харчування та води та у виявлення біологічних агентів зараженості. Цей аналітичний метод ще застосовується у складі з проточно-інжекційним аналізом (ПІА), високоефективною рідинною хроматографією (ВЕРХ), капілярним електрофорезом та мікрокомпонентним аналізом як аналітична реакція у детекторі. [8] Крім того було запропоновано використовувати ЕХЛ як джерело лазерного випромінювання з електрохімічним збудженням, яке випромінює в широкому діапазоні довжин хвиль і може бути застосоване як високоефективне джерело когерентного оптичного випромінювання [9-11] малої потужності в нових пристроях.

Основний потенціал використання безпосередньо ЕХЛ лежить в області швидкого хімічного аналізу рідких середовищ, як водних (біологічні, медичні та екологічні дослідження), так і неводних (аналіз у фармакології, хімічної промисловості тощо). Дослідження ЕХЛ дає спосіб створювати особливий інструмент аналізу в біології та медицині, при скринінгу несприятливих домішок в об'єктах навколишнього середовища. ЕХЛ має свої аналітичні

переваги за рахунок низьких меж визначення і високої селективності. Через те, що ЕХЛ є можливість віднести до підвиду хемілюмінесценції, то переваги від цих двох методів будуть однакові [12–15]: широкий діапазон лінійності сигналу світла від концентрації аналіту, притому що нижня межа діапазону може досягати, наприклад, наномолярних значень [16]. Також можна підкреслити, що в даних обставинах джерелом світла є виключно частки люмінофора, без фонових сигналів від інших джерел збудження (як, наприклад, у спектрофотометрії). Це згладжує ті спотворення, які існують у класичних спектрофотометричних дослідженнях. Разом з тим, на відміну від ХЛ, ініціація реакції відбувається не при безпосередньому контакті розчинів люмінофора й аналіту, а у результаті накладення на систему певного потенціалу. [17] Тому виникає можливість контролювати час початку й кінця реакції, що підвищує селективність аналізу в складних матрицях (наприклад, у біологічних об'єктах). Водночас, під час аналізу відбувається електроліз розчину, що таким чином дає можливість отримати додаткову інформацію, а саме – електрохімічні дані про залежність сигналу струму від накладеного потенціалу. Тому, ЕХЛ дає змогу реєструвати сигнал світла від люмінесценції, а також аналізувати вольтамперограми, щоби досліджувати кінетику різних процесів та робити висновок про електрохімічні перетворення на електродах.

Підвищення вимог до точності і якості результатів аналізу ставить завдання розробки й оптимізації нових аналітичних пристроїв. Розробка високочутливих ЕХЛ–сенсорів – один із сбособів вирішення цього завдання. Таким чином, це має велике значення, тому що для хімічного аналізу великій інтерес представляють водні середовища, що вимагає пошуку водорозчинних люмінофорів і можливих сореагентів (аналітів) для обраної системи. В той же час, водні середовища мають маленьку область можливих електродних потенціалів, наявність у розчині вільних протонів впливає на утворення іон–радикалів, а концентрацію люмінофора необхідно постійно підтримувати, вносячи в кожний наступний розчин. [7] При використанні модифікованих електродів, які містять нерозчинний у воді люмінофор або композицію з різних люмінофорів, вирішують ці проблеми, особливо якщо можливо

контролювати кількість люмінофора в плівці. ЕХЛ–сенсори - це електроди, на поверхню яких нанесено інертна органічна плівка з іммобілізованим люмінофором. Такі електроди дають можливість проводити вимірювання у водних середовищах із застосуванням люмінофорів, які нерозчинні у воді, але проявляють високу ЕХЛ, робити прості недорогі пристрої, які можна використовувати як сенсори і джерела випромінювання видимого діапазону. В той же час зменшуються витрати люмінофорів і поліпшується контроль над процесами, що відбуваються. [7] З іншої сторони, розвиток ЕХЛ вимагає також підбору нових люмінофорів, серед яких можна виділити 9,10–діфенілантрацен (ДФА). Перші отримані дані про хемілюмінесцентні властивості ДФА були отримані в розчинах оксалілхлориду з пероксидом водню, а також люмінолу [18], але вже на сьогодні в ЕХЛ–аналізі пропонується використовувати ДФА для аналізу дуже токсичного канцерогену афлатоксину В1, що виробляється штамом aspergillus parasiticus [19], в тому числі для визначення мікроРНК–141 – біомаркеру раку простати [20]. В той же час, пропонувалося використовувати тетрафенілборат–іон (ТФБ) у водних середовищах [21] одним із можливих аналітів, що дає змогу створити на його основі модельну аналітичну систему. Требо зазначити, що тетрафенілборат–іон пропонувалося скористатися як ефективним осаджувачем (або комплексоутворювач) радіоактивних важких металів при аналізі річкових вод поблизу атомних електростанцій [22].

Досить існує багата кількість технологій нанесення різних плівок на поверхні. Одним серед методів модифікації поверхні є метод Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ), який має змогу формувати мономолекулярні плівки із широкого набору органічних речовин. ЛБ–плівки дозволяють досить добре контролювати склад і структуру, товщину плівки та мають високий ступінь впорядкованості, тому метод Ленгмюра–Блоджетт є дуже багатообіцяючим для створення різних молекулярних систем, призначених для збудження ЕХЛ. [23]

1 ОГЛЯД ДЖЕРЕЛ

1.1 Основи електрогенерованої хемілюмінесценції

Люмінесценція – це світло випромінювання без тепла. Багато джерел показують нам, що світло може випромінюватись за допомогою низки люмінесцентних процесів, що включають фотолюмінесценцію (ФЛ), хемілюмінесценцію (ХЛ) та ЕХЛ. ЕХЛ можна віднести до підвиду ХЛ, тому що в обох методах йде випромінювання світла, що при високоенергетичних реакціях електронів у з'єднаннях. Але між ними є суттєві відмінності: у ХЛ ініціація емісії з'являється при змішуванні розчинів реагентів і часто контролюється зміною потоків речовин. В ЕХЛ ініціація виникає за зміни електродного потенціалу. Для ФЛ типові практично самі процеси, але з різницею, що емісію світла викликає перехід електрона з вищих енергетичних рівнів після порушення фотонами. Загальні принципи ФО, ХЛ та ЕХЛ. [1] показані на рисунку 1.1

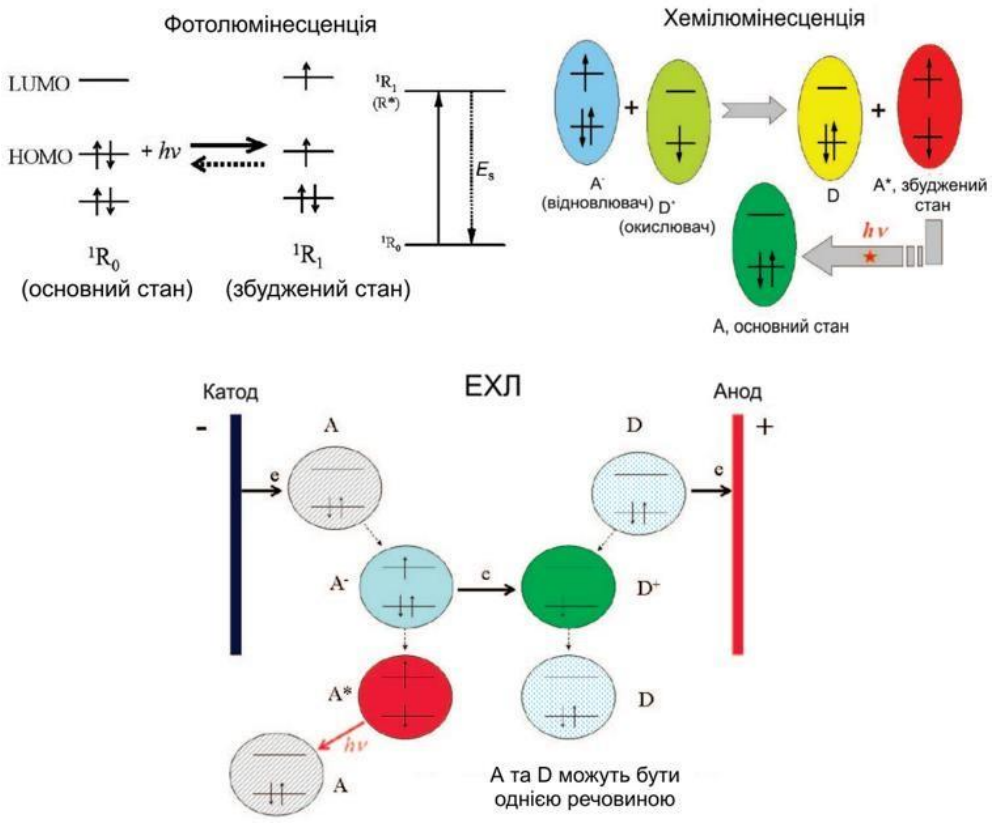


Рисунок 1.1 – Схематичні діаграми з загальними принципами (а) фотолюмінесценції, (б) хемілюмінесценції, та (в) електрогенерованої хемілюмінесценції

Електрохемілюмінесценція – один із видів люмінесценції, що з'являється при електролізі розчинів органічних люмінофорів за рахунок утворення іон-радикалів та їх подальшої рекомбінації. [27] Емісія, що виникає за рахунок релаксації електронної щільності так само і у ФО, але як у ХЛ, збудження електронів виникає під час хімічної реакції. За весь час існування ЕХЛ можна виділити два ключові моменти, що визначили розподіл ЕХЛ методи на класичний та некласичний. Молекули люмінофора, що окислюються і відновлюються на електродах, - це класична ЕХЛ-реакція, некласична - в окислювально - відновлювальна реакція, що вступає в люмінофор і сореагент (він же - аналіт). Показником класичної ЕХЛ є електроліз розчину люмінофора, де люмінофор і окислюється, і відновлюється, некласична, навпаки,

диференціює поведінку люмінофора та вводить додаткову частку, яка бере на себе роль окислювача або відновника. Одночасно з цим акцептор електронів відновлюється на катоді з утворенням аніон-радикалу, донор електронів окислюється на аноді з утворенням катіон-радикалу. Згодом, за рахунок різних механізмів масопереносу (дифузії, конвекції або міграції), іон-радикали переходять у реакційну зону поблизу електродів, взаємодіють із собою з утворенням активованого комплексу. Активований комплекс розпадається в кінцеві продукти з електронною щільністю, що йде після релаксації, і емісією надлишкової енергії за допомогою світла (рис. 1.1в). Так можна уявити процес ЕХЛ-аналізу. [17, 27]

ЕХЛ практично повністю присвячений некласичним реакціям – ЕХЛ із сореагентами, проте фундаментальні дослідження їх ускладнені або вимагають великого фізико-хімічного апарату пояснень. Розберемо ЕХЛ з допомогою анігіляції іонів. ЕХЛ іонної анігіляції розраховує формування збудженого стану в результаті екзергонічного процесу перенесення електрона між електрохімічно утвореними речовинами, найчастіше радикальними іонами, на поверхні електрода. Як показано нижче, після того, як емітер (R) електрохімічно окислюється (1.1) та відновлюється (1.2) до радикалів, виникають катіон (R•+) та аніон (R•–) відповідно. Взаємодіючи при наближенні, вони анігілюють, в той же час є можливість появи збудженого стану емітера (R), який випромінює світло при переході в основний стан.

Сучасний етап застосування ЕХЛ практично повністю присвячений некласичним реакціям – ЕХЛ із сореагентами, однак фундаментальні дослідження їх ускладнені або потребують великого фізико–хімічного апарату пояснень. Тому розглянемо ЕХЛ за рахунок анігіляція іонів. ЕХЛ іонної анігіляції передбачає формування збудженого стану в результаті екзергонічного процесу переносу електрона між електрохімічно утвореними речовинами, частіше радикальними іонами, на поверхні електрода. Як показано нижче, після того як емітер (R) електрохімічно окиснюється (1.1) та відновлюється (1.2) до радикалів, виникають катіон ($R^{\bullet\,+}$) та аніон ($R^{\bullet\,-}$) відповідно.

Взаємодіючи при наближенні вони анігілюють, водночас є вірогідність утворення збудженого стану емітера ($R^{\bullet}$) (1.3), котрий випромінює світло при переході до основного стану (1.4).

$$R - e \rightarrow R^{-\bullet} \text{ (окислення на електроді)} \quad (1.1)$$

$$R + e \rightarrow R^{+\bullet} \text{ (відновлення на електроді)} \quad (1.2)$$

$$R^{-\bullet} + R^{+\bullet} \rightarrow R + R^{\bullet} \text{ (формування збудженого стану)} \quad (1.3)$$

$$R^{\bullet} \rightarrow R + hv \text{ (випромінювання світла)} \quad (1.4)$$

Реакцію анігіляції (1.3) можна бачити в змішаних системах, де радикальний катіон і радикальний аніон генеруються з різних за типом молекул. [28] Залежно від енергії реакції анігіляції (1.3), отриманий збуджений стан емітера $R^{\bullet}$ може бути найменшим по енергії збудженим синглетним станом ($1R^{\bullet}$), або триплетним станом ($3R^{\bullet}$). Процеси можна загалом спостерігати у цих роботах [1, 7, 17, 27]. Ентальпія, безпосередньо пов'язана з енергією, що є в 1.3, може бути розрахована з величини окисно-відновних потенціалів для реакцій 1.1

$$-\Delta H_{ann} = Ep(R/R^{\bullet+}) - Ep(R/R^{\bullet-}) - 0{,}16, \quad (1.5)$$

де $-\Delta H_{ann}$ (еВ) - ентальпія анігіляції іонів;

Ер – потенціал піку для електрохімічного окиснення чи відновлення (еВ);

0,16 – приблизне значення ентропійного члена ($T\Delta S$) при 25 °С (0,10 еВ) з додаванням 0,057 еВ, що є результатом різниці між потенціалами піків прямої та зворотної окисно-відновних реакцій (рівняння 1.1 та 1.2). [25]

Ентальпія ($-\Delta H_{ann}$), розглянута в рівнянні 1.5, більше енергії (Es), необхідна для отримання мінімально збудженого синглетного стану початкового стану, можна просто генерувати 1R* за рівнянням 1.3, і ця система називається енергетично-достатньою системою; реакція слідкує за S-шляхом. Типовим прикладом системи достатньої енергії є система ДФА + /ДФА - (ДФА, 9,10 - дифенілантрацен). [29-30].

S–шлях: $R^{\bullet+} + R^{\bullet-} \rightarrow R + {}^{1}R^{\bullet}$ (формування збудженого сінглету) (1.6)

Якщо –ΔHann менше, ніж Es, але більше, ніж енергія триплетного стану (Et), спочатку утворюються $3R^{\bullet}$, а потім $1R^{\bullet}$ може бути утворений внаслідок триплет–триплетної анігіляції (TTA), як наведено в рівнянні 1.8. Це називається енергетично дефіцитною системою, і реакція слідує Т-шляхом. Для прикладу, системи ТМФД+/ДФА•– або ТМФД•+/ антрацен (ТМФД – N, N, N', N'–тетраметил–п–фенілендіамін) є двома випадками таких енергетично дефіцитних систем. [30–31] У розчині ефективність прямого випромінювання від $3R^{\bullet}$ є низькою через велику тривалість життя $3R^{\bullet}$ і можливості його гасіння радикальними іонами або іншими речовинами, такими як молекулярний кисень.

Т–шлях: $R^{\bullet+} + R^{\bullet-} \rightarrow R + {}^{3}R^{\bullet}$ (формування збудженого триплету) (1.7)

${}^{3}R^{\bullet} + {}^{3}R^{\bullet} \rightarrow R + {}^{1}R^{\bullet}$ (1.8)

Допустимо –ΔHann приближень до Es, то Т–шлях може допомогти появі $1R^{\bullet}$ на додаток до S–маршруту; Тому систему часто називають ST-шляхом. Характерним прикладом є аніон-катіона та анігіляція рубрену. [32–34] Крім формування синглетних та триплетних збуджених станів, реакції анігіляції іонів можуть призвести до прямого утворення ексімерів (збуджених димерів) та екссиплексів (збуджених комплексів). У більшості випадків молекули, що беруть участь, повинні бути здатні орієнтуватися в просторі так, щоб було значне π–орбітальне перекриття; таким чином, це відбувається в основному серед планарних поліциклічних ароматичних вуглеводнів (ПАР), таких як пірен та перилен. [35–36] Інші реакції, такі як процес TTA, можуть призвести до утворення ексімерів та/або екссиплексів [37] Реакції, пов'язані з утворенням ексімерів та екссиплексів, відповідають Е-шляху.

1.2 Електрогенерована хемілюмінесценція як метод аналізу

Метод аналізу ЕХЛ представлений з декількох сторін. Спочатку розглянемо ЭХЛ в порівнянні з методом ХЛ. Переваги ХЛ аналізу добре відомі [12-15].

По-перше, під час ЕХЛ відбувається електрохімічна реакція, яка може бути тимчасово віддалена від початку аналізу та розташована у певній частині простору. Отже, щоб затримати світіння в якій відбуваються необхідні реакції в аналізованій системі (наприклад, імунні або ферментні), при створенні аналіту або нейтралізації фонових ефектів, що заважають, використовується контроль часу початку реакції. Контроль положення реакції надзвичайно важливий для технічних аспектів процесу, наприклад область випромінювання може бути обмежена високочутливою областю детектора, рівень фону може бути зменшений. Отже, можна сконструювати ЕХЛ-осередки з різними положеннями детекторів і місцями реакції. Хорошим прикладом є комбінація ЕХЛ з технологією магнітних сфер для аналізу в потоці, яка дозволяє відрізнити пов'язану від незв'язаної мітки, не використовуючи етап поділу. [38–39] Для ЕХЛ реакції використовується контроль розташування, завдяки чому можна визначити результати більш ніж однієї аналітичної реакції, яка може бути проведена на масивах. Електроди або послідовно відповідно до конкретної програми активації електродів, або одночасно з використанням позиційно-чутливого детектора. [65]

По-друге, метод ХЛ має високу селективність, але для ЕХЛ вона стає ще вищою, оскільки збуджені стани реагуючих частинок залежать від напруги в системі.

По-третє, у разі ХЛ реакції часто незворотні, тоді як у випадку ЕХЛ, як правило, люмінофор можна використовувати і знову сигналізувати, тобто ЕХЛ

відноситься до неруйнівних методів.

Бажано звернути увагу на відмінності у методиці аналізу ФЛ. У ФЛ сигнал – це світло, що випромінюється часткою, але метод збудження відрізняється від ЕХЛ. ЕХЛ має багато явних переваг у спектроскопічному методі виявлення. Наприклад, порівняно з методами флуоресценції, відгук ЕХЛ не включає компоненти джерела світла; тому, немає проблем, пов'язаних із розсіяним світлом від джерела та люмінесцентними домішками у зразку. До того ж нестандартність реакції ЕХЛ із сореагентом знижує проблему сторонніх реакцій (наприклад, самозагасання).

З погляду аналітичної хімії було доведено, що аналіз останніх досліджень має значну перевагу в методиці електрогенерованої хемілюмінесценції. Якщо, узагальнити вищенаписане, можна стверджувати, що метод ЕХЛ є високоселективним через електрозалежні реакції. Селективність була продемонстрована у дослідженні серцевого тропоніну I (cTnI) [43]. Грунтуючись на інтенсивності ЕХЛ, дослідники змогли розрізнити гібридизацію комплементарної та некомплементарної ДНК (t-ssDNA), а межа виявлення досягла $1{,}0\cdot10^{-15}$ моль/л та 100-кратного збільшення чутливості, якщо порівнювати з попередніми роботами авторів. В іншій роботі [44] автори змогли дослідити селективність визначення іонів Pb (II) сенсором на основі $NH_2{-}SiO_2/Ru(bpy)_3^{2+}{-}UiO66$. Сигнал практично не змінювався при додаванні 20– кратного надлишку Cu (II) і Ni (II); 50–кратного надлишку Cr (III), Ba (II), Ag (I) і Mn (II); 100–кратного надлишку Co (II), Al (III), Zn (II) і Fe (III); 500–кратного надлишку Ca (II) і Mg (II); 2500 разів більше Na (I) і K (I); похибка була менше 5%.

Цей метод можна вважати надзвичайно чутливим. У ході дослідження досліджували вірус Зіка у плазмі та сечі людини на основі точок полістиролу з маркерами ЕХЛ та антивірусними антитілами, вони змогли виявити 1 PFU (одиниця утворення бляшки, окрема ділянка інфекційного вірусу) у 100 мкл розчину. У ході дослідження було розглянуто інсулін у діапазоні від $0{,}05\cdot10^{-12}$ г/мл до $100\cdot10^{-9}$ г/мл з межею виявлення $17\cdot10^{-15}$ г/мл. Градуювальна залежність I = 1007,97·lgc + 5932,34 (логарифм концентрації в одиницях нг/мл).

У дослідженні [47] вивчали простатоспецифічний антиген у діапазоні від $0{,}03\cdot10^{-12}$ г/мл до $30\cdot10^{-9}$ г/мл із межею визначення $0{,}01\cdot10^{-12}$ г/мл (в реальних об'єктах $0{,}021\cdot10^{-12}$ г/мл). Класифікаційна залежність I = 922,43·lgc + 5417,2 (логарифм концентрації в одиницях нг/мл). В останніх двох роботах використовували сенсори, але вкрай складної контсрукції. [45] [46]

Межа визначення ЕХЛ-аналізу може досягати дуже низьких значень до 10^{-13} моль/л [48], крім того, досить широкий спектр лінійності - 6-7 порядків, наприклад, можна використовувати роботи [49]. У [50] роботі було досліджено концентраційні діапазони, що вказують на менші значення – аттомолярні, 10–18 моль/л. Дослідники використовували полімерні точки (PDot) полі(9,9′–діоктилфлуорен) для визначення мікроРНК–155 ЕХЛ методом, межа визначення досягла $12.2\cdot10^{-18}$ моль/л. У роботі [51] досліджувався конканавалін А (Con A), що є рослинним білком і одержується з Canavalia ensiformis, на сенсорі хітозан/Ru(bpy)32+/силіцій/Fe3O4 (CRuSi–Fe3O4) та межа визначення склала $0.18\cdot10^{-12}$ г/мл. У роботі [52] межа визначення соєвого аглютиніна на сенсорі Gal–ABEI–AuPt@C60 становить 0.33 нг/мл. У роботі [53] вимірювали ліпоарабіноманнан (LAM) та ESAT-6 у сечі та сироватці хворих на туберкульоз у діапазоні пікограм/мл. Сьогодні ЕХЛ – це дуже потужний метод вивчення біологічних об'єктів з дуже низькими межами виявлення. Серед досліджень із сенсорами були відібрані роботи, що містять дуже складні об'єкти та масиви. Крім того, за цими роботами можна оцінити винахідливість методу, оскільки досліджувалися складні біологічні рідини, робота також показала високу чутливість [50].

У той же час, залежно від передбачуваного використання аналізу, відповідні реагенти ECL можуть бути отримані з інших вихідних реагентів під час аналізу. Це можна порівняти з кулонометричним титруванням, у якому титрант утворюється під час титрування, а нестабільні частки можуть використовуватися як титрант. Отже, при ЕХЛ-аналізі продукти електролізу негайно вступають у хімічну реакцію із виділенням надлишкової енергії як світла. Обладнання для аналізу ЕХЛ включає потенціостат, електродно-

спектрометричний осередок, детектор та реєстратор випромінювання. Іншими словами, крім реєстрації світла, метод дозволяє робити вольтамперограми, які надають інформацію про електрохімічні перетворення, в яких беруть участь частинки. [7, 17, 27].

Вольтамперометрія дозволяє якісно та кількісно судити про склад системи. По потенціалу напівхвилі можна судити про якісний склад системи, а про величину дифузного струму – кількісно. У контексті ЕХЛ вольтамперометрія дозволяє судити про процеси, що відбуваються під час електролізу, порівнювати потенційний діапазон довжин хвиль ЕХЛ та відповідних електрохімічних хвиль та надавати додаткову інформацію для аналізу. Іншими словами, процес ЕХЛ поєднує в собі хемілюмінесцентні та

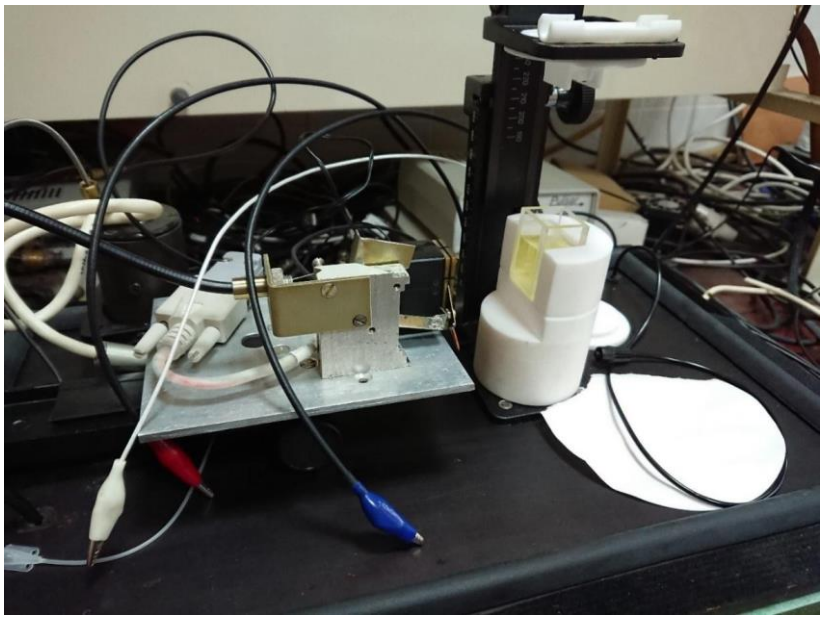


Рисунок 1.2 – Робоча установка «Елан–1» конструкторної збірки

електрохімічні властивості. Все це дозволяє проводити аналітичні дослідження різних об'єктів та отримувати базові фізико-хімічні уявлення про різні процеси з різними учасниками реакції. [54–55]

1.3 ЕХЛ–аналіз водних середовищ. Типові ЕХЛ системи із сореагентами

Раніше було розглянуто іонну анігіляцію та аналітичні характеристики методу ЕХЛ. Слід взяти до уваги характеристики взаємодії фосфор-фактор, вплив водного середовища та пов'язані з цим обмеження, а також вивчити існуючі загальні фактори. Отже, якщо розуміти фізико-хімічну сутність іонної анігіляції та реакцій з основним реагентом у різних умовах, можна сформувати аналітичні процедури, вибирати аналіт та відповідні системи, також на основі огляду, представленого нижче. У пункті 1.1 обговорюється процес триплет-триплетної анігіляції (TTA), який може призводити до утворення ексімера та ексіплера.

Випромінювання цих комплексів часто має широкий спектр безбарвного випромінювання з деяким червоним усуненням у порівнянні з синглетним випромінюванням молекули. На це впливає полярність розчинника, зміна довжини хвилі та інтенсивності випромінювання, що зазвичай називається сольватохромією. Ексиплекси мають більш високу енергію випромінювання у середовищах з низькою діелектричною проникністю порівняно з ексімерами, що спостерігається через зміну довжини хвилі випромінювання. Емісія мономеру та ексимера часто спостерігається в тому самому спектрі. Слід зазначити, що такі комплекси можуть утворюватися при фотозбудженні, але це більш характерно для іонів-радикалів шляхом рекомбінації при ЕХЛ. Це підтверджується роботою: іонно-радикальна анігіляція призводить до створення таких емісійних станів, які відсутні при фотозбудженні. Зміна діелектричної проникності середовища, концентрації фонових електролітів або реагентів може контролювати швидкість реакції та положення рівноваги різних шляхів реакції. Це може збільшити енергію випромінювання та ефективність ЕХЛ. [37][57-61]

Випромінювання у видимому діапазоні (400-700 нм) можливе тільки тоді, коли Es лежить в діапазоні від 3,1 до 1,8 еВ, відповідно до рівня 10. Потім для випромінювання ECL, потенційне вікно потрібна електрохімічна система від

3,3 до 2 В, тоді можливо тривале освіта іон-радикалів. Відповідно, неводні середовища, такі як ацетонітрил з перхлоратом тетра-н-бутиламонію (ТБАП) як допоміжний електроліт, широко використовуються при вивченні анігіляції іонів ЕХЛ. У роботі наведено інші системи розчинник-фоновий електроліт для вивчення іонної анігіляції. Для утворення ЕХЛ анігіляції іонів необхідні спеціальні умови: наявність стабільних іон-радикалів з молекул-попередників в електроліті, які визначаються за допомогою методу циклічної вольтамперометрії (ЦВАМ); хороша ефективність ФЛ продукту реакції перенесення електрона за даними флуоресцентного аналізу; достатньо енергії реакції перенесення електрона, щоб підтримувати збуджений стан. [24] [25, 62]

Зазначені вище механізми притаманні про класичних реакцій ЕХЛ. Тому багато досліджень було вивчено в навколишньому середовищі, особливо в апротонних органічних розчинниках. Використання інших розчинників впливатиме на стабільність радикалів, що утворилися, як на час їх життя, так і на хімічну будову. [1, 7] Таким чином, з моменту відкриття явища ЕХЛ неводні середовища стали класикою аналізу у межах цього методу. Однак відкриття водорозчинного фосфорного трис (біпіриділ) рутенію (II) $(Ru(bpy)_3^{2+}$ оскільки дані про стабільність катіон-радикалу $Ru(bpy)_3^{3+}$ були відомі [63]. Це дозволило отримати сигнал ECL у водних розчинах, причому стабільність сигналу досить висока та відтворювана. Відкриття трис (біпіриділ) рутенію (II) призвело до розвитку комерційного застосування аналізу ЕХЛ, а саме імуноаналізу ЕХЛ, в якому цей комплекс є міткою для біологічних молекул. [17]

Водні середовища мають невелику доступну потенційну площу, що перешкоджає утворенню аніон-радикалів. Тому виникла необхідність у використанні додаткових реагентів, що вступають в окисно-відновлювальні реакції на електродах та з молекулами люмінофора. Такі речовини дістали назву сореагентів. [7] Саме такі люмінофорні системи із супутніми агентами були названі некласичними системами ЕХЛ. Використання сореагентів стало основою аналітичного застосування ЕХЛ, оскільки аналітом буде частка, здатна до окислювально-відновних процесів та реакції з люмінофором. Усі аналітичні

інструменти ЕХЛ, доступні нині над ринком, засновані на технології спільної реакції. Тому важливо розуміти механізми ЕХЛ відповідних систем. На відміну від ЕХЛ анігіляції іонів, що характеризується утворенням окислених та відновлених прекурсорів ЕХЛ, реакція із сореагентом найчастіше відбувається при спрямованому односторонньому скануванні. При цьому в розчині знаходиться сам люмінофор (емітер) і додається реагент. У той же час і люмінофор, і сореагенти можна спочатку окислити або відновити з утворенням радикалів. Проміжні продукти також можуть бути утворені з сореагенту, який діє як потужні відновлювальні і окисні агенти, що вступають в реакцію з люмінофором. ЕХЛ відповідно. [64–65] Таким чином, сореагент є речовиною, яка після електрохімічного окислення або відновлення негайно проходить хімічне розкладання з утворенням сильного окислювального або відновлювального інтермедіату, який може взаємодіяти з окисленим або відновленим люмінофором ЕХЛ для отримання порушених станів.

Використання сореагенту має сенс, особливо якщо один з R•+ або R•– недостатньо стабільний для реакції ЕХЛ або розчинник ЕХЛ має вузьке вікно потенціалу і R•+ або R•– не можуть утворитися. Крім того, використання сореагенту може дозволити спостереження ЕХЛ навіть для деяких флуоресцентних сполук із зворотним електрохімічним відновленням або окисненням. Якщо реакція анігіляції між окисленими та відновленими частинками є неефективною, використання сореагенту може призвести до більш інтенсивної ЕХЛ. Ефект гасіння киснем збуджених станів, який часто виявляється в ЕХЛ, анігілюючих іони, може бути усунений в ЕХЛ окисно-відновлювального типу, так що аналіз ЕХЛ можна проводити на повітрі (у присутності розчиненого кисню в розчині, без необхідності продування інертним газом). Однак при іон-анігіляційній ЕХЛ усі вихідні сполуки (R) можуть бути регенеровані після випромінювання світла, тоді як у системі ЕХЛ із сореагентом, наприклад, Ru $(bpy)_3^{2+}$ / ТПА (ТПА – три–N–пропіламін), на поверхні електродів можна відновити тільки люмінофор, тоді як сореагент активується через електрохімічно-хімічні реакції і може бути відновлено

електрохімічно. [68]

Щоб бути хорошим сореагентом для ЕХЛ, потрібна відповідність ряду критеріїв [66], що включають стабільність, електрохімічні властивості, кінетику, ефект гасіння тощо. У тому числі найважливішим чинником є електрохімічні властивості сореагента. Речовина повинна легко окислюватися або відновлюватися люмінофором на електроді або поруч з ним і піддаватися наступній швидкій хімічній реакції з утворенням проміжного продукту, що має достатню відновлювальну або окислювальну енергію для реакції з окисленим або відновленим фосфором з утворенням.

Таблиця 1.1 – Типові сореагенти та системи для їх ЕХЛ–аналізу

Тип реакції	**Люмінофор**	**Сореагент**	**Основна проміжна речовина сореагента**	**E^0 проміжного продукту (В, відносно НВЕ)**	**Посилання**
Окислювально–відновлювальна	$Ru(bpy)_3^{2+}$	Оксалат ($C_2O_4^{2-}$)	$CO_2^{\bullet-}$	$CO_2/CO_2^{\bullet-}$ –1.9 В [73]	64, 67
	$Ru(bpy)_3^{2+}$	піруват/ Ce(III)	$CH_3CO^{\bullet}$		64
	$Ru(bpy)_3^{2+}$	три–N–пропіламін (ТПА)	$ТПА^{\bullet+}$, $ТПА^{\bullet}$	$ТПА^{\bullet+}$ / ТПА +1,1 В [68] P_1 / $ТПА^{\bullet}$ –1,5 В [74]	68
	$Ru(bpy)_3^{2+}$	гідразин (N_2H_4)	N_2H_2, $N_2H_3^{\bullet}$	N_2H_2 / N_2 < –2,3 В [69]	69
Відновлювально–окислювальна	$Ru(bpy)_3^{2+}$	Персульфат ($S_2O_8^{2-}$)	$SO_4^{\bullet-}$	$SO_4^{\bullet-}$ / $SO_4^{\bullet 2-}$ ≥ +2,9 В [75]	70
	Ароматичні вуглеводні	Перекис бензолу	$PhCO_2^{\bullet}$	$PhCO_2^{\bullet}$/ $PhCO_2^{-}$ +1,7 В [76]	71
	$Ru(bpy)_3^{2+}$	Перекис водню	$OH^{\bullet}$	$OH^{\bullet}$/ OH^{-} 1,77–1,91 В [77]	72

Таблиця 1.1 показує типові системи ЕХЛ сореагента, котрим механізми ECL добре вивчені. Проміжні продукти, отримані in situ, як показують їх стандартні окисно-відновні потенціали, є сильними відновниками (в окисно-

відновному режимі ЕХЛ) або сильними окислювачами (в окисно-відновному режимі ЕХЛ).

Оксалати та третинні аміни є найбільш поширеними сореагентами для створення ЕХЛ окисно-відновним методом. Також сореагенти сильно залежать від вибраного люмінофора. Оксалат був першим виявленим сореагентом, а пероксиди сульфату були першою реакцією «відновного окислення». Також потрібно окремо вказати аналіз амінів. Емпірично було встановлено, що ЕХЛ є найвищим для третинних амінів, для них найнижча межа виявлення, тому вторинні та первинні аміни. [78–79] Крім того, амін на α-вуглеці повинен мати атом водню, а заступники на ньому та атом азоту можуть впливати на ЕХЛ: донори електронної пари збільшують ЕХЛ, акцептори зменшують його. Низьку ЕХЛ також мають ароматичні аміни (включаючи заміщені) та аміни з подвійним зв'язком між атомами вуглецю. Багатообіцяючий новий сореагент 2-(дибутиламіно)етанол [(n-C4H7)2NCH2CH2OH, DBAE], його ЕХЛ вище в 100 разів ТПА.

Водна ЕХЛ має й багато інших обмежень. Коли фосфор вступає в окислювально-відновлювальні реакції, він повинен бути розчинним у розчиннику, в якому проводиться аналіз. Більшість органічних люмінофорів у воді нерозчинно. Ще менша їх кількість здатна давати ЕХЛ-сигнал. Це є значною проблемою для водного ЕХЛ-аналізу. Крім того, якщо такі люмінофори будуть знайдені та використані, їх витрата буде досить великою, необхідно безперервно подавати люмінофори в зону реакції та використовувати камери змішування. Одним із способів вирішення цієї проблеми є використання модифікованих електродних датчиків, на поверхню яких нанесена люмінофорна плівка.

1.4 Технологія нанесення покриттів. Плівки Ленгмюра–Блоджетт

За характером властивостей покриттів їх можна розділити на дві широкі групи: методи нашарування та дифузні покриття. До перших відносяться

методи, що не змінюють внутрішнього складу матеріалу, тоді як при дифузному покритті частина плівки закладається всередину матеріалу. За способом нанесення методи модифікації поверхні можна розділити на кілька великих груп: хімічний осад - плівки утворюються з розчинів речовин, здатних утворювати нову поверхню; електрохімічне осадження - осадження плівок із розплавлених розчинів та електролітів при електролізі; термічне напилення - газофазне плівкове осадження дисперсних частинок (аерозолів); вакуумне напилення - напилення плівки при випаровуванні, конденсації та вакуумній сорбції; дифузне насичення - отримання плівок після легування. У той же час є інший стан переносної речовини при формуванні покриття. Залежно стану речовини при переносі можна назвати такі групи методів. [81-82]

Таблиця 1.2 – Класифікація методів нанесення різних плівок на матеріали

Агрегатний стан	**Група методів**	**Методи**
Парогазова фаза	Фізичне напилення покриттів випаровуванням у вакуумі	○ термічне випаровування при електролізі, радіації, індукційному нагріванні; ○ електронно–променеве випаровування; ○ катодного розпилення; ○ високочастотне розпилення; ○ магнетронного розпилення; ○ іонно–променеве розпорошення; ○ реактивне випаровування й розпилення; ○ іонне осадження.
	Хімічне (газофазне) напилення покриттів випаровуванням	○ піроліз летючих сполук металів і неметалів; ○ відновлення летких гідридів або парами металів; ○ гідроліз газоподібних галогенідів водяною парою або водяним газом; ○ реакції диспропорціонування; ○ високотемпературне пряме окислення киснем газоподібних галогенідів або металоорганічних безкисневих сполук.
	Дифузійне насичення при сорбції парів і газів	

Продовження таблиці 1.2 – Класифікація методів нанесення різних плівок на матеріали

Агрегатний стан	Група методів	Методи
Розчини та тонкі суспензії	Електрохімічне осадження	○ осадження покриттів із металів і сплавів із розчинів солей; ○ отримання комбінованих електрохімічних покриттів із тонких суспензій; ○ електрохімічне оксидування.
	Хімічне осадження	○ нанесення металів на метали відновленням і контактно–обмінним відкладенням; ○ нанесення металів на неметали; ○ нанесення неметалів на метали (оксидування, фосфатування, хроматування, метод розчинної кераміки); ○ нанесення металів на неметали (гідроліз металоорганічних з'єднань, метод розчинної кераміки).
	Нанесення твердо–рідких речовин	○ занурення, облив, пульверизація, електророзпилення, електрофорез, торкретування, обмазка (все з наступною термообробкою).
Розплави та напіврозплави	Емалювання	
	Крапельне напилення	○ газотермічне напилення (електродугова металізація, газополуменеве напилювання, плазмове напилення, плазменно–дугове напилення й детонаційне напилення); ○ лазерне напилення; ○ розпорошення вибухаючих дротів. Занурення в розплав: ○ занурення в розплави металів (цинкування, алюмінування); ○ занурення в розплави солей; ○ осклування.
Тверді речовини і їх аеросуміші	Дифузійне насичення (хіміко–термічна обробка)	
	Плакування при спільній деформації матеріалів основи й покриття.	
	Спікання, випалювання. Нанесення в киплячому шарі	
	Втирання під тиском	

Для модифікації електродів для аналізу ЕХЛ можна виділити лише деякі з перерахованих вище методів, оскільки використовуються дуже чутливі і складні плівки на поверхні. (рис. 1.) Найчастіше для ЕХЛ використовують квантові точки, доповані полімерами (робота - наночастинки золота для дослідження глюкози - квантові точки графену для дослідження ДНК), або плівки з полімерів з іммобілізованими люмінофорами (робота - плівки DPA в полівінілбутиралі, дослідження іона тетрафеніл). Зазначений уроботах аналіз методик і роботах розділу 1,2 показує досить близький підхід: суміш квантових точок або полімерів з люмінофорами готується в розчиннику, що летить, і розкопується на поверхні електродів і висушується природним шляхом. [85] використаний метод центрифугування (центрифугування, метод центрифугування), при якому розчин наноситься на електрод, який обертається з великою швидкістю, падіння за рахунок центрованої потужності розподіляється однорідною плівкою і сохне. По суті, все, де належить до нанесення твердо-рідких речовин таблиці 1.2. На прикладі роботи [86] (взято від літератури для self-assembly) електрод вводився в розчин композитора, в який додавалися потрібні реактиви і подавалося напруга. З цього виходить, що за рахунок електрохімічних процесів на поверхні електрода продукти електролізу сорбувалися і утворювали плівку.

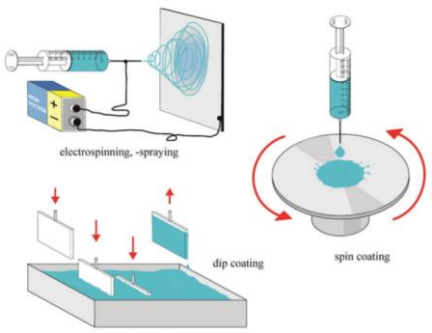


Рисунок 1.3 – Методи фізичного нанесення: електророзпилення, центрифугування,глибоке занурення [87]

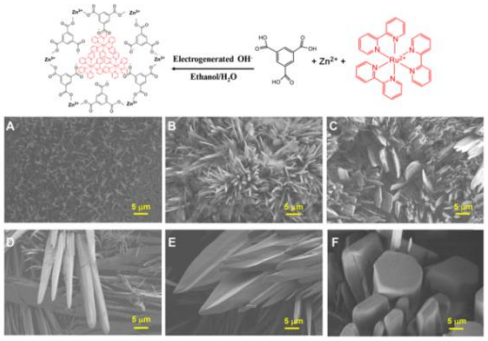


Рисунок 1.4 – Композиція для самозбірки (зверху) та знімки поверхні електроду зрізним часом електролізу композиції скануючим електронним мікроскопом (знизу) [86]

Ще один метод модифікації поверхні – створення періодичних лазерно-індукованих поверхневих мікро- та наноструктур (ЛІППС), які дають змогу вивчення впливів поверхонь на гетерогенні електрохімічні реакції. На такі модифіковані електроди можна додатково наносити різні плівки, але сама поверхня електрода матиме періодичну структуру та впливає на перенесення електронів.

З вище перерахованого можна зробити такий висновок: нанесення крапель розчину при природному сушінні, процес центрифугування призводить до утворення плівок з мало контрольованою структурою. Їх можна контролювати лише концентрацію частинок, як від ван-дер-ваальсових взаємодій між речовинами залежатиме їх розподіл.

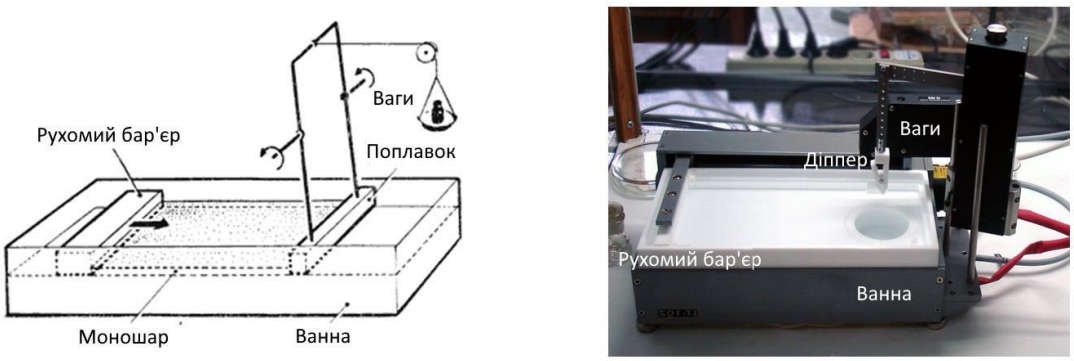


Рисунок 1.5 – Схематичне зображення ванни Ленгмюра–Блоджетт (зліва) та фотореального приладу з відповідними написами (справа)

Метод ЛБ сильно відрізняється серед них своїми особливостями. Насамперед дана технологія дозволяє створювати із заданою товщиною плівки, причому кожен шар плівки мономолекулярна (товщина шару одна молекула). [88] Особливість методу дозволяє наносити плівки заданої архітектури та геометрії, тобто ставити орієнтацію молекул на поверхні електрода. [89] Ще технологія ЛБ дозволяє створювати поверхні різної морфології, будови та складу завдяки тому, структури та складу за рахунок того, що при нанесенні речовини плівки наносяться на поверхню води та стискуються рухомим бар'єром. [90] Через це змінюється поверхнева щільність молекул, відстань між ними може змінюватись (зменшаться або збільшуватися). Це дуже важливо, оскільки процеси безвипромінної втрати енергії люмінофором у плівці дуже важливі для функціонування датчика ЕХЛ. У роботах [91-92] зазначено, що безвипромінювальні процеси в ЕХЛ можуть йти шляхом короткодіючого обмінного резонансного процесу (механізм Декстера) або процесу дальнодіючого індуктивного резонансу (механізм Ферстера). Тобто, збуджений люмінофор після реакції із сореагентом може передавати свою енергію незбудженим молекулам, втрачаючи енергію через випромінювання або люмінофор у плівку. Це спотворює результати аналізу, оскільки деякі сореагенти зазнають незворотних змін під час аналізу. Метод ЛБ дозволяє контролювати розподіл молекул між собою з допомогою рухомого бар'єру (рисунок 1.7). Можна оптимізувати розподіл люмінофора у плівці, зменшуючи безвипромінні процеси за рахунок зміни поверхневої щільності молекул.

Розглянемо технологію ЛБ та її технічні аспекти. Плівки наносять у спеціальному приладі – ванній Ленгмюр-Блоджетт (рисунок 1.5).

Основні вузли приладу:

– ванна, в якій є вода і на яку наносяться переносні частки;

– бар'єр – рухлива перегородка, що підтискає шар Ленгмюра до поверхні водної фази;

– дипер - занурювальний апарат;[93]

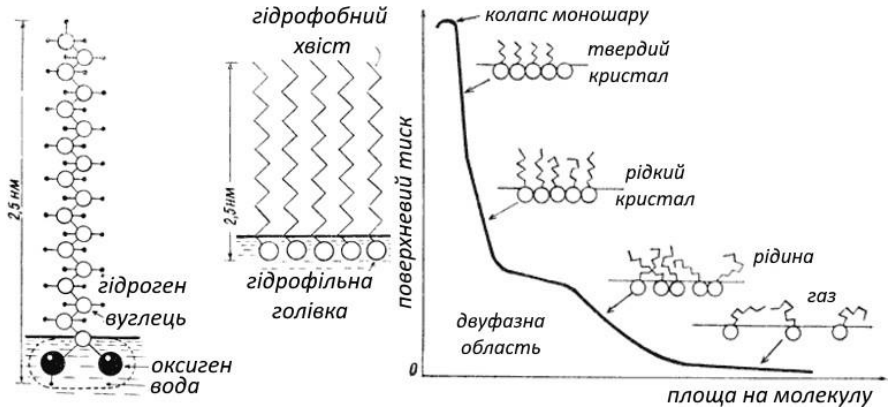


Рисунок 1.6 – Орієнтація амфіфільної молекули у плівці Ленгмюра (а) та ізотерма їїстиснення (б)

Щоб отримати плівку ЛБ, потрібно створити шар Ленгмюра. Цей шар є нерозчинною у воді плівкою амфіфілу, утвореною на водній фазі (рис. 1.6а). Можна сказати, що так званий моношар Ленгмюр відноситься до адсорбцій. Це вірно в тому сенсі, що фізико-хімічні властивості цих адсорбованих шарів схожі в деяких моделях, і тому можуть застосовуватися ті ж самі математичні описи стану речовин на межі розділу вода-повітря. [94–95] Але розподілені поверхнею води молекули речовин нелеткі, тому такий шар стійкий, оскільки розподіляється рівномірно. Шар Ленгмюра створюють двома способами:

– розчиненням композиції речовин у летючому нерозчинному у воді розчиннику з наступним розкрипуванням розчину на поверхню води, де розчинник випаровується;

– розчиненням у розчиннику, що змішується, з водою, тоді як нерозчинні речовини адсорбуються на поверхні води, однак цей метод використовують рідко. [95] Розчинена таким чином речовина змінює поверхневий натяг та поверхневий тиск, оскільки знижується вільна енергія Гіббса поверхні. Різниця між поверхневим натягом чистої води та води з плівкою речовин на ній називається поверхневим тиском (рівняння 1.12).

$$\pi = -(\sigma - \sigma_0) = 0, \qquad (1.12)$$

де σ_o – поверхневий натяг чистої водної поверхні 72,8 мН/м при 25 °С;

σ – поточне значення поверхневого натягу в процесі стиснення моношару.

Є велика кількість реєстрації поверхневого тиску [96]. Одним із них – використання ваг Вільгельма. Сучасна вага Вільгельмі заснована на лазерній електроніці. В основі методу лежить те, що пластина (папір, платина) занурюється у поверхню води на невелику глибину доти, доки з водою не утворюється меніск. Платівка кріпиться до металевої балки, що згинається під вагою зануреної пластинки. Лазер спрямований на металевий промінь, який відбивається від поверхні та потрапляє в детектор. Зміна положення променя змінить зону детектора, яка реєструє світло, тому значення пристрою можна регулювати: постійне значення пластини детектора при зануренні у воду з повною роботою у вільному положенні повітря. [93]

Згодом починає релаксувати плівка Ленгмюра, що утворилася, через гідрофобні взаємодії і міжмолекулярне відштовхування молекули рівномірно диспергувані по всій вільній поверхні води. Цей стан називається газоподібним, тому що відстань між молекулами велика, щільність розташування низька. [90, 94] З допомогою рухомого бар'єру можна змінювати область, де знаходиться плівка Ленгмюра, що впливає розташування молекул. При зміні положення бар'єру змінюється поверхневий тиск, знаючи молекулярну масу речовини, його концентрацію та об'єм при нанесенні, а також робочу площу поверхні можна створити графічну залежність поверхневого тиску від площі на одну молекулу (ізотерма стиснення) (рис. 1.6 б). Ізотерма стиснення дозволяє візуально визначати стан молекул, їхнє розташування між собою. Використання плівок при різних тисках впливає структуру плівки ЛБ на матеріалі. [94–95]

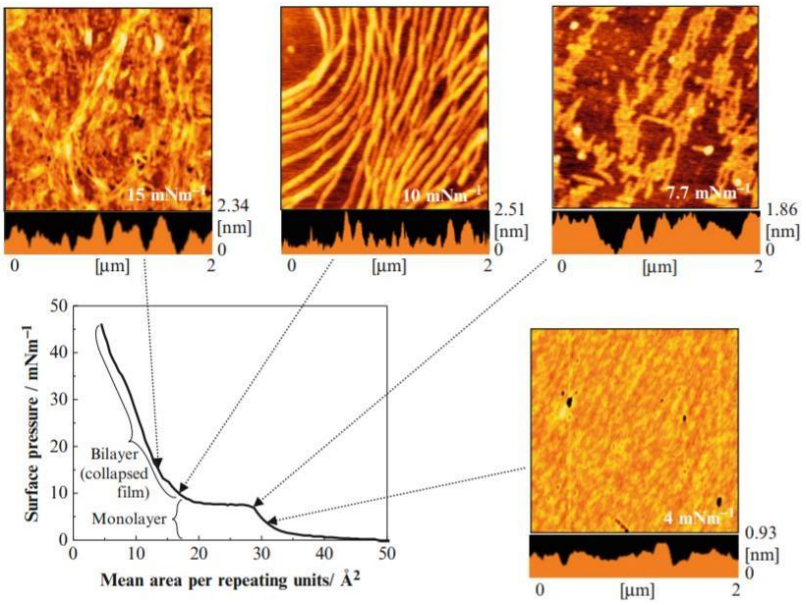
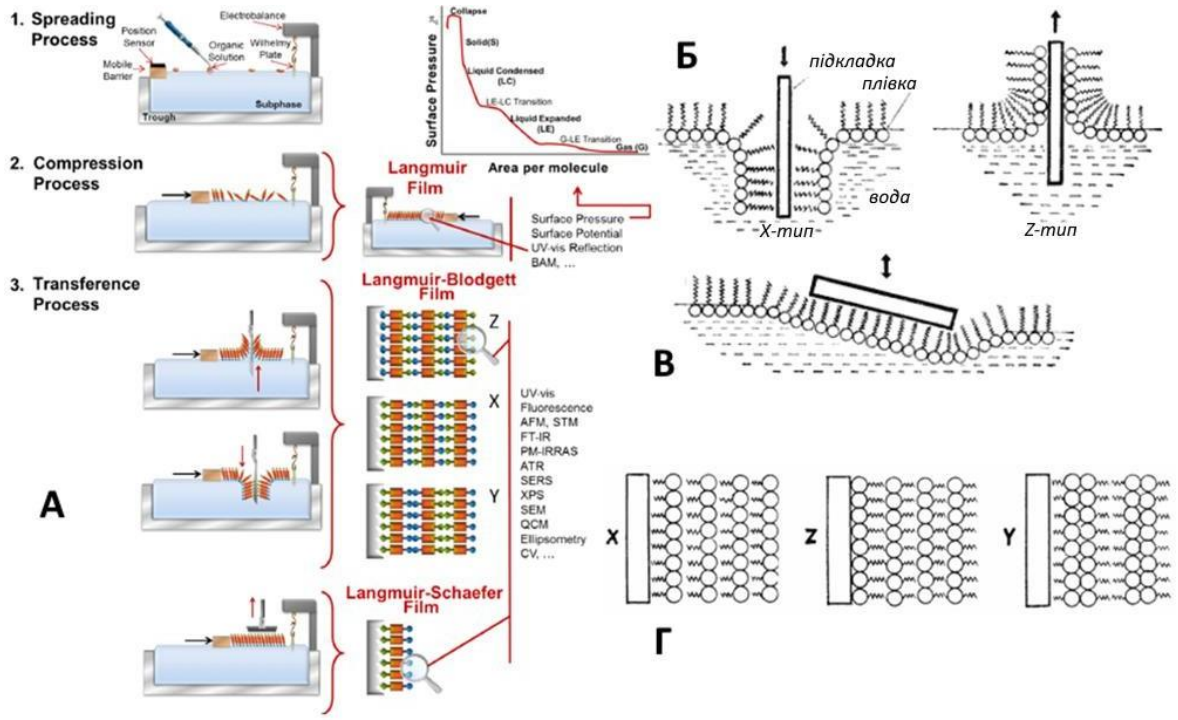


Рисунок 1.7 – Залежність топології поверхні з плівками полілактиду від поверхневого тиску при нанесенні [94]

Ізотерма стиснення перевіряється перед нанесенням, стисла плівка, яка руйнується, видаляється з поверхні та накладається нова. Коли підкладка глибоко занурена у водну фазу, підтримується потрібний програмний тиск. Спочатку додається розчин із речовинами (рис. 1.8, А1), потім бар'єр підтискає плівку до заданого тиску (рис. 1.8, А2), потім вона глибоко занурюється в розчин, так звана підкладка – матеріал, на який наносять покриття. Є два методи нанесення: метод Ленгмюр-Блоджет (рис. 1.8 А3, Б) та метод Ленгмюр-Шафер (рис. 1.8 А3, В). [88, 94-95] Метод Ленгмюр-Блоджет - це вертикальне занурення підкладки з заданою швидкістю вниз і вгору, метод Ленгмюр-Шафер - це горизонтальне занурення підкладки, майже торкаючись плівки Ленгмюра без занурення у воду. спосіб ЛШ, має істотний недолік, хоч і простий у використанні. При зануренні матеріалу вниз води (рис. 1.8, ліворуч) створює меніск, в якому протікає молекула, орієнтована на поверхні гідрофобним хвостом вгору, таким способом нанесення молекула прикріплюється до матеріалу за допомогою гідрофобного хвоста. Якщо підкладка рухається вгору (рис. 1.8 Б, права сторона), також утворюється меніск з орієнтованими вгору гідрофобними хвостами, але напрямок руху такий, що можна прикріпити тільки гідрофільну головку. Таким чином, занурення донизу забезпечує захист гідрофобних хвостовиків, а нахил вгору - гідрофільних головок. Тобто виникає

можливість створювати плівки з певною орієнтацією, позначеною латинськими літерами (рис. 1.8 Г): орієнтація хвіст-голова називається X, орієнтація голова-хвіст-голова-хвіст. Пікірування вниз забезпечує захист гідрофобних хвостів, а пікірування вгору – гідрофільних головок. Таким чином, зворотний бік методу ЛШ якраз у тому, що важко створити контроль орієнтації. [89, 94, 97] Метод ЛБ заснований саме цих принципах, тому управління є програмним.



(А): нанесення речовини на поверхню ванни та відповідна ізотерма (А1), стискання плівки до необхідного тиску та площа намолекулу (А2), процес занурення методом Ленгмюра–Блоджетт та методом Ленгмюра–Шафера (А3). Нанесення плівок різного типу методом ЛБ (Б), методомЛШ (В), схема орієнтування молекул на поверхні та їх позначення (Г) [95]

Рисунок 1.8 – Процес нанесення плівок ЛБ [97]

Очевидно, метод ЛБ дозволяє змінювати гідрофільність та гідрофобність поверхні. Крім того, можна створити певну класифікацію плівок за їхньою орієнтацією. Але в першу чергу необхідно звернути увагу на те, що певною

мірою плівка осаджується товщиною в одну молекулу. Якщо занурення або спливання здійснюється на великій швидкості, плівка не буде нанесена, вона не встигне адсорбуватися на поверхні. Якщо підкладку повільно занурювати вниз, вона швидко випливає вгору - утворюється плівка завтовшки в 1 молекулу (1 шар) типу X. Навпаки, якщо швидко занурювати, вона повільно підніматиметься вгору - утворюється плівка товщиною в 1 молекулу (1 шар) типу Z. Якщо обидва шляхи були повільними, плівка складається з 2 молекул (2 шари) типу Y (цей тип плівки завжди містить 2 шари хвоста-голова-голова-хвіст). Далі класифікація плівок включає цифру – кількість мономолекулярних шарів та букву – тип шару.

Наприклад:

- 1 Z плівка – товщина в 1 молекулу, орієнтація голова–хвіст, гідрофобна;
- 2 Y плівка – товщина у 2 молекули, орієнтація хвіст–голова–голова–хвіст, гідрофобна;
- 3 YX плівка – товщина в 3 молекули, орієнтація хвіст–голова–голова–хвіст–хвіст–голова, гідрофільна.
- 4 YY плівка – товщина в 4 молекули, орієнтація хвіст–голова–голова–хвіст–хвіст–голова–голова–хвіст, гідрофобна;
- 4 YXX плівка – товщина в 4 молекули, орієнтація хвіст–голова–голова–хвіст–хвіст–голова–хвіст–голова, гідрофільна.
- Контролюючи процес занурення, можна створювати будь–які плівки різноїорієнтації кожного шару між собою.

1.5 Сенсори на основі електрогенерованної лектрохемілюмінесценції

У попередніх розділах нами були розглянуті процеси при іонної анігіляції і приокислювально–відновних реакцій люмінофорів і сореагентов, а також проблеми водних середовищ. Також були розглянуті аналітичні особливості методу, зроблені посилання на деякі роботи, а також вивчені різні

технології нанесення плівок на електроди, у тому числі метод Ленгмюра–Блоджетт, який дає змогу створювати сенсори контрольованого складу. У цьому розділі буде зроблений деякий огляд люмінофорів, які використовуються для ЕХЛ, й обґрунтування вибору люмінофорів для нашої практичної частини.

У літературі існує величезна кількість робіт, у яких досліджувалися ті чи інші люмінофори на можливість їх світіння при електролізі. Деякі оглядові роботи систематизують цю інформацію, збираючи ті чи інші люмінофори та їх похідні, аналізуючи вплив заступників на роботу ЕХЛ системи. Загалом, напрям досліджень ЕХЛ–люмінофорів можна розбити згідно цілям: а) пошук нових люмінофорів із високими значеннями ЕХЛ, які вище існуючих, з іншими довжинами хвильлюмінесценції (необхідно як для підбору детекторів, так і для роботи в мутних біологічних середовищах, де розсіювання світла залежить від розміру часток і довжин хвиль випромінювання); б) модифікація наявних люмінофорів для зміни їх фізико– хімічних властивостей, вивчення впливу різних замісників, а також їх налаштування для маркування біомолекул. Що стосується самих люмінофорів, то їх можна розбити на три категорії: а) неорганічні системи металоорганічних комплексів, б) органічні поліциклічні ароматичні вуглеводи, в) напівпровідникові наночастинки.

1.5.1 Неорганічні системи. Сенсори на їх основі.

Нами будуть розглянуті неорганічні системи й поліциклічні ароматичні вуглеводні (ПАВ), а наночастинки (квантові точки) залишимо поза розглядом, оскільки це окремий напрям досліджень. Найбільш вивченим є комплекс $Ru(bpy)_3^{2+}$, на підставі його створюються модифіковані координаційні комплекси з різними лігандами. Варто також зазначити, що цей люмінофор є найбільш використовуваним в ЕХЛ, на його основі створюють комерційні установки. У літературі [98] були досліджені двоядерні комплекси рутенію, а саме депротонована форма 4–(1Н– тетразол–5–іл)бензонітріл (4–TBNH) та біс–(1Н–тетразол–5–іл) бензол (BTBH2). Двоядерний комлпекс $[Ru(4TBN)Ru]^{3+}$ має п’ять піків відновлення і два піки окислення, а одноядерний $[Ru(4TBN)]^{+}$ має одне окислення й чотири відновлення, для кожного піку характерний

двухелектронне перенесення. Двоядерний комлпекс проявив 150 % ефективність по відношенню до звичайного $Ru(bpy)_3^{2+}$. Цікавими дослідженнями є роботи, у яких рутеній був включений у дендримери. [99] У цьому дослідженні модифікували дендример поліамідаміну (PAMAM) і поліаміну як носій для ковалентного з'єднання ряду комплексів Ru(II), таких як $Ru(L)_2(L')$ [L = bpy,phen; L' = bpy–CO–, mbpy–$(CH_2)_3$CO– і phen–Cl], чотири та три ідентичні молекули могли бути приєднані до дендримера, відповідно. Вільний $Ru(phen)_3^{2+}$ мав ефективність ЕХЛ 1,94 порівняно зі стандартом $Ru(bpy)_3^{2+}$. Випромінювання ЕХЛ було значно сильнішим, коли комплекси Ru(II) були приєднані до дендримерів поліаміну, а не до дендримерів PAMAM. Слід зазначити, однак, що всі молекули дендримерів містять низку третинних та вторинних амінних груп, які можуть виступати в ролі співреагентів і взаємодіяти з приєднаними комплексами Ru(II), коли прикладається достатній анодний потенціал. Отже, може бути отримана сильна фонова ЕХЛ і без додавання основного співреагента. Окремо було досліджено зв'язок ФЛ властивостей для заміщених комплексів рутенію та їх ЕХЛ–властивостями. Наприклад, порівняно з $Ru(bpy)_3^{2+}$, етоксикарбонілзаміщена похідна $[Ru(bpy–(COOEt)_2)_3]^{2+}$, один з найбільш ефективних люмінофорів при фотозбудженні, не давала інтенсивної ЕХЛ, тоді як люмінофори з нижчим квантовим виходом ФЛ продемонстрували вищий рівень ЕХЛ. Подібний висновок також був досягнутий для комплексів іридію(III), як в умовах анігіляційної ЕХЛ, так і ЕХЛ зі співреагентом. [100–101] Комплекси іридію також здатні давати ЕХЛ–отклик, наприклад, повідомлялося про надзвичайно ефективну ЕХЛ циклометалізованих комплексів Ir(III) [102], у яких значення ефективності ЕХЛ деяких хелатів були навіть вище, ніж ефективність ФЛ.

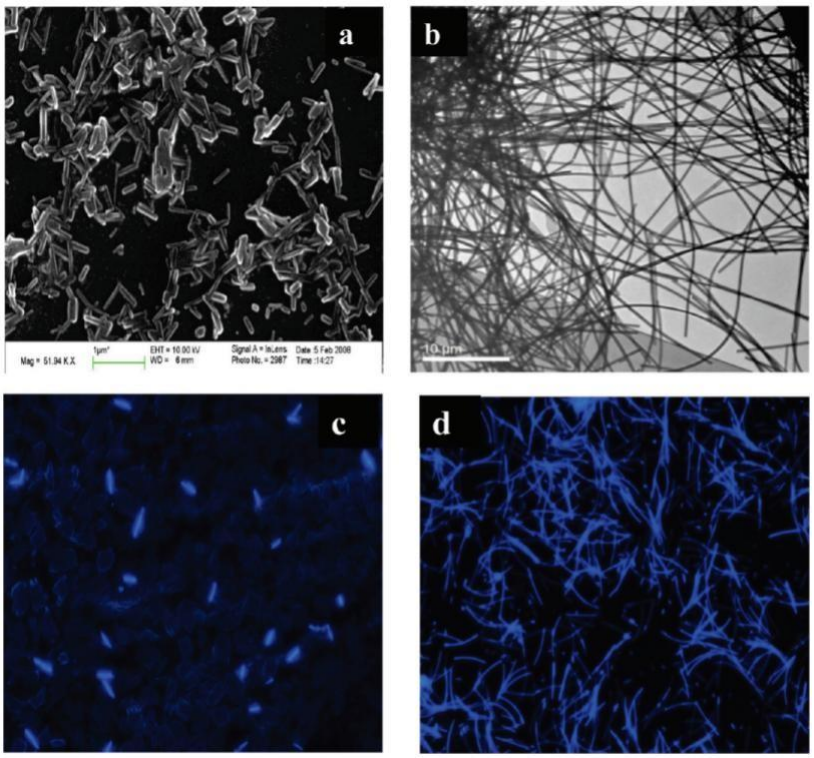
Насьогодні ЕХЛ–мітки на основі $Ru(bpy)_3^{2+}$ є комерційно доступними для зв'язування з амінами, вуглеводами, карбоновими кислотами, тіолами та ДНК [103], також нещодавно було опубліковано кілька нових функціоналізованих похідних $Ru(bpy)_3^{2+}$ [104], які можуть бути використані для позначення білків або молекул із первинними амінними групами. Перші дослідження з

іммобілізації та реєстрації ЕХЛ $Ru(bpy)_3^{2+}$ та його похідних на поверхні електрода почалися в 1980–х роках; ЕХЛ– випромінюючі центри були прикріплені до електроду або через катіонообмінний полімер Nafion [105] або безпосередньо електрополімеризувалися на електроді. Далі йшла моношарова іммобілізація комплексів рутенію та реєстрація їх поверхневої ЕХЛ [106]. Інтерес дослідників у цій галузі нещодавно істотно зріс, оскільки ЕХЛ можна використовувати як чутливий метод детектування для систем ПІА, ВЕРХ та КЕ, а використання $Ru(bpy)_3^{2+}$ в традиційному ЕХЛ–аналізі у рідкій фазі, де $Ru(bpy)_3^{2+}$ додається в проточний буфер або зберігається в резервуарі для детектування, є дуже дорогим, ускладнює дизайн експерименту та робить мініатюризацію інструмента складною. З іншого боку, посилений сигнал ЕХЛ може бути отриманий з добре сконструйованого та прив’язаного до поверхні детектора. Насьогодні існує велика кількість запатентованих схем імуноаналізу, деякі приведені в таблиці 1.3. Насправді, їх в літературі ще більше, це лише мала частина з них.

1.5.2 Органічні системи. Сенсори на їх основі.

Існує досить велика кількість робіт, присвячених дослідженню різних органічних сполук як ЕХЛ-джерел світла. Звернемо увагу лише на двох поліциклічних ароматичних вуглеводнів – 9,10–дифеніллантрацені (ДФА) та рубрені.

ДФА – Досить широко використовується люмінофор для аналізу ЕХЛ. Є роботи, які присвячені вивченню властивостей ДФА із модифікацією хімічної структури. Таким чином, у роботі [108] було отримано наночастки ДФА та рубрену (рис. 1.9).



a) електронно–скануюча мікроскопія, b) трасмісійна електронна мікроскопія нанодротів, c) флуоресцентний аналіз свіжоприготованих наностержнів та d) флуоресцентний аналіз нанодротів післянедільної витримки в розчині)

Рисунок 1.9 – Дослідження наночастинок ДФА

Таблиця 1.3 – Приклади об’єктів імуноаналізу, розробник – компанія BioVeris (зараз Roche Diagnostics) [107]

Аналіт	Роль аналітів у біологічних об’єктах	Застосовані прийоми ЕХЛ–аналізу	*
циклічний аденозин монофосфат	індикатор клітинного метаболізму, клітинної функції та модифікації клітинних шляхів	широко використовується при відкритті та розробці нових терапевтичних засобів	*а*
Campylobacter jejuni	головна причина бактеріальних діарейних захворювань у США	аналіз сирої птиці та інших харчових матриць	*б*
серцевий тропонін Т	специфічний білок, виявлений лише у дорослому міокарді, маркер пошкодження міокарда при підвищенні вмісту в сироватці крові та плазмі	використовується як індикатор пошкодження міокарда, а також для дослідження нових лікарських засобів для серцево–судинних захворювань	*б*
внутрішньоклітинний циклічний гуанозин монофосфат	вторинний посередник, особливо завдяки активації внутрішньоклітинної протеїнкінази у відповідь на зв’язування мембран–непроникних пептидних гормонів з зовнішньою поверхнею клітин	виявлено в лізатах клітини	*а*
ДНК–полімерази	необхідні для реплікації та відновлення ДНК	щоб визначити, чи потенційний «інгібітор зворотної транскриптази» інгібує ДНК–залежні ДНК–полімерази, що приводить до збільшення токсикації пацієнта та побічним ефектам	*в*
E. coli O157	основний збудник захворювань харчового походження	виявлення та ідентифікація в харчових матрицях, воді, м’ясі птиці та зразках фекалій	*б*
нейротоксини Clostridium botulinum A, B, E та F	сімейство функціонально подібних, але антигенно різних токсинів, вироблених *C. botulinum*, потенційно використання як біологічної зброї	найбільш чутливі пари антитіл можуть виявити <100 пг/мл гомологічного токсину, розведеного в розріджувачі для аналізу та цільному молоці	*б*
активність гелікази	ферменти, що розмотують дуплекси ДНК–ДНК, ДНК–РНК або РНК–РНК шляхом розриву водневих зв’язків, які тримають ланцюги разом	для пошуку сполук, які інгібують гелікази патогенних вірусів та бактерій, що можуть бути важливими терапевтичними молекулами для лікування інфекційних хвороб	*г*
ВІЛ–інтеграза	білок масою 32 кДа, виготовлений із С–термінальної частини продукту Pol–гену, приваблива потенційна мішень для нових методів терапії ВІЛ	скринінг нових потенційних кандидатів в препаратів для інгібіювання ВІЛ–1 інтегрази	

Продовження таблиці 1.3 – Приклади об’єктів імуноаналізу, розробник – компанія BioVeris (зараз Roche Diagnostics) [107]

Аналіт	Роль аналітів у біологічних об’єктах	Застосовані прийоми ЕХЛ–аналізу	*
лігандне зв’язування G–білокспряжених рецепторів (GPCRs)	великий білок, який реагує на молекули поза клітиною і активує внутрішні шляхи передачі сигналу	скринінг препаратів (інгібіторів)	*д*
Listeria	серйозне інфекційне захворювання, спричинене вживанням їжі, зараженої бактеріями; хвороба вражає переважно вагітних жінок, новонароджених та дорослих з ослабленим імунітетом	виявлення зараження продуктів харчування *Listeria*	*б*
Salmonella	складається з цілого ряду дуже тісно пов’язаних бактерій, багато з яких викликають захворювання людини та тварин	для виявлення *Salmonella* в концентраціях до 1000 клітин/мл	*б*
ентеротоксин B Staphylococcus aureus (SEB)	є антигенно різноманітною групою токсинів з подібними біологічними діями, які можуть бути природно присутні у зараженій їжі; токсичність та стабільність SEB роблять його основним кандидатом в потенційні речовини для біотероризму	виявлення в харчових матрицях з межею визначення 10 пг/мл	*б*
α фактор некрозу пухлини	цитокін масою 17 кДа, що є важливим медіатором запальних реакцій, апоптозу, проліферації клітин, сепсису та інших імунних реакцій	в терапевтичних цілях і клінічних випробуваннях	*б*
тирозинкіназа	фермент, який може переносити фосфатну групу з АТФ до тирозинового остатку в білку	вимірювання активності тірозинкінази та ідентифікація інгібіторів кінази	*е*

[а] Конкурентний імуноаналіз, [б] Імуноаналіз сендвіч–типу, [в] Поєднання ДНК–полімерази та ЕХЛ детектування, [г] Одноріднерозмотування ДНК–субстрату, захоплення міченого $Ru(bpy)_3^{2+}$ та ЕХЛ детектування, [д] Аналіз ліганд–рецептор, [е] Модифікований прямий імуноаналіз.

Наночастинки були отримані шляхом простого впорскування розчину ДФА та рубрену в ацетонітрилі у воду. Утворює колоїди та використовується для створення наночастинок. Авторам роботи вдалося з'ясувати, що наночастинки рубрена, отримані таким чином, мають сферичну форму, тоді як DPA утворює нанострижні, а після осадження розчину - нанодроту. Як сореагенти використовували ТПА для рубрену та оксалат для ДФА. У роботі [109] були проведені фундаментальні дослідження ДФА та рубрена в ацетонітрилі при іонній анігіляції, створені водорозчинні сульфонати ДФА та рубрена, одночасно додавання нітратів збільшувало сигнал ЕХЛ у 10 разів, а також був проведений імуноаналіз вірусів Зіку та Денга сенсором рубрен. Також у роботі досліджувалися ТПА, 2 (дибутиламіно)етанол для анодної ЕХЛ та бензоїл пероксид, персульфат для катодної ЕХЛ, а також спільні дослідження ДФА та рубрену в одному розчині. У ще одній роботі [110] з модифікацією молекули ДФА, в якій водорозчинний 9,10-біс (N-метилимидазолий-3-пропоксифенил) антрацен 9,10-біс (N-метилимидазолий-3-пропокси-2,6-диметилфеніл) Антрацен. В аналізі ЕХЛ пропонується використовувати ДФА для аналізу надзвичайно токсичного канцерогену афлатоксину B1, що продукується штамом aspergillus parasiticus, а також для визначення мікроРНК-141 біомаркера раку простати. Водночас одним із можливих аналітів було запропоновано використання тетрафенілборат-іону (ТФБ) у водних середовищах, що дозволяє створити на його основі модельну аналітичну систему.[19][20][21]

У вищезгаданих робітах, рубен дозволяє вивчати реальні об'єкти, такі як робота [111] мікроРНК-141 з ракових клітин. Рубрен був частиною потрійної системи: електрод, легований частинками рубрена, наночастинками платини та розчиненим киснем. Надзвичайно цікавою є робота, в якій рубрен вивчався як етикетка для відбитків пальців. Відбитки були ідентифіковані у негативному та позитивному режимах (рис. 1.10). Негативний режим здійснювався у розчині електроліту, що містить рубрен і сореагент. Органічні залишки у відбитку пальця роблять поверхню, що підлягає електрохімічно інертною або менш

активною; реакція протікала лише на поверхні, до якої не торкався кінчик пальця – створювався темний візерунок. режим позитивної візуалізації адсорбційних основ агрегатів рубрена на органічних залишках за допомогою фізичного тяжіння; тоді відбиток пальця може світитися при відповідному доданому потенціалі через реакцію ECL у розчині, що містить сореагент.

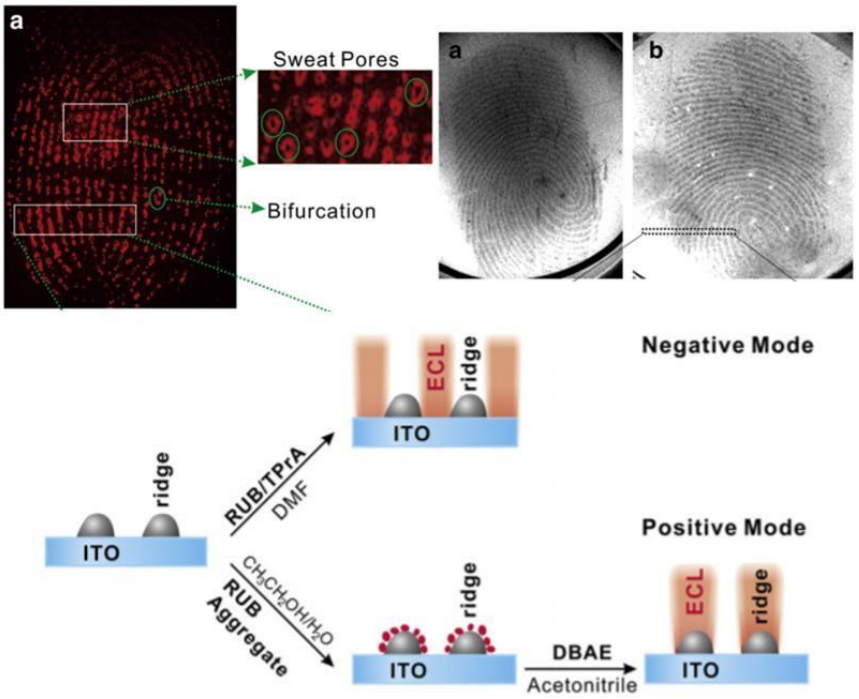


Рисунок 1.10 – Позитивна візуалізація відбитку палцю з агрегованими молекуламирубрену (зліва) та негативна візуалізація з рубреном в розчині (справа)

Існує метод визначення ацетилхоліну з використанням ацетилхолінестерази, іммобілізованої в біометричних наноструктур Ленгмюра-Блоджетт. Ця методика дозволяла визначати холін та ацетохолін від $4 \cdot 10^{-7}$ (межа виявлення) до 10^{-4} моль/л; проте пізніше сигнал датчика зник. Також була досліджена залежність сигналу від кількості плівок, наприклад, серед Нафіон (сульфований тетрафторетилен) використовувалися плівки Ru (bpy) 32+, а як співагент - ТФК. Кількість шарів досягала майже 40, а концентрація ТФК становила від 0,02 ммоль/л до 0,6 ммоль/л. Найвища роздільна здатність

(чутливість) була у високих шарах, але інтенсивність виходила на плато в розчинах з однією концентрацією аналіту. Автори приходять до висновку, що емісія ECL збільшується зі збільшенням кількості шарів майже до постійного значення для товстих плівок. Автори приходять до висновку, що емісія ECL збільшується зі збільшенням кількості шарів майже до постійного значення для товстих шарів. Надзвичайно велика література вказує на те, що метод LB найчастіше використовується для створення аналога ліпідних мембран на поверхні електрода, в якому різні антитіла або редуктази, або антибіотичні мембраноактивні пептиди, такі як поліміксин B, які є специфічними для бактерій β. -Негативи можуть бути включені (в Escherichia coli у вигляді моношару).[112-113]

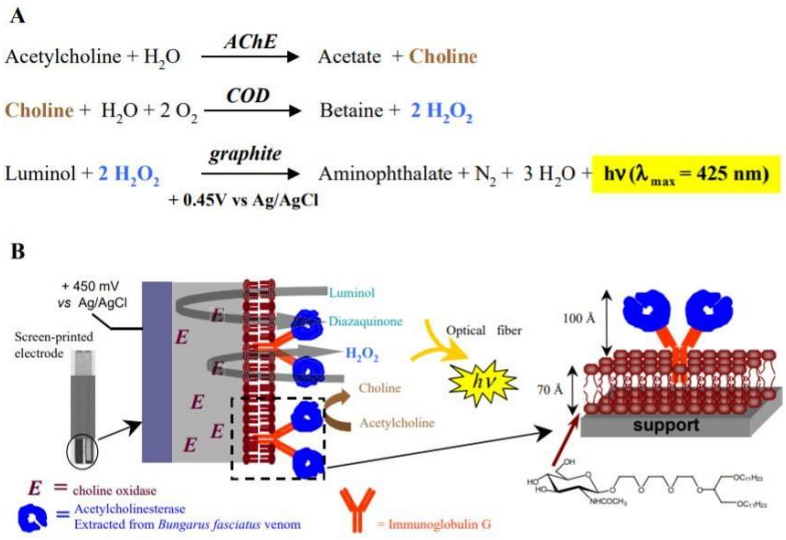


Рисунок 1.11 – Послідовні реакції для електрохімілюмінесцентного (ЕХЛ) виявлення ацетилхоліну (А)

Електрод з трафаретним друком, що організован з наноструктуроюЛенгмюра–Блоджетта (В) [115]

Окремо варто звернути увагу на дані про плівки ДФА із сореагентом ТФБН . [21] У даній роботі була досліджена система ДФА /поліві нілбутираль (центрифугування) у водному розчині ТФБН . Вдалося виявити особливість електролізу ТФБН. При додатку потенціалу іон ТФБ утворює продукт електролізу, біфеніл, що покриває електрод. Було запропоновано дві

можливі схеми окислення ТФБН:

$$DPA - e \rightarrow A^{+\bullet} \qquad A^{+} - e \rightarrow A^{2+}$$

$$A^{+\bullet} + BPh_4^{-} \rightarrow A + BPh_4^{\bullet} \qquad A^{2+} + BPh_4^{-} \rightarrow (A^{+\bullet} + BPh_4^{\bullet}) \rightarrow$$

$$BPh_4^{\bullet} \rightarrow BPh_2^{\bullet} + Ph_2 \qquad \rightarrow (A^{+\bullet} + BPh_2^{\bullet} + Ph_2) \rightarrow$$

$$A^{+\bullet} + BPh_2^{\bullet} \rightarrow A^{*} + BPh_2^{+} \qquad \rightarrow A^{*} + BPh_2^{+} + Ph_2$$

$$A^{*} \rightarrow \gamma_{ECL} + A \qquad A^{*} \rightarrow \gamma_{ECL} + A$$

Рисунок 1.12 – Схеми електролізу ТФБН з утворенням біфенілу

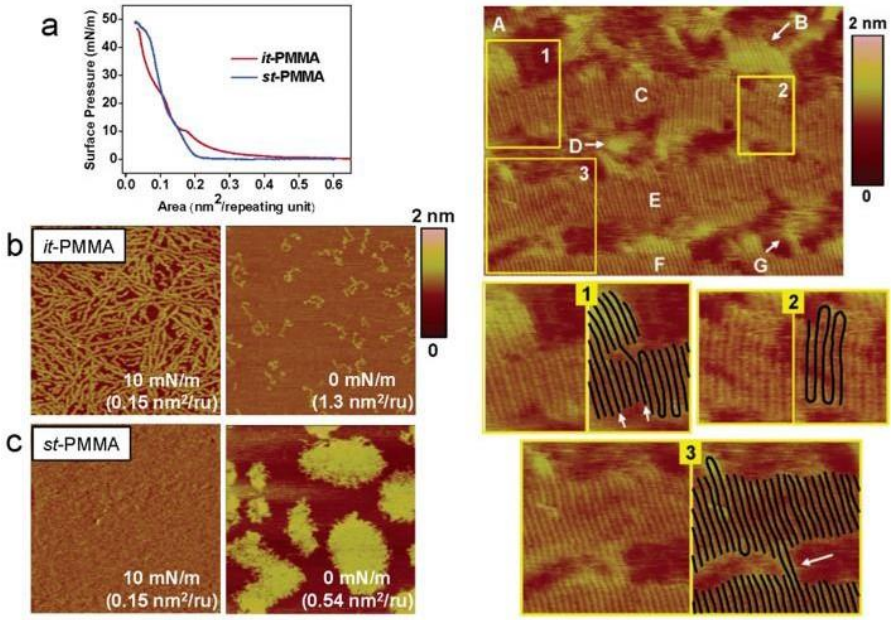


Рисунок 1.13 – Ізотерми стискання ізотактичного ПММА та синдіотактичного ПММАна воді (a) та АСМ знімки одношарових ізотактичного ПММА (b) та синдіотактичного ПММА (c) при різних тисках під час нанесення (зліва). Плівки ізотактичного ПММА з наведеними спіральними впорядкованими структурами (справа)

З урахуванням літератури можна зробити такий висновок: використання сенсорів для аналізу ЕХЛ – надзвичайно перспективний напрямок, на сьогоднішній день існують комерційні інструменти для імуноаналізу. Вибрані люмінофори мають дуже цікаві програми, від аналізу мікроРНК до зняття відбитків пальців. Вибраний метод нанесення плівок також розкриває широкий спектр можливих напрямів формування біосенсорів за рахунок створення

аналогів ліпідних мембран, а специфіка методу дозволяє контролювати структуру та структуру плівок. Комбінація технології ЛБ та люмінофорів дозволяє створювати плівки з контрольованим складом, вивчати вплив кількості шарів у плівці, знаходити закономірності, високу якість технології поділу та вивчення фізико-хімічних процесів. під час електролізу. З цього випливає, що можна створювати сенсори різного складу із зібраного літературного та практичного матеріалу.

Таблиця 1.4 – Ензимні біосенсори на основі плівок Ленгмюра–Блоджетт з роботи [115]

Ензим	**Субстрат**	**ЛБ плівка**	**Шар**	**Час**	**Межа визначення**	**Чутливість**	**Діапазон**	**Стабільність**
ГО[a]	Глюкоза	Арахинова кислота	2	1хв	2.8 ммоль/л	0.12 μA/M·mm^2	5.5–280 ммоль/л	5 днів
			10		0.28 ммоль/л	0.57 μA/M·mm^2	0.28–280 ммоль/л	
П–а	Пеніцилін G	Стеаринова кислота	20/21	4–5хв	–	Залежить від буферної ємності	10^{-2} –10^{-5} ммоль/л	12 днів
ГО[a]	Глюкоза	Арахинова кислота метиловий естер/стеарилметиламоніум хлорид (4:1)	2	–	0.9 ммоль/л	0.003 mA/M	3.7–56 ммоль/л	–
ГО[a]	Глюкоза	Диалкільні катіонні амфіфіли	2	5 с	–	0.35 mA/M·cm^2	0.05–1 ммоль/л	3 місяці
ГО[a]	Глюкоза	Яєчний лецитин/холестерол	2	2–3хв	–	6.8 μA/M·cm^2	11–23 ммоль/л	–
αХТ	N–ацетилтирозин етиловий естер	Холестерол гідрогенсукцинат	1	–	10^{-4} моль/л	–	10^{-4} – 2·10^{-3} моль/л	–
Уреаза	Мочевина	–	–	–	10^{-4} моль/л	–	10^{-4} – 3·10^{-2} моль/л	–
ГО[a]	Глюкоза	Фосфатидилхолін/цетилтриметиламоніум бромід (1:1)	5	10 с	–	–	0.5–5 ммоль/л	–
Уреаза	Мочевина	Стеариламін + кадмій стеарат	6 + 0–30	0–5 с	–	–	0.8–8.3 μмоль/л без стеарату 0.8–16 μмоль/л для 30 шарів	–
ГО[a]	Глюкоза	Бегенова кислота	–	С	–	–	1.5–15 ммоль/л	–
ADH	Етанол	Стеаринова кислота	5	30 с	–	400 mA/M	0–40 μмоль/л	10 днів
AChE	Параоксон	Віологен	60	5 хв	–	–	0–2·10^{-6} молекул	–
				10 хв	–	–	0–2·10^{-6} молекул	–

Продовження таблиці 1.4 – Ензимні біосенсори на основі плівок Ленгмюра−Блоджетт з роботи [115]

Ензим	**Субстрат**	**ЛБ плівка**	**Шар**	**Час**	**Межа визначення**	**Чутливість**	**Діапазон**	**Стабільність**
BuChE	Бутирил–1–холін або трихлорфон	Стеариламін	30	30 с	10^{-7} моль/л	–	Нелінійна від 0 до 15 ммоль/л	3 дні
ГО[а]	Глюкоза	Фосфоліпідний аналог полівінілу	–	5 с	–	–	0–5 ммоль/л	50 днів
Уреаза	Мочевина	Октадециламін	6	15 с	0.02 ммоль/л	25 mV/mM	0.4–1.3 ммоль/л	–
Уреаза	Мочевина	Стеаринова кислота/полі(N–вінилкарбазол) (1:1)	–	2 хв	5 ммоль/л	10 mV/mM	10–68 ммоль/л	35 днів
ГО[а]	Глюкоза	Стеаринова кислота/полі(3–додецилтіофен) (1:1)	1	2 хв	–	–	5.5–22 ммоль/л	40 днів
ГО[б]	Галактоза	Стеаринова кислота/полі(3–гексилтіофен) (1:1)	30	1 хв	–	–	55–222 ммол/л	> 90 днів

ГО[а] – глюкозо–оксидаза, ГО[б] – галактозо–оксидаза, П–а – пеніциліназа, αХТ – α–хімотрипсин, ADH – алкогольдегідрогеназа, AChE – ацетилхолінестераза, BuChE – бутирилхолінестераза.

2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Обладнання, реактиви та матеріали

Обладнання для ЕХЛ–досліджень використовували комплекси «ЕЛАН–1». До складу входили:

– джерело живлення високої напруги Hamamatsu Model C9525 High Voltage Power Supply;

– стабілізатор напруги – потенціостат Autolab PGSTAT128N;

– ФЕП–140 (білужний Sb–K–Cs фотокатод);

– перетворювач струму в напругу (ПСН);

– світлонепроникний бокс;

– балон с аргоном Messer;

– комірка для ЕХЛ–композиції;

– електроди: робочий – ІТО–електрод; електрод порівняння – скловуглецевий; допоміжний електрод (протиелектрод) – хлоридсрібний.

Пристрій Langmuir-Blodgett LT-103 (LB trough LT-103) від Microtestmachines Co використовувался для модифікацій електродів. Для вивчення морфології поверхні використовували атомно-силовий мікроскоп (AFM) NT-206, Microtestmachines, Co.

За допомогою волоконно-оптичного спектрометра Ocean Optics QE65000 проводилися оптичні вимірювання, джерела безперервного випромінювання на основі дейтерієвих ламп Ocean Optics DT-mini-2-GS та галогенних вольфрамових ламп, а також джерела безперервного випромінювання на основі ксенонової лампи Ocean Optics. Програма SpectraSuite використовувалась для математичної обробки результатів оптичних вимірів.

Для зважування використовували ваги аналітичні 2 класу типу АДВ–200.

У роботі використовували:

- поліметилметакрилат (SIGMA ALDRICH, average Mw ~120,000 by GPC);
- стеаринова кислота (SIGMA ALDRICH, reagent grade ≥ 98.5 %);
- 9,10–дифенилантрацен (SIGMA ALDRICH, reagent grade ≥ 99 %);
- натрій тетрафенілборат (Fluka, pwum p.a. ≥ 99 %);
- трипропіламін (Fluka, purum ≥ 98 % (GC));
- натрій перхлорат одноводний (Synex Pharma Китай, ч.);
- літій перхлорат одноводний (Synex Pharma Китай, ч.);
- натрій гідрофосфат, х.ч.;
- натрій дигідрофосфат, х.ч;
- натрій хлорид, х.ч;
- шліф–порошок – алюміній оксид (Buchler, Aluminia Powders, діаметр частинок – 0,05 мкм).

На бідистильованій воді були виготовлені розчини для аналізу.

2.2 Методики експерименту

2.2.1 Методики приготування розчинів

Для нанесення плівок бралися наважки поліметилметакрилата (ПММА) і стеаринової кислоти (СК) для приготування 2 мл розчину з концентрацією $5{,}0\cdot10^{-3}$ моль/л. Розчин люмінофора 9,10–діфенілантрацена (ДФА) готували концентрації $1{,}0\cdot10^{-3}$ моль/л. Робочі розчини готували з вихідних розчинів шляхом розбавлення в 10 разів. Аліквоти бралися піпет–дозаторами на 1000 мкл і 100,0 мкл. Розчини сореагентів готувалися на 7,0 мл концентрації $1{,}0\cdot10^{-3}$ моль/л, фонового електроліту – 0,1 моль/л. Робочі розчини полімеру та люмінофору готувалися змішуванням 50,0 мкл розчину ПММА, 50,0 мкл розчину ДФА та 900 мкл хлороформу.

Згодом було вирішено виготовити аналог фіксаналів для люмінофору та полімеру. Для цього в пластикові пробірки на 200 мкл та 2 мл із кришками було розлито розчини ДФА та ПММА. Таким чином, методика приготування

розчинів стала такою. До фіксаналів із ДФА додавалося 200 мкл хлороформу, до фіксаналів ПММА – 500 мкл. Концентрація люмінофору $1{,}00 \cdot 10^{-2}$ моль/л, ПММА – $1{,}60 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Робочий розчин готувався шляхом змішування 1,40 мл хлороформу, 500 мкл розчину ПММА, 100 мкл розчину ДФА. Порядок змішування відповідає цієї послідовності. У робочому розчині концентрація ДФА – $2{,}29 \cdot 10^{-4}$ моль/л, ПММА – $7{,}99 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Буферні розчини готували з навісок гідрофосфату й дигідрофосфату натрію за схемою з довідника Лур’є [117].

2.2.2 Методики технології Ленгмюра–Блоджетт

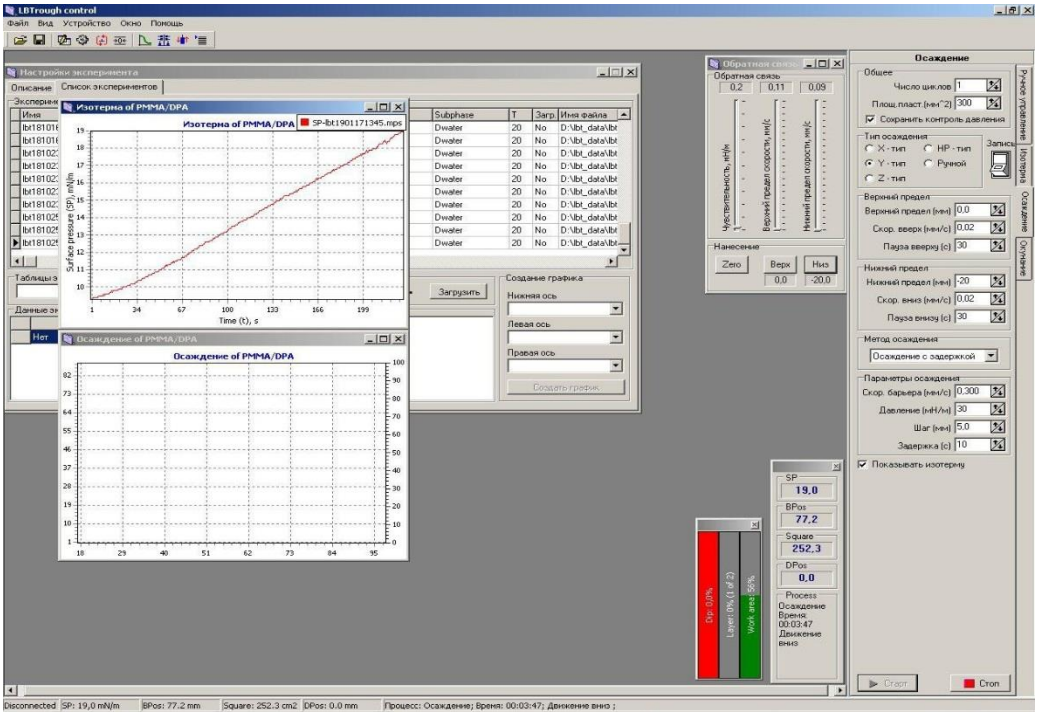


Рисунок 2.1 – Вікно робочої програми, що управляє роботу двигунів ванни

Для нанесення речовин електроди робочі розчини наносили піпеткою на поверхню ванни з водою порціями по 50 мкл. Час нанесення 15 секунд. Між кожною службою було 30 секунд. Розчин додавали порціями доти, доки рівновага за Вільгельмі не досягала 15 мН/М. Періодично кожне друге нанесення на ванну продувалося звичайним рушником для зменшення концентрації насиченої пари хлороформу. Оскільки хлороформ випаровується з поверхні, зміна концентрації робочого розчину для нанесення не має великого значення. Швидкість занурення була встановлена на 0,020 мм/с або 1200 мм/с залежно від типу нанесення плівки. Глибина занурення дипера відповідала розміру електрода – 20 мм. Потім глибину занурення збільшили до 10 мм, оскільки частина поверхні покрита захисною плівкою. Бар'єрна швидкість 0,3 мм/с, крок 5,0 мм, затримка 10 сек. Робочий тиск залежало від ізотерми кожної системи. Робочий тиск для стеаринової кислоти та поліметилметакрилату становив 30 мН/м. Значення робочого тиску вибирається з ізотерм стиснення зерна як центр кривої, що відповідає твердій фазі плівки на поверхні.

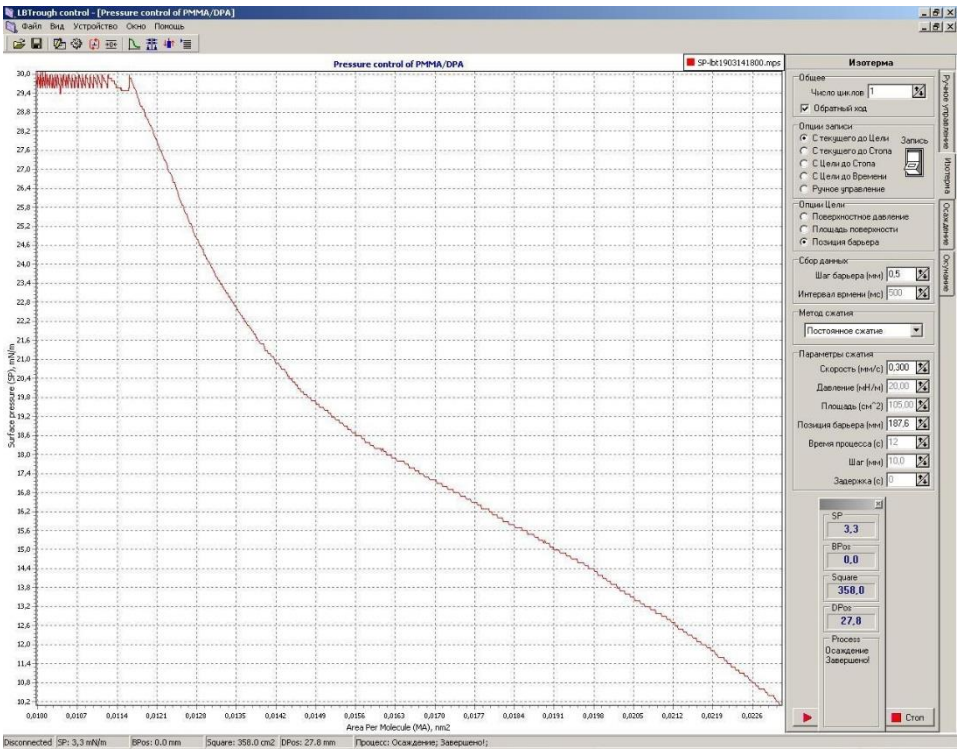


Рисунок 2.2 – Графік ізотерми стискання плівки ПММА/ДФА

Вісь абсцис – площа на одну молекулу, розраховується програмно із даних

аліквоти, концентрації та молекулярної маси речовини.

2.2.3 Методика визначення ТФБН ЕХЛ–аналізом.

Перед кожним вимірюванням розчин барботували аргоном видалення кисню. Час барботування – 10 хвилин.

Після кожного вимірювання протиелектрод зі скловуглецю очищався від продуктів окиснення, що утворюються при електролізі, за допомогою дрібнодисперсного порошку (Al_2O_3). Електроди очищали зануренням у хлороформ, що було визнано недостатнім для дослідження під атомно-силовим мікроскопом. Для цього було проведено промивання дистиляцією, яка являє собою розчин хлороформу на електричній плиті, підключеної до вертикального резервуару, в якому газоподібний хлороформ протікає через скляну трубку, що охолоджується у мідному змійовику, що водоохолоджується, в якому знаходяться електроди, вставлені в двигун. У резервуарі, в якому рідкий хлороформ тече до досягнення певного об'єму, після хлороформ тече через другу скляну трубку колбу конічного типу. Іншими словами, резервуар являє собою велику трубку з двома скляними трубками для входу та виходу газоподібного та рідкого хлороформу відповідно, а кришка являє собою мідну спіраль з фторопластової кришкою із залізним дротом та гачком для фіксації електродотримача.

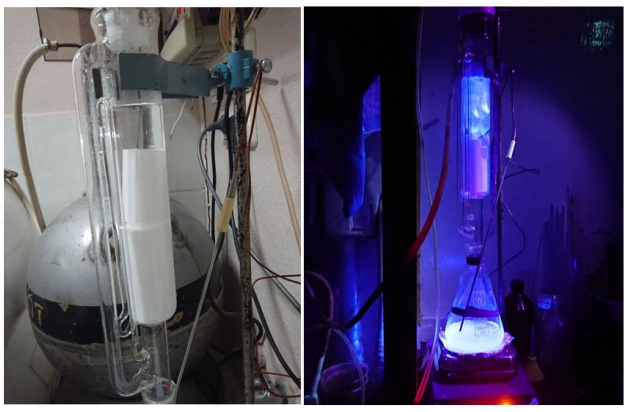


Рисунок 2.3–4 – Дистиляційна мийка використаних електродів
Справа процес очищення електродів (резервуар наповнений фторопластом задля економії об’єму хлороформу). Зліва процес очищення пластмасових пробірок із люмінофорами в УФсвітлі

2.3 Результати використаних методів

2.3.1 Результати дослідження змочуваності поверхні сенсорів методом сидячої краплі

Для контролю кута змочування чисту підкладку поміщали краплю води об'ємом 10 мкл. Він фіксувався з різних кутів, потім у спеціальній програмі записувалося кілька значень крайового кута та значення усереднювалися. На підкладку наносилися плівки поліметилметакрилату та стеаринової кислоти різної архітектури, тобто шаруватого типу. Тип ліжка контролювався швидкістю спуску. Результати:

Таблиця 2.1 – Результати впливу матриці на ККЗ для плівок поліметилметакрилата

Плівка поліметилметакрилата							
Крайовий кут змочування	**Чистий підкладка**	**Z–тип**	**Різниця**			**Середня різниця**	**Загальна різниця**
Фронт	66	54	12			12	12
Тил	52	69	–17			–17	–17
Крайовий кут змочування	**Чистий підкладка**	**X–тип**	**Різниця**			**Середня різниця**	**Загальна різниця**
Фронт	48	42	45	6	3	4,5	4,5
Тил	47	61	57	–14	–10	–12	–12

Таблиця 2.2 – Результати впливу матриці на ККЗ для плівок стеаринової кислоти

Плівки стеаринової кислоти							
Крайовий кут змочування	**Чистий підкладка**	**Z–тип**		**Різниця**		**Середня різниця**	**Загальна різниця**
Фронт	55	55	54	0	1	0,5	–2
	50			–5	–4	–4,5	
Тил	59	79	75	–20	–16	–18	–20,5
	54			–25	–21	–23	
Крайовий кут змочування	**Чистий підкладка**	**X–тип**		**Різниця**		**Середня різниця**	**Загальна різниця**
Фронт	67	50	64	17	3	10	10
	67			17	3	10	
Тил	65	44	59	21	6	13,5	13
	64			20	5	12,5	
Крайовий кут змочування	**Чистий підкладка**	**ZY–тип**		**Різниця**		**Середня різниця**	**Загальна різниця**
Фронт	55	83		–28		–28	–30,5
	50			–33		–33	
Тил	59	89		–30		–30	–32,5
	54			–35		–35	
Крайовий кут змочування	**Z–тип**	**ZY–тип**		**Різниця**		**Середня різниця**	**Загальна різниця**
Фронт	55	83		–28		–28	–28,5
	54			–29		–29	
Тил	79	89		–10		–10	–12
	75			–14		–14	

Таблиця 2.3 – Зміна крайового кута змочування для плівок стеаринової кислоти. Поперемінне нанесення плівок різного типу

Плівки стеаринової кислот							
Крайовий кут змочування	**Чистий підкладка**	**Z–тип**		**Різниця**		**Середня різниця**	**Загальна різниця**
Фронт	54	57	56	–3	–2	–2,5	–3
	53			–4	–3	–3,5	
Тил	67	83	82	–16	–15	–15,5	–21,5
	55			–28	–27	–27,5	
Крайовий кут змочування	**Z–тип**	**ZX–тип**		**Різниця**		**Середня різниця**	**Загальна різниця**

Продовження таблиці 2.3 – Зміна крайового кута змочування для плівок стеаринової кислоти. Попереміння нанесення плівок різного типу

Фронт	57	65	71	–8	–14	–11	–11,5
	56			–9	–15	–12	
Тил	83	78	76	5	7	6	5,5
	82			4	6	5	
Крайовий кут змочування	**ZX–тип**	**ZXZ–тип**		**Різниця**		**Середня різниця**	**Загальна різниця**
Фронт	65	79	85	–14	–20	–17	–14
	71			–8	–14	–11	
Тил	78	87		–9		–9	–10
	76			–11		–11	
Крайовий кут змочування	**ZXZ–тип**	**ZXZX–тип**		**Різниця**		**Середня різниця**	**Загальна різниця**
Фронт	79	83	84	–4	–5	–4,5	–1,5
	85			2	1	1,5	
Тил	87	85	83	2		2	3
				4		4	

За даними цієї таблиці, можна спостерігати наступне: для плівок з поліметилметакрилату різниця у крайовому куті змочування однакова для різних типів плівок. Тобто крайовий кут змінюється в одному напрямку (збільшення/зменшення) для X-плівок та Z-плівок. У той же час, стеаринова кислота змінює гідрофільність поверхні відповідно до типа шару на ній. X плівка зменшує крайовий кут, поверхня більш гідрофільна, а Z плівка збільшує крайовий кут, поверхня більш гідрофобна. Y плівка, що складається з 2 шарів, поверх Z плівки дає значну гідрофобізацію поверхні. У таб. 2.3 можна спостерігати зміну крайового кута змочування при послідовному нанесенні різних типів плівки. Гідрофільна плівка стала гідрофобною, а гідрофобна – гідрофільною. Як правило, при послідовному нанесенні кут змочування змінюється відповідно до останньої плівки, що визначає властивості поверхні.

Крім того, було досліджено нові невикористані електроди з ПММА/ДФА. У тому числі й старі електроди, що давно досліджуються.

Таблиця 2.4 – Характеристики ККЗ «старих» електродів, що були у використанні

Електрод	Сторона	Тип плівки	Кут змочування	Різниця кутів відносно ел.№1	
1	Токопровідна	–	45,9 ± 0,9	–	–
	Скло		54,1 ± 0,9		
2	Токопровідна	Z	68,7 ± 1,1	*22,8*	
	Скло		72,3 ± 0,8	*18,3*	
3	Токопровідна	Y	66,6 ± 1,1	*20,7*	
	Скло		68,4 ± 0,8	*14,3*	
4	Токопровідна	YX	55,3 ± 1,1	*9,5*	*–11,2*
	Скло		61,5 ± 0,7	*7,5*	*–6,8*

Таблиця 2.5 – Характеристики ККЗ «нових» електродів, що не були у використанні. Плівки ПММА/ДФА

Електрод	Сторона	Тип плівки	Кут змочування	
0	Токопровідна	–	90,3 ± 1,4	
	Скло		35,9 ± 0,4	
1	Токопровідна	–	89,4 ± 1,0	
	Скло		29,5 ± 0,5	
2	Токопровідна	–	97,7 ± 0,9	
	Скло		– ± –	
3	Проводящая	–	94,3 ± 0,5	
	Токопровідна		– ± –	
Хлороформ				**Різниця**
0	Токопровідна	–	82,3 ± 0,5	*–8,0*
	Скло		34,1 ± 1,0	*–1,8*
1	Токопровідна	–	76,1 ± 0,5	*–13,3*
	Скло		38,0 ± 0,5	*8,5*
2	Токопровідна	–	75,7 ± 0,9	*–22,0*
	Скло		– ± –	–
3	Токопровідна	–	82,8 ± 0,8	*–11,5*
	Скло		– ± –	–
0	Токопровідна	Z	72,5 ± 0,6	*–9,8*
	Скло		44,3 ± 0,8	*10,2*
1	Токопровідна	Y	74,4 ± 0,6	*–1,7*
	Скло		45,6 ± 0,5	*7,6*
2	Токопровідна	YX	91,8 ± 0,5	*16,1*
	Скло		43,7 ± 0,6	–

У першій частині таблиці (таблиця 2.5) вказано кут змочування електродів після розпакування. У стовпці «Хлороформ» зазначено значення після промивання цих електродів у хлороформі. Як можна помітити,

струмопровідна сторона нових електродів суттєво відрізняється від старих. Для старих електродів плівка підвищує значення ККЗ всім плівкам з плавним зменшенням кута до чистого електрода. У разі нових електродів ККЗ чистого електрода близька до прямого кута, але збільшуватися почне лише з третього шару ККЗ. Це означає, що перший шар змінює кут змочування (змінює властивості поверхні), другий шар вирівнює наслідки першого, а третій значно змінює поверхню та її ККЗ.

Можна зробити висновок, що гідрофобні плівки дійсно гідрофобні, так як крайовий кут для плівок стеаринової кислоти змінюється відповідно до теорії. Мономери стеаринової кислоти приєднані амфіфільними кінцями. У разі ПММА кут не змінюється належним чином. Незалежно від умов застосування, кут змочування змінюється однаково, збільшуючись чи зменшуючись в одному напрямку. Перша плівка робить поверхню гідрофобною, а кожна наступна плівка – гідрофільною. На підставі цього можна зробити висновки, що полімер, що має у своїй структурі багато бічних ланок (більше 100000), що володіє термодинамічною гнучкістю за рахунок гош-конформації, має можливість змінювати свою конформацію після стиснення бар'єру, орієнтуватися до поверхні електрода через активні центри вздовж адсорбції на поверхню. Це означає, що молекула полімеру приєднується таким же чином, тому що макроструктура молекули здатна обертатися навколо осі, орієнтуватися активними центрами, незалежно від мікросередовища в плівці Ленгмюра. При цьому окремо можна виділити той факт, що перший шар полімерної плівки закріплений на поверхні електрода, контрольований адгезією, тобто енергетичний профіль цього процесу має велике значення, а другий, третій і кожен наступний шар прикріплюють до полімерної плівки тієї ж речовини, якою вона керувала . Крім того, видно, що кожен шар фізично змінює поверхню, закриваючи отвори та зазори у попередніх шарах. Це змінює електрохімічні властивості електрода та доступність електронів для окисно-відновних процесів речовини.

2.3.2 Результати дослідження фотолюмінісцентних властивостей сенсорів методом твердофазної флуориметрії.

В якості люмінофора використовували 9,10-дифенилантрацен і рубрен. Це системи з 3-х і 4-х пов'язаних бензольних кілець, що утворюють щільну електронну хмару π-електронів. Ця структура здатна світитись. Інтенсивність люмінесценції пропорційна вмісту фосфору плівках Ленгмюра-Блоджетт. Оскільки як підкладка використовувалися оптично прозорі ІТО-електроди, сигнал люмінесценції не буде пригнічуватися матеріалом електрода, що спрощує схему аналізу.

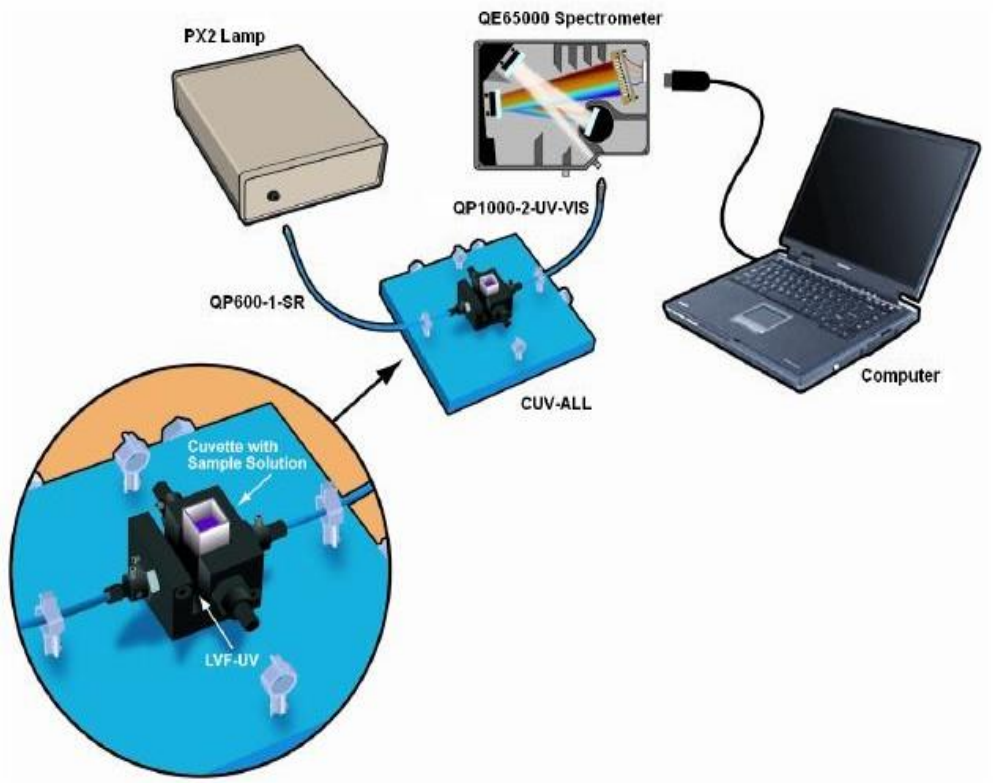


Рисунок 2.5 – Схема приладу для твердофазного флуоресцентного аналізу

В рамках методу були досліджені двошарові Y-електроди з плівок ПММА/ДФА та СК/ДФА. Джерелом збудження служив лазер із довжиною хвилі 405 нм. Аналіз показав, що інтенсивність лазера була настільки висока, що люмінофор зазнавав фотохімічної деградації, а інтенсивність сигналу постійно

знижувалася. Тому було вирішено перейти на імпульсне збудження. Також згідно з рис. 2.6 необхідно було використовувати світлофільтри, саме ЖС-11. Використовуючи кольорові окуляри, можна було звузити пік та відокремити його від інтенсивності лазера, тобто фону.

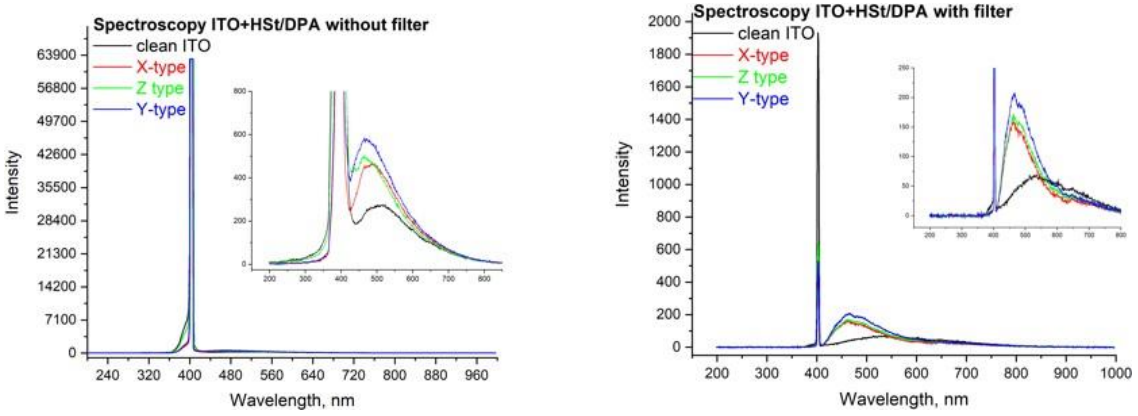


Рисунок 2.6 – Спектри люмінесценції плівок стеаринової кислоти і ДФА без фільтра(зліва) і з фільтром ЖС–11 (праворуч)

Графік показує, що інтенсивність різних типів плівки практично однакова, Y - типова плівка інтенсивніша, тому що вона складається з 2 шарів. Вплив кількості Y шарів різних матриць на інтенсивність.

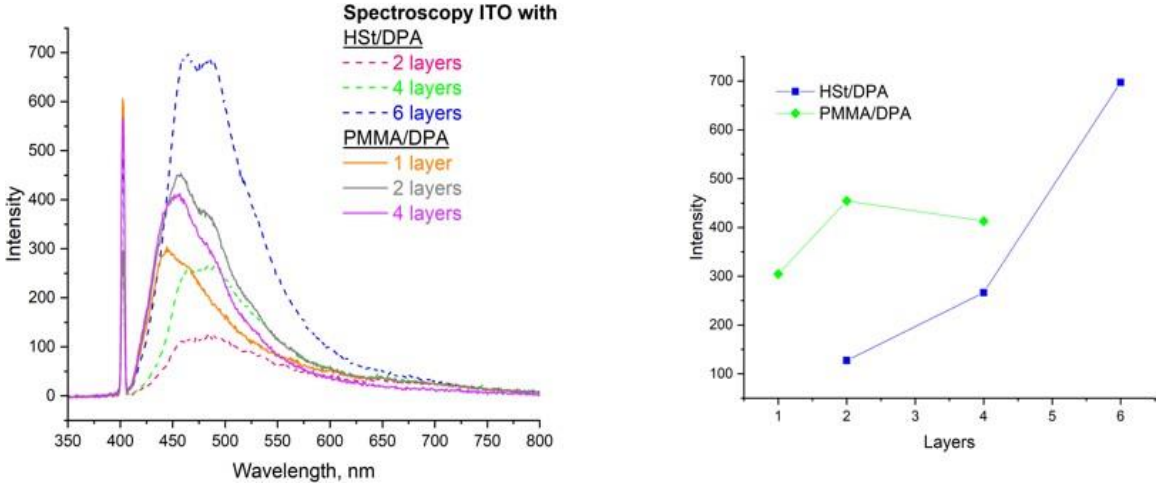


Рисунок 2.7 – Залежність інтенсивності люмінесценції плівок від їх складу й кількості шарів

На графіку можна побачити, що інтенсивність люмінесценції від кількості шарів для СТ/ДФА збільшується у певній експоненційній залежності, а

для ПММА/ДФА зростає незначно та досягає певного рівня. Однак у той же час інтенсивність полімерних плівках для плівок СТ з аналогічною кількістю шарів набагато вище. З цього можна дійти невтішного висновку, що ПММА є хорошим агентом переносу, що з особливим розподілом молекул люмінофора всередині полімерних ланцюгів. Крім того, на кожному наступному шарі кількість люмінофора трохи вища, але з кожним шаром кількість полімеру збільшується, і поверхня електрода блокується. Згодом використовували плівки ПММА/ДФА з меншою кількістб шарів.

Також було випробувано плівки рубрена зі стеариновою кислотою. Крім того, було досліджено ефекти старіння плівки, зняття плівки з одного боку за допомогою розчинника. Як і весь час випромінювання знаходилося в імпульсному режимі зі світлофільтром.

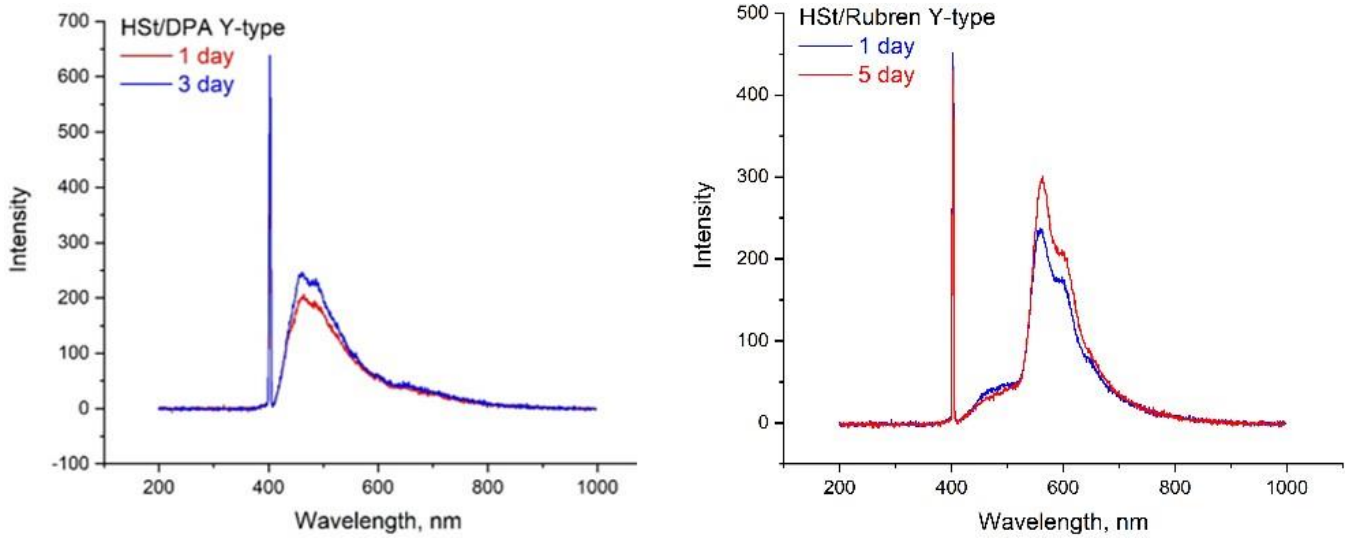


Рисунок 2.8 – Залежність інтенсивності люмінесценції плівок ДФА (зліва) та рубрену (справа) товщиною 2 шари Y типу через 3 та 5 днів після нанесення

Зважаючи на все, з часом інтенсивність тільки збільшується. Це може бути пов'язано з тим, що плівка на поверхні релаксує і рівномірно розподіляється по електроду.

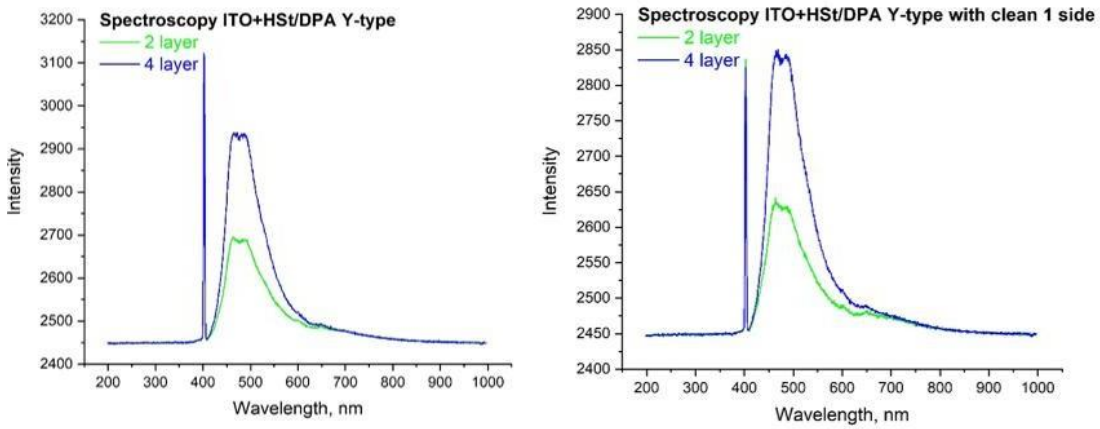


Рисунок 2.9 – Залежність інтенсивності люмінесценції плівок ДФА в матриці стеаринової кислоті товщиною 2 та 4 шари Y та YY типу з двома модифікованими поверхнями (зліва) та однією (справа, очищено $CHCl_3$)

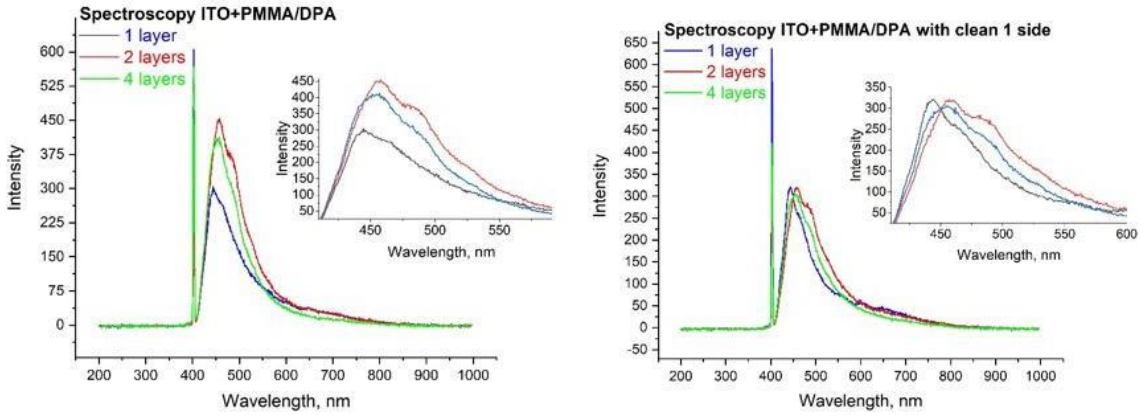


Рисунок 2.10 – Залежність інтенсивності люмінесценції плівок ДФА в матриці ПММА товщиною 1, 2 та 4 шари Z, Y та YY типу з двома модифікованими поверхнями (зліва) та однією (справа, очищено $CHCl_3$)

З графіків видно, що для стеаринової кислоти зміна інтенсивності плівок така ж, різниця між максимумами зберігається, а інтенсивність зменшується. У разі плівок ПММА ситуація зворотна, при зменшенні інтенсивності спостерігається зменшення різниці між кривими максимальної флуоресценції, вони мають однакову інтенсивність, але відрізняються шириною, формою та довжиною хвилі максимуму. випромінювання, яке спостерігалося раніше, але з однаковою інтенсивністю..

На рисунку 2.11 показано, що інтенсивність рубки нижче за аналогічного заповнення фольги (2 шари Y). Форма емісійного сигналу відрізняється на різних довжинах хвиль максимальної інтенсивності, що краще для спектрофотометричних визначень, але гірше для ЕХЛ, тому що інтенсивність нижче. Рубрен також виконує фотодеструкцію, що знижує ефективність детекторів з його основі.

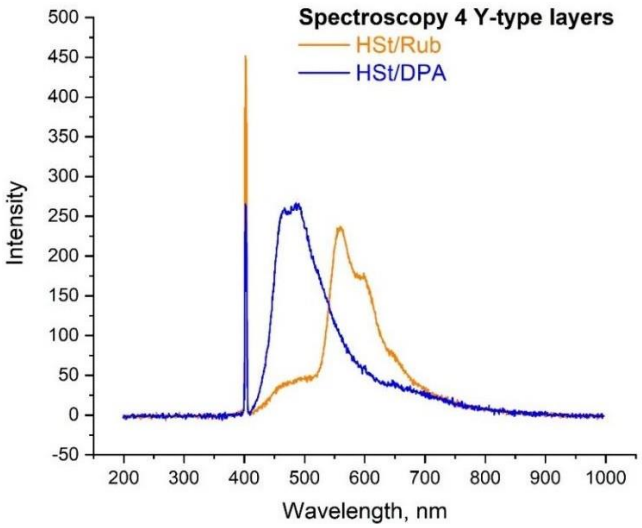


Рисунок 2.11– Інтенсивність люмінесценції плівок рубрену (жовтий) та ДФА (синій) уматриці стеаринової кислоти товщиною 4 шари YY типу

Таким чином, був зроблений висновок, що переважно, щоб полімерна плівка забезпечувала вищий сигнал, ніж мономер. У той самий час виникає ефект релаксації поверхні; згодом інтенсивність фотолюмінесценції вища. Очищення однієї сторони електрода призводить до зниження сигналу полімерних плівок, з чого можна зробити висновок, що розподіл молекул люмінофора по товщині полімеру є менш доступним для лазерного світла. Проте сказати, як поведеться фосфор при електролізі, неможливо.

2.3.3 Результати дослідження морфології поверхні сенсорів методом атомно–силової мікроскопії

Чистий ІТО–електрод досить дрібнозернистий, з практично гладкою поверхнею.

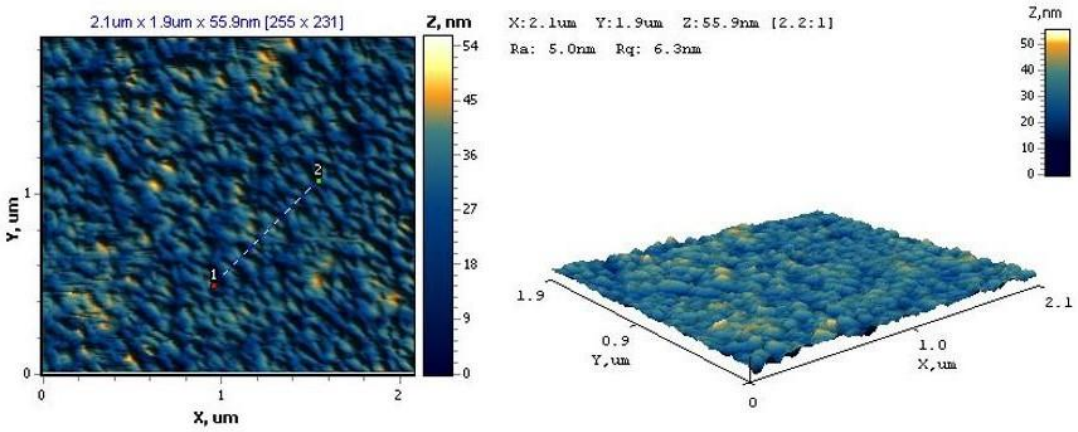


Рисунок 2.12 – Атомно–силовий знімок поверхні чистого електрода

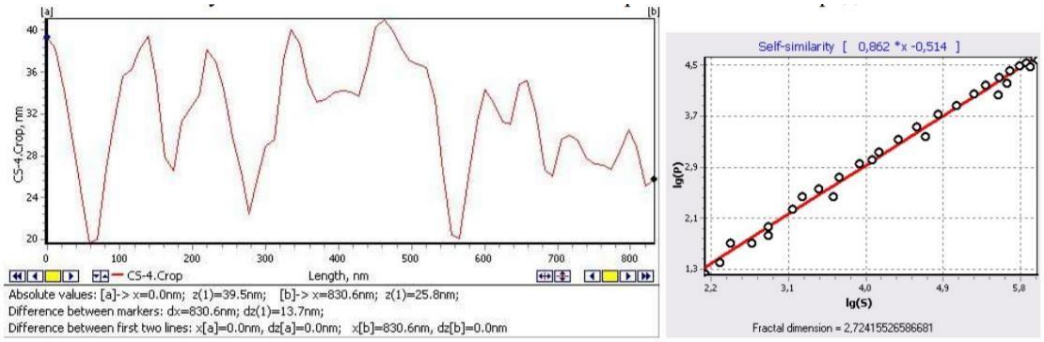


Рисунок 2.13 – Гістограма висот поверхні і фрактальна розмірність чистого електрода

У разі електродів із фольгою середній радіус становить 0,2 мкм, а максимальна висота часток становить 2,3 мкм. Фрактальний вимір 2.82. Очевидно, радіус частинок збільшився на 3 порядку, і навіть збільшилася фрактальная розмірність, що свідчить про складнішу структуру поверхні з багатьма кривизнами.

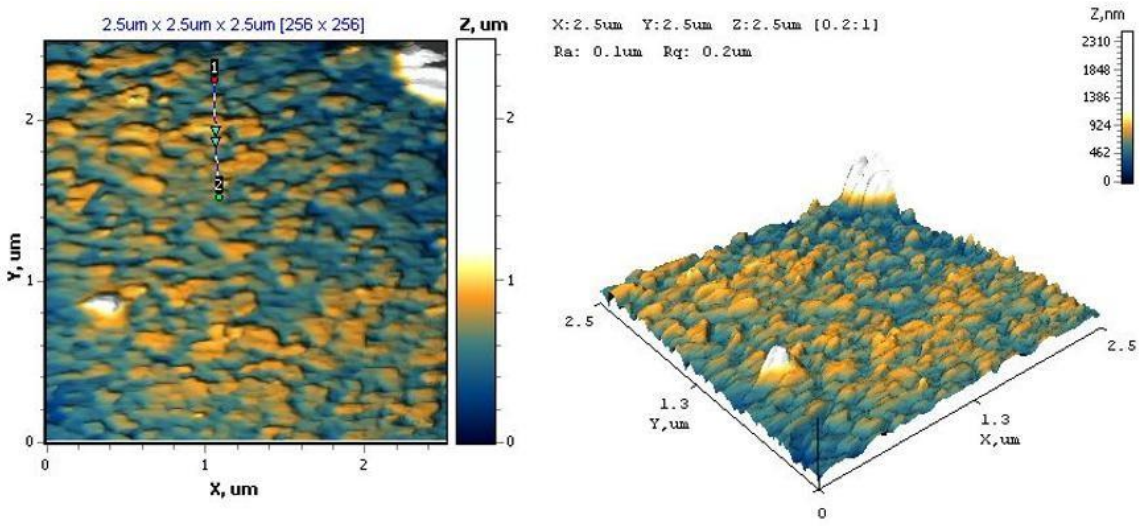


Рисунок 2.14 – Атомно–силовий знімок поверхні сенсора з 2 шарами ПММА/ДФА

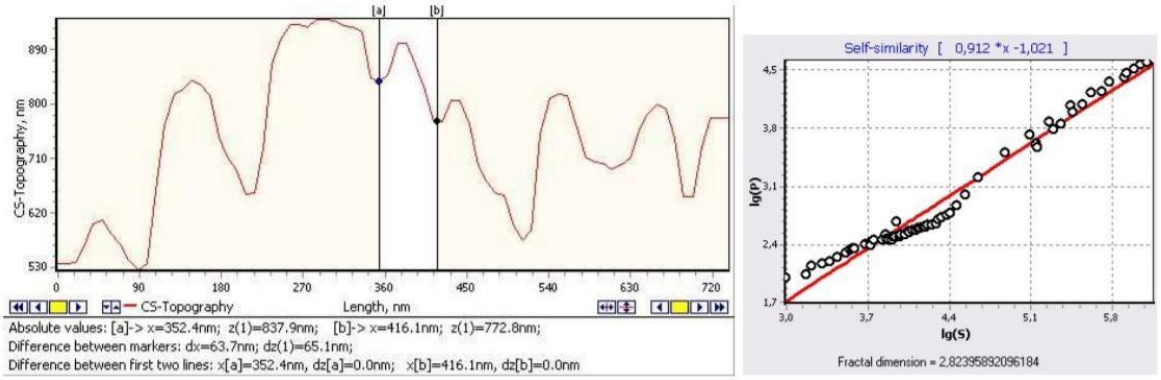


Рисунок 2.15 – Гістограма висот поверхні і фрактальна розмірність сенсора з 2 шарами ПММА/ДФА

Слід зазначити, що молекули полімеру міцно прикріплені до поверхні, відсутні "острівці" або порожнечі. Полімер рівномірно розподілений поверхнею, але має перевищення локальної висоти, що може вказувати на те, що кілька молекул полімеру прилипли до цих місць. На вигляд ПММА утворює глобули і пластини.

Крім того, досліджували зміну поверхні очищеного електрода після нанесення плівки. Для цього на старий та новий електроди брали чисті електроди, старі та нові електроди з одно-, дво- та тришаровою фольгою. Тому було досліджено як змінну поверхню, як після нанесення шарів, так і після електрохімічного окиснення натрію тетрафенілборату на поверхні, яка буде

видна на старих електродах. Результати показані нижче. Серед старих електродів тут і далі говоримо про електроди, які пройшли кілька циклів електролізу, вони вже пройшли огляд, нові електроди - це електроди із заводської коробки, після напилення.

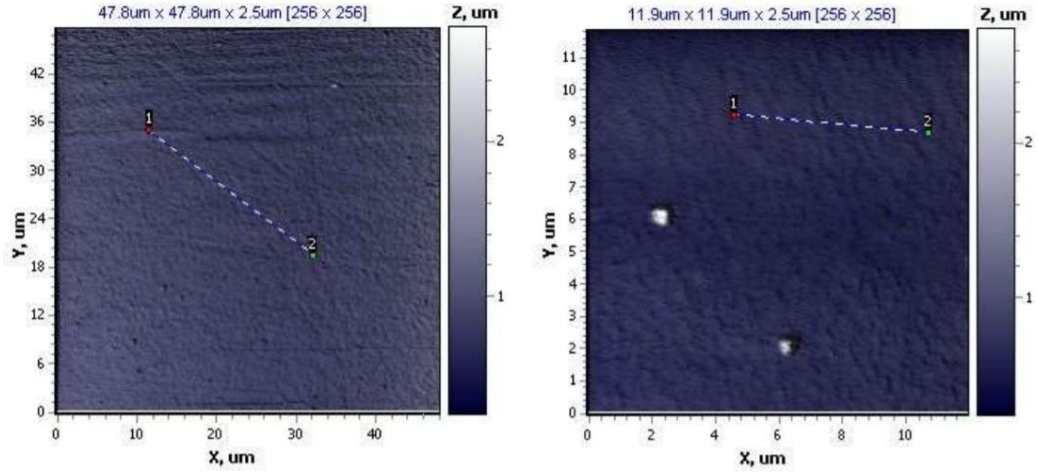


Рисунок 2.16 – Атомно–силовий знімок чистої поверхні старого електроду

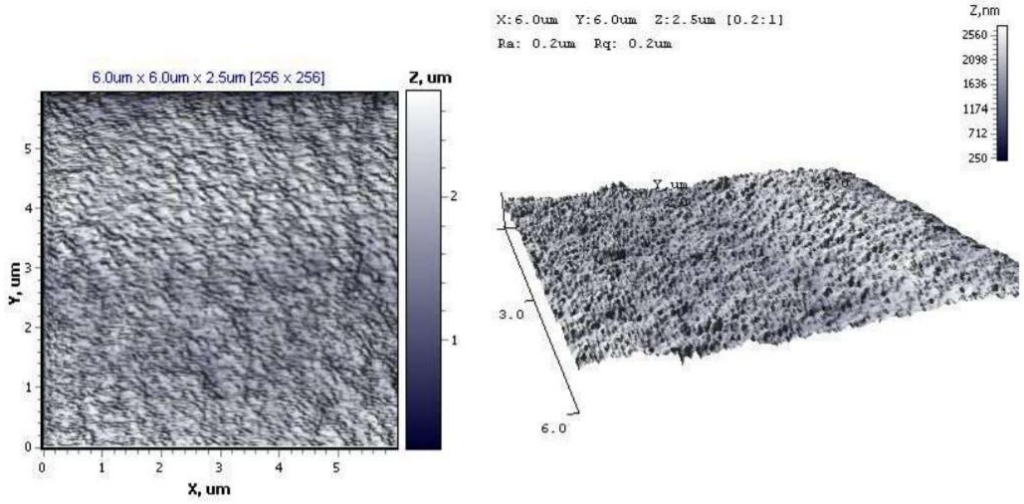


Рисунок 2.17 – Тримірна карта чистої поверхні старого електроду

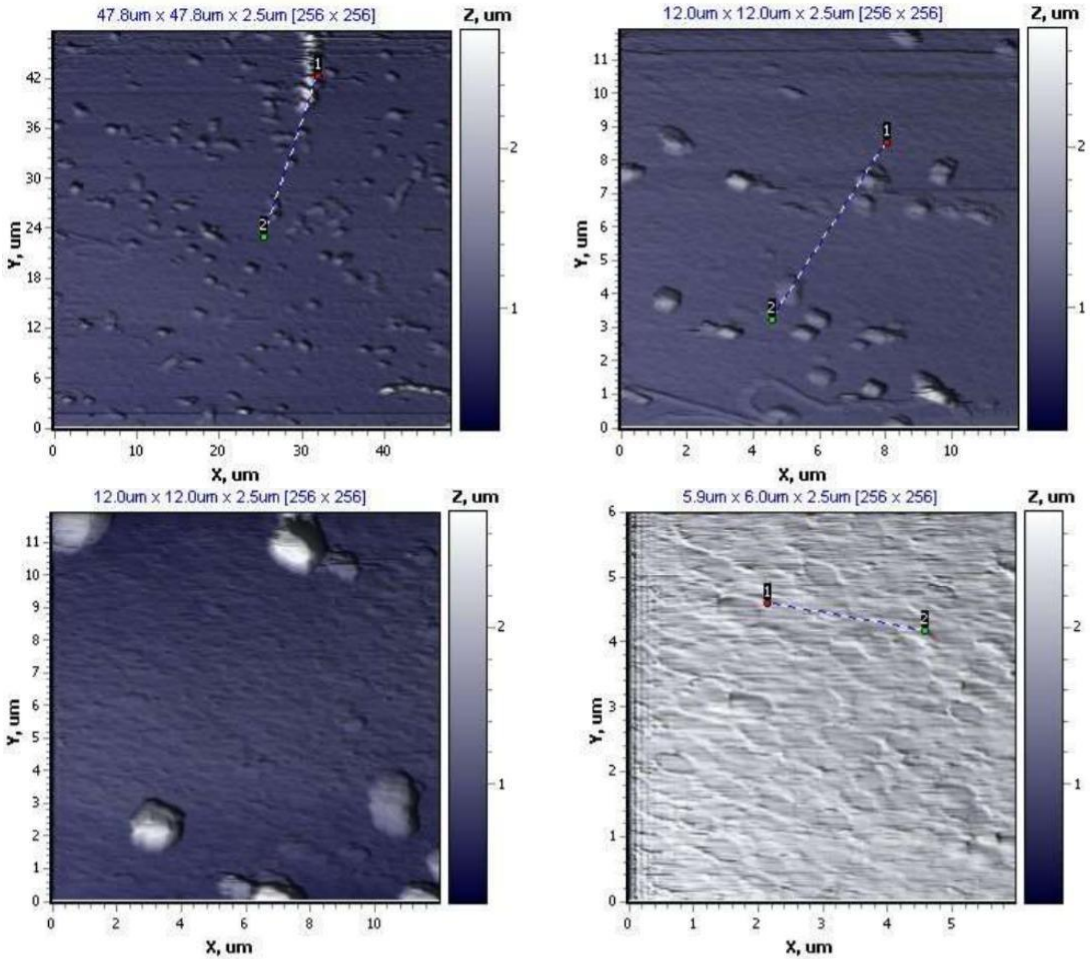


Рисунок 2.18 – Атомно–силовий знімок поверхні нового електроду з плівкою товщиною 1 шар Z типу

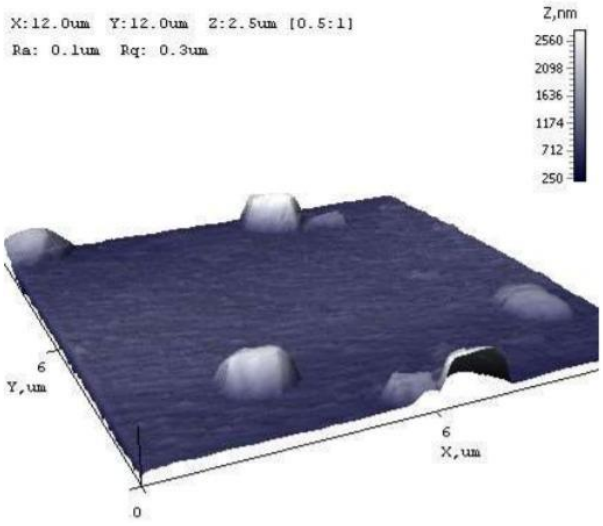


Рисунок 2.19 – Тримірна карта поверхні нового електроду з плівкою товщиною 1 шарZ типу. Великі кулі – залишки виробничого бруду, змивається водою

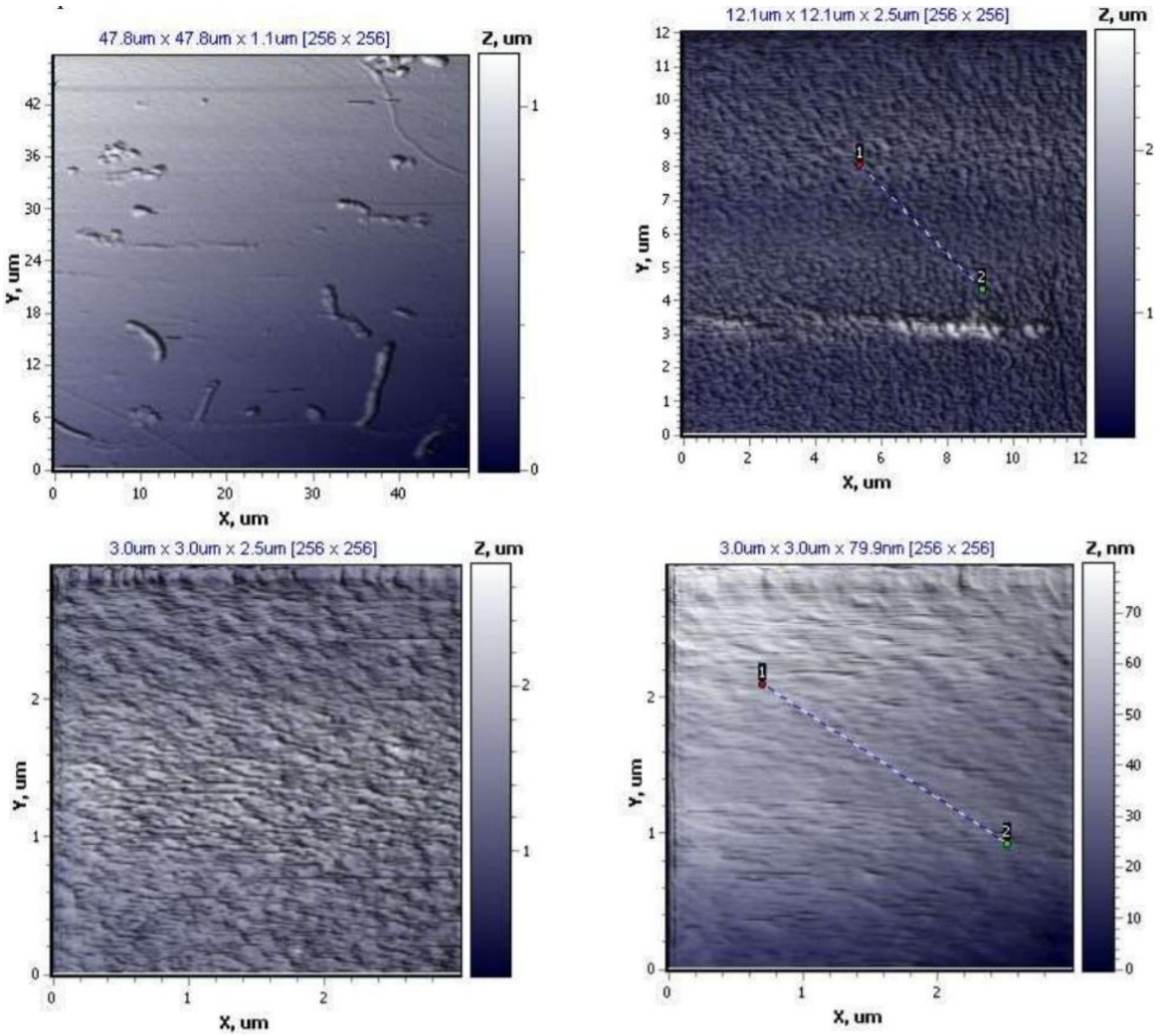


Рисунок 2.20 – Атомно–силовий знімок поверхні старого електроду з плівкоютовщиною 1 шар Z типу

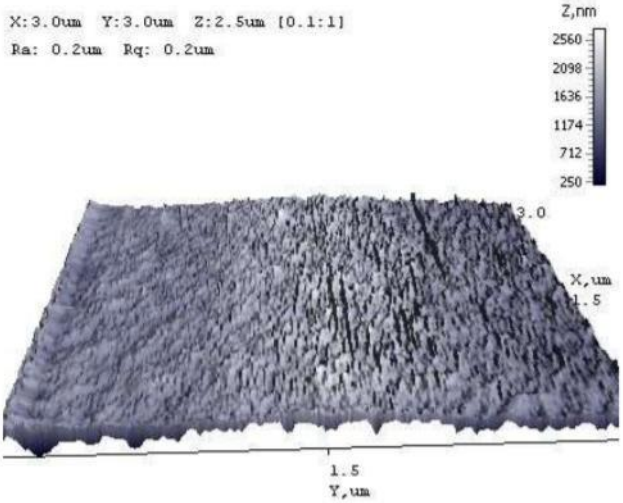


Рисунок 2.21 – Тримірна карта поверхні старого електроду з плівкою товщиною 1 шарZ типу

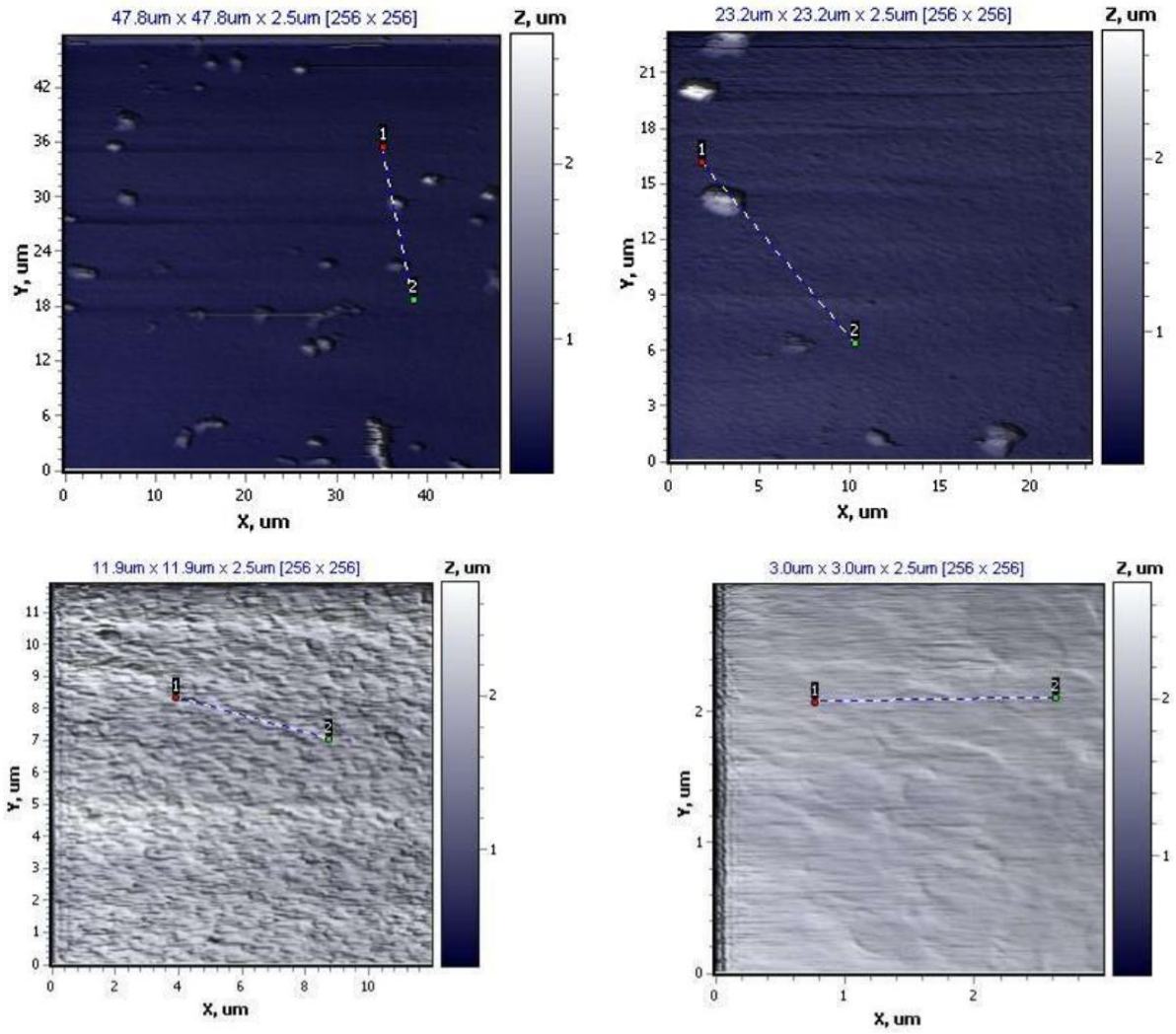


Рисунок 2.22 – Атомно–силовий знімок поверхні нового електроду з плівкою товщиною 2 шари Y типу

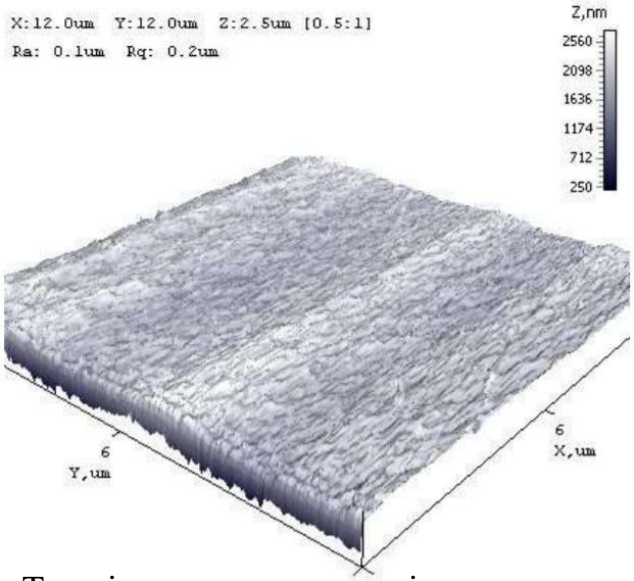


Рисунок 2.23 – Тримірна карта поверхні нового електроду з плівкою товщиною 2 шариY типу

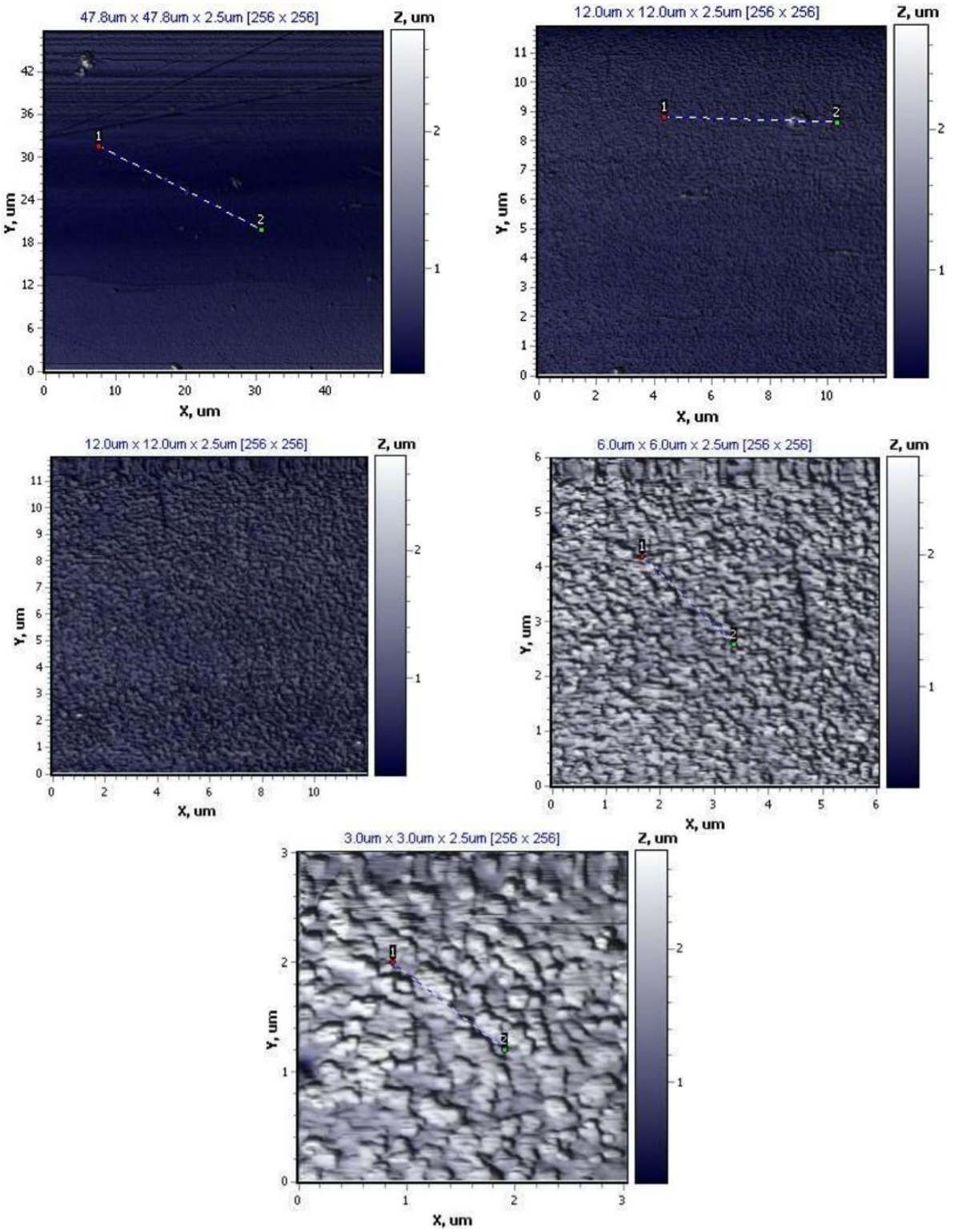


Рисунок 2.24 – Атомно–силовий знімок поверхні старого електроду з плівкоютовщиною 2 шари Y типу

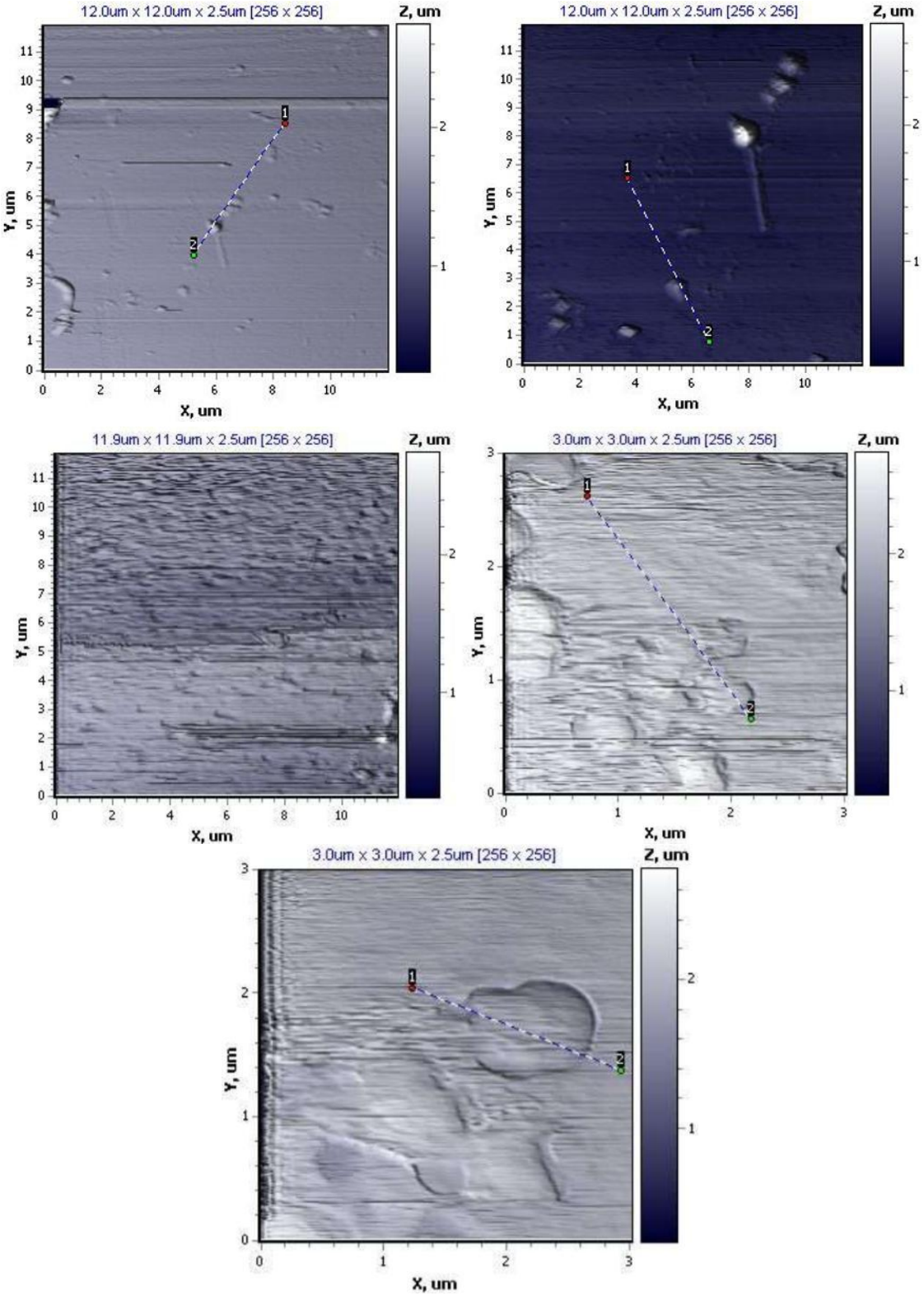


Рисунок 2.25 – Атомно–силовий знімок поверхні нового електроду з плівкою товщиною 3 шари YX типу

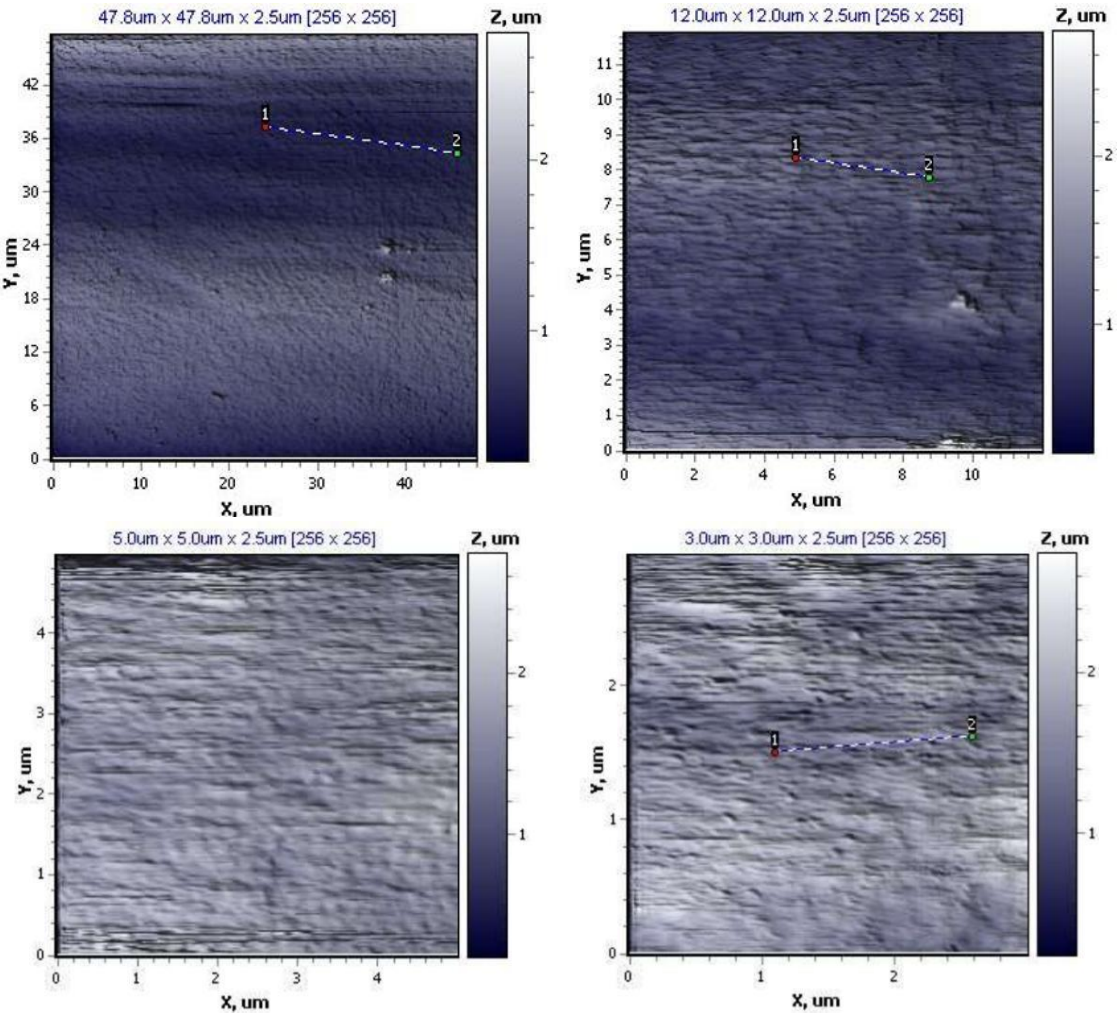


Рисунок 2.26 – Атомно–силовий знімок поверхні старого електроду з плівкоютовщиною 3 шари YX типу

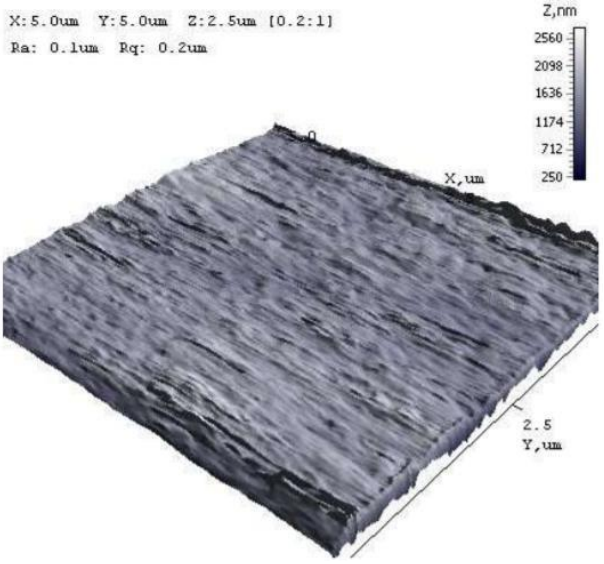


Рисунок 2.27 – Тримірна карта поверхні старого електроду з плівкою товщиною 3 шари YX типу

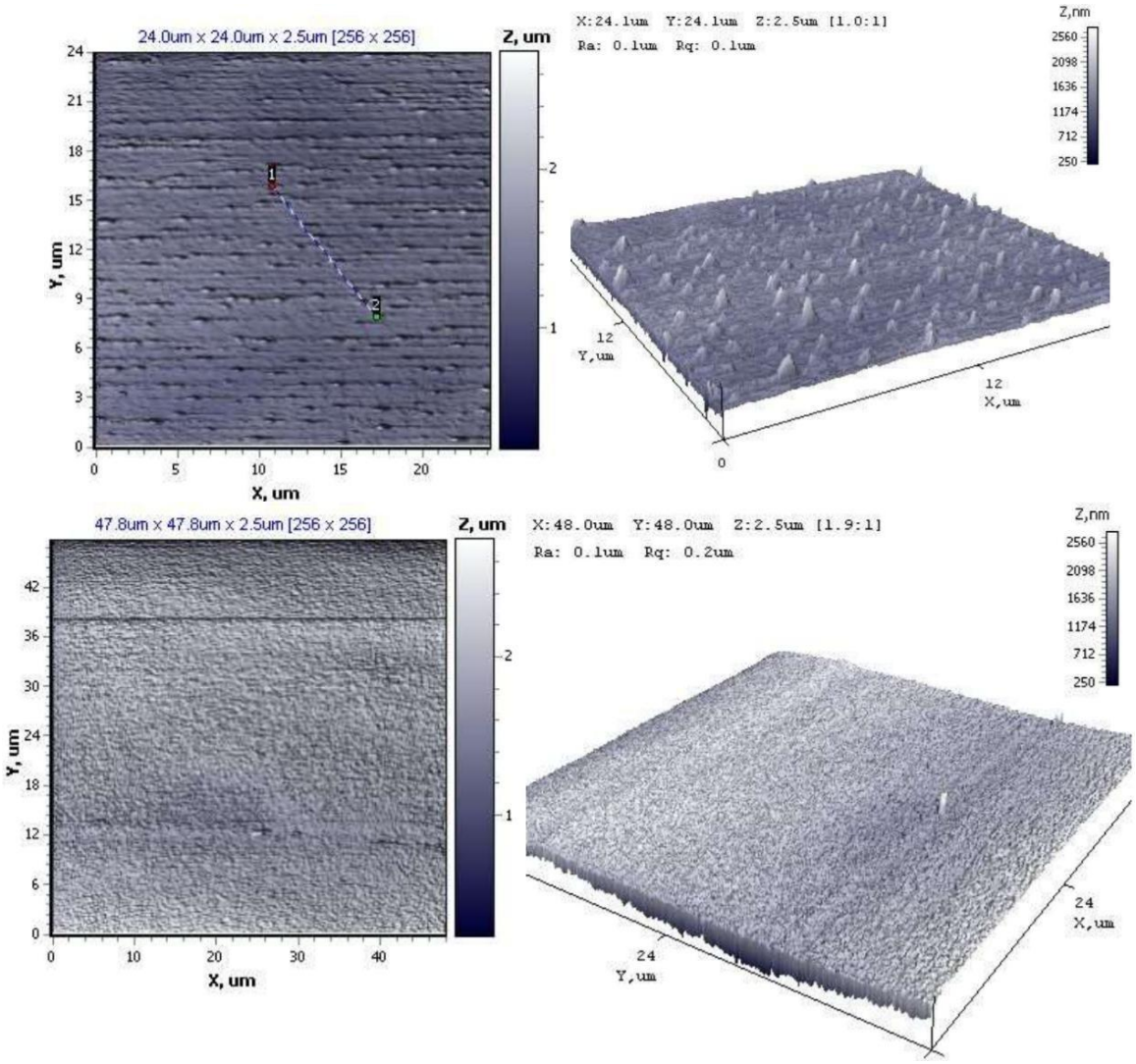


Рисунок 2.28–29 – Атомно–силовий знімок поверхні чистого електроду. До (2 зверху) та після (2 знизу) промивання водою

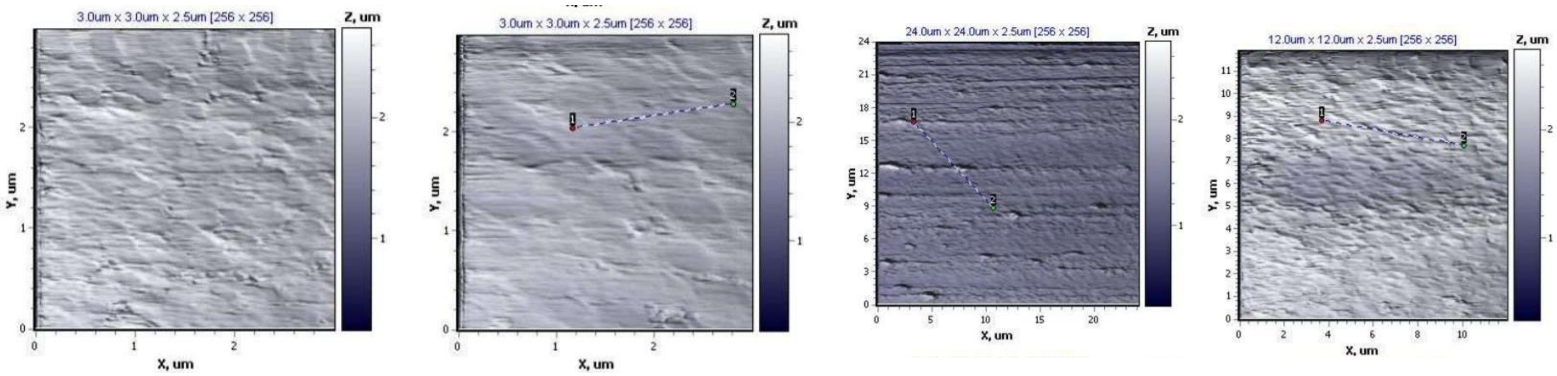


Рисунок 2.30 – Атомно–силовий знімок поверхні чистого електроду післяпромивання дистильованою водою

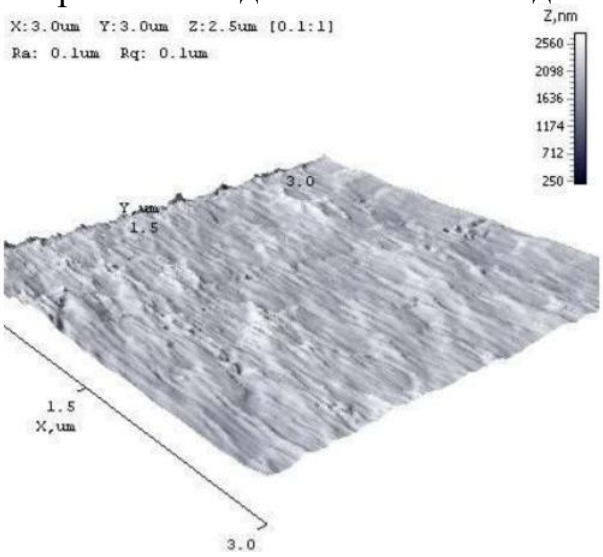


Рисунок 2.31 – Тримірна карта поверхні чистого електроду нового, після промиваннядистильованою водою

З перелічених вище даних можна отримати таке: на чистому вживаному ІТО є кілька 2-мікронних «піків» у невеликій кількості, але в середньому різниця у висоті становить 100-200 нм. На новій підкладці без покриття спостерігається безліч впорядкованих мікронних піків, і після промивання водою кількість піків зменшилася на 80-90%. У разі одношарової підкладки видно, що структура піків стає невпорядкованою після нанесення плівки. При більш високій роздільній здатності піки приблизно в 2 рази менше існуючих і видно з великим поділом. В електроді після електрохімії видно сильно пошкоджену підкладку, можливо, пошкодження було викликане електрохімією та особливостями цього типу осадження ІТО, оскільки на інших підкладках такі сильні

нерівності не спостерігаються. Завдяки датчикам з подвійним шаром товщини та Y-подібної плівці кількість та висота виступів зменшуються, а гладкість поверхні збільшується. При використанні двошарових датчиків кількість та висота піків зменшуються, а гладкість поверхні збільшується. Згідно електрохімії, найвища роздільна здатність показує «шорсткість» поверхні підкладки, а різниця у висоті більша, ніж у інших зразків. Хоча структура відповідає формі поверхні типового ІТО, вона одночасно перевищує його за розміром, шириною та висотою піків у 2,5 рази, що особливо помітно при максимальному дозволі. Ця аномалія є унікальною для цього типу плівки. Щодо тришарової плівки типу YX, то при дуже грубому розгляді можна помітити досить низьку деформацію поверхні, її високу гладкість. Піки, присутні на кожній із підкладок, приблизно в 2-4 рази менше, ніж в інших зразках. Судячи зі скану, можна сказати, що цей вид плівки найякісніший і зносостійкий. Експериментально виявлено необхідність подальшого промивання новостворених ІТО дистильованою водою. Враховуючи наявні дані сканування, найцікавішими є плівки X та YX. Остання має найвищу зносостійкість, але трохи менш гладка, ніж плівка типу X. Якщо можна уникнути багаторазового збільшення кількості наноструктур, найбільш раціональним рішенням буде саме використання плівок типу X.

2.3.4 Результати дослідження електрохімічної активності поверхні сенсорів методом циклічної вольтамперометрії.

ЦВАМ дозволяє кілька циклів подачі напруги на досліджувану систему. Три електроди (робочий, протиелектрод та порівняння) встановлені стаціонарно, при цьому на них із заданою швидкістю подається напруга. Значення електричного струму записується, що дозволяє бачити процеси, що відбуваються у розчині. Дослідження проводилися в мілімолярному розчині гексаціанофератів заліза (II) та (III). Було досліджено електрохімічні властивості чистих електродів (як нових, так і старих), електродів з плівками ПММА, плівками ПММА/ДФА

різної кількості шарів. Аналіз результатів можна побачити у наступному.

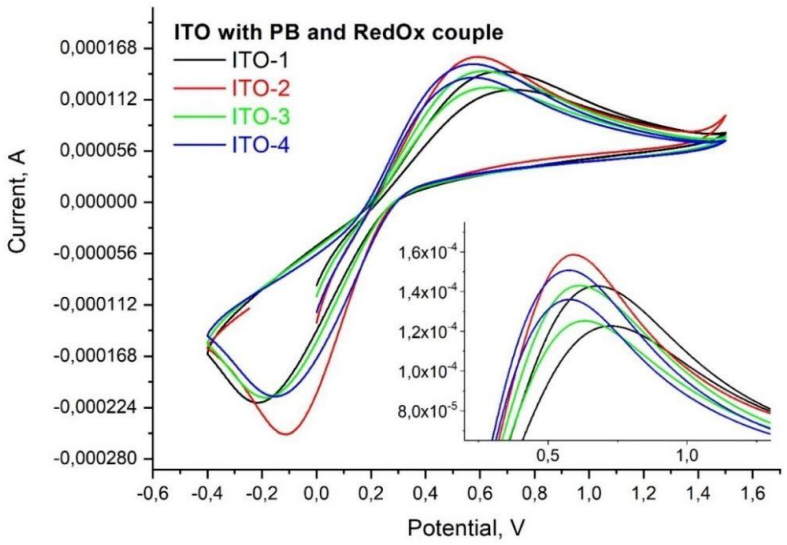


Рисунок 2.32 – Вольтамперограма старих електродів в розчині Fe^{2+}/Fe^{3+}

Мабуть, вже досліджені чисті електроди мають досить низьку електрохімічну поверхневу активність. При цьому форма кривих абсолютно однакова, з чого можна зробити надзвичайно важливий висновок: згідно з дослідженнями всі електроди мають практично однакову електрохімічну активність, різниця в сигналах ЕХЛ та інших даних буде обумовлена саме відмінністю складу плівки.

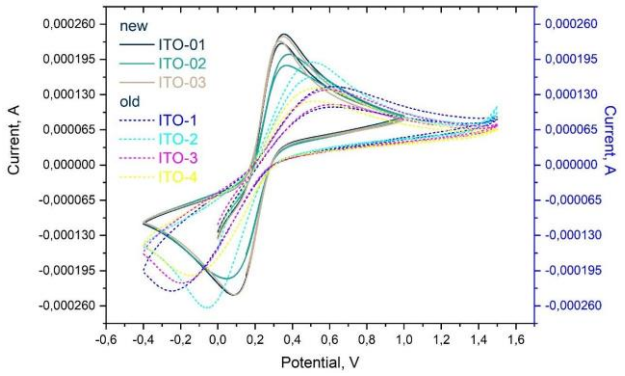


Рисунок 2.33 – Вольтамперограма чистих старих та нових електродів в розчиніFe^{2+}/Fe^{3+}

Нові електроди демонструють значно більш виражену поверхневу реактивність. Форма кривих вольтамперограми гостріша, ніж у підкладок, поверхня нова, більш зерниста (за даними АСМ), тому процеси окислення і відновлення на ній набагато краще. Нова поверхня активніша, краще віддає електрони. Тоді використання підкладок із фольгою погіршує або забиває поверхню, що важко сказати. Швидше за все, проблема у деградації. Тому згодом необхідно знайти спосіб хімічно перетравлювати поверхню електродів. Були проведені випробування для кондиціонування поверхні сумішшю хрому, але в такому розчині плівка оксиду індію та олова фізично втягнулася, і електрод став звичайним шматком скла. Вибір хімічного травлення потребує окремого дослідження.

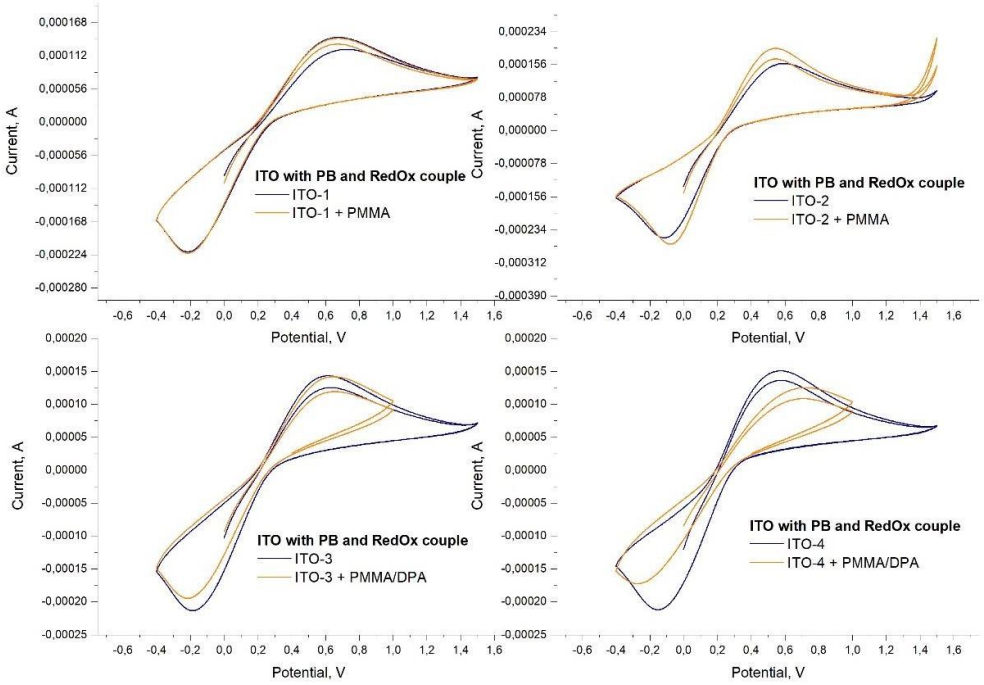


Рисунок 2.34 – Вольтамперограми електродів чистих та з плівками ПММА таПММА/ДФА в розчині Fe^{2+}/Fe^{3+}

Наступні результати показало дослідження полімерів та полімерних плівок іммобілізованим люмінофором. У разі деяких електродів нанесення полімерних плівок призводило до збільшення електрохімічної активності поверхні, крива вольтамперограми ставала крутішою, а значення струму були вищими. З іншого боку, плівки із люмінофором знижували електрохімічну активність поверхні. З цього можна зробити висновок, що

полімерна плівка розміщена таким чином, що тунелювання електронів і доступність стають вищими, можливо, через полярність середовища ПММА, чого немає в присутності ДФА. ДФА схильний до утворення пакетних зв'язків, змінює загальну діелектричну проникність середовища та змінює мікроструктуру плівки. Однак про це не можна говорити виключно на підставі ЦВАМ. Було виявлено ефект поліпшення провідності полімеру ПММА.

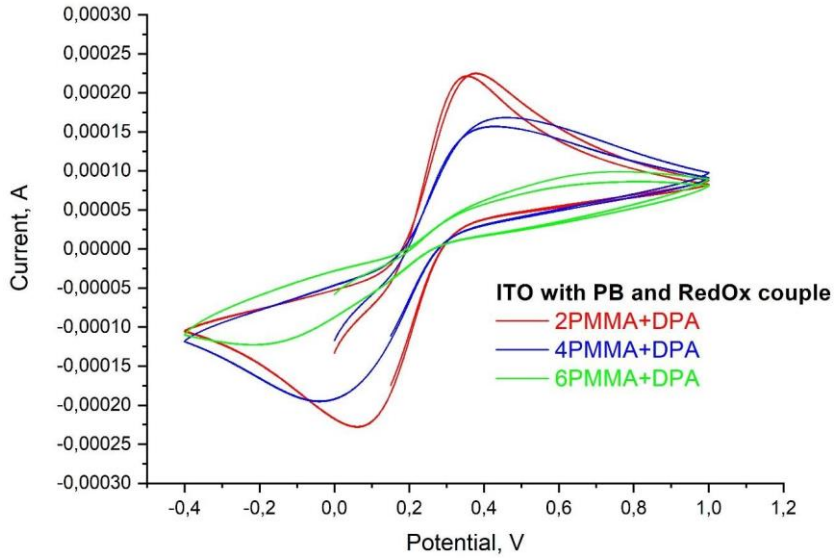


Рисунок 2.35 – Вольтамперограми електродів із різною кількістю плівок полімеру із люмінофору в розчині Fe^{2+}/Fe^{3+}

Найголовніше – проаналізувати вплив кількості шарів на електрохімічну активність поверхні. Було виявлено, збільшення кількості шарів веде до зниження активності. Таким чином, можна зробити висновок, що використання плівок з великою кількістю шарів негативно позначиться на електролізі ядра-агента – аналіту; менша кількість молекул/іонів аналіту прийматиме електрон і порушуватиме люмінофор у плівці. Що нижче концентрація аналіту, то менше сигналу буде отримано. Тому в дослідженнях це слід враховувати, виходячи з умов експерименту, контролюючи кількість шарів відповідно до всіх даних цієї роботи: чим більша товщина, тим менше шкоди буде завдано люмінофор. стабільність плівки, але провідність та можливість тунелювання електронів між

поверхнею та аналітом також будуть нижчими, що призведе до зниження чутливості.

2.3.5 Результати вибору оптимальних умов для ЕХЛ–аналізу.

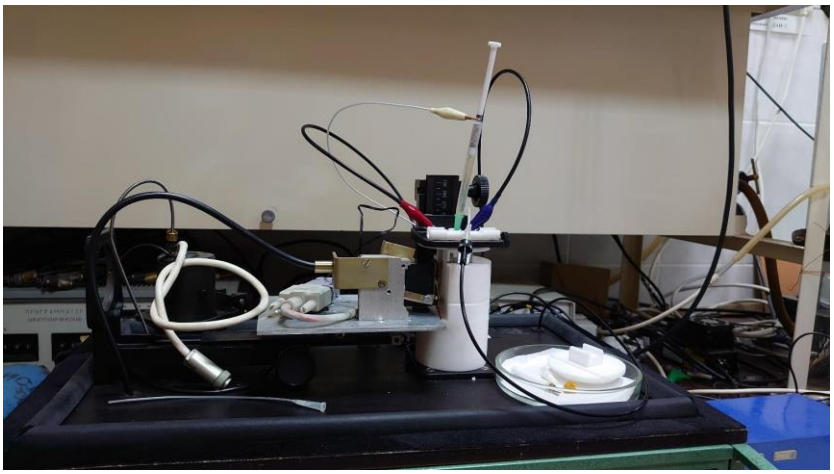


Рисунок 2.36 – Робоча установка для циклічної вольтамперометрії, суміщеної зфотоелектронним помножувачем для визначення ЕХЛ–сигналу

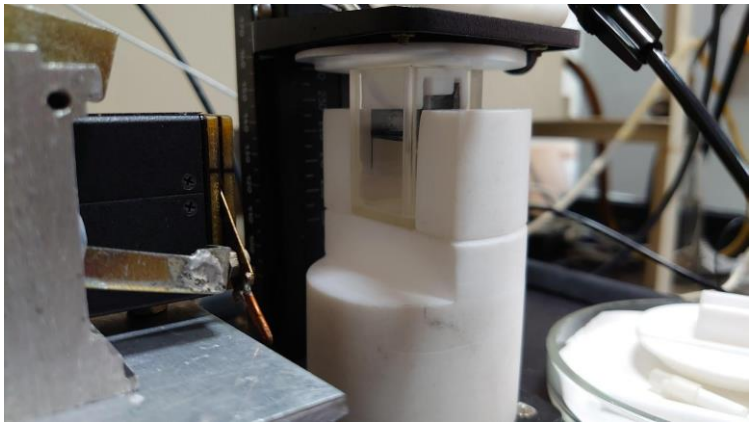


Рисунок 2.37 – Електрохімічна комірка: спектрофотометрична комірка з розчином ДФА

У воді, робочий електрод – сенсор на основі ІТО (зліва), протиелектрод – скловуглець (справа), електрод порівняння – хлоридсрібний (посередині); фотоелектронний помножувач із рухомою кареткою (у експерименті ставиться впритул до комірки у виїмку у фторопластовий тримач); газова трубочка для барботування (чорна в правій верхній частині)

Для аналізу ЕХЛ використовувалися електроди з плівками ДФА у

матриці ПММА; плівки з рубрену та стеаринової кислоти не використовувалися з зазначених вище причин. Для плівок ДФА були досліджені властивості різної кількості шарів, різних типів плівок, старих та нових електроди, відтворюваність результатів між різними електродами з одним і тим самим типом плівок.

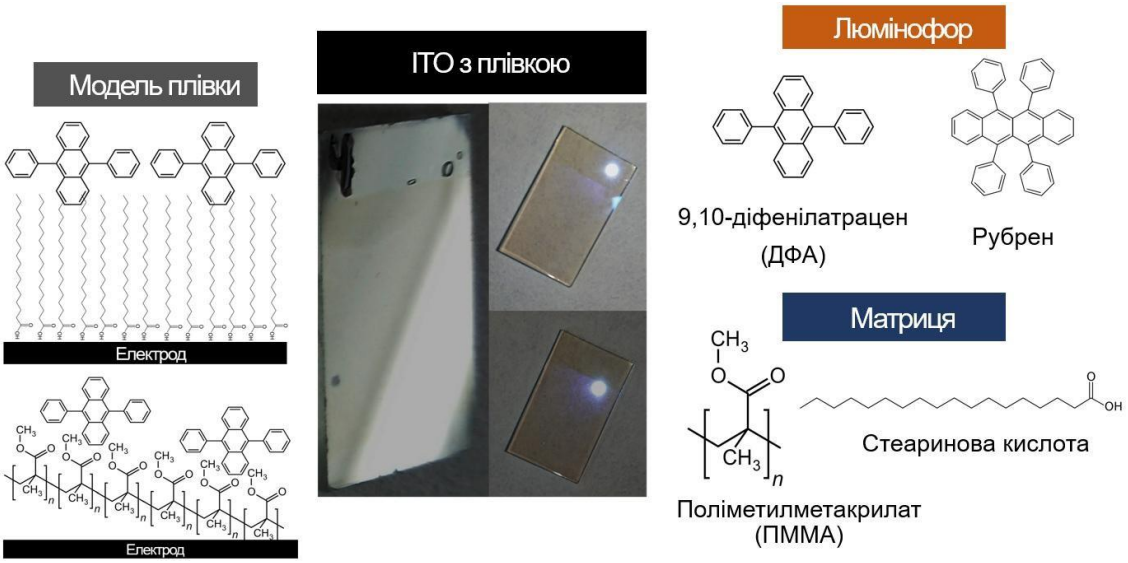


Рисунок 2.38 – Сенсори на основі ІТО, люмінофори, матриця та модель плівки

Як сореагент використовувався тетрафенілборат натрію (ТФБН) у фосфатному буфері. Цей коефіцієнт разом з отриманими датчиками давав інтенсивний сигнал ЕХЛ. При цьому на вольтамперограмі спостерігається специфічна електрохімічна хвиля, пов'язана з трансформацією ТФБН (сірий колір), а на хвилі ЕХЛ (червоний колір) видно два гребені. Це дозволяє оцінити наявність фізико-хімічних процесів, що протікають при електроліз ТФБН. Важливо відзначити, що сигнал ЕХЛ також сильний.

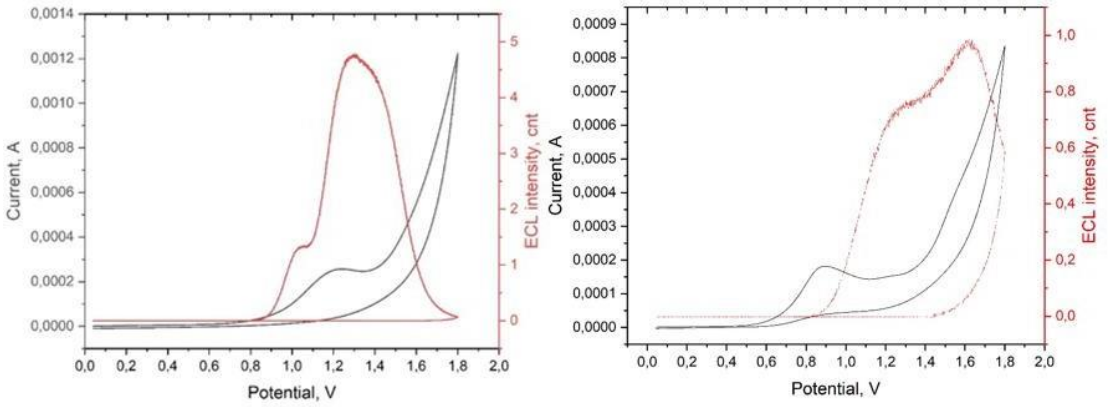


Рисунок 2.39 – Вольтамперограма і ЕХЛ–сигнал для ТФБН/фосфатний буфер і сенсорана основі 2 Y ПММА/ДФА

У той же час кожен наступний цикл програми потенціалу до однієї і тієї ж системи дає сигнал ЕХЛ, зміщений область більш високих потенціалів. ЕХЛ – сигнал збільшується з кожним циклом, але перша хвиля ніколи не повторюється.

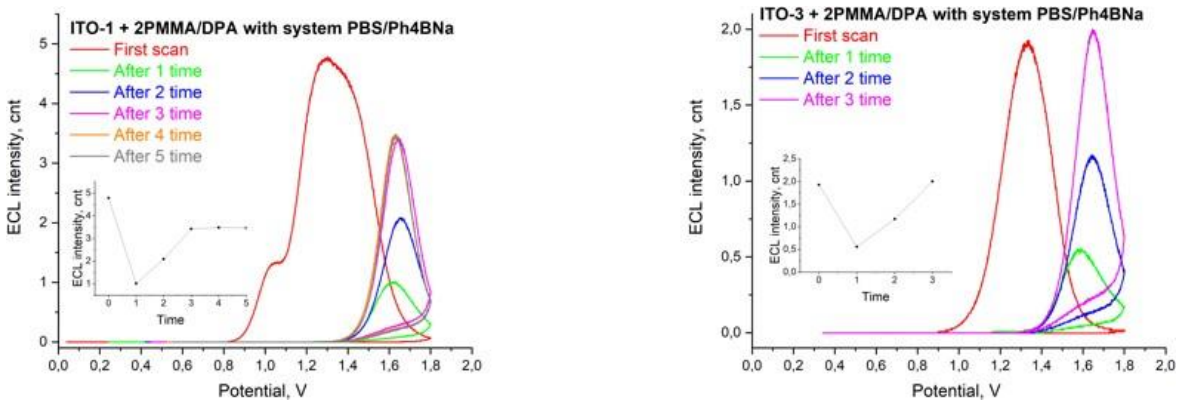


Рисунок 2.40 – Залежність ЕХЛ–сигналу від кількості циклів електролізу

На вольтамперограмі видно, що з кожним циклом електролізу значення струму знижується до фонового рівня. Сигнал ЕХЛ підвищується до певного рівня та починає знижуватися. Чисті електроди у розчині ТФБН також дають сигнал ЕХЛ, але з низькою інтенсивністю. Все це говорить про те, що при електролізі розчину ТФБН утворюються частки високої енергії, здатні до їхньої люмінесценції. Але в присутності молекули ДФА частинки віддають їй свою енергію, адсорбуючи на поверхні електрода. З кожним циклом кількість частинок електролізу ТФБН збільшується, а люмінофор у верхніх шарах хімічно незворотно змінюється. Отже, спочатку збільшується сигнал,

оскільки утворюється плівка продуктів електролізу, потім коли досягає певної межі, люмінофор починає необоротно окислюватися, унаслідок чого сигнал починає падати.

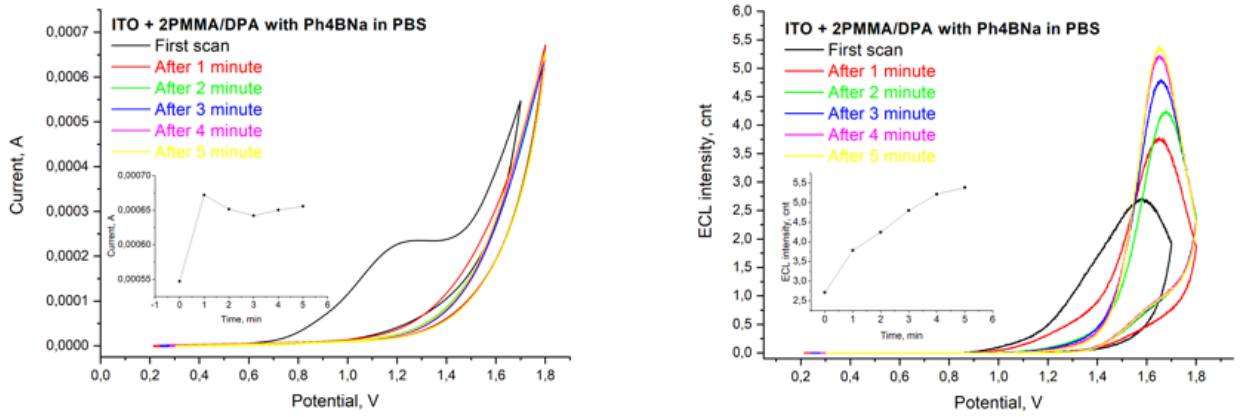


Рисунок 2.41 – Залежність дифузійного струму і інтенсивності ЕХЛ–сигналу відкількості циклів електролізу

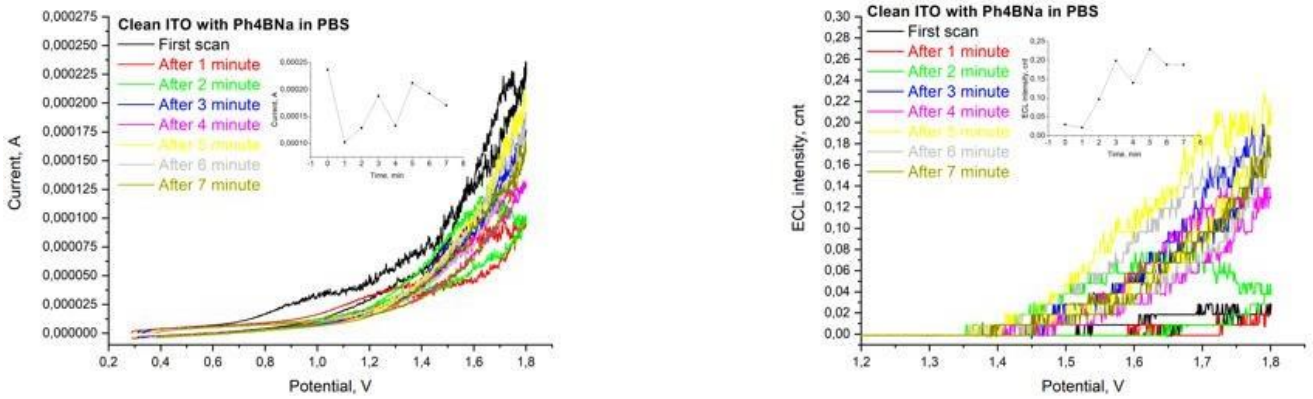


Рисунок 2.42 – Залежність дифузійного струму і ЕХЛ–сигналу від кількості циклівелектролізу для чистого ІТО–електрода

Також було показано, що датчик ПММА/ДФА із трипропіламіном, досить популярним основним реагентом, не подає сигнал. У той самий час фонові зображення розчину перхлорату літію сильно світилися. Додавання ТПА значно знизило інтенсивність сигналу, змінило форму кривої та її потенціал. Очищення перхлорату літію органічними розчинниками (толуолом) використання реагентів інших марок не змінює хвилю ЕХЛ. Сигнал ЕХЛ залишається сильним.Використання чистого електрода змінить форму

вольтамперометричної кривої. Можна судити, що катіон літію специфічно впливає на електроліз ДФА у водному середовищі, оскільки не було отримано аналогічних результатів для осаджень перхлорату натрію і ТФБН калію.

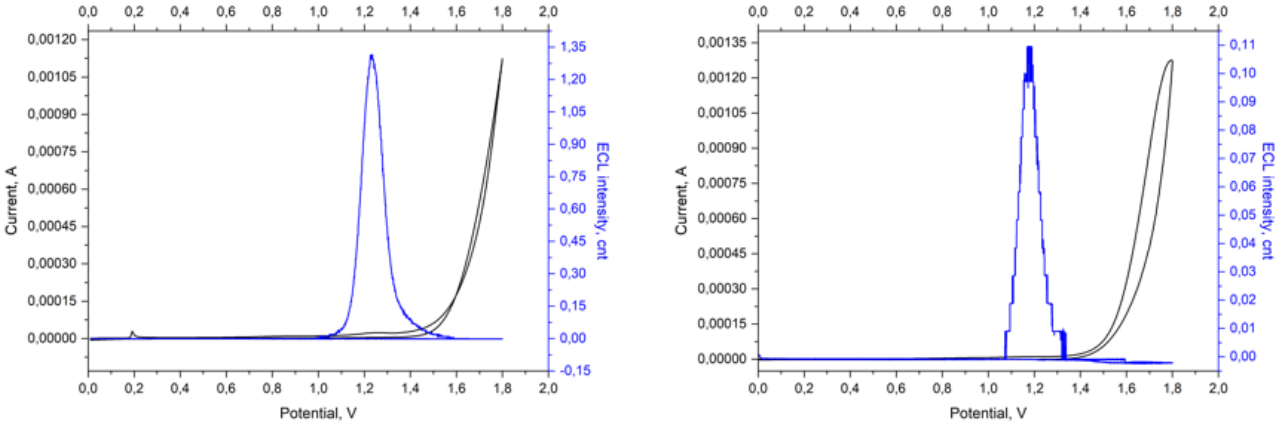


Рисунок 2.43 – Вольтамперограма і ЕХЛ–сигнал водного розчину перхлорату літію

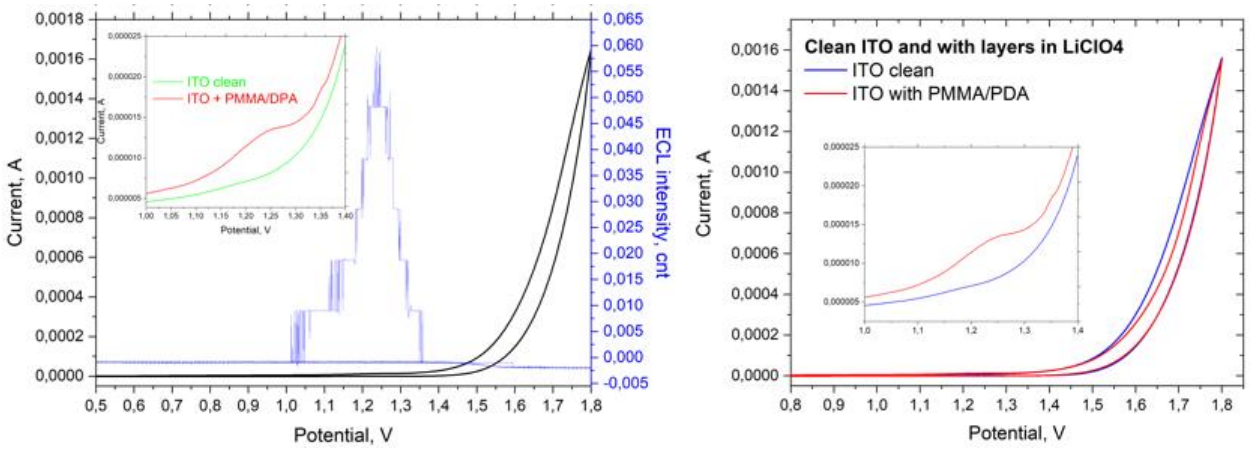


Рисунок 2.44 – Порівняння вольтамперограми для розчину перхлорату літію з чистимелектродом і електродом із плівками люмінофору

Ефект перхлорату літію вивчений недостатньо і потребує подальших досліджень. Заміна катіону літієм на натрій призводить до зникнення сигналу. Огляд літератури показує, що система ТПА від ДФА не дає сигналу ЕХЛ, тому що окислення ТПА не забезпечує потрібну енергію збудження для люмінофора. Як згадувалося вище, ми помітили, що система все ще генерує

ЕХЛ-хвилю, характерну для ТПА, хоча вона значно мала за інтенсивністю. На наведеному нижче графіку показаний синій сигнал ЕХЛ, його форма обумовлена спеціальною програмною обробкою даних із пристрою.

У водному розчині ТПА є лужним, тому середовище стає лужним. Зменшення сигналу ТПА по відношенню до перхлората літію може викликати зміну pH середовища, так і особливості поведінки катіону літію зі сполуками амонію. Проте можна сказати, що ТПА з катіоном літію в окисному розчині забезпечує необхідну енергію збудження для ДФА в плівці. Однак, судячи з літературних даних, енергія збудження для рубрена є достатньою для ТПА у кількох середовищах.

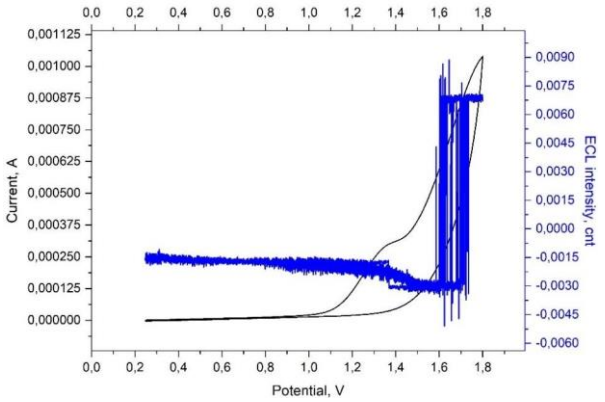


Рисунок 2.45 – Вольтамперограма й ЕХЛ–сигнал для $LiClO_4$/ТПА й сенсора на основі2 Y ПММА/ДФА

Наступним циклом досліджень було вивчення різних типів плівок із різними шарами. Для датчиків, для яких перевірявся кут змочування (таблиця 2.5), вийшли такі результати:

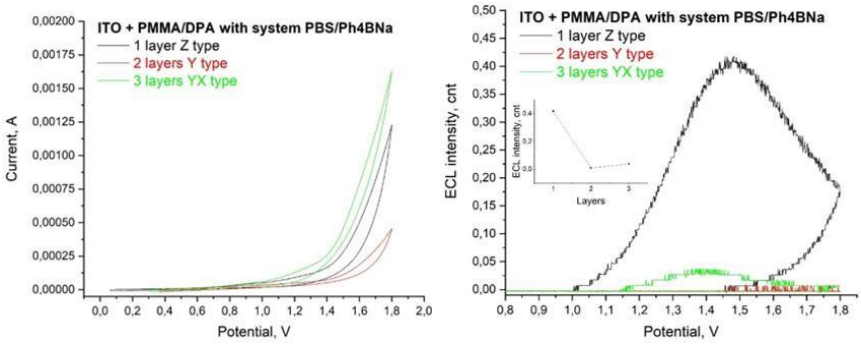


Рисунок 2.46 – Вольтамперограма і ЕХЛ–сигнал для ТФБН у фосфатному буфері ісенсорів на основі ПММА/ДФА

Порівняння старих і нових електродів показує, що нові електроди мають кращу провідну поверхню. Формат сигналу ЕХЛ має інший формат, який може детальніше показати електрохімічне перетворення ТФБН на поверхні електрода. Тому необхідно враховувати цей факт у майбутніх дослідженнях.

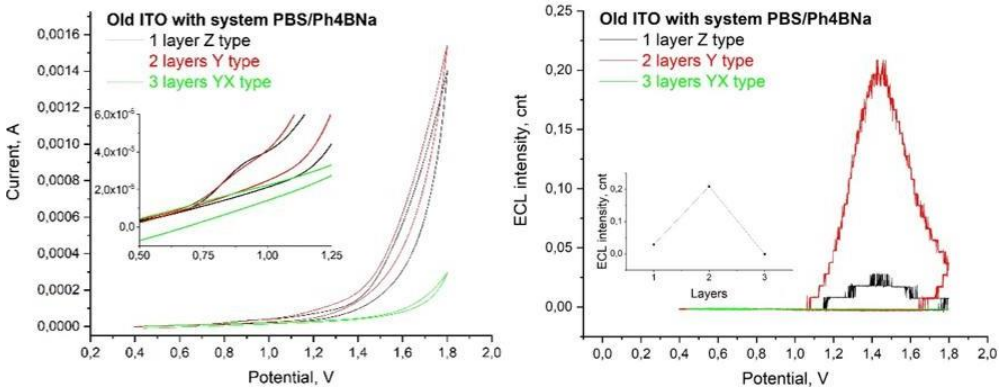


Рисунок 2.47 – Вольтамперограма і ЕХЛ–сигнал для ТФБН у фосфатному буфері ісенсорів на основі ПММА/ДФА. Старі електроди

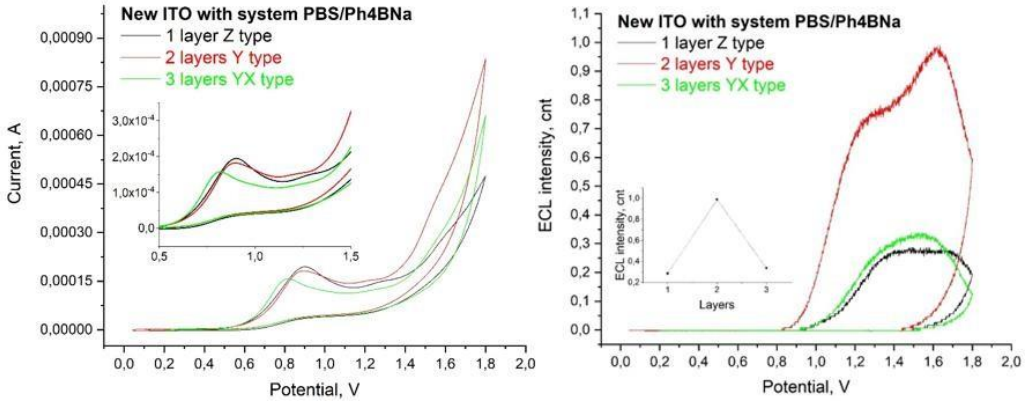


Рисунок 2.48 – Вольтамперограма і ЕХЛ–сигнал для ТФБН у фосфатному буфері ісенсорів на основі ПММА/ДФА. Нові електроди

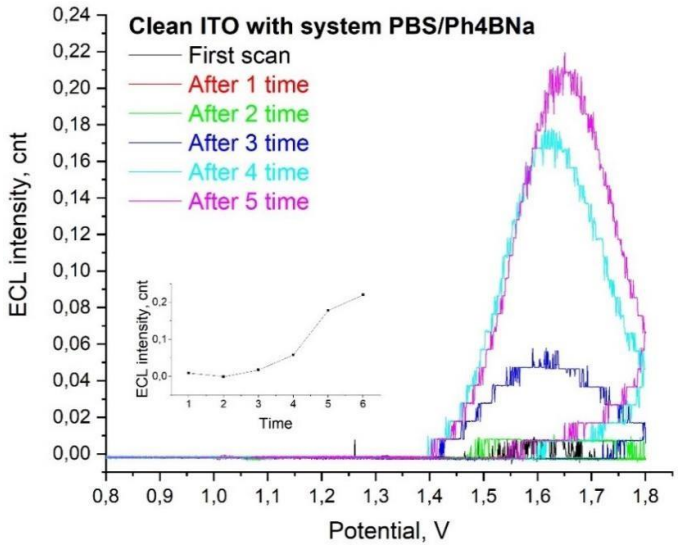


Рисунок 2.49 – ЕХЛ–сигнал для ТФБН у фосфатному буфері для абсолютно чистого інового електроду

Це показує, що зі старими електродами специфічна хвиля окислення ТФБН видно лише тонким шаром. Ця хвиля показана на графіку, що додається, для вольтамперограм. Схоже на маленьку гребінець. З новими електродами можна побачити на всіх типах фольги. Чистий електрод також випромінює світловий сигнал, тому що, як згадувалося вище, при електролізі ТФБН утворюються люмінесцентні частки, які у присутності люмінофора збуджують енергію та займаються.

Електроди, що були проаналізовані, були помиті, вичищені й на них знов були нанесені ті самі плівки. Результати:

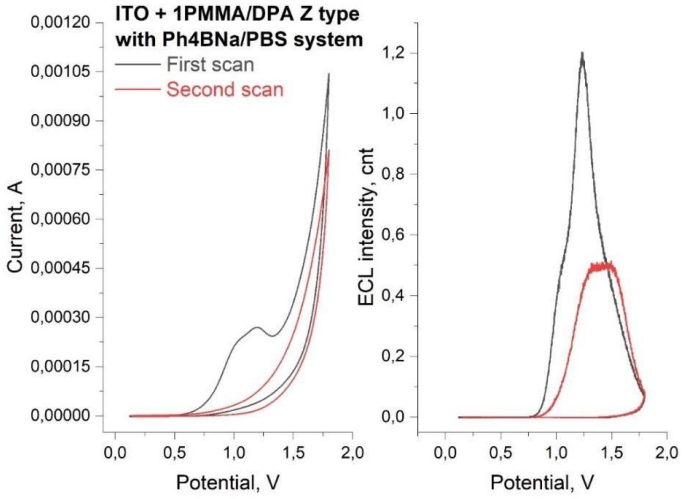


Рисунок 2.50 – Вольтамперограма та ЕХЛ–сигнал для ТФБН у фосфатному буфері дляелектроду з плівкою товщиною 1 шар Z типу

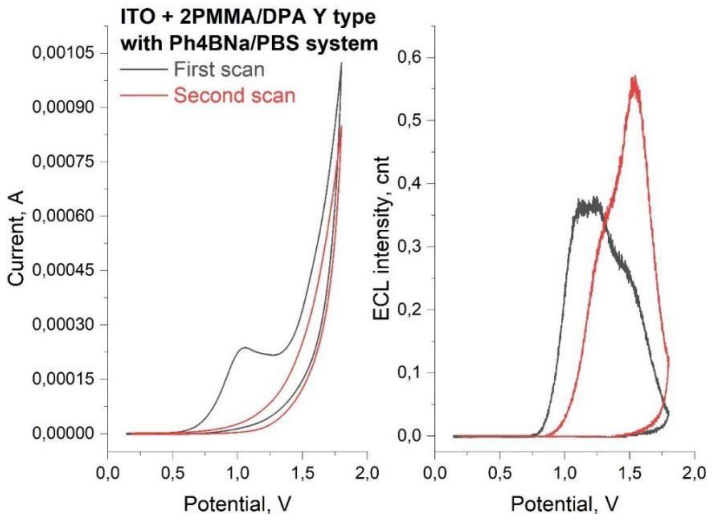


Рисунок 2.51 – Вольтамперограма та ЕХЛ–сигнал для ТФБН у фосфатному буфері дляелектроду з плівкою товщиною 2 шари Y типу

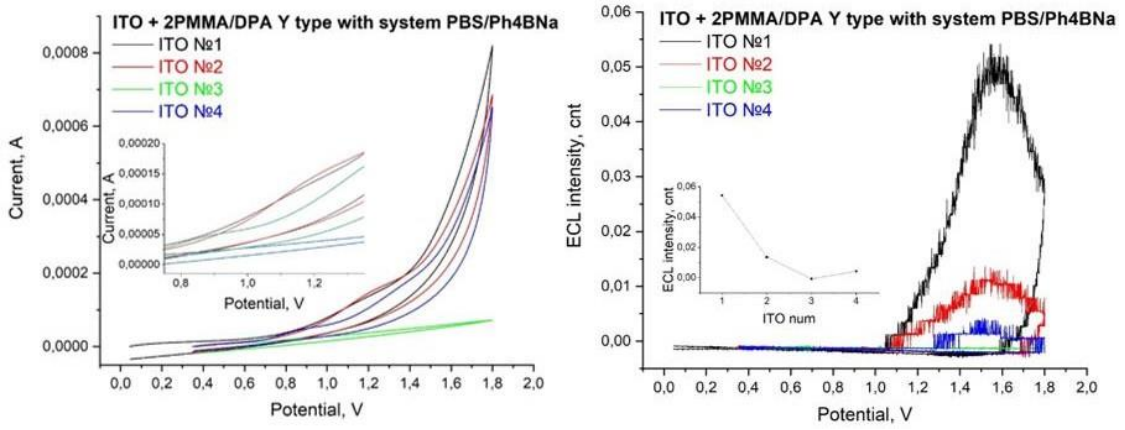


Рисунок 2.52 – Вольтамперограма та ЕХЛ–сигнал для ТФБН у фосфатному буфері дляелектродів з плівкою товщиною 2 шари Y типу

Мабуть сигнал іншої природи. Порядок нанесення фольги вказано у номері електрода. Це може вказувати на те, що хоча для функціонування ванни Ленгмюра-Блоджетт потрібен деякий поверхневий тиск, при першому нанесенні з поверхні може збиратися більше матеріалу. Однак це не підтверджено. Вирішили стандартизувати метод створення розчинів, тому створили фіксатори, стандартні пластикові трубки з невеликою масою полімеру. До нього додавали 500 мкл хлороформу, покритого плівкою ПТФЕ, поміщали в ультразвукову ванну на 180 секунд, потім відразу ж додавали до робочого розчину.

2.3.6 Результати дослідження аналітичних властивостей системи «ТФБН +ДФА».

Щоб зменшити вплив розчинення полімеру, необхідно перевірити аналітичні властивості системи. Для цього було приготовлено розчини модельного аналіту ТФБН різної концентрації – $1 \cdot 10^{-6}$, $1 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, було приготовано 2,0 мл розчину ТФБН концентрації 0,01 моль/л, з нього відібрали 100 мкл (0,1 мл) аліквоту й розвели до 1,0 мл. Для створення концентрації $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л відбиралось 7,0 мкл розчину 0,001 моль/л до 7,0 мл фосфатного буферу. Для створення концентрації $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л відбиралось 63,5 мкл розчину 0,001 моль/л до попереднього розчину. Для створення концентрації $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л відбиралось 63,5 мкл розчину 0,01 моль/л до попереднього розчину. Для створення концентрації $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л відбиралось 700 мкл розчину 0,001 моль/л до попереднього розчину. Концентрації навмисно вказані з такою кількістю значущих чисел, бо вони являються орієнтовними.

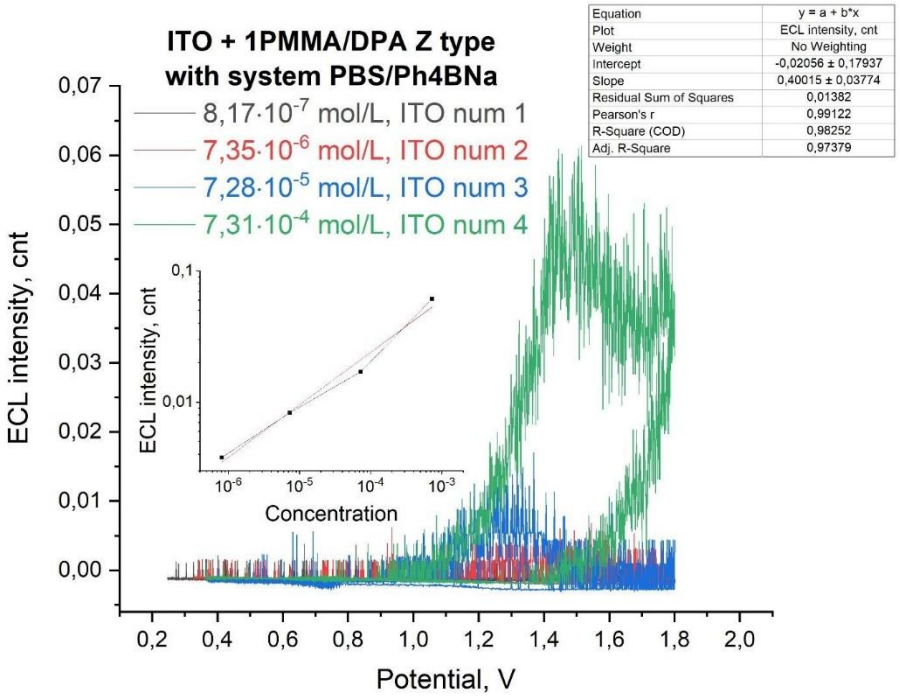


Рисунок 2.53 – Градуювальний графік залежності інтенсивності світла від концентрації ТФБН в розчині для електроду з плівкою 1 Z типу (вкладений графік використовує логарифмічну шкалу)

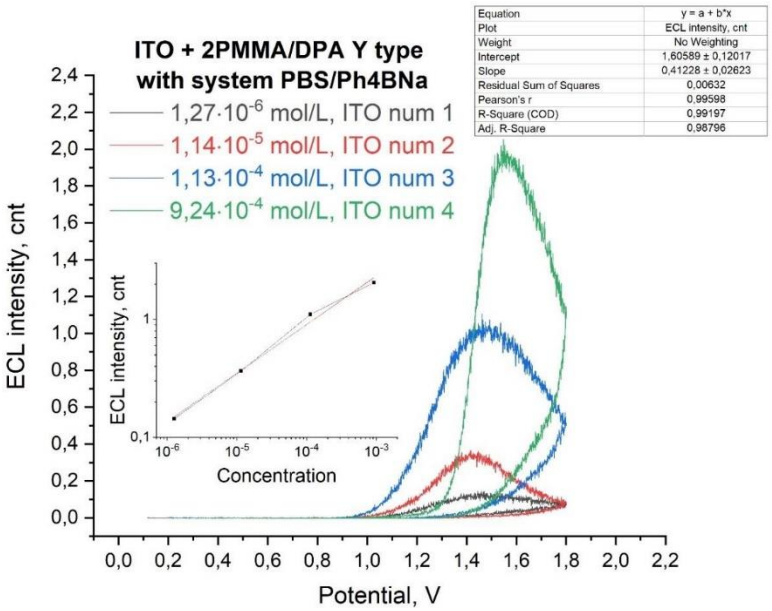


Рисунок 2.54 – Градуювальний графік залежності інтенсивності світла від концентраціїТФБН в розчині для електроду з плівкою 2 Y типу (вкладений графік використовує логарифмічну шкалу)

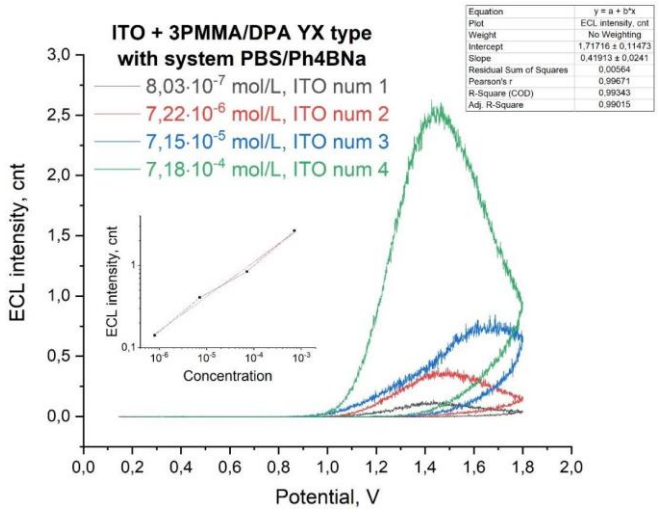


Рисунок 2.55 – Градуювальний графік залежності інтенсивності світла від концентрації ТФБН в розчині для електроду з плівкою для 3 YX типу (вкладений графік використовує логарифмічну шкалу)

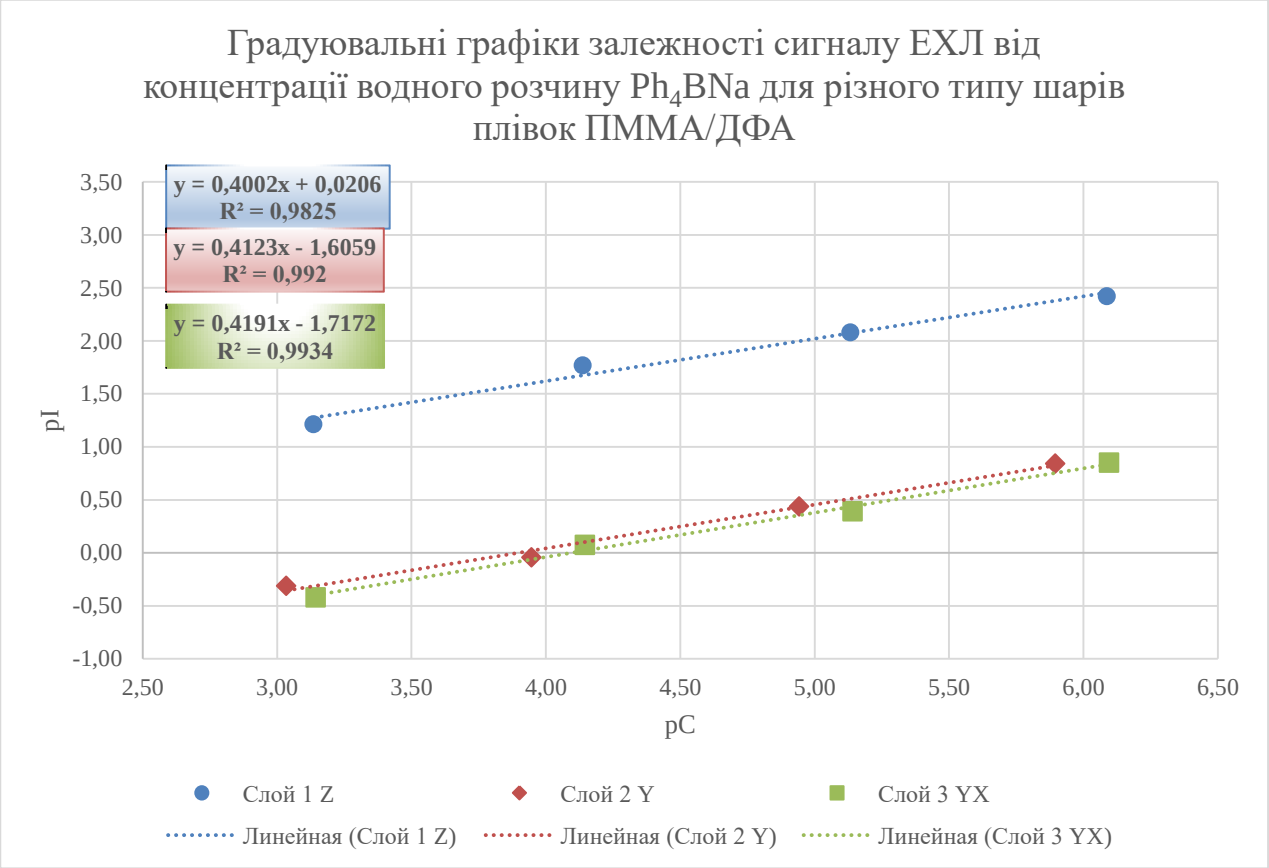


Рисунок 2.56 – Градуювальний графік залежності інтенсивності світла від концентрації ТФБН для різних типів плівок. Використовується від'ємні значення логарифму світлата концентрації (–lgI та –lgC відповідно)

У разі збільшення кількості шарів значення чутливості плівок як сенсорів збільшується. Для калібрування використовувалися негативні логарифми значення концентрації та максимальної інтенсивності світла. Отримані значення калібрування наведені в таблиці (Таблиця 2.6).

Таблиця 2.6 – Рівняння градуювальної залежності для електродів з різним числомнанесених плівок

Кількість шарів	**Тип плівки**	**Рівняння** ***pI = a + в pC***	**R^2**
1	Z	(0,40±0,04)pC	0,982
2	Y	–(1,61±0,12)+(0,41±0,03)pC	0,992
3	YX	–(1,72±0,11)+(0,42±0,02)pC	0,993

Загалом, довірчий інтервал значень такий, що майже однаковий для трьох типів плівки. Статистично нахил не дуже відрізняється. Однак самі графіки показують, що чим більше шарів, тим більше виходить сигнал ЕХЛ, що дуже важливо для низьких концентрацій це можливо завдяки будь-якому члену калібрувальної залежності. Можна дійти висновку, що залежність кількості світла від концентрації в логарифмічних одиницях є лінійною і зі збільшенням кількості шарів відгук моделі системи також збільшується, хоча нахил залишається майже незмінним, але точка перетину рівняння змінюється, вказуючи на більшу інтенсивність світла.

ВИСНОВКИ

1. Досліджено та створено електроди на основі оксидів індію(III)–олова(IV) (ІТО–електроди), покриті методом Ленгмюра-Блоджетт поліметилметакрилатною плівкою (ПММА) або плівкою стеаринової кислоти (СК) з іммобілізованим люмінофором 9,10–дифенілантраценом (ДФА) або рубреном; у якості фонового електроліту використано фосфатний буфер, перхлорати натрію й літію; у якості сореагентів застосовано тетрафенілборат натрію (ТФБН) і тріпропіламін (ТПА).

2. Доведено, що за даними зйомок крайового кута змочування, орієнтація молекул плівки полімеру ПММА не залежить від способу нанесення на поверхню; перший шар плівки робить поверхню модифікованих електродів різко гідрофобною, а кожний наступний – гідрофільною.

3. Доведено, що методом твердофазної флуоресценції при імпульсному фотозбужденні лазером (л=405 нм) полімер ПММА, на відміну від мономеру СК, є ефективним плівкоутворюючим середовищем із високим ступенем переносу люмінофора.

4. Встановлено, що з використанням методу атомно-силової мікроскопії морфологія поверхні модифікованих електродів, їх архітектура й геометрія залежить від кількості шарів — двошарові плівки Y-типу мають розвинену глобулярну структуру, є більш стійкими.

5. Доведено, що методом циклічної вольтамперометрії електрохімічна активність поверхні модифікованих електродів зменшується в міру зростання кількості шарів; водночас різко зростає сигнал ЕХЛ при переході від одношарових до двошарових плівок і майже не змінюється при збільшенні шарів. На відміну від перхлорату натрію, перхлорат літію дає фонове світіння.

6. Встановлено лінійну логарифмічну залежність інтенсивності світіння від концентрації сореагенту ТФБН (аналіту) у діапазоні концентрацій 1·10–6 – 1·10–3 моль/л для електродів із трьома видами нанесених плівок (різної кількості шарів).

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Miao W. Electrogenerated chemiluminescence and its biorelated applications. Chemical reviews. 2008, 108(7), P.2506-2553.

2. Hercules D. M. Chemiluminescence resulting from electrochemically generated species. Science. 1964, 145(3634), P.808-809.

3. Visco R. E., Chandross E. A. Electroluminescence in solutions of aromatic hydrocarbons. Journal of the American Chemical Society. 1964, 86(23),P.350-5351.

4. Santhanam K. S. V., Bard A. J. Chemiluminescence of electrogenerated 9, 10-Diphenylanthracene anion radical1. Journal of the American Chemical Society. 1965, 87(1), P. 139-140.

5. Dufford R. T., Nightingale D., Gaddum L. W. Luminescence of Grignard compounds in electric and magnetic fields, and related electrical phenomena. Journal of the American Chemical Society. 1927, 49(8), P.1858-1864.

6. Harvey N. Luminescence during electrolysis. The Journal of Physical Chemistry. 1928, 33(10), P.1456-1459.

7. А.И. Бых, И.Ф. Огороднейчук, Ю.К. Худенский. Оптохемотроника. К.: Техника, 1978, 144с.

8. Yin X. B., Dong S., Wang E. Analytical applications of the electrochemiluminescence of tris (2, 2′-bipyridyl) ruthenium and its derivatives. TrAC Trends in Analytical Chemistry. 2004, 23(6), P.432-441.

9. Vasyanovitch D. A., Zholudov Y. T., Rozhitskii N. N. Possibility of a laser action under electrochemical excitation in a cell with a multilayer working electrode. Semiconductor Physics Quantum Electronics & Optoelectronics. 2004, 7(3), P.304-308.

10. Vasyanovitch D.A., Zholudov Y.T., Rozhitskii N.N. Modeling of the organic laser action driven by electrochemical pumping. 1st International conference on advanced optoelectronics and lasers CAOL`2003. Alushta 2003, 2, P.204–206.

11. Пат. 75764 Україна, МПК H01S 3/063. Хвилеводний лазер з електрохімічним збудженням: Пат. 75764 Україна, МПК H01S 3/063 Ю.Т.

Жолудов, М.М. Рожицький, Д.А. Васянович (Україна); ХНУРЭ. №75764; Заявл. 16.06.04; Опубл. 15.05.06, Бюл. № 15. 3.

12. Gerardi R. D., Barnett N. W., Lewis S. W. Analytical applications of tris (2, 2′-bipyridyl) ruthenium (III) as a chemiluminescent reagent. Analytica Chimica Acta. 1999, 378(1-3), P.1-41.

13. Kricka L. J. Chemiluminescence and bioluminescence. Analytical Chemistry. 1999, 71(12), P.305-308.

14. Timofeeva I. I., Vakh C. S., Bulatov A. V., Worsfold P. J. Flow analysis with chemiluminescence detection: Recent advances and applications. Talanta. 2018, P.179, 246- 270.

15. Li F., Liu J., Guo L., Wang J., Zhang K., He J., Cui H. High-resolution temporally resolved chemiluminescence based on double-layered 3D microfluidic paper- based device for multiplexed analysis. Biosensors and Bioelectronics. 2019, P.141, 111472.

16. Проскурнина Е. В. и др. Хемилюминесцентное определение гидропероксидов липидов в биологических жидкостях. Журнал аналитической химии.2017, 72(7), С. 639–644.

17. Н.Н. Рожицкий, А.И. Бых, М.А. Красноголовец. Электрохимическая люминесценция: монография. Х.: ХТУРЕ, 2000, 320с.

18. Smith Z. M., Adcock J. L., Barnett N. W., Francis P. S. Chemiluminescence| Liquid-Phase. Encyclopedia of Analytical Science. 2019, P.399-411.

19. Lv X., Xu X., Miao T., Zang X., Geng C., Li Y., Fang Y. Aggregation-Induced Electrochemiluminescence Immunosensor Based on 9, 10-Diphenylanthracene Cubic Nanoparticles for Ultrasensitive Detection of Aflatoxin B1. ACS Applied Bio Materials. 2020.

20. Liu J.–L., Tang Z.–L., Zhang J.–Q., Chai Y.–Q., Zhuo Y., Yuan R. Morphology–Controlled 9,10–Diphenylanthracene Nanoblocksas Electrochemiluminescence Emitters for MicroRNA Detection with One–Step DNA Walker Amplification. Analytical Chemistry. 2018, 90(8), P. 5298–5305.

21. Zholudov, Y. T., & Xu, G. Electrogenerated chemiluminescence at a 9,10–

diphenylanthracene/polyvinyl butyral film modified electrode with a tetraphenylborate coreactant. The Analyst. 2018, 143(14), P. 3425–3432.

22. Bonnesen P.V. Investigating the Mechanism of Catalytic Tetraphenylborate Decomposition Using Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry: Initial Studies in FY00, report. January 30, 2001, Tennessee.

23. Zholudov Y., Snizhko D., Kukoba A., Bilash H., Rozhitskii M. Aqueous electrochemiluminescence of polycyclic aromatic hydrocarbons immobilized into Langmuir–Blodgett film at the electrode. Electrochimica Acta. 2008, 54(2), P. 360-363.

24. Bard A. J. Electrogenerated chemiluminescence. CRC Press. 2004.

25. Miao W. Electrogenerated chemiluminescence. Handbook of electrochemistry, 2007, Elsevier, P. 541-590.

26. Kulmala, S., & Suomi, J. Current status of modern analytical luminescence methods. Analytica Chimica Acta. 2003, 500(1-2), P. 21-69.

27. Бых А.И., Васильев Р.Ф., Рожицкий Н.Н. Электрохемилюминесценция растворов органических соединений. Итоги науки и техники. Сер. Радиационная химия. Фотохимия. 1979, 2, 135с.

28. Forry S. P., Wightman R. M. Organic ECL systems. Electrogenerated chemiluminescence. 2004, P. 273-320.

29. Beideman F. E., Hercules D. M. Electrogenerated chemiluminescence from 9, 10-diphenylanthracene cations reacting with radical anions. Journal of Physical Chemistry. 1979, 83(17), P. 2203-2209.

30. Faulkner L. R., Tachikawa H., Bard A. J. Electrogenerated chemiluminescence. VII. Influence of an external magnetic field on luminescence intensity. Journal of the American Chemical Society. 1972, 94(3), P. 691-699.

31. Faulkner L. R., Bard A. J. Electrogenerated chemiluminescence. IV. Magnetic field effects on the electrogenerated chemiluminescence of some anthracenes. Journal of theAmerican Chemical Society. 1969, 91(1), P. 209-210.

32. Tachikawa H., Bard A. J. Electrogenerated chemluminescence. Effect of solvent and magnetic field on ECL of rubrene systems. Chemical Physics Letters. 1974, 26(2), P. 246-251.

33. A. Pighin, B. E. Conway. A correlation between the quantum efficiency of ECL and the redox potentials of rubrene in various solvents. Journal of The ElectrochemicalSociety. 1975, 122, P. 619–624.

34. Periasamy N., Santhanam K. S. V. Studies on efficiencies of electrochemiluminescence of rubrene. Proceedings of the Indian Academy of Sciences-Section A. 1974, 80(4), P. 194-206.

35. Fleet B., Kirkbright G. F., Pickford C. J. The electrogenerated chemiluminescence of pyrene and some related compounds. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. 1971, 30(1), P. 115-121.

36. Weller A., Zachariasse K. Chemiluminescence from radical ion recombination. Experimental evidence for triplet—triplet annihilation mechanism. Chemical Physics Letters. 1971, 10(2), P. 197-200.

37. Maloy J. T., Bard A. J. Electrogenerated chemiluminescence. VI. Efficiency and mechanisms of 9, 10-diphenylanthracene, rubrene, and pyrene systems at a rotating- ring-disk electrode. Journal of the American Chemical Society. 1971, 93(23), P. 5968-5981.

38. F. Hoffmann–La Roche Ltd [Електронний ресурс, 2021]. Режим доступу доресурсу: https://www.roche.com.

39. Wilson R., Clavering C., Hutchinson A. Electrochemiluminescence enzyme immunoassays for TNT and pentaerythritol tetranitrate. Analytical chemistry. 2003, 75(16), P. 4244-4249.

40. Meso Scale Discovery [Електронний ресурс, 2021]. Режим доступу до ресурсу: https://www.mesoscale.com.

41. A. Bard, J. Debad, R. Wightman. Electrogenerated Chemiluminescence. New York: Marcel Dekker Inc. 2004, 552p.

42. A. J. Bard, J. D. Debad, J. K. Leland. Chemiluminescence, Electrogenerated. Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation. New York: John Wiley & Sons. 2000, P. 9842–9849.

43. Miao W., & Bard A. J. Electrogenerated chemiluminescence. 77. DNA hybridization detection at high amplification with [Ru(bpy)3]2+-containing

microspheres. Analytical chemistry. 2004, 76(18), P. 5379-5386.

44. Shan X., Pan T., Pan Y., Wang W., Chen X., Shan X., Chen Z. Highly Sensitive and Selective Detection of Pb (II) by NH2−SiO2/Ru (bpy) 32+−UiO66 based Solid-state ECL Sensor. Electroanalysis. 2020, 32(3), P. 462-469.

45. Acharya D., Bastola P., Le L., Paul A. M., Fernandez E., Diamond M. S., Bai

F. An ultrasensitive electrogenerated chemiluminescence-based immunoassay for specific detection of Zika virus. Scientific reports. 2016, 6(1), P. 1-11.

46. Zhou X., Zhang W., Wang Z., Han J., Xie G., Chen S. Ultrasensitive aptasensing of insulin based on hollow porous C3N4/S2O82−/AuPtAg ECL ternary system and DNA walker amplification. Biosensors and Bioelectronics. 2020, 148, 111795p.

47. Zhang Y., Zhang Z., Rong S., Yu H., Gao H., Sha Q., Chang D. A sandwich- type ECL immunosensor based on signal amplification using a ZnO nanorods-L-cysteine- luminol nanocomposite for ultrasensitive detection of prostate specific antigen. Analytica chimica acta. 2020, 1109, P. 98-106.

48. Ege D., Becker W. G., Bard A. J. Electrogenerated chemiluminescent determination of tris (2, 2'-bipyridine) ruthenium ion (Ru(bpy)32+) at low levels. Analytical chemistry. 1984, 56(13), P. 2413-2417.

49. Blackburn G. F., Shah H. P., Kenten J. H., Leland J., Kamin R. A., Link J., Talley D. B. Electrochemiluminescence detection for development of immunoassays and DNA probe assays for clinical diagnostics. Clinical Chemistry. 1991, 37(9), P. 1534-1539.

50. Liu D., Zhang X., Zhao J., Chen S., Yuan, R. An ultrasensitive sensing platform for microRNA-155 based on H2O2 quenched hydroxide-dependent ECL emission of PFO Pdots. Biosensors and Bioelectronics. 2020, 150, 111872p.

51. Li X., Wang Y., Shi L., Ma H., Zhang Y., Du B., Wei, Q. A novel ECL biosensor for the detection of concanavalin A based on glucose functionalized NiCo2S4 nanoparticles-grown on carboxylic graphene as quenching probe.

Biosensors and Bioelectronics. 2017, 96, P. 113-120.

52. Liu D., Hu F., Zhang H., Zhang C., Chen S. ECL biosensor for sensitive detection of soybean agglutinin based on AuPt@ C60 nanoflowers enhanced N-(aminobutyl)-N-(ethylisoluminol). Journal of The Electrochemical Society. 2019, 166(2), B49p.

53. Broger T., Tsionksy M., Mathew A., Lowary T. L., Pinter A., Plisova T., Sigal

G. B. Sensitive electrochemiluminescence (ECL) immunoassays for detecting lipoarabinomannan (LAM) and ESAT-6 in urine and serum from tuberculosis patients. PLoS One. 2019, 14(4), e0215443p.

54. Elgrishi N., Rountree K. J., McCarthy B. D., Rountree E. S., Eisenhart T. T., Dempsey J. L. A practical beginner's guide to cyclic voltammetry. Journal of chemical education. 2018, 95(2), P. 197-206.

55. Hananya N., Shabat D. A Glowing Trajectory between Bio-and Chemiluminescence: From Luciferin-Based Probes to Triggerable Dioxetanes. Angewandte Chemie International Edition. 2017, 56(52), P. 16454-16463.

56. Chen Y., Fu J., Cui C., Jiang D., Chen Z., Chen H. Y., Zhu J. J. In situ visualization of electrocatalytic reaction activity at quantum dots for water oxidation. Analytical chemistry. 2018, 90(14), P. 8635-8641.

57. Lai R. Y., Fleming J. J., Merner B. L., Vermeij R. J., Bodwell G. J., Bard A. J. Electrogenerated chemiluminescence. 74. Photophysical, electrochemical, and electrogenerated chemiluminescent studies of selected nonplanar pyrenophanes. The Journal of Physical Chemistry A. 2004, 108(3), P. 376-383.

58. Lakowicz J. R. Principles of Fluorescence Spectroscopy, 2nd ed. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers. 1999, 698p.

59. Ketter J. B., Wightman R. M. Tuning emissive states in electrogenerated chemiluminescence. Journal of the American Chemical Society. 2004, 126(32), P. 10183- 10189.

60. Park S. M., Bard A. J. Electrogenerated chemiluminescence. XXII.

Generation of exciplexes in the radical ion reaction. Journal of the American Chemical Society. 1975, 97(11), P. 2978-2985.

61. Choi J. P., Wong K. T., Chen Y. M., Yu J. K., Chou P. T., Bard A. J. Electrogenerated chemiluminescence. 76. excited singlet state emission vs excimer emission in ter (9, 9-diarylfluorene) s. The Journal of Physical Chemistry B. 2003, 107(51), P. 14407- 14413.

62. Fan F. R. F. Experimental techniques of electrogenerated chemiluminescence. Electrogenerated chemiluminescence. New York: Dekker. 2004, P. 23-99.

63. Tokel N. E., Bard A. J. Electrogenerated chemiluminescence. IX. Electrochemistry and emission from systems containing tris (2, 2'-bipyridine) ruthenium (II) dichloride. Journal of the American Chemical Society. 1972, 94(8), P. 2862-2863.

64. Rubinstein I., Bard A. J. Polymer films on electrodes. 5. Electrochemistry and chemiluminescence at Nafion-coated electrodes. Journal of the American ChemicalSociety. 1981, 103(17), P. 5007-5013.

65. White H. S., Bard A. J. Electrogenerated chemiluminescence. 41. Electrogenerated chemiluminescence and chemiluminescence of the Ru(2,21-bpy)32+- S2O82-system in acetonitrile-water solutions. Journal of the American Chemical Society. 1982, 104(25), P. 6891-6895.

66. W. Miao J.–P. Choi. Electrogenerated Chemiluminescence. Coreactants. New York: Marcel Dekker, Inc. 2004, P. 213–271.

67. Chang M. M., Saji T., Bard A. J. Electrogenerated chemiluminescence. 30. Electrochemical oxidation of oxalate ion in the presence of luminescers in acetonitrile solutions. Journal of the American Chemical Society. 1977, 99(16), P. 5399-5403.

68. Miao W., Choi J. P., Bard A. J. Electrogenerated chemiluminescence 69: The Tris (2,2‘-bipyridine) ruthenium (II), (Ru(bpy)32+)/Tri-n-propylamine (TPrA) system revisited A new route involving TPrA•+ Cation Radicals. Journal of the American ChemicalSociety. 2002, 124(48), P. 14478-14485.

69. Hercules D. M. Chemiluminescence from electron-transfer reactions.

Accountsof Chemical Research. 1969, 2(10), P. 301-307.

70. Bolleta F., Ciano M., Balzani V., Serpone N. Polypyridine transition metal complexes as light emission sensitizers in the electrochemical reduction of the persulfateion. Inorganica Chimica Acta. 1982, 62, P. 207-213.

71. Akins D. L., Birke R. L. Energy transfer in reactions f electrogenerated aromatic anions and benzoyl peroxide. Chemiluminescence and its mechanism. Chemical Physics Letters. 1974, 29(3), P. 428-435.

72. Choi J. P., Bard A. J. Electrogenerated chemiluminescence (ECL) 79.: Reductive-oxidation ECL of tris (2, 2′-bipyridine) ruthenium (II) using hydrogen peroxide as a coreactant in pH 7.5 phosphate buffer solution. Analytica chimica acta. 2005, 541(1-2), P. 141-148.

73. Butler J., Henglein A. Elementary reactions of the reduction of Tl+ in aqueoussolution. Radiation Physics and Chemistry. 1980, 15(5), P. 603-612.

74. Lai R. Y., Bard A. J. Electrogenerated chemiluminescence. 70. The application of ECL to determine electrode potentials of tri-n-propylamine, its radical cation, and intermediate free radical in MeCN/benzene solutions. The Journal of Physical Chemistry A. 2003, 107(18), P. 3335-3340.

75. Memming R. Mechanism of the electrochemical reduction of persulfates and hydrogen peroxide. Journal of The Electrochemical Society. 1969, 116(6), 785.

76. Chandross E. A., Sonntag F. I. Chemiluminescent electron-transfer reactionsof radical anions. Journal of the American Chemical Society. 1966, 88(6), P. 1089-1096.

77. Schwarz H. A., Dodson R. W. Equilibrium between hydroxyl radicals and thallium (II) and the oxidation potential of hydroxyl (aq). The Journal of Physical Chemistry. 1984, 88(16), P. 3643-3647.

78. Noffsinger J. B., Danielson N. D. Generation of chemiluminescence upon reaction of aliphatic amines with tris (2,2'-bipyridine) ruthenium (III). Analytical Chemistry. 1987, 59(6), P. 865-868.

79. Leland J. K., Powell M. J. Electrogenerated chemiluminescence: an oxidative-reduction type ECL reaction sequence using tripropyl amine. Journal of the Electrochemical Society. 1990, 137(10), 3127p.

80. Knight A. W., Greenway G. M. Relationship between structural attributes and observed electrogenerated chemiluminescence (ECL) activity of tertiary amines as potential analytes for the tris (2,2-bipyridine) ruthenium (II) ECL reaction. A review. Analyst. 1996, 121(11), P. 101R-106R.

81. С. Г. Быстров, А. В. Жихарев, В. Я. Баянкин. Модификация поверхности сталей и сплавов. Часть 1. LAMBERT Academic Publishing Germany: LAP. 2018, 85с.

82. С. Г. Быстров, А. В. Жихарев, В. Я. Баянкин. Модификация поверхности сталей и сплавов. Часть 2. Лазерная обработка. A B Academic Publishers, 2020, 85с.

83. Han S., Gao Y., Li L., Lu B., Zou Y., Zhang L., Zhang J. Synergistic Enhancement Effects of Carbon Quantum Dots and Au Nanoclusters for Cathodic ECL and Non-enzyme Detections of Glucose. Electroanalysis. 2020, 32(6), P. 1155-1159.

84. Jie G., Zhou Q., Jie G. Graphene quantum dots-based electrochemiluminescence detection of DNA using multiple cycling amplification strategy. Talanta. 2019, 194, P. 658-663.

85. Zholudov Y. T., Xu G. Electrogenerated chemiluminescence at a 9, 10-diphenylanthracene/polyvinyl butyral film modified electrode with a tetraphenylborate coreactant. Analyst. 2018, 143(14), P. 3425-3432.

86. Qin X., Zhang X., Wang M., Dong Y., Liu J., Zhu Z., Shao Y. Fabrication of Tris (bipyridine) ruthenium (II)-Functionalized Metal–Organic Framework Thin Films by Electrochemically Assisted Self-Assembly Technique for Electrochemiluminescent Immunoassay. Analytical chemistry. 2018, 90(19), P. 11622-11628.

87. Song J., Winkeljann B., Lieleg O. Biopolymer-Based Coatings: Promising Strategies to Improve the Biocompatibility and Functionality of Materials Used in Biomedical Engineering. Advanced Materials Interfaces. 2020, 7(17), 2000850, 19p.

88. Mahmood Aliofkhazraei, Ali Nasar, Mircea Chipara, Nadhira Bensaada Laidani, Jeff Th.M. De Hosson. Handbook of Modern Coating Technologies: Applications and Development. Elsevier. 2021, 636p.

89. Katsuhiko Ariga, Masakazu Aono. Advanced Supramolecular Nanoarchitectonics (Micro and Nano Technologies) 1st Edition. Elsevier. 2019, 306.

90. Nayan Mani Das, Partha Sarathi Gupta. Structural dynamics study of ultrathin Langmuir–Blodgett films: Detail strategy to work on monomolecular organic and composite films by Langmuir–Blodgett technique. LAP LAMBERT Academic Publishing. 2017, 204p.

91. Legg K. D., Hercules D. M. Electrochemically generated chemiluminescence of lucigenin. Journal of the American Chemical Society. 1969, 91(8), P. 1902-1907.

92. В.Л. Ермолаев, Б.М. Антипенко, Е.Б. Свешникова. Механизм безызлучательного переноса энергии в конденсированных средах при обменно–резонансном взаимодействии. Молекулярная фотоника. Л.: Наука. 1970, С. 44–69.

93. Experimental device for film application LT–102: Operating manual. Gomel: Microtestmachines Co. 2005, 24p.

94. Fujimori A. Langmuir–Blodgett (LB) Film. In: Kobayashi S., Müllen K. (eds) Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials. Springer, Berlin, Heidelberg. 2015.

95. Блинов Л.М. Физические свойства и применение Лэнгмюровских моно–и мультимолекулярных слоев. Успехи химии. 1983, 8, С. 1263–1300.

96. М. О. Мчедлов–Петросян, В. І. Лебідь, О. М. Глазкова, О. В. Лебідь. Колоїдна хімія: підручник (2–ге вид., випр. і доп). Х.: ХНУ імені В. Н. Каразіна. 2012, 500с.

97. Cea P., Ballesteros L. M., Martín S. Nanofabrication techniques of highly organized monolayers sandwiched between two electrodes for molecular electronics. 2014.

98. Stagni S., Palazzi A., Zacchini S., Ballarin B., Bruno C., Marcaccio M., Bard A. J. A new family of ruthenium (II) polypyridine complexes bearing 5-aryltetrazolate ligands as systems for electrochemiluminescent devices. Inorganic chemistry. 2006, 45(2), P. 695-709.

99. Zhou M., Roovers J. Dendritic supramolecular assembly with multiple Ru (II) tris (bipyridine) units at the periphery: synthesis, spectroscopic, and

electrochemical study. Macromolecules. 2001, 34(2), P. 244-252.

100. Shin I. S., Kim J. I., Kwon T. H., Hong J. I., Lee J. K., Kim H. Efficient electrogenerated chemiluminescence from bis-cyclometalated iridium (III) complexes with substituted 2-phenylquinoline ligands. The Journal of Physical Chemistry C. 2007, 111(5), P. 2280-2286.

101. Kapturkiewicz, A., Nowacki, J., & Borowicz, P. Electrochemiluminescence studies of the cyclometalated iridium (III) L2Ir (acetyl acetonate) complexes. Electrochimica acta. 2005, 50(16-17), P. 3395-3400.

102. Kim J. I., Shin I. S., Kim H., Lee J. K. Efficient electrogenerated chemiluminescence from cyclometalated iridium (III) complexes. Journal of the American Chemical Society. 2005, 127(6), P. 1614-1615.

103. J. D. Debad, E. N. Glezer, J. K. Leland. Clinical and Biological Applications of ECL. Electrogenerated Chemiluminescence. New York: Marcel Dekker, Inc. 2004, P. 359– 396.

104. Wang P., Zhu G. Synthesis and characterization of two novel [Ru(bpy)2(phen)]2+-based electrochemiluminescent labels. Luminescence: The journal of biological and chemical luminescence. 2000, 15(4), P. 261-265.

105. Rubinstein I., Bard A. J. Polymer films on electrodes. 4. Nafion-coated electrodes and electrogenerated chemiluminescence of surface-attached tris (2, 2'-bipyridine) ruthenium (2+). Journal of the American Chemical Society. 1980, 102(21), P. 6641-6642.

106. X. Zhang, A. J. Bard. Electrogenerated chemiluminescent emission from an organized (L−B) monolayer of a Ru(bpy)32+−based surfactant on semiconductor and metal electrodes. The Journal of Physical Chemistry. 1988, 92, P. 5566–5569.

107. F. Hoffmann−La Roche Ltd [Електронний ресурс, 2021]. Режим доступудо ресурсу: https://www.roche.com.

108. Omer K. M., Bard A. J. Electrogenerated chemiluminescence of aromatic hydrocarbon nanoparticles in an aqueous solution. The Journal of Physical Chemistry C. 2009, 113(27), P. 11575-11578.

109. Bastola P. Electrogenerated Chemiluminescent Studies of 9,10-Diphenylanthracene, Rubrene, Tris (2,2'-Bipyridine) Ruthenium (Ii) Species, and

TheirDerivatives For Sensitive Detection of Biomolecules. 2017.

110. Natarajan P., Schmittel M. 9,10-Diarylanthracenes as Stable Electrochemiluminescent Emitters in Water. The Journal of organic chemistry. 2012, 77(19), P. 8669-8677.

111. Liu J. L., Tang Z. L., Zhuo Y., Chai Y. Q., Yuan R. Ternary electrochemiluminescence system based on rubrene microrods as luminophore and Pt nanomaterials as coreaction accelerator for ultrasensitive detection of MicroRNA fromcancer cells. Analytical chemistry. 2017, 89(17), P. 9108-9115.

112. Godoy S., Leca-Bouvier B., Boullanger P., Blum L. J., Girard-Egrot A. P. Electrochemiluminescent detection of acetylcholine using acetylcholinesterase immobilized in a biomimetic Langmuir–Blodgett nanostructure. Sensors and Actuators B: Chemical. 2005, 107(1), P. 82-87.

113. Moretto L. M., Kohls T., Badocco D., Pastore P., Sojic N., Ugo P. Electrochemiluminescence of Ru(bpy)32+ loaded in Nafion Langmuir–Blodgett films: Role of the interfacial ultrathin film. Journal of Electroanalytical Chemistry. 2010, 640(1-2), P. 35- 41.

114. Clausell A., Busquets M. A., Pujol M., Alsina A., Cajal Y. Polymyxin B–lipid interactions in Langmuir–Blodgett monolayers of Escherichia coli lipids: a thermodynamic and atomic force microscopy study. Biopolymers: Original Research on Biomolecules. 2004, 75(6), P. 480-490.

115. Girard-Egrot A. P., Godoy, S., Blum, L. J. Enzyme association with lipidic Langmuir–Blodgett films: interests and applications in nanobioscience. Advances in colloid and interface science. 2005, 116(1-3), P. 205-225.

116. Kumaki J., Kawauchi T., Yashima E. Two-dimensional folded chain crystalsof a synthetic polymer in a Langmuir− Blodgett film. Journal of the American Chemical Society. 2005, 127(16), P. 5788-5789.

117. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1989, 448с.