

Установлено, що в общем случае смещения вращаемого диполя в методической погрешности его определения присутствуют две составляющие. Первая зависит только от геометрических параметров смещения, а вторая отлична от нуля лишь при некоторых направлениях смещения дипольного источника и зависит от величины другой неизмеряемой проекции магнитного момента.

Показано, что при отношении величины смещения диполя к радиусу измерительного контура не более чем один к четырем величина методической погрешности не превысит 7%.

Таким образом, величина методической погрешности при использовании контурной измерительной системы на основе магнитных сигнатур вращения технического объекта в 1,5-2 раза меньше погрешности аналогичных по габаритам систем на основе «точечных» датчиков магнитной индукции.

Описано можливості застосування новітніх матеріалів (зокрема, наноматеріалів) у електрохемілюмінесцентному (ЕХЛ) аналізі. Розглянуто типи наноматеріалів, специфіку фізико-хімічної поведінки, ряд унікальних властивостей, що обумовлюють перспективність їхнього використання у ЕХЛ-сенсорах

Ключові слова: електрохемілюмінесценція, наноматеріали, квантові точки

Описаны возможности использования новейших материалов (в частности, наноматериалов) в электрохемилуминесцентном (ЭХЛ) анализе. Рассмотрены типы наночастиц, специфика их физико-химического поведения, ряд уникальных свойств, обеспечивающих перспективность их применения в ЭХЛ-сенсорах

Ключевые слова: электрохемилуминесценция, наноматериалы, квантовые точки

Possibilities of the newest materials using (in particular, nanomaterials) in electrochemiluminescent (ECL) analysis are described. The nanoparticles types, specificity of their physical and chemical behavior, and a number of the unique properties providing perspectivity of their application in ECL sensor are considered

Keywords: electrochemiluminescence, nanomaterials, quantum dots

Література

1. Holmes John J. Theoretical Development of Laboratory Techniques For Magnetic Measurement of Large // IEEE Transactions on Magnetics. – 2001. - Vol.37, № 5. – P. 3790-3797.
2. Волохов С.А., Ивлева Л.Ф. Методическая погрешность измерений магнитного момента // Технічна електродинаміка. -1996. -№ 4. –С. 72-74.
3. Тетьман А.В. Определение пространственных гармоник магнитного поля вблизи поверхности технического объекта // Электричество. – 2005. –№1. –С. 55-60.
4. Розов В.Ю., Тетьман А.В. Структура контурных динамических систем для практического гармонического анализа магнитного поля технических объектов // Техническая электродинамика. – 2008.- Тематический выпуск. Ч. 3. Проблемы современной электротехники. –С. 97-100.
5. Шимони К. Теоретическая электротехника. -М.: Мир, 1964. -774 с.

УДК 53.085.5:535.621.373.826

НОВІТНІ МАТЕРІАЛИ В ЕЛЕКТРОХЕМІ- ЛЮМІНЕСЦЕНТНОМУ АНАЛІЗІ

К. М. Музика

Старший науковий співробітник

Кафедра біомедичних електронних пристроїв та систем

Харківський національний університет радіоелектроніки

пр. Леніна, 14, м. Харків, Україна, 61166

E-mail: mkm@kture.kharkov.ua

1. Вступ

Електрохемілюмінесцентний аналіз відноситься до одного з найчутливіших методів аналізу, межа вияв-

лення якого становить фемтомолі [1] Подальший процес у розвитку ЕХЛ-методу пов'язаний з поліпшенням його аналітичних характеристик за рахунок освоєння й використання **нових типів електродних матеріалів і**

реагентів [2]. Досить перспективні електроди з *алмазоподібних матеріалів*. Їхні переваги в ЕХЛ-аналізі в порівнянні з електродами зі скловуглецю або платини обумовлені стабільністю, відтворюваністю стану поверхні (часто без регулярної регенеруючої обробки), широкою областю ідеальної поляризації, низькою величиною фонових струмів електролізу. Стабільність електрода обумовлюється інертністю до адсорбції реагентів і продуктів реакції, а також нечутливістю до розчиненого у водних середовищах (як лужних, так і кислих) кисню. Перші роботи за даною тематикою з'явилися в 2003 р. [3-4], хоча електрохімічне дослідження алмаза почалося біля двадцяти років тому Ю.В. Плєсковим [5]. Використання алмазоподібних електродів активно продовжується і до сьогодні, зокрема, у мікрочипових пристроях [2, 5].

Ще одна з тенденцій розвитку ЕХЛ-аналізу – *імобілізація електрохемілюмінофорів* на поверхні електродів (створення твердотілих “solid-state” пристроїв). Це дозволяє заощаджувати дорогі реагенти, багаторазово використовувати електрод, спростити конструкцію системи й мініатюризувати її, розширити коло аналітів за рахунок використання нерозчинних у воді електрохемілюмінофорів. Перша робота з імобілізації трисбіпіридил рутенію (ТБР) опублікована ще в 1980 р. [6], цей напрямок активно розвивається й понині [7], а стрімкий розвиток мікро- і нанотехнологій сприяє зміцненню тенденції “solid-state” детекторів. Прогрес розвитку цього напрямку бачиться в розмаїтості використовуваних матриць, електрохемілюмінофорів-реагентів, а також методик імобілізації [8].

Використання *нанорозмірних структур* (зокрема, наночасток (**НЧ**), нанокристалів, нанокластерів і квантових точок), як альтернативи традиційним електрохемілюмінофорам, – це один крок до поліпшення аналітичних характеристик ЕХЛ-детектування. Для цього використовують такі нанотехнології, як виготовлення масивів НЧ або квантових точок, електродів на основі нанотрубок, стрижнів, стрічок, різних композиційних наноматеріалів, одержання нанорозмірних плівок методом Ленгмюра-Блоджетт, полііонна збірка. Публікації за результатами вивчення ЕХЛ напівпровідникових НЧ з'явилися в 2002 році для Si, при дослідженні анігіляційної ЕХЛ, ЕХЛ з співреагентом оксалатом і персульфатом в MeCN [10]. В свою чергу, зростаюча кількість публікацій за поточний рік, вказує на підвищення інтересу до цього напрямку [11-13].

2. Наночаски благородних металів у ЕХЛ-аналізі

У порівнянні з барвниками інтенсивність поглинання й розсіювання світла НЧ благородних металів (Au, Ag, а іноді і Cu та Al) на кілька порядків вища. Виникнення кольору в цих НЧ викликане ефектом локального поверхневого плазмонного резонансу, обумовленого резонансом частоти падаючого світла (енергії фотона) з колективно (як один цілий заряд) осцилюючими вільними електронами металу, що визначають провідність останнього. Результатом цього ефекту є сильне збільшення поглинання й розсіювання електромагнітної енергії, виникнення

яскравого забарвлення й інших нетипових оптичних властивостей часток металів, на чому засноване їхнє застосування в оптичних сенсорах. Колір таких часток залежить від їхнього розміру, форми, природи матеріалу й фактично відсутній у даній речовині у звичайному стані.

Аналітичні можливості НЧ золота [14] або срібла [15], реалізовані в ЕХЛ-сенсорах. Каталіз НЧ з золота як і раніше часто використовується для посилення сигналів в ЕХЛ-реакціях. Досліджено ЕХЛ-поведінку люмінола на самоорганізованих НЧ золота в нейтральних і лужних середовищах методом циклічної вольтамперометрії (ЦВАМ). Золоті НЧ продемонстрували відмінні електрокаталітичні та окислювально-відновні властивості щодо ЕХЛ-системи люмінолу. У порівнянні з золотим електродом із об'ємного матеріалу інтенсивність ЕХЛ з НЧ була значно вищою. При цьому, наявність і інтенсивність ЕХЛ-піків залежать не тільки від розміру золотих НЧ на поверхні електрода, напрямку і швидкості сканування потенціалу, наявності O₂ або N₂, рН та концентрації люмінолу та NaBr, а й від субстрату.

3. Квантові точки в ЕХЛ-аналізі

Квантові точки (**КТ**) являють собою нанокристали неорганічних напівпровідникових матеріалів діаметром 2 – 8 нм, 1 – 12 нм.

До переваг КТ можна віднести фотостабільність, широкий оптичний діапазон (що дозволяє визначати в одній пробі декілька аналітів одночасно), вузький спектр емісії (підвищення роздільної здатності детектування), можливість зміни спектра емісії (при варіації розмірів КТ), високий квантовий вихід. Ці унікальні оптичні й електронні властивості КТ обумовлені суворими просторовими обмеженнями для збуджених електронів і дірок, що існують у нанокристалах, і зміною інтенсивності рекомбінації електрон-дірка при взаємодії аналізованої речовини з поверхнею нанокристалу. Чим менший розмір нанокристалу, що утворить КТ, тим ширша енергетична щілина між дискретними рівнями енергії квантової точки і тим коротша довжина хвилі флуоресценції. Наприклад, частки CdSe розміром 2,5 нм флуоресціюють зеленим, а розміром 7 нм – червоним кольором. Крім того, використання композиційних наноматеріалів, коли ядро кристалу КТ, наприклад CdSe або CdTe, вкрите тонким шаром іншого напівпровідника з більшою величиною енергетичної щілини, наприклад Cd, Zn або ZnTe, дозволяє поліпшити фотостабільність кристалічного ядра, запобігаючи гасінню екситонів поверхнею й агрегацію часток, у результаті чого додатково зростає квантовий вихід ЕХЛ. Завдяки великому значенню співвідношення площі нанокристалу до його об'єму, КТ значною мірою схильні до гетерогенних окислювально-відновних процесів із навколишнім середовищем. Залежно від типу напівпровідника і хімії поверхневих явищ, хімічна реактивність КТ може призвести або до фатальної хімічної деградації, або до нових корисних властивостей, зокрема, окислювально-відновної реактивності.

Науково-дослідна група Bard і співробітників встановили, що реакції переносу електрона між позитивно і негативно заряджених Si НЧ (або між зарядженими

нанокристаллами та молекулярними редокс-активними співреагентами) призвели до анігіляції електронів і дірок, продукуючи видиме світло. У розчині НЧ кремнію максимум спектру ЕХЛ був значно зміщеним від максимуму ФЛ (420 нм) і припадав на 640 нм. Ці результати показали, що хімічна стійкість кремнієвих КТ дає можливість застосовувати останні в якості редокс-активних макромолекул. Цікавим є прийом, що складається у включенні КТ у плівки, сформованих золь-гель методом, і в полімери, отриманих молекулярним імпринтингом.

4. Магнітні наночастки

Враховуючи комерційну доступність та легкість намагнічення до отримання більших магнітних моментів, парамагнітні НЧ почали успішно застосовуватись у ЕХЛ-сенсорах [16], у тому числі в імунних дослідженнях [17]. Застосування парамагнітних НЧ в аналізі поки більш обмежене, чим КТ або нанотрубок, однак у низці випадків має важливе самостійне значення. Зокрема, в [17] розглянуто поведінку нафійон-стабілізованих магнітних наночасток (Nafion/Fe₃O₄), отриманих на поверхні платиного електрода за допомогою зовнішнього магніту. Вони використовувались для ЕХЛ-визначення ТБР.

5. Інші наночастки

Останнім часом в оптичних і електрохімічних сенсорах знайшли застосування НЧ основі діоксида кремнію. Зокрема, описано серію ЕХЛ-сенсорів на основі їх іммобілізації з ТБР [18]. Позитивно заряджений ТБР і негативно заряджені наночастки SiO₂ були іммобілізовані на електродах ІТО пошаровим (layer-by-layer) методом. Багатошарові плівки, що містять ТБР використовувались для ЕХЛ-визначення ТПА з чутливістю на порядок більшою, чим у попередніх роботах.

6. Сенсорні нанотрубки

Вуглецеві нанотрубки мають ряд унікальних властивостей, що обумовлюють перспективність їхнього використання в ЕХЛ-сенсорах [19]. Вони характеризуються дуже високою міцністю, що перевершує міцність сталі, і разом з тим гарною деформаційною пружністю. Частково це пояснюється геометрією їх структури, що рівномірно розподіляє навантаження, а також міцністю міжвуглеводневих зв'язків. Вуглецеві нанотрубки відрізняються широким діапазоном електричних властивостей. Більшість трубок – напівпровідники, але є й прекрасні провідники (зокрема, кращі, за срібло) і, навіть, ізолятори. Провідність нанотрубки залежить від її геометричної будови, а саме від орієнтації графітової площини щодо осі нанотрубки. Велике співвідношення довжина: радіус нанотрубки (порядка 1000:1) дозволяє контролювати властивості цих матеріалів у певному напрямку. Велика площа поверхні нанотрубок забезпечує ефективну адсорбцію багатьох речовин: різних газів, діоксинів, іонів фтору,

свинцю тощо. Поверхню вуглецевих нанотрубок можна модифікувати функціональними групами (наприклад, карбоксильними) і допувати іншими атомами (введенням всередину нанотрубки або в міжшаровий простір). Перший хімічний сенсор на основі вуглецевої нанотрубки розроблений в 1997 році [20], коли була вирішена проблема електричного контакту між нанотрубками й електродом. Спочатку нанотрубки застосовували переважно в сенсорах на основі польових транзисторів [21], однак в останні роки вони використовуються також в ЕХЛ-сенсорах [22, 23].

Модифікація поверхні вуглецевих нанотрубок полімерними плівками підвищує селективність сенсорів. Підготовку вуглецевих нанотрубок до роботи в сенсорах зазвичай проводять у два етапи: на першому етапі їх попередньо покривають полімером, на другому – полімер модифікують необхідними молекулами або функціональними групами. Можлива пряма модифікація самих нанотрубок шляхом ковалентного зшивання, але при створенні електричних сенсорів цей метод використовується рідко у зв'язку з втратою нанотрубками провідникових властивостей. Відмітимо, що незважаючи на досягнуті успіхи багато унікальних властивостей нанотрубок ще не знайшли застосування, зокрема, в ЕХЛ-сенсорах. Не повністю реалізовані можливості функціоналізації й допущання вуглецевих нанотрубок. Однак різке зростання числа публікацій останнім часом вказує на зміну ситуації до кращого.

Висновки

Незважаючи на очевидні переваги, потенційно закладені в ЕХЛ-сенсори на базі новітніх матеріалів, наявність експериментальних зразків ще не призвела до створення промислових розробок і їх широкого й повсюдного практичного використання. Однак вони залишаються в полі зору дослідників, оскільки в перспективі дозволяють вирішити складні аналітичні завдання досить просто й ефективно. Можна вважати, що зараз починається етап створення промислових зразків і їхнього активного використання на практиці, і хоча їх асортимент вузький, сумнівів у найширших можливостях застосувань ЕХЛ на базі наноматеріалів немає.

Подяки

Робота виконана за підтримки Українського науково-технічного центру (УНТЦ) в рамках проектів №5067 та №4495. Керівник проектів – д.ф.-м.н., проф. Рожицький М.М.

Література

1. Рожицький Н.Н., Бых А.И., Красноголовец М.А. Электрохимическая люминесценция: Монография: Харьков: ХТУРЭ, 2000. 320 с.
2. Fujishima A., Einaga Y. Diamond Electrochemistry / Elsevier, 2005, P. 586.
3. Honda, K., Yoshimura, M. et al. Electrogenerated chemiluminescence of the ruthenium tris(2,2')bipyridyl/amines system on a boron-doped diamond electrode // J. of Physical Chem. B, 2003. – V. 107. – P.1653-1663.

4. Marselli B. et al. Electrogeneration of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes // *J. of the Electrochem. Society*, 2003. – V. 150. – P.D79-D83.
5. Pleskov Yu.V., Sakharova A.Ya., et al. Photoelectrochemical properties of semiconductor diamond // *J. Electroanal. Chem*, 1987. – V.228. – P. 19-27.
6. Rubinstein I., Bard A.J. Polymer films on electrodes. 4. Nafion-coated electrodes and electrogenerated chemiluminescence of surface-attached Ru(bpy) // *J. of the American Chem. Society*, 1980. – V.102. – P. 6641-6642.
7. Qian L., Yang X. One-step immobilization of tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) via vapor-surface sol-gel deposition towards solid-state electrochemiluminescence detection // *Anal. Chim. Acta*, 2008. – V.609. – P. 210-214.
8. Wang X., Yun W. et al. A controllable solid-state Ru(bpy)₃²⁺ electrochemiluminescence film based on conformation change of ferrocene-labeled DNA molecular beacon // *Langmuir*, 2008. – V.24. – P. 2200-2205.
9. Zholudov, Y., Snizhko, D. et. al. Aqueous electrochemiluminescence of polycyclic aromatic hydrocarbons immobilized into Langmuir-Blodgett film at the electrode // *Electrochimica Acta*, 2008. – V.54. – P. 360-363.
10. Liu X., Cheng L. et al. Dopamine detection based on its quenching effect on the anodic electrochemiluminescence of CdSe quantum dots // *Analyst*, 2008. – V.133. P. 1161-1163.
11. Jie G., Huang H. et al. // *Biosensors and Bioelectr.*, 2008. – V.23. – P.1896-1899.
12. Liu X., Ju H. Coreactant enhanced anodic electrochemiluminescence of CdTe quantum dots at low potential for sensitive biosensing amplified by enzymatic cycle // *Anal. Chem.* 2008. – V.80. – P.5377-5382.
13. Zhang L., Zou X. Quantum dot electrochemiluminescence in aqueous solution at lower potential and its sensing application // *J. of Physical Chem*, 2008. – V.112. – P.4451-4454.
14. Wang W., Xiong T, and Cui H. Fluorescence and Electrochemiluminescence of Luminol-Reduced Gold Nanoparticles: Photostability and Platform Effect // *Langmuir*, 2008. – V.24. – P.2826–2833.
15. Diez I., Pusa M. et al Color Tunability and Electrochemiluminescence of Silver Nanoclusters // *Angewandte Chem. Intern. Ed.*, 2009. – Vol. 48. – P. 2122–2125.
16. Lia G.; Zhenga X. Highly Sensitive Electrogenerated Chemiluminescence Isoniazid with NiO Nanoparticles-modified Graphite Electrode // *Analytical Letters*, 2007. – V.40. – P.1853 – 1863.
17. Shan Y., Xu J.-J., Chen H.-Y. Opto-magnetic interaction between electrochemiluminescent CdS: Mn film and Fe₃O₄ nanoparticles and its application to immunosensing // *Chem. Commun.*, 2010. – V.46. – P.4187 – 4189.
18. Wei H., Liu J.; et al. Ru(bpy)₃²⁺-Doped Silica Nanoparticles within Layer-by-Layer Biomolecular Coatings and Their Application as a Biocompatible Electrochemiluminescent Tag Material / *Chemistry*, 2008. – V.14. – P. 3687-3693.
19. Dai H, Wang Y, Wu X, Zhang L, Chen G. An electrochemiluminescent sensor for methamphetamine hydrochloride based on multiwall carbon nanotube/ionic liquid composite electrode // *Biosens Bioelectron*, 2009. – V.24. – P.1230-1234.
20. Tans S.J., Devoret M.H. Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires // *Nature*, 1997. – V.386. – P. 474 – 476.
21. Kong J., Franklin N.R., et al. Nanotube molecular wires as chemical sensors // *Science*, 2000. – V.287. – P.622 – 625.
22. Lina Z., Huang L. et al. Electrochemiluminescent biosensor based on multi-wall carbon nanotube/nano-Au modified electrode // *Electrochem. Commun.*, 2008. – V. 10. – P. 1708-1711.
23. Lina Z. and Chen G. Determination of carbamates in nature water based on the enhancement of electrochemiluminescent of Ru(bpy)₃²⁺ at the multi-wall carbon nanotube-modified electrode // *Talanta*, 2006. – V. 70. – P.111-115.