

3. Ковалюк З.Д. Исследования изотипных фоточувствительных гетероструктур (собственный окисел)-n-InSe, полученных длительным термическим окислением. [Текст] / З.Д. Ковалюк, О.Н. Сидор, В.Н. Катеринчук, Нетяга В.В. // Физика и техника полупроводников. – 2007. – Т.41, №9, С. 1074–1077.
4. Ластивка Г.И. Влияние низкотемпературного отжига на спектры ЯКР и характеристики гетерофотодиодов на основе GaSe-InSe. [Текст] / Г.И. Ластивка, О.Н. Сидор, З.Д. Ковалюк, А.Г. Ходожко. // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2010. – Т.46, №4/5, С. 28–34.
5. Зи С. Физика полупроводниковых приборов: В 2-х кн. [Текст]. Т. 1. / С. Зи. – М.: Мир, 1984. – 456 с.

В роботі розглянуті питання визначення поліаценів у водному середовищі електрохемілюмінесцентним методом, у якому з метою підвищення чутливості визначення використано іммобілізацію поліаценів на поверхні електроду-сенсору по технології Ленгмюра-Блоджетт

Ключові слова: електрогенерація хемілюмінесценція, поліацени, плівки Ленгмюра-Блоджетт

В работе рассмотрены вопросы определения полиаценов в водной среде электрохемилуминесцентным методом, в котором с целью повышения чувствительности определения использована иммобилизация полиаценов на поверхности электрода-сенсора по технологии Ленгмюра-Блоджетт

Ключевые слова: электрогенерированная хемилуминесценция полиацены, пленки Ленгмюра-Блоджетт

The paper is devoted to the problem of polyacenes detection in aqueous medium using electrochemiluminescent method where the increase of detection sensitivity was reached using polyacenes immobilization on the sensor electrode surface by means of Langmuir-Blodgett technique

Keywords: electrogenerated chemiluminescence, polyacenes, Langmuir-Blodgett films

УДК 535.37

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИАЦЕНОВ В ВОДЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛЕНГМЮР- БЛОДЖЕТТОВСКОЙ ЭЛЕКТРОХЕМИ- ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Е. А. Кукоба

Аспирант

Кафедра биомедицинских электронных приборов и систем

Харьковский национальный университет радиоэлектроники

пр. Ленина, 14, г. Харьков, Украина, 61166

Контактный тел.: (057) 702-03-69

E-mail: rzh@kture.kharkov.ua

1. Введение

Электрохемилуминесцентный (ЭХЛ) метод определения органических соединений, объединивший в себе достоинства люминесцентного и электрохимического методов, является одним из самых чувствительных [1]. Для уменьшения количества определяемого вещества (объема пробы) от объемных ЭХЛ-ячеек перешли к тонкослойным ячейкам, в которых расстояние между рабочим и вспомогательным электродами составляет сотни и даже десятки микрометров. Однако такое техническое решение сделало невозможным использование режима потенциостатирования рабочего электрода, требующего размещения между двумя электродами – рабочим и вспомогательным - третьего электрода сравнения, миниатюризация которого

оказалась крайне сложной задачей. Использование тонкослойного ЭХЛ-сенсора в двухэлектродном варианте резко снизило точность управления потенциалом рабочего электрода и, как следствие, избирательность определения. Другим существенным недостатком традиционного подхода является применение апротонных растворителей вместо доступной дистиллированной воды, в которой далеко не все определяемые соединения растворимы.

Использование технологии Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) позволяет усовершенствовать ЭХЛ метод за счет перевода определяемых веществ из анализируемого объема в ЛБ монослой на поверхности электрода-сенсора и проведения анализа исключительно в водной фазе [2].

Предлагаемая методика может быть использована, например, для определения содержания в окружающей среде полиаценов, большинство из которых обладают ярко выраженными канцерогенными и мутагенными свойствами. Полиацены образуются в процессе сжигания различных видов топлив (автомобили, коксохимическое производство и т.д.). Самым известным полиаценом является 3,4-бензпирен – сильнейший канцероген, относящийся к веществам 1-го класса опасности (ПДК=0,001мкг/м³). Таким образом, определение содержания полиаценов в окружающей среде, в первую очередь в природных водах, является очень актуальной задачей. Полиацены обладают люминесцентными свойствами, но их определение затрудняет то обстоятельство, что они не растворяются в воде, а пребывают в ней в виде наноразмерных частиц.

Разработанная методика предполагает экстрагирование полиаценов из водной пробы несмешивающимся с водой летучим растворителем (например, хлороформом). Для уменьшения количества растворителя может быть использована технология ультразвукового эмульгирования. В полученный экстракт добавляется необходимое количество амфифильного вещества, способного создавать ЛБ-слои. Полученный раствор наносят на водную поверхность ЛБ-ванны и с помощью подвижного барьера формируют монослой, состоящий из упорядоченных молекул амфифильного вещества, между которыми зажаты молекулы полиаценов. При необходимом давлении сжатия полученный монослой переносит на поверхность электрода-сенсора, который помещается в качестве рабочего электрода в трехэлектродную ЭХЛ-ячейку. Ячейка заполняется водным раствором фоновой электролита, в который добавлено необходимое количество сореагента (например, трипропиламина). К рабочему электроду прикладывается заданная потенциальная программа и измеряется интенсивность ЭХЛ определяемых полиаценов.

Реализация предлагаемого метода требует решения ряда технологических задач, основные из которых - выбор ленгмюрогенного амфифильного вещества для формирования ЛБ-слоя (материал матрицы), определение условий формирования упорядоченного (жидкокристаллического) ЛБ-монослоя и способа его переноса с поверхности субфазы на электрод-сенсор, определение оптимального количества ЛБ-монослоев на электрод-сенсоре, выбор сореагента и его оптимальной концентрации.

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

2. Сущность работы

Для формирования монослоев на поверхности электродов-сенсоров использовалась ЛБ-ванна типа LT-102 производства фирмы «Microtestmachines Co». Поверхностная структура полученных монослоев контролировалась на наноуровне атомно-силовым микроскопом NT-206 той же фирмы. Аналитические исследования проводились при помощи ЭХЛ-анализатора

ЭЛАН-3D методом циклической вольтамперометрии с одновременной регистрацией интенсивности ЭХЛ [3]. В этих измерениях скорость изменения потенциала рабочего электрода составляла 100мВ/с. Для измерения интенсивности люминесценции использовали фотоэлектронный умножитель с мультищелочным фотокатодом ФЭУ-140 при напряжении на катоде -1400В.

Технология ЛБ позволяет получить моно- и мультислойные высокоорганизованные пленки с контролируемой толщиной, ориентацией и высокой поверхностной плотностью люминесцентных центров [4]. Однако полиацены, в частности рубрен и ДФА, не являются амфифильными и не способны самостоятельно образовывать однородные и стабильные ленгмюровские монослои на поверхности водной субфазы и, таким образом, ЛБ-пленки. Одним из подходов к решению такой проблемы есть создание ЛБ-пленок смешанных бинарных систем на основе термодинамически стабильных амфифильных мономерных или полимерных соединений с иммобилизованными в них молекулами полиаценов [5]. Главное требование к компонентам - способность образовывать фазово-однородную систему. С учетом последнего, в качестве ленгмюрогенных матриц в работе использованы известные ленгмюрогенные как мономерные, так и полимерные соединения - стеариновая кислота, октадециловый спирт, полиметилметакрилат (ПММА), полиамидокислота и смесь полиамидокислоты и октадецилового спирта. Для всех этих веществ были исследованы условия формирования и переноса монослоев на прозрачные токопроводящие подложки из смеси оксидов олова и индия (ITO), определены люминесцентные свойства полученных ЛБ-пленок и разработана технология создания упорядоченных молекулярных структур с инкорпорированными модельными полиаценами.

Исследования показали, что во все отобранные матрицы удавалось инкорпорировать до 50 мольных процентов модельных полиаценов без нарушения упорядоченности монослоев. Самые лучшие результаты были достигнуты при использовании матрицы из ПММА – при одинаковой поверхностной концентрации полиаценов в матрице и одинаковом количестве перенесенных на подложку монослоев интенсивность люминесценции для ЛБ-пленок системы ПММА/рубрен приблизительно в 2,5 раза больше, чем для системы стеариновая кислота/рубрен, которая показала наихудшие результаты. Результаты люминесцентных исследований показали, что фактически в упорядоченную матрицу из ПММА удалось интеркалировать в 2,5 раза больше молекул модельных полиаценов, а их поверхностная концентрация составила $(1\div 2)\cdot 10^{14}$ см⁻² молекул. В дальнейшем все исследования проводились только для матриц из ПММА.

Анализ приведенного на рис. 1 атомно-силового изображения поверхности ITO-электрода, модифицированного ЛБ-слоями системы ПММА/рубрен, показывает, что полимерные молекулы ПММА свернуты в плоские глобулы размером около 100нм. Возможно, именно этим объясняется существенно большая по сравнению с другими исследованными матрицами поверхностная концентрация модельных полиаценов. Вероятно, молекулы рубрена инкорпорированы между спиральными кольцами вертикально ориентированных амфифильных мономерных звеньев ПММА.

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

Как видно из приведенной на рис. 3 зависимости аналитического сигнала от количества ЛБ-слоев для модельной системы на основе рубрена, максимальная интенсивность ЭХЛ достигается при количестве ЛБ-монослоев равном трем. Однако, с учетом того, что каждый дополнительный слой требует соответствующего увеличения количества полиаценов в пробе, максимальная чувствительность анализа достигается при одном ЛБ-монослое.

Для получения ЭХЛ в водных растворах, где электролиз проводится только в анодной области, в состав раствора необходимо вводить сореагент [2]. Наиболее часто в качестве сореагента используют трипропиламин. Для определения оптимальной концентрации трипропиламина были исследованы концентрационные зависимости (рис. 4). Максимальный аналитический сигнал достигается при концентрации трипропиламина равной 10мМ.

3. Выводы

Полученные на модельных системах экспериментальные результаты подтверждают значительное увеличение чувствительности электрохемилюминесцентного определения полиаценов за счет использования предложенной микросенсорной лэнгмюровской технологии. Исследованная технология может быть использована в высокочувствительных ЭХЛ-сенсорах, позволяющих определять полиацены при их содержании в анализируемой пробе в интервале 10^{-10} - 10^{-13} молей. Проведенные на модельных системах исследования позволили найти оптимальные условия определения полиаценов: материал прозрачного электрода-сенсора – ИТО с удельным сопротивлением не более 30 Ом/см²; материал ЛБ-матрицы – ПММА; количество ЛБ-монослоев – 1; поверхностное давление при нанесении монослоев – $14\div 16$ мН/м; сореагент – 10мМ трипропиламин. Дальнейшая работа направлена на поиск оптимальной технологии экстракции полиаценов из природных вод.

Данная работа выполнена по программам международных проектов 4495 и 5067 Украинского научно-технологического центра, руководитель – проф. Рожцкий Н.Н.

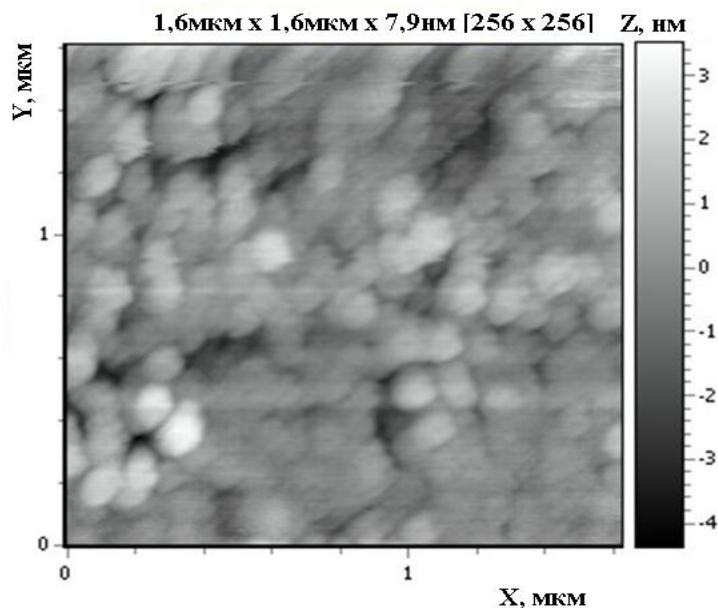
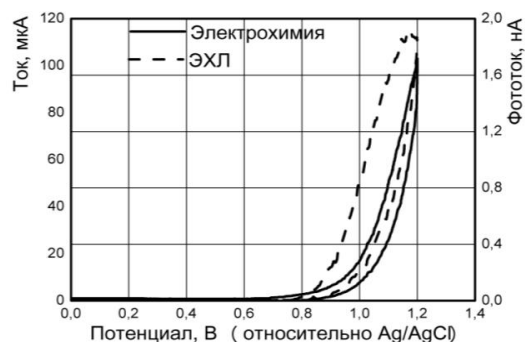
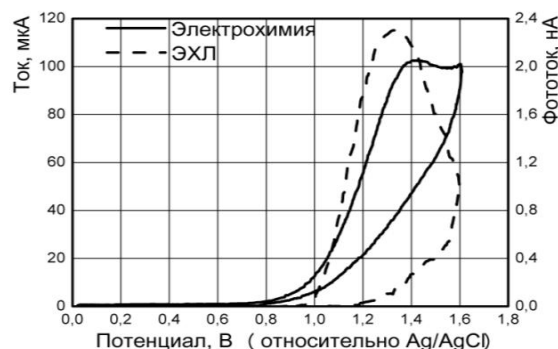


Рис. 1. Атомно-силовое изображение поверхности ИТО электрода, модифицированного ЛБ-слоями системы ПММА/рубрен



а)



б)

Рис. 2. Анодные вольтамперограммы (ток) и соответствующая эмиссия ЭХЛ (фототок) ИТО электрода площадью 75мм², модифицированного ЛБ-пленками ПММА с инкорпорированным рубреном (а) и ДФА (б) (растворитель – H₂O; сореагент – 10мМ трипропиламин; фоновый электролит – 0,1М LiClO₄)

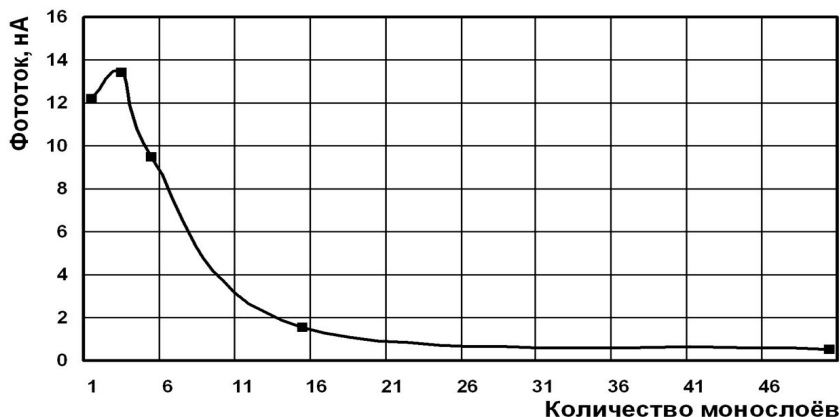


Рис. 3. Зависимость интенсивности ЭХЛ (фототок) ИТО электрода площадью 75мм², покрытого ЛБ-монослоями с инкорпорированным рубреном, от количества монослоев (растворитель - Н₂О; сореагент - 10мМ трипропиламин; фоновый электролит - 0,1М LiClO₄)

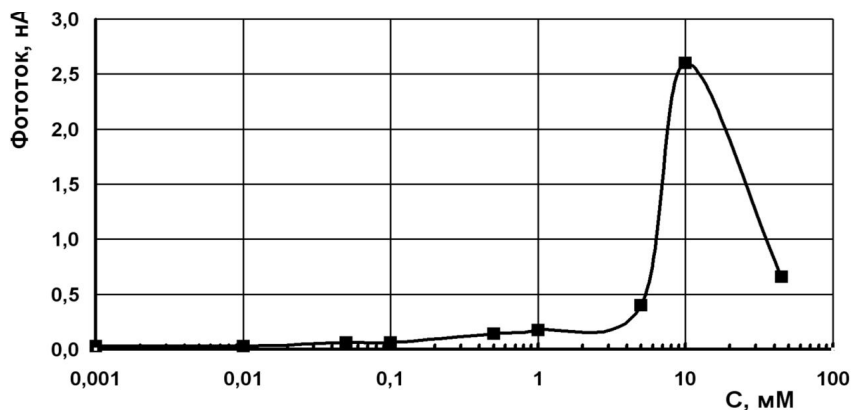


Рис. 4. Зависимость интенсивности ЭХЛ (фототок) ИТО электрода площадью 75мм², модифицированного ЛБ-пленкой ПММА с инкорпорированным рубреном, от концентрации сореагента трипропиламина (растворитель - Н₂О; фоновый электролит - 0,1М LiClO₄)

Литература

1. Рожцкий, Н.Н. Электрохимическая люминесценция [Текст]: монография / Н. Н. Рожцкий, А. И. Бых, М. А. Красногловец. — Х. : ХТУРЭ, 2000. — 320 с. — ISBN 5-7763-2728-8.
2. Zholudov, Y. Aqueous electrochemiluminescence of polycyclic aromatic hydrocarbons immobilized into Langmuir-Blodgett film at the electrode [Текст] / Y. Zholudov, D. Snizhko, A. Kukoba, H. Bilash, M. Rozhitskii // *Electrochimica Acta*. — 2008. — Vol. 54, Iss. 2, — P. 360–363.
3. Жолудов, Ю.Т. Электрохемилуминесцентный анализатор ЕЛАН-3d для биомедицинских исследований [Текст] / Ю. Т. Жолудов, Д. В. Сніжко, А. В. Кукоба, О. М. Білаш, М. М. Рожницький // *Радіотехніка: Всеукр. міжвід. наук.-техн. зб.* — 2009. — Вип. 158. — С. 180–186.
4. Jingsong, Huang. High brightness organic double-quantum well electroluminescent devices [Текст] / Huang Jingsong, Yang Kaixia, Liu Shiyong // *Applied Phys. Letters*. — 2000. — №77. — P. 1750–1752.
5. Водолажский, К. Б. Фазовые состояния бинарных монослоев полиметилметакрилат / низкомолекулярный органический люминофор [Текст] / К. Б. Водолажский, Н. И. Воронкина, А. В. Толмачев // *Журнал Физической Химии*. — 2002. — Т. 76, №11. — С. 1970–1974.