

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР В ОХ-СЕНСОРАХ**

За последнее время число исследований в области создания новых сенсоров и сенсорных методик анализа стремительно возросло. Сенсоры являются мощным средством не только аналитической химии, но и диагностики – в технологии, медицине, экологии. Сенсоры – датчики, которые дают информацию о составе раствора, в который они погружены. Такие устройства могут иметь малые габариты из-за отсутствия в их конструкции деталей, претерпевающих механический износ, и имеют срок эксплуатации до года и более. Возможность подключения сенсоров к ЭВМ обеспечивает анализ сложных смесей, дает дифференцированную информацию о содержании каждого компонента, позволяет вводить поправки на изменение различных компонентов среды (температуры, влажности).

В зависимости от первичного сигнала, возникающего в чувствительном слое сенсора, последние подразделяют на различные типы. В настоящее время наибольшее распространение получили электрохимические (ЭХ) (амперометрические и потенциометрические), оптические, электрические [1].

В ЭХ-сенсорах определяемый компонент реагирует с чувствительным слоем непосредственно на электроде или в объеме слоя раствора около электрода. Селективность амперометрического сенсора определяется природой материала электрода, т.е. величиной потенциала, при котором происходят электрохимические реакции с участием анализируемого компонента. Выходным сигналом потенциометрических сенсоров является потенциал электрода. Эти сенсоры функционируют обратимо, а измерение потенциала электрода не нарушает электрохимическое равновесие электрод – раствор, что отличает их от амперометрических сенсоров. Чувствительность отклика потенциометрических сенсоров, как правило, ниже амперометрических. Оптические сенсоры работают на принципах поглощения света или отражения первичного светового потока, или возникающей люминесценции. Эти приборы отличаются от ЭХ-сенсоров тем, что нечувствительны к электромагнитным и радиационным полям и способны передавать аналитический сигнал без искажения на большие расстояния, имеют невысокую стоимость по сравнению с ЭХ-сенсорами. Принцип действия электрических сенсоров основан на изменении их электрической проводимости в присутствии молекул определяемого вещества. Независимо от типа сенсоров к ним предъявляют общие требования высокой селективности и чувствительности определения. Так, нижняя граница определяемых содержаний с использованием ЭС лежит в пределах  $10^{-4}$ – $10^{-6}$  % [2]. В оптических сенсорах возбуждающим фактором выступает световой сигнал, что в свою очередь вносит помехи в анализ. Не все вещества электрохимически активны в доступной области потенциалов, многие реагируют на электродах при крайне отрицательных или положительных потенциалах. При этом аналитический сигнал может быть искажен или плохо воспроизводим.

Общий подход к уменьшению влияния этих факторов и повышению селективности отклика сенсоров заключается в модификации их поверхности с помощью специальных соединений, осуществляющих перенос электронов между электродом и определяемым компонентом. В ходе иммобилизации – закреплении модификатора-переносчика на поверхности химического сенсора с помощью специальных реагентов – модификатор либо вводят в пленку электропроводящего полимера, либо ковалентно «пришивают» к электроду, либо удерживают на его поверхности за счет сил адсорбции. При этом модификатор перестает быть подвижным, не вымывается анализируемым раствором и может работать в потоке жидкости. Модификация электродов для сенсоров удлиняет срок их службы. Способы модификации электродов химическими реагентами для создания сенсоров различны [3]. Главное условие к выбору технологии нанесения вещества – обеспечение прочной связи электроактивного соединения с поверхностью и осуществление обмена зарядом между подложкой и пленкой с высокой скоростью. Адсорбция наиболее простой способ закрепления модификатора, но при

этом срок службы модифицированного таким образом электрода мал, так как модификатор постепенно уходит в раствор. Ковалентная сшивка представляет собой более устойчивую иммобилизацию модификатора, однако практически осуществить эту технологию более сложно. Среди способов закрепления наибольшее распространение получил способ удержания реагента в полимерной пленке, но при этом необходимо принимать во внимание, что материал полимера может оказывать влияние на модификатор – например, изменяя величину его редокс-потенциала. Технология Ленгмюр-Блоджетт (Л-Б) [4] считается одной из перспективных среди известных. Она дает возможность получения упорядоченных молекулярных структур заданной ориентации, что делает данную методику наиболее привлекательной для целей модификации электрода оптохемотронного (ОХ) сенсора. Возбуждение люминесценции при этом осуществляется путем переноса заряда между электродом и определяемым компонентом через слои из молекул насыщенных жирных кислот, называемые субфазой и представляющие собой потенциальный барьер для транспортируемого заряда [5]. Толщина субфазы может варьироваться путем увеличения числа  $\text{CH}_2$ -фрагментов в молекуле кислоты. Как отмечается в [4], Л-Б технология получения мультислоев позволяет сконструировать необходимый профиль коэффициента преломления поперек интегрально-оптической структуры, что способствует созданию как самих световодных элементов, так и обкладок световодов с достаточно высоким оптическим качеством таких структур (затухание световых волн меньше, чем 1 дБ на 1 см пути при толщинах пленок до 5000 Å).

Целью данной работы является установление наличия процесса переноса заряда и его механизма в пленочной структуре модифицированного электрода ОХ-сенсора; проведение расчетов, позволяющих определить параметры ОХ-сенсора, соответствующие увеличению чувствительности последнего.

Для анализа жидкостей используется электрохемилюминесцентный (ЭХЛ) метод, применяющийся в прямом и косвенном анализе [6]. Поскольку многие анализируемые вещества не обладают способностью испускать кванты света либо имеют слабое собственное свечение люминесценции, для их анализа необходимо применять косвенный метод ЭХЛ-анализа. В этом случае используется вещество-реагент (электрохемилюминофор) на данный аналит. Существует несколько возможностей размещения реагента в ОХ-сенсоре. Первая – введение его в ЭХЛ-ячейку путем прокачки с помощью насоса. Вторая – иммобилизация реагента на электроде, при этом молекулы модификатора сохраняют свою природу, т.е. те химические и физико-химические свойства, которыми они обладают находясь в растворе. Для уменьшения влияния различных паразитных факторов и повышения селективности отклика поверхность электрода ОХ-сенсора модифицируют путем закрепления реагента.

Обнаружено, что в структурах с мультислоями, нанесенными на поверхность электрода при заданном напряжении на электроде, величина тока резко зависит от толщины и материала мультислоя, материала электрода, температуры, свойств окружающей среды (исследуемой жидкости). Доминирующим механизмом протекания тока электролиза в этом случае при комнатной температуре является туннелирование электронов сквозь слой субфазы к молекулам закрепленного реагента [4, 5]. Существует ряд работ, в которых проведенные исследования подтверждают туннельный механизм переноса заряда в реагентсодержащей фазе. В частности, в [7] туннельная теория подтверждена на примере монослоев солей  $\text{Cd}$  жирной кислоты  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-2}\text{COOH}$ , закрепленных на металлическом электроде ( $\text{Hg}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Au}$ ). Туннельный механизм переноса заряда через упорядоченные тонкие пленки так же рассматривался в [8], где была показана зависимость данного процесса от структуры, природы пленки и ее толщины. В [9] показано, что квантовая эффективность ЭХЛ-устройства может быть значительно улучшена включением полиметил-метакрилатных слоев, нанесенных методом Л-Б между испускающим слоем и катодом. В [10] исследован процесс туннельного переноса электрона сквозь слои Л-Б, нанесенные на  $\text{CdS}$ -электрод.

Оценить вероятность туннелирования для данного случая можно с помощью формулы (1) [6]:

$$W(R) = \nu \exp\left(-\frac{2R}{a} - \frac{eRU}{2aI_0}\right), \quad (1)$$

где  $\nu$  – частотный фактор;  $a = a_0 / \gamma$  – параметр, характеризующий расстояние, на котором происходит существенное изменение вероятности туннелирования;  $a_0$  – боровский радиус;

$\gamma = \sqrt{\left(\frac{2m^* I_d \hbar^2}{me^4}\right)}$ , где  $m^*$  – эффективная масса электрона;  $I_d$  – потенциал ионизации донора;

$\hbar$  – постоянная Планка;  $m$  – масса электрона;  $e$  – заряд электрона;  $R$  – расстояние между донором и акцептором;  $U$  – напряжение, прикладываемое к электроду;  $I_0$  – средняя высота энергетического барьера в отсутствие электрического поля.

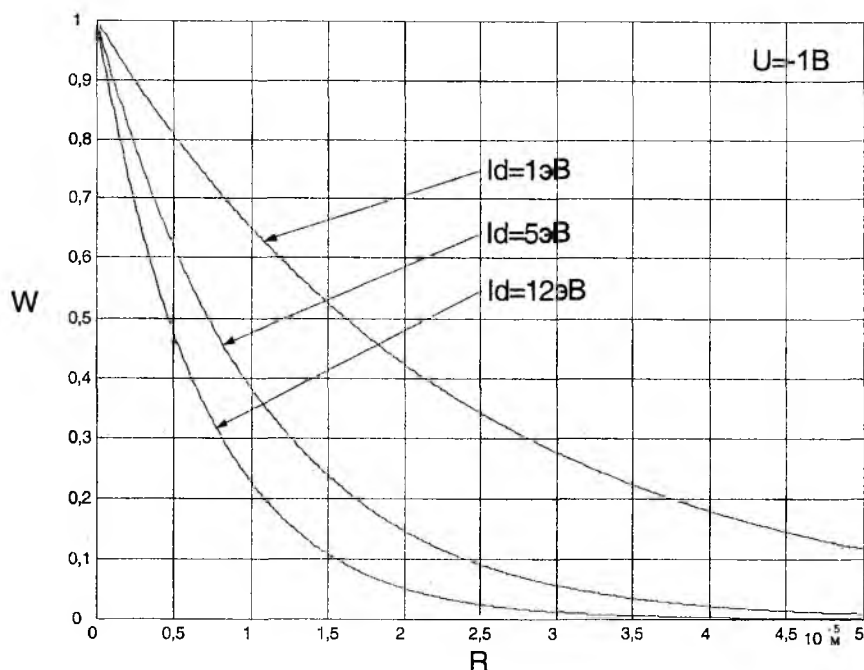


Рис. 1

Результаты вычислений представлены на рис.1, 2. Они позволяют сделать следующие выводы. Во-первых, с ростом расстояния между реагентом и электродом вероятность процесса туннелирования экспоненциально падает, что очевидно, так как для преодоления заряженной частицей потенциального барьера большей ширины (а в нашем случае делается приближение, что слой молекул субфазы представляет собой потенциальный барьер шириной  $R$ , где  $R$  есть длина цепочки молекул кислоты, нанесенных на электрод, которая может варьироваться изменением числа  $\text{СН}_2$ -фрагментов в ней либо изменением числа слоев молекул субфазы) необходима и большая энергия. Во-вторых, как видно из рис. 3, на процесс переноса заряда в ОХ-сенсоре при использовании модифицированного электрода оказывает заметное влияние материал реагента-люминофора. С ростом величины потенциала ионизации последнего вероятность протекания туннельного процесса в структуре электрод – молекулы субфазы – молекулы реагента-люминофора снижается, что объясняется необходимостью больших энергозатрат на отрыв электрона от молекулы-реагента для осуществления процесса переноса заряда. В-третьих, с увеличением напряжения, прикладываемого к электроду, вероятность переноса заряда через потенциальный барьер повышается (рис. 2), так как создаваемое электрическое поле, влияя на процесс захвата электронов, увеличивает их скорость. Обобщая полученные результаты, можно сделать вывод о том, что ввиду фиксирован-

ного расстояния между реагентом и электродом количество возбужденных центров будет мало подвержено различным шумовым рекомбинационным процессам, которые являются результатом взаимодействия реагентсодержащей фазы с молекулами, растворенными в исследуемой жидкости. При этом благодаря закреплению молекул реагента-люминофора на электроде обеспечивается достаточно высокое включение реакционных центров реагентсодержащего слоя в ЭХЛ-процесс. Таким образом, достигается повышение чувствительности в ОХ-сенсоре.

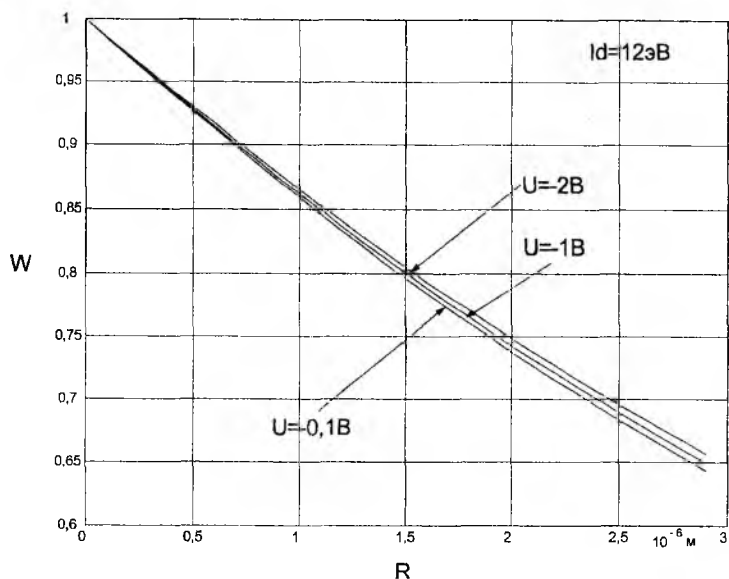


Рис. 2

Таким образом, проведенные исследования в перечисленных работах указывают на туннельный механизм переноса заряда в пленках, нанесенных на электроды. В рамках поставленной задачи проведенные расчеты показали основные параметры, выбор которых окажет заметное влияние на вероятность туннельного процесса сквозь слой субфазы – к ним относятся: длина молекул субфазы, материал реагента-люминофора, величина напряжения, прикладываемого к электроду. При принятии во внимание выше перечисленных факторы в сочетании с методом Л-Б – являющимся, как уже было отмечено, наиболее перспективным методом нанесения веществ на твердые подложки – появляется возможность для создания ОХ-сенсора, обладающего повышенной чувствительностью. Такая перспектива позволит повысить эффективность анализа различных веществ в растворах.

**Список литературы:** 1. *Mattiasson B. & Håkanson H.* Immunochemically Based Assays for Process Control // *Modern Biochemical Engineering. Advances in Biochemical Engineering / Biotechnology.* 1992. Vol. 46. P. 81 – 102. 2. *Байерман К.* Определение следовых количеств органических веществ. М.: Мир, 1987. 429 с. 3. *Вольтамперометрия с модифицированными и ультрамикродэлектродами /* Под ред. Г.К. Будникова. М.: Наука, 1994. 239 с. 4. *Блинов Л.М.* Физические свойства и применение лэнгмюровских моно- и мультимолекулярных структур // *Успехи химии.* 1983. Вып. 8. С. 1263 – 1300. 5. *Замараев К.И., Хайрутдинов Р.Ф., Жданов В.П.* Туннелирование электрона в химии. Новосибирск: Наука, 1985. 317 с. 6. *Рожницкий М.М., Бух А.И., Красноголовец М.О.* Електрохімічна люмінесценція. Харків: ХТУРЕ, 2000. 320 с. 7. *B. Mann & H. Kuhn* Tunneling through Fatty Acid Salt Monolayers // *Journal of Applied Physics.* 1971. Vol. 42. No. 11. P. 4398 – 4405. 8. *R. Naaman, A. Haran, A. Nitzan, D. Evans, M. Galperin* Electron Transmission through Molecular Layers // *J. Phys. Chem.* 1998. Vol. 102. P. 3658 – 3668. 9. *Jang-Joo Kim, Sang-Don Jung & Wol-Yon Hwang* Molecular Conformation and Application of Stereoregular PMMA Langmuir-Blodgett Films // *ETRI Journal.* 1996. Vol. 18. No. 3. P. 195-206. 10. *G. Hemakanthi & A. Dhathathreyan* Occurrence of single-electron phenomenon in CdS nanoclusters in Langmuir-Blodgett films of *n*-octadecyl succinic acid // *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.).* 2002. Vol. 114. No. 5. P. 487 – 494.