

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ ПЛЁНОК ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ В РАСТВОРАХ МОДЕЛЬНОГО АНАЛИТА

Мартынов Д.Ю.¹, Решетняк Е.А.¹, Жолудов Ю.Т.²

¹ *Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина*

² *Харьковский национальный университет радиоэлектроники*

martynov.d.yu@gmail.com

Электрогенерированная хемилюминесценция (ЭХЛ) является одним из перспективных и динамически развивающихся методов химического анализа. Первые детальные исследования ЭХЛ описываются Геркулисом, Бардом и др. в середине 1960-х годов, при этом первые сведения об излучении света во время электролиза принадлежат Харвию, датируемые работами 1920-х годов. Через 40 лет исследований ЭХЛ стала очень мощной аналитической методикой и широко используется в таких сферах, как например, иммунологический анализ, исследования пищевых продуктов и воды, а также выявления агентов биологического заражения. ЭХЛ представляет собой люминесценцию, возникающую вследствие образования ион-радикалов органических люминофоров при электролизе раствора и их последующей бирадикальной рекомбинации [1]. Явление ЭХЛ позволяет исследователю использовать как электрохимические данные об анализируемых системах, так и получать хемилюминесцентный сигнал, который зависит от состава анализируемой среды. При этом, высокая селективность анализа в сложных матрицах, контроль протекаемых химических реакций подаваемым напряжением, отсутствие фоновых сигналов света от источника возбуждения, низкие пределы определения – всё это делает ЭХЛ крайне перспективным инструментом для химика-аналитика. Развитие ЭХЛ анализа требует подбора новых люминофоров, среди которых можно выделить 9,10-дифенилантрацен (ДФА). Первые данные об хемилюминесцентных свойствах ДФА были получены в растворах оксалилхлорида с пероксидом водорода, а также люминола [2], но уже сегодня в ЭХЛ анализе предлагается использовать ДФА для анализа крайне токсичного канцерогена афлатоксина В₁, вырабатываемого штаммом *aspergillus parasiticus* [3], а также для определения микроРНК-141 – биомаркера рака простаты [4]. При этом, одним из возможных аналитов предлагалось использовать тетрафенилборат-ион в водных средах [5], что позволяет создать на его основе модельную аналитическую систему. Стоит отметить, что тетрафенилборат-ион предлагалось использовать как эффективный осадитель (или комплексообразователь) радиоактивных тяжелых металлов при анализе речных вод вблизи атомных электростанций [6].

Сенсоры представляют собой электроды, на поверхность которых нанесена органическая пленка с внедренными молекулами люминофора. Такие электроды позволяют проводить исследования в водных средах с применением люминофоров, которые нерастворимы в воде, но обладают высокой эффективностью ЭХЛ. Таким образом, использование модифицированных электродов открывает широкие возможности для водного анализа. Метод Ленгмюра-Блоджетт позволяет создавать плёнки амфифильных веществ на различных материалах с заданным количеством мономолекулярных слоёв, заданного состава и архитектуры – ориентацией молекул на

поверхности. [7] Использование технологии ЛБ для модификации электродов даёт возможность изучения влияния количества слоёв на работу полученного сенсора, выбирать оптимальные условия для анализа, исследовать физико-химические процессы на поверхности электрода.

В рамках данной работы исследовали электроды на основе оксидов индия(III)-олова(IV) (ИТО-электроды). В качестве матричного вещества был выбран полиметилметакрилат (ПММА), люминофора – полициклический ароматический углеводород 9,10-дифенилантрацен (ДФА). В качестве сореагента применяли тетрафенилборат натрия (ТФБН), он же служил модельным аналитом. В растворах поддерживали $pH \sim 7.0$ путем приготовления растворов в среде фосфатного буфера.

В нашей работе были исследованы сенсоры на основе плёнок разного типа и количества слоёв. Известно, что в зависимости от скорости погружения электрода в ванну Ленгмюра-Блоджетт можно получить плёнки разного строения – гидрофильной или гидрофобной частью молекулы к поверхности (X- и Z-тип, соответственно), либо смешанного строения (рис. 1). Далее тип слоя будет указан в данной терминологии.

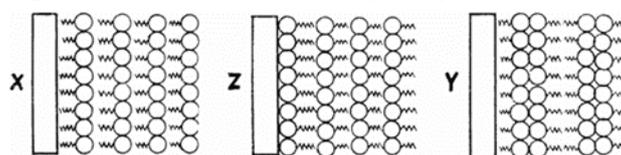


Рис. 1. Ориентация молекул полимера на поверхности электрода.

Анализ однослойных плёнок Z типа, двухслойных Y типа, трехслойных YX типа разными методами показал следующее. По данным атомно-силовой съемки топологии поверхности видно, что чистый электрод состоит из мелких зёрен оксидов металлов, которые со временем использования сглаживаются. Первый слой делает поверхность более глобулярной, полимер с люминофором образуют глобулы микрометрового размера, второй слой показывает наибольшую разнородность поверхности, глобулярность, а третий сглаживает предыдущие слои (рис. 2). Можно сделать вывод, что первый слой наносится с некоторой плотностью размещения частиц, а следующие слои наносятся сверху, закрывают и сглаживают пустоты от предыдущих нанесений, экранируя поверхность. Двухслойные плёнки создают наибольшее количество глобул, которые могут выступать активными центрами для взаимодействия аналита с люминофором в плёнке.

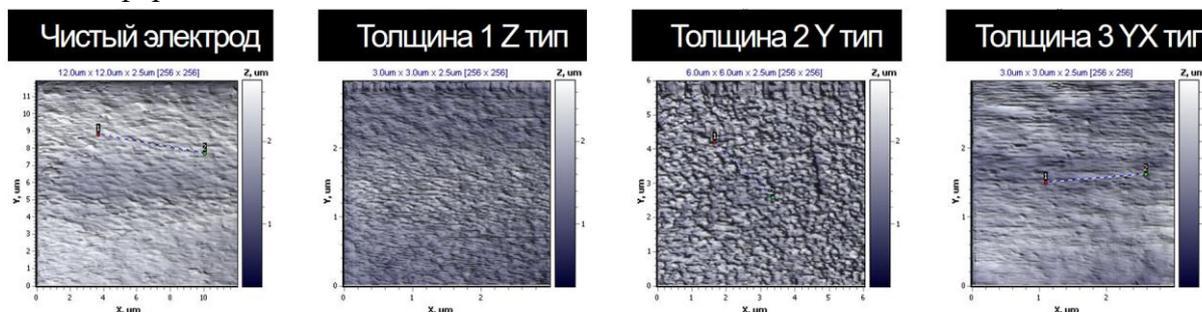


Рис. 2. Атомно-силовые съемки поверхности чистого электрода (а), однослойной плёнки Z типа (б), двухслойной плёнки Y типа (в), трехслойной плёнки YX типа (г).

Анализ краевого угла смачивания показал, что первый слой любого типа делает поверхность гидрофобной, а каждый следующий, напротив, увеличивает гидрофильность, при этом изменение краевого угла смачивания не согласовывается с

изменением типа плёнок. Исследование электрохимической активности поверхности методом циклической вольтамперометрии показало, что активность уменьшается по мере роста количества слоёв (рис. 3а). При этом, значение фонового тока было выше для плёнок полимера без люминофора, чем для чистого электрода или с люминофором. Таким образом, целесообразным является использование двухслойных плёнок Y типа, где наиболее развита поверхность и приемлемые электрохимические свойства. Анализ зависимости сигнала ЭХЛ от количества циклов электролиза показал, что при электролизе раствора ТФБН, кроме обычной реакции окислительного восстановления с сореагентом, у поверхности электрода образуются также высокоэнергетичные частицы, которые отдают свою энергию люминофору внутри пленки, при этом кинетика и стабильность ЭХЛ по этим двум механизмам различается (рис. 3б).

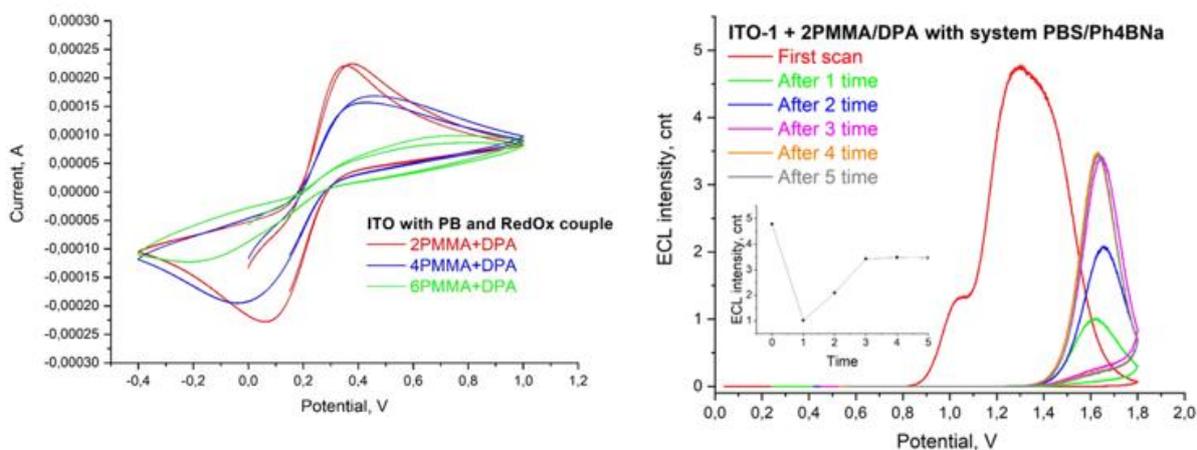


Рис. 3. Вольтамперограммы раствора $K_3[Fe(CN)_6]$ и $K_4[Fe(CN)_6]$ для плёнок 2, 4 и 6 слоёв (а) и сигнал ЭХЛ для раствора ТФБН (б).

Отдельно была исследована зависимость сигнала ЭХЛ от концентрации ТФБН в растворе. Сигнал ЭХЛ резко возрастал при переходе от однослойных к двухслойным пленкам и практически не менялся при переходе к трехслойным пленкам. В таблице приведены уравнения градуировочной зависимости интенсивности свечения от концентрации ТФБН ($pI = -\lg I$ от $pC = -\lg C$) для электродов с тремя видами плёнок в диапазоне концентраций ($1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-3}$) моль/л.

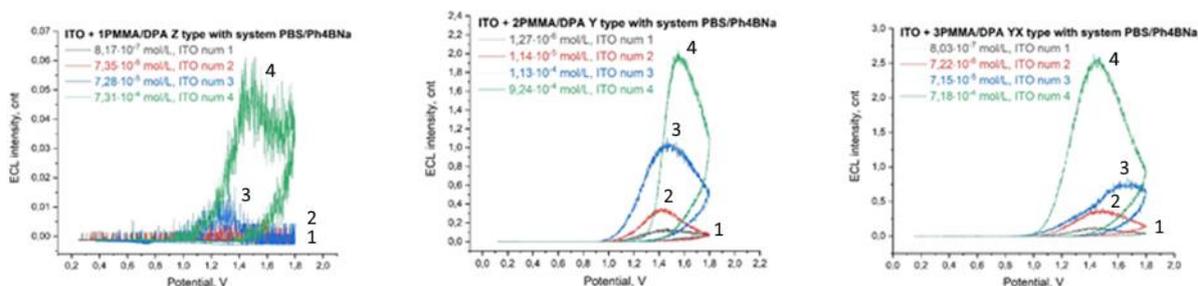


Рис. 4. Зависимость сигнала ЭХЛ при разных концентрациях ТФБН для электродов с одним (а), двумя (б) и тремя (в) слоями нанесенных плёнок. Концентрация ТФБН, моль/л: $1 \cdot 10^{-6}$ (1), $1 \cdot 10^{-5}$ (2), $1 \cdot 10^{-4}$ (3), $1 \cdot 10^{-3}$ (4).

Таблица 1. Уравнения градуировочной зависимости для электродов с разным числом нанесенных плёнок.

Число слоёв	Тип плёнок	Уравнение $pI = a + b pC$	R ²
1	Z	(0,02±0,17)+(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

Из этого можно сделать вывод, что каждый новый слой снижает электрохимическую активность электрода, но обладает более высокой чувствительностью. При этом двухслойные плёнки Y типа являются более устойчивыми, с приемлемой электропроводимостью и достаточно хорошей чувствительностью, а также развитой глобулярной структурой. Увеличение количества слоёв будет уменьшать электрохимическую активность, но повышать стабильность работы сенсора за счет роста количества люминофора в толщине плёнки и в некоторой степени увеличивать сигнал ЭХЛ при низких содержаниях аналита в растворе.

Часть этой работы была поддержана Национальным фондом исследований Украины (рег. номер 2020.02/0390), а также Министерством образования и науки Украины (рег. номер 0119U102307) в рамках украино-китайского проекта.

Литература:

- [1] Miao W. Electrogenated Chemiluminescence and Its Biorelated Applications / W. Miao. // Chemical Reviews. – 2008. – №108. – С. 2506–2553.
- [2] Smith, Z. M., Adcock, J. L., Barnett, N. W., & Francis, P. S. (2018). Chemiluminescence – Liquid Phase. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering.
- [3] Lv, X., Xu, X., Miao, T., Zang, X., Geng, C., Li, Y., ... Fang, Y. (2020). Aggregation-Induced Electrochemiluminescence Immunosensor Based on 9,10-Diphenylanthracene Cubic Nanoparticles for Ultrasensitive Detection of Aflatoxin B1. ACS Applied Bio Materials.
- [4] Liu, J.-L., Tang, Z.-L., Zhang, J.-Q., Chai, Y.-Q., Zhuo, Y., & Yuan, R. (2018). Morphology-Controlled 9,10-Diphenylanthracene Nanoblocks as Electrochemiluminescence Emitters for MicroRNA Detection with One-Step DNA Walker Amplification. Analytical Chemistry, 90(8), 5298-5305.
- [5] Zholudov, Y. T., & Xu, G. (2018). Electrogenated chemiluminescence at a 9,10-diphenylanthracene/polyvinyl butyral film modified electrode with a tetraphenylborate coreactant. The Analyst, 143(14), 3425–3432.
- [6] Bonnesen, P.V. Investigating the Mechanism of Catalytic Tetraphenylborate Decomposition Using Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry: Initial Studies in FY00, report, January 30, 2001; Tennessee.).
- [7] Aqueous electrochemiluminescence of polycyclic aromatic hydrocarbons immobilized into Langmuir–Blodgett film at the electrode / [Y. Zholudov, D. Snizhko, A. Kukoba та ін.]. // Electrochimica Acta. – 2008. – №54. – С. 360–363.