

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ РАДІОЕЛЕКТРОНІКИ

На правах рукопису

ГАЗІ ФАРАЖ ХАМДАН БАНІ ХАЛЕД

УДК 66.099.2: 66.021.2.081.3:681.2.08

**ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА ЕЛЕКТРОХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНТНОГО
СЕНСОРНОГО ЕЛЕМЕНТУ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ПОЛІЦИКЛІЧНИХ
АРОМАТИЧНИХ ВУГЛЕВОДНІВ**

Спеціальність 05.27.06 – технологія, обладнання та виробництво електронної
техніки

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Науковий керівник
Музика Катерина Миколаївна
доктор техн. наук, професор

Харків – 2021

АНОТАЦІЯ

Газі Фараж Хамдан Бані Халед, Технологія виробництва електрохімілюмінесцентного сенсорного елемента для визначення поліциклічних ароматичних вуглеводнів. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.27.06 – технологія, обладнання та виробництво електронної техніки. – Харківський національний університет радіоелектроніки, Харків, 2020.

Дисертація присвячена розробці нового технологічного процесу виробництва сенсорного елемента (перетворювача) для твердотілого електрохімілюмінесцентного визначення поліциклічних ароматичних вуглеводнів (ПАВ) (зокрема, 5,6,11,12 - тетрафенілтетрацен (ТФА) та 9,10 - дифенілатрацен (ДФА)).

На відміну від відомих технологічних процесів виробництва сенсорів для визначення ПАВ, розроблена технологія не вимагає стадій, пов'язаних із синтезом та іммобілізацією наноматеріалів (таких як нанотрубки, квантові точки), необхідних для посилення сигналу ЕХЛ), а також біологічних матеріалів (антитіла, ферменти тощо) для забезпечення селективності, і полягає у створенні надмолекулярних структур з молекулами ПАВ на поверхні електрода, що забезпечує чутливість їх електрохімілюмінесцентного визначення.

У цій роботі розроблена модель раціонального вибору амфифільної матриці для створення однофазних систем з гідрофобними ПАВ (як складова технологічного процесу створення сенсорного елемента). Ця модель включає: (а) процедуру молекулярного докінгу молекули ПАВ з амфифільною молекулою; (б) вибір 20 структур з найменшою загальною енергією; (в) повна оптимізація вибраних структур; (г) розрахунок енергії взаємодії за допомогою методу DFT (функціонал M06-2X) з базовим набором cc-pvdz; (д) порівняння енергій взаємодії; (е) вибір найкращої матриці для створення фазовооднорідних систем ПАВ.

Були проведені квантово-хімічні дослідження енергії взаємодії між молекулами ТФА та стеаринової кислоти (СтК), ТФА та метиловим ефіром СтК, а та-

кож ТФА та поліметилметакрилату (PMMA). Визначено спектр ймовірних просторових орієнтацій у бінарних розчинах. Встановлено, що взаємодії між ТФА та СтК або його метиловим ефіром визначаються насамперед дисперсійними взаємодіями. Енергія взаємодії ТФА з ефіром стеаринової кислоти вище енергії взаємодії зі стеариновою кислотою. Це дозволяє з великою мірою ймовірності передбачити, що метиловий ефір стеаринової кислоти буде кращим кандидатом-амфіфільною матрицею для утворення плівок ЛБ з ТФА.

Проведення експериментальних досліджень бінарних систем «ПАВ-матриця» на межі розділу фаз «вода: повітря», а також на поверхні електрода, дало змогу визначити важливі фактори, що впливають на процес створення сенсорного елемента з молекулами ПАВ. Оскільки спектр і квантовий вихід люмінесценції дуже чутливі до природи міжмолекулярних взаємодій, у цій роботі люмінесцентні дослідження використовуються для вивчення факторів, що впливають на технологію виготовлення сенсорного елемента ЕХЛ, зокрема, типу матриці для включення молекул ПАВ, кількість одношарових елементів у подвійно дистильованій воді, величина поверхневого тиску моношару.

Оцінку властивостей ЕХЛ сенсорного елемента в залежності від типу перенесення моношару та стану поверхні електроду ІТО проводили шляхом аналізу отриманої гістограми залежності інтенсивності ЕХЛ від сенсорного елемента з анодною попередньою обробкою та без неї. Показано, що найвища інтенсивність ЕХЛ характерна для сенсорного елемента зі структурами типу «2Y», нижча для «3YX» і найнижчою для модифікації «1Z».

Було встановлено, що наявність електрохімічної попередньої обробки електрода (анодне окислення) є важливим фактором, що впливає (технологічний параметр) на технологію створення ЕХЛ-сенсорного елемента з високою чутливістю. Коефіцієнт впливу присутності анодного окислення на сенсорному елементі ЕХЛ залежно від типу конструкцій ЛБ зменшувався в такій послідовності: 1Z > 3YX > 2Y. Ці дані корелюють із даними про зменшення відносного пропускання зразка ІТО після електролізу.

На прикладі твердо фазного визначення ЕХЛ ТФА і ДФА було показано, що під час вибору співреагенту, який відповідає термодинамічним вимогам для генерування збуджених станів ПАВ з подальшим випромінюванням ЕСЛ у видимій частині електромагнітного спектра, стало можливо вибірково визначати ТФА та ДФА. Подальший раціональний вибір співреагенту (наприклад, персульфату, оксалату, дибутиламіноетанолу тощо) дозволить розширити асортимент сполук, придатних для селективного виявлення, за допомогою сенсорного елемента.

Вивчення інтенсивності ЕХЛ сенсорних елементів, залежно від різних фізико-хімічних факторів у процесі їх виготовлення, дозволило виявити важливі фактори, що впливають на технологію створення сенсорних елементів, що матимуть найбільший аналітичний ефект (інтенсивність аналітичного сигналу).

До них належать: тип матриці; кількість перенесених на підкладку моношарів бінарних систем «ПАВ: матриця»; поверхневий тиск, за якого відбувається перенесення моношарів на підкладку; тип перенесення моношару на підкладку; гідрофільність / гідрофобність поверхні перед нанесенням шарів ЛБ; наявність електрохімічної обробки електрода (анодне окислення) перед нанесенням шарів; енергія взаємодії в комплексі «ПАР: амфифільна речовина»; тип і концентрація реагенту.

Ключові слова: технологія, іммобілізація, сенсорний елемент, електрохемилюмінесценція, поліциклічні ароматичні вуглеводні, гетерогенний аналіз, метод Ленгмюра-Блоджетт, селективність, чутливість.

ABSTRACT

Ghazi Faraj Hamdan Bani Khaled, Production technology of an electrochemiluminescent sensor element for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons – Manuscript.

The dissertation for competition for the candidate degree of technical science on speciality 05.27.06 – technology, equipment and development of the electronic technics. – Kharkiv National University of Radioelectronics, Kharkiv, 2021.

The dissertation is devoted to the development of a new technological process of sensor element (transducer) production for solid-state electrochemiluminescent determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) (such as 5,6,11,12 – tetraphenyltetracene (TFA) and 9,10 – diphenylanthracene (DFA)).

Unlike the known technological processes of sensors production for PAH determination, the developed technology does not require stages associated with the synthesis and immobilization of nanomaterials (such as nanotubes, quantum dots) required to enhance the ECL signal), as well as biological materials (antibodies, enzymes etc.) - to ensure selectivity), and consists in creating supramolecular structures with PAHs molecules on the electrode surface, which ensures the sensitivity of their electrochemiluminescent determination.

In this work, a model of rational choice of amphiphilic matrix for the creation of phase-homogeneous systems with hydrophobic surfactants (as a component of the technological process of creating a sensory element) was developed. This model includes: (a) the procedure of molecular docking of the PAH molecule with amphiphilic molecule; (b) selection of 20 structures with the lowest total energy; (c) full optimization of selected structures; (d) calculation of the interaction energy using the DFT method (functional M06-2X) with the basic set of cc-pvdz; (e) comparison of interaction energies; (e) selecting the best matrix to create phase-homogeneous surfactant systems.

Quantum chemical studies of the interaction energy between molecules of TFA and stearic acid (StA), TFA and methyl ester of StA, as well as TFA and polymethyl methacrylate (PMMA) were performed. The spectrum of probable spatial orientations

in binary solutions is determined. It is established that the interactions between TFA and StA or its methyl ether are determined primarily by dispersion interactions. The energy of interaction of TFA with ether is higher than the energy of interaction with acid. This makes it possible to predict with a high degree of probability that the methyl ester of stearic acid will be a better candidate as amphiphilic matrix for the formation of LB films with TFA, as a non-amphiphilic molecule.

Conducting experimental studies of binary systems "surfactant-matrix" at the interface of the phases "water: air", as well as on the electrode surface, made it possible to determine important factors influencing the process of creating a sensory element with surfactant molecules. Since the spectrum and quantum yield of luminescence are very sensitive to the nature of intermolecular interactions, in this work luminescent studies are used to study the factors influencing the technology of manufacturing sensory ECL element, in particular, the type of matrix for incorporation of surfactant molecules, the number of monolayers element in double-distilled water, the value of the surface pressure of the monolayer.

Evaluation of ECL properties of the sensor element depending on the type of monolayer transfer and the state of the ITO electrode surface was performed by analyzing the obtained histogram of the ECL intensity dependence on the sensor element with and without anodic pretreatment (AP). It is shown that the highest ECL intensity is characteristic of the sensor element with "2Y" -type structures, lower for "3YX" and lowest for "1Z" -modification.

It was found that the presence of electrochemical pre-treatment of the electrode (anodic oxidation) is an important factor influencing (technological parameter) on the technology of creating an ECL-sensor element with high sensitivity. The coefficient of influence of the presence of anodic oxidation on the ECL sensor element depending on the type of LB structures decreased in the following sequence: $1Z > 3YX > 2Y$. These data correlate with data on the reduction of the relative transmission of the ITO sample after electrolysis.

On the example of ECL solid-state determination of TFA and DFA, it was shown that the selection of a co-reagent that meets the thermodynamic requirements for gen-

erating excited surfactant states with subsequent ECL emission in the visible part of the electromagnetic spectrum, it became possible to selectively determine TFA and DFA. Further rational choice of the co-reagent (e.g. persulfate, oxalate, dibutylaminoethanol, etc.) will allow to expand the range of compounds suitable for selective detection, using a sensor element.

The study of ECL intensity of sensory elements, depending on various physico-chemical factors in the process of their manufacture, made it possible to identify important factors influencing the technology of creating sensory elements that will have the greatest analytical effect (analytical signal intensity).

These include: matrix type; the number of transferred to the substrate monolayers of binary systems "surfactant: matrix"; surface pressure at which the transfer of monolayers to the substrate; the type of transfer of the monolayer to the substrate; hydrophilicity / hydrophobicity of the surface before applying LB layers; the presence of electrochemical treatment of the electrode (anodic oxidation) before applying the layers; interaction energy in the complex "surfactant: amphiphilic substance"; type and concentration of co-reagent.

Key words: technology, immobilization, transducer, electrochemiluminescence, polycyclic aromatic hydrocarbons, heterogeneous analysis, Langmuir-Blodgett method, selectivity, sensitivity.

ЗМІСТ

Анотація.....	2
ABSTRACT	5
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ.....	12
ВСТУП.....	16
1 СЕНСОРНІ ЕЛЕМЕНТИ ДЛЯ ВИЯВЛЕННЯ ПОЛІЦИКЛІЧНИХ АРОМАТИЧНИХ ВУГЛЕВОДНІВ: СУЧАСНІ ТЕХНОЛОГІЇ ВИГОТОВЛЕННЯ ТА АНАЛІТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ	21
1.1. Фізико-хімічні властивості поліциклічних ароматичних вуглеводнів.....	21
1.2 Флуоресцентні сенсори для визначення ПАВ.....	22
1.2.1 Флуоресцентна спектрофотометрія: основні поняття.....	22
1.2.2 Флуоресцентні сенсорні елементи на основі квантових точок	23
1.2.2 Технології на основі композитів «квантові точки/графен» у виготовленні флуоресцентних сенсорних елементів на визначення ПАВ	25
1.2.3 Флуоресцентні сенсорні елементи на основі молекулярно імпринтованих полімерів.....	26
1.3.1 Підсилена поверхнею раманівська спектроскопія: основні поняття.....	28
1.3.2 Сенсорні елементи на основі ефекту підсиленої поверхнею раманівської спектроскопії у детектуванні ПАВ	30
1.3.3 Сенсорні SERS-елементи на основі магнітних наночасток для визначення ПАВ	31
1.3.4 SERS-сенсори на основі макромолекул для виявлення ПАВ	32
1.3.5 SERS-сенсори, модифіковані лігандами.....	32
1.4.1 Суть вольтамперометрії.....	33
1.4.2 Електрохімічні сенсори ПАВ на основі полімерних композитів.....	35
1.4.3 Електрохімічні біосенсори	37
1.5 Електрохемілюмінесцентні сенсори для визначення ПАВ	38
1.5.1 Сенсорні елементи на основі Ag/TiO ₂ люмінесцентних нанотрубок.....	38

<i>1.5.2 Сенсорні елементи на основі ДНК для визначення ПАВ на основі ЕХЛ-детектування ДНК-аддуктів.....</i>	<i>40</i>
1.6 Висновки за розділом.....	41
<i>1.6.1 Загальні вимоги до нового технологічного процесу створення сенсорного ЕХЛ-елемента для визначення ПАВ</i>	<i>41</i>
2 ОБҐРУНТУВАННЯ КОНЦЕПЦІЇ НОВОГО ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ ВИРОБНИЦТВА ЕЛЕКТРОХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНТНОГО СЕНСОРНОГО ЕЛЕМЕНТУ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ПОЛІЦИКЛІЧНИХ АРОМАТИЧНИХ ВУГЛЕВОДНІВ	44
2.1 Обґрунтування вибору сенсорного елементу з електрохемілюмінесцентним принципом трансдукції для детектування ПАВ	44
<i>2.1.1 Аналіз фізико-хімічних передумов електрохемілюмінесценції.....</i>	<i>45</i>
<i>2.1.2 Попередні дослідження електрохімічних та електрохемілюмінесцентних властивостей 5,6,11,12-тетрафенілтетрацену.....</i>	<i>51</i>
2.2 Обґрунтування вибору методу іммобілізації функціональних сполук під час створення сенсорного елементу.....	57
<i>2.2.1 Характеристика основних методів іммобілізації.....</i>	<i>57</i>
<i>2.2.2 Фізико-хімічні передумови метода Ленгмюра-Блоджетт.....</i>	<i>60</i>
2.3 Визначення вимог до технології створення сенсорного елементу для визначення ПАВ із застосуванням методу ЛБ	66
2.4 Обґрунтування необхідності технології екстракції поліциклічних ароматичних вуглеводнів з водних модельних зразків.....	67
<i>2.4.1 Розробка штучних модельних водних зразків з диспергованими нанокристаллами поліаценів.....</i>	<i>67</i>
2.5 Аналіз можливостей використання апарату комп'ютерної хімії у дослідженні взаємодії «молекула ПАВ»: «амфіфільна молекула».....	76
2 Висновки	77
3 ТЕОРЕТИЧНА ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ВЕРИФІКАЦІЯ КОНЦЕПЦІЇ НОВОГО ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ ВИРОБНИЦТВА ЕХЛ СЕНСОРНОГО ЕЛЕМЕНТУ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ПАВ	79

3.1 Квантово-хімічні дослідження взаємодії молекул ПАВ з амфіфільними молекулами для прогнозування ленгмюрогенності	79
3.1.1 Квантово-хімічні дослідження взаємодії між молекулами ТФА та СтК та ТФА і метиловим ефіром СтК.....	79
Висновок 3.1.1.....	83
3.1.2 Квантово-хімічні дослідження взаємодії між молекулами «ТФА-СтК» та «ТФА-ПММА».....	83
З отриманих структур двокомпонентних комплексів було відібрано 5 найбільш стабільних за енергією, для яких була проведена повна оптимізація і розраховані енергії взаємодії з використанням DFT-методу (функціонал M06-2X) з базисним набором cc-pvdz [143]. Відповідність геометрії комплексу мінімуму на ППЕ підтверджено розрахунком других похідних енергії (гессіан), які мали тільки позитивні власні значення. Енергії взаємодії між молекулами в комплексах було розраховано за допомогою методу M06-2X/ cc-pvdz і скориговано на помилку суперпозиції базисного набору з використанням стандартної процедури Бойз-Бернарди (BSSE-корекція) [140]. Всі розрахунки виконувалися з використанням програми Gaussian03 [141].....	83
Енергію взаємодії в комплексах «ТФА-ленгмюрогенна речовина» (1:1) розраховували за формулою (3.1).....	84
Висновки 3.1.2	89
3.2 Формування нанорозмірних плівок на основі бінарних комплексів «ПАВ- з амфіфільними молекулами».....	90
3.2.1 Обладнання для формування плівок Ленгмюра-Блоджет.....	90
3.2.2 Дослідження характеристик моношарів бінарних систем «ТФА-СтК» і «ТФА-ПММА» на поверхні водної субфази за π -А ізотермами тиску.....	94
3.2.4 Дослідження сенсорних елементів з іммобілізованими мультишаровими структурами бінарних систем «ПАВ-матриця» люмінесцентним методом...	96
3.2.5 Дослідження крайового кута змочування поверхні сенсорного елемента для визначення вагомих факторів впливу на технологію його створення.....	101

3.2.6 Дослідження електрохемілюмінесцентних та електрохімічних властивостей сенсорного елемента в залежності від типу перенесення моношару та стану поверхні ІТО-електрода.....	108
Висновки 3.2.6	115
4.1 Розроблення методики твердофазного визначення поліциклічних ароматичних вуглеводнів з використанням розробленого сенсорного елемента	117
4.1.1 Розроблення технологія екстракції ПАВ з водних модельних зразків.....	117
4.2 Розроблення методики чутливого визначення ПАВ з використанням розробленого сенсорного елемента.....	131
4.2 Розроблення методики селективного визначення ПАВ з використанням розробленого сенсорного елемента.....	133
4.3 Модель технологічного процесу виготовлення сенсорного елемента	138
4 Висновки	140
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	143
ДОДАТКИ	

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

$^1R^*$	синглетний стан
$^3R^*$	триплетний стан
Au G3PPT- P3HT	зіркоподібний полімер на золотому електроді
DCM	
DFT	теорії функціонала щільності
DFT	density function theory
DPV	Диференціальна імпульсна вольтамперометрія
DS-C ₁₀ H ₂₁	4-додецилбензолдіазоніотетрафтороборат
DS-C ₁₀ H ₂₁	4-dodecyl benzenediazoniumtetrafluoroborate
DSNB	5,5'-дитиобіс(сукцинімідил-2-нітробензоатом
EDC	N'-ethylcarbodiimidehydrochloride
G3PPT	3-полі (пропілен-тіоф-ноїмін)
G3PPT	3-poly(propylene thiophenoimine)
GCE	скловуглецевий електрод
GR-PANI	graphenated-polyaniline
LSV	Вольтамперометрія лінійної розгортки
NHS	N-гідроксисукцинімід
NHS	N-Hydroxysuccinimide
P3HT	полі(3-гексилтіофен)
P3HT	co-poly(3-hexylthiophene)
ПАА	поліамінова кислота
PANI	поліанілін
PDDA	полідіалділдім-тиламоній

PET	photoinduced electron transfer
PPT	полі(пропілен тиофеноімін
PPy	поліпірол
PSACV	
R*	збуджений стан емітера
R ⁻	аніон-радикал
R ⁺	катион-радикал
Ru(bpy) ₃ ²⁺	трис(2,2'-біпіридил) рутенія (II)
RuII-PVP	рутенієвий металополімер
SERS	Підсилена поверхнею раманівська спектроскопія
SERS	Surface-enhanced Raman spectroscopy»
SERS	surface-enhanced Raman scattering
SWV	square-wave voltammetry
SWV	Квадратно-хвильова вольтамперометрія
ТЕМ-зображення	
ТТА	триплет-триплетна анігіляція
АМФР	амфіфільні речовини
АП	анодна передобробка
БП	бензо[а]пірен
ВЗМО	верхня зайнята молекулярна орбіталь
ВООЗ	Всесвітньої організації охорони здоров'я
ДІВ	диференціальна імпульсна вольтамперометрія
ДМФА	диметилформахід
ДНК	дезоксирибонуклеїнова кислота
ДРС	динамічне розсіяння світла

ДФА	9,10-діфенілатрацен
ДФА	9,10-дифенілантрацен
ЕВЗМО	енергія вищої зайнятої МО
ЕДХ	N'-етилкарбодімідегідрохлорид)
ЕХ	електрохімія
ЕХЛ	електрогенерована хемілюмінесценція
ЕХЛ	Електрогенерована хемілюмінесценція
КА	карліксарени
КММ	квантово-механічні методи
КТ	Квантова точка
КХВ	квадратно-хвильова вольтаметрія
ЛДК	лінійний діапазон концентрацій
МВ	межа виявлення
МВ	межа виявлення
МД	молекулярна динаміка
МНЧ	Магнітні наночастинки
МО	молекулярна орбіталь
МІП	молекулярно-імпринтованих полімерів
НВМО	нижча вільна МО
НІП	неімпринтований полімер
НКГА	графенований поліанілін
ОГ	оксид графену
ОДЕ	обертний дисковий електрод
ОДЕК	обертний дисковий електрод з кільцем
ПАВ	поліциклічних ароматичних вуглеводнів

ПАР	поверхнево-активні речовини
ПІ	потенціал іонізації
ПММА	полі метилметакрилат
ПШЕ	поверхні потенційної енергії
СЕМ	скануюча електронна мікроскопія
СВ	скловуглець
СтК	стеаринова кислота
ТБАП	тетра-н-бутиламмонійперхлорат
ТМФД	N, N, N', N'-тетраметил-р-фенілендіамін
ТПА	три-п-пропіламін
ТФА	5,6,11,12-тетрафенілтетрацен
ФЛ	Флуоресценція
ФХВ	фізико-хімічні властивості
ЦВАГ	циклічних вольтамперограм
ЦВАМ	циклічна вольтамперометрія
ЦД	циклодекстрин

ВСТУП

Актуальність роботи. Розроблення нових технологічних процесів для виробництва сенсорних елементів, як складових хімічних сенсорів, зокрема, електрохемілюмінесцентних (ЕХЛ), які б мали високу чутливість та селективність визначення речовин, є актуальним завданням в області технології виробництва електронної лабораторно-аналітичної техніки.

Визначення слідових кількостей екоотоксикантів, зокрема, поліциклічних ароматичних вуглеводнів (ПАВ), які, навіть, у надмалих концентраціях мають мутагенний та канцерогенний вплив на організм людини, належить до складних аналітичних задач. Для їх вирішення застосовуються сучасні методи аналізу: хромато-маспектрометрія, високоефективна рідинна хроматографія з флуоресцентним спектроскопічним детектором. Основним недоліком даних методів є висока вартість. Більш дешевою альтернативою аналітичному обладнанню є використання хімічних сенсорів, зокрема, флуоресцентних, електрохімічних, електрохемілюмінесцентних. Серед перелічених типів сенсорів, ЕХЛ-сенсори є одними з найбільш чутливих, оскільки ЕХЛ, як метод визначення органічних сполук, об'єднує в собі переваги люмінесцентних і електрохімічних методів.

В основі технологічних процесів виготовлення переважної більшості сучасних сенсорних елементів для визначення ПАВ, включаючи, ЕХЛ-сенсори, є синтез та іммобілізація наноматеріалів (зокрема, квантові точки, наночастинки золота, окиси графена, вуглецеві нанотрубки тощо); а також використання біоматеріалів (ДНК, антитіла). Їхнє застосування покращує аналітичні характеристики (чутливість і селективність детектування), але ускладнює і здорожує технологію виготовлення сенсорів.

Тому, розроблення нових технологічних процесів виробництва ЕХЛ-сенсорних елементів, які дають можливість визначати люмінесцентні ПАВ з високою чутливістю, але без додаткового використання коштовних наноматеріалів і біоматеріалів (яким характерна нестабільність у нефізіологічних умовах), є актуальним завданням сенсорної електроніки.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Робота за темою дисертації безпосередньо пов'язана з напрямками досліджень, що проводяться на кафедрі біомедичних електронних пристроїв та систем Харківського національного університету радіоелектроніки (ХНУРЕ), зокрема, за програмами держбюджетних науково-дослідних робіт №292-1 «Концепція молекулярного розпізнавання на основі «синтетичних рецепторів» та її застосування для створення приладів визначення речовин» (ДР № 0115U002428) та №324 «Концепція «донор-акцепторної взаємодії» у розробці оптичного сенсора для визначення вибухонебезпечних нітроароматичних сполук».

Мета і задачі дослідження.

Метою роботи є розроблення нового технологічного процесу виробництва сенсорних ЕХЛ елементів, що дозволяє визначати люмінесцентні ПАВ з високою чутливістю, і не потребує додаткового використання нестабільних біоматеріалів і коштовних наноматеріалів.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі завдання:

1. Провести аналіз сучасних досягнень у технологіях виготовлення сенсорних елементів для виявлення ПАВ у водних системах.
2. Сформулювати та обґрунтувати вихідні положення концепції нового технологічного процесу створення сенсорного елемента для визначення ПАВ.
3. Провести теоретичну і експериментальну верифікацію вихідних положень концепції нового технологічного процесу створення сенсорного елемента для визначення ПАВ.
4. Провести апробацію сенсорного ЕХЛ-елемента щодо чутливості і селективності визначення ПАВ (на прикладі 5,6,11,12-тетрафенілтетрацена (ТФА) і 9,10-діфенілатрацена (ДФА)).

Об'єкт дослідження. Фізико-хімічні процеси, пов'язані з технологією створення електрохемілюмінесцентного сенсорного елемента для визначення ПАВ, і з генеруванням аналітичного ЕХЛ-відгуку розробленого сенсорного елемента.

Предмет дослідження. Новий технологічний процес виробництва сенсорного ЕХЛ-елемента для чутливого визначення люмінесцентних ПАВ без додаткового використання біологічних матеріалів і наноматеріалів (таких як квантові точки, нанотрубки).

Методи дослідження. Наукометричні методи з використанням мультидисциплінарної бази Scopus; молекулярний докінг; квантово-хімічні методи класу теорії функціоналу густини (функціонал M06-2X, базисний набір cc-pvdz); спектрофотометрія; атомно-силова мікроскопія; метод циклічної вольтамперометрії; електрохемілюмінесцентний метод; метод Ленгмюра-Блоджетт.

Наукова новизна отриманих результатів.

Теоретичні та експериментальні дослідження, наведені в дисертаційній роботі [1-6], дозволили вирішити важливу науково-прикладну задачу технології виробництва сенсорних ЕХЛ-елементів для твердофазного визначення слідових концентрацій люмінесцентних ПАВ.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Вперше розроблено технологічний процес виробництва ЕХЛ-сенсорного елемента для чутливого детектування люмінесцентних ПАВ, який полягає у використанні методу Ленгмюра-Блоджетт і відрізняється від відомих технологічних процесів створення сенсорних ЕХЛ-елементів для визначення ПАВ відсутністю необхідності додаткового використання дороговартісних наноматеріалів і нестабільних біологічних матеріалів.

2. Набув подальшого розвитку метод Ленгмюра-Блоджетт для створення супрамолекулярних плівок бінарних комплексів «гідрофобні люмінесцентні ПАВ - амфіфільні молекули», який відрізняється від відомих методів на основі ЛБ: (а) раціональним вибором амфіфільної матриці – за рахунок визначення енергій взаємодій бінарних комплексів; (б) визначенням та врахуванням вагомих факторів впливу на процес створення функціональних ЛБ-плівок сенсорного елемента для ЕХЛ-визначення слідових концентрацій люмінесцентних ПАВ.

3. Вперше розроблено метод визначення слідових концентрацій люмінесцентних ПАВ, який полягає в створенні сенсорного елемента, що міс-

тять наночастиці молекул-аналіту, що дає можливість підвищити поверхневу концентрацію ПАВ і досягти низької межі їхнього визначення, за рахунок того, що процеси переносу електрона і генерування квантів ЕХЛ відбуваються на поверхні електрода, а не в об'ємі розчину.

4. Набула подальшого розвитку модель раціонального вибору амфифільних молекул, здатних до утворення стабільних бінарних систем з молекулами ПАВ під час створення сенсорних елементів на основі плівок ЛБ, яка відрізняється проведенням поетапного наближення (на основі попереднього молекулярного докінга), з подальшою повною оптимізацією можливих комплексів та розрахунком енергії взаємодії між компонентами комплексів і, відповідно, порівнянням їх між собою.

У всіх роботах автор приймав участь в обговоренні отриманих результатів, підготовці й написанні статей..

Практичне значення отриманих результатів

Дисертаційні дослідження дозволили розробити технологію виробництва електродних елементів для твердофазного електрохемілюмінесцентного визначення слідових концентрацій поліциклічних ароматичних вуглеводнів на прикладі ТФА і ДФА.

Найважливіші практичні результати роботи:

1. Визначено загальну схему технології виробництва електрохемілюмінесцентного сенсорного елементу для твердофазного визначення слідових концентрацій люмінесцентних ПАВ на прикладі ТФА.

2. Досягнуто пікомолярну межу визначення ТФА за допомогою виготовленого за розробленою технологією ЕХЛ-сенсорного елементу, що не потребує додаткового використання біоматеріалів і наноматеріалів (таких як, як квантові точки і нанотрубки).

3. Розроблено методику селективного визначення люмінесцентних ПАВ, що ґрунтується на підборі співреагенту, який відповідає термодинамічним вимогам формування збуджених станів молекулами ПАВ з подальшою емісією ЕХЛ.

4. Результати проведених досліджень використовуються в навчальному процесі ХНУРЕ під час викладання дисциплін «Нанотехнології у біології та медицині» для студентів за напрямом «Біомедична інженерія».

Особистий внесок здобувача.

Всі основні результати, які складають сутність роботи, відображені у пунктах новизни та практичного значення, отримані автором самостійно. У роботах, опублікованих у співавторстві, здобувачу належить таке: проведення досліджень з визначення енергії взаємодії мономер-шаблон [1]; участь у розробці концепції апарату «Spark» для електрохемілюмінесцентних досліджень [3]; квантово-хімічні дослідження комплексів ТФА зі стеариновою кислотою і поліметилметакрилатом [4]; розроблення технології створення електрохемілюмінесцентної платформи для твердофазного визначення слідових концентрацій ПАВ [5]; аналіз внутрішньомолекулярних взаємодій в кристалах бензена [6].

Апробація результатів дисертації.

Результати роботи доповідались (і опубліковані у відповідних матеріалах) на: Міжнародних радіоелектронних форумах «Прикладна радіоелектроніка. Стан і перспективи розвитку» (Харків, Україна, 2016); Міжнародних наукових конференціях «Функціональна база наноелектроніки» (Одеса, 2017, 2019); 22-му Міжнародному молодіжному форумі «Радіоелектроніка і молодь у XXI сторіччі» (Харків, 2018, 2019); 20th International Symposium on Bioluminescence and Chemiluminescence (Nantes, France, 2018); IEEE 39th International Conference on Electronics and Nanotechnology (Kiev, Ukraine 2019); IEEE 40th International Conference on Electronics and Nanotechnology (Kiev, Ukraine 2020).

Публікації.

За результатами дисертаційної роботи опубліковано 13 наукових праць, у тому числі у 6 статтях (з них 1 – одноосібна), з них 4 – у вітчизняних фахових виданнях, 2 – у періодичних фахових виданнях інших держав з напрямку, з якого підготовлено дисертацію, що включено до міжнародної наукометричної бази Scopus; 7 тез доповідей у матеріалах наукових конференцій і симпозіумів (з них 1 – проводилась за кордоном, 2 – реферуються в Scopus).

1 СЕНСОРНІ ЕЛЕМЕНТИ ДЛЯ ВИЯВЛЕННЯ ПОЛІЦИКЛІЧНИХ АРОМАТИЧНИХ ВУГЛЕВОДНІВ: СУЧАСНІ ТЕХНОЛОГІЇ ВИГОТОВЛЕННЯ ТА АНАЛІТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ

1.1. Фізико-хімічні властивості поліциклічних ароматичних вуглеводнів

Поліциклічні ароматичні вуглеводні (ПАВ) – високомолекулярні органічні сполуки, основним елементом структури яких є бензольне кільце [1]. Системи спряжених π -електронів ПАВ пояснюють їх хімічну стабільність. За кімнатної температури – це тверді речовини з дуже низькою летючістю. ПАВ поглинають ультрафіолетові промені [2]; розчинні в багатьох органічних розчинниках, але розчинність у воді незначна і зменшується зі зростанням маси молекули [3].

Електронна структура напівпровідників на основі ПАВ була предметом багаторічних досліджень [4]. Реакційна здатність ПАВ детально вивчалася японськими дослідниками з використанням квантовохімічних розрахунків [5].

Як відомо, перший адіабатичний ПІ (потенціалу іонізації, еВ) молекул пов'язаний з енергією вищої зайнятої молекулярної орбіталі (ВЗМО). Відповідно до теорії молекулярних орбіталей (МО), значеннями енергій вищої зайнятої МО (ЕВЗМО), нижчої вільної МО (НВМО) і шириною зони провідності (відстанню між ВЗМО і НВМО) визначається електронна структура речовини та її реакційна здатність. Результати попередніх досліджень дають усі підстави припускати наявність зв'язків «електронна структура – фізико-хімічні властивості (ФХВ)» і «перший ПІ - ФХС» в гомологічних рядах органічних сполук [6,7].

Тип впливу ПАВ на живі організми також залежить від структури ПАВ і може змінюватися в дуже широких межах [8-9]. Багато ПАВів є сильними хімічними канцерогенами [10-14]. Тому їх моніторинг є актуальним завданням в екології і біомедицині [15].

У ДОДАТКУ А наведено приклади різних максимумів довжин хвиль поглинання та люмінесценції ПАВ, що мають різну хімічну структуру та максимуми довжин хвиль поглинання та випромінювання деяких ПАВ.

Завдяки великій гідрофобності, ПАВ присутні у водному середовищі у слідових концентраціях, тому їх визначення у водних об'єктах належить до числа складних аналітичних задач [16]. Для їх вирішення застосовуються сучасні методи аналізу: хромато-маспектрометрія, високоефективна рідинна хроматографія з флуоресцентним спектроскопічним детектором [17-18]. Основним недоліком даних методів є висока вартість. Більш дешевою альтернативою аналітичному обладнанню є використання хімічних сенсорів, зокрема, флуоресцентних [19], електрохімічних [20], електрохемілюмінсцентних [21].

1.2 Флуоресцентні сенсори для визначення ПАВ

1.2.1 Флуоресцентна спектрофотометрія: основні поняття

Оскільки ПАВ мають люмінесцентні властивості, для їх визначення найчастіше застосовується *флуоресцентна спектрофотометрія* [22].

Флуоресцентна спектрофотометрія ґрунтується на вимірюванні *флуоресценції* (ФЛ), тобто *фотолюмінесценції*, різновиду люмінесценції, що виникає під впливом світлових променів ультрафіолетового і видимого діапазону електромагнітного спектру [23].

Люмінесценція – нетеплове спонтанне випромінювання світла збудженою речовиною. Яскравість речовини, що люмінесціює, є вищою за яскравість теплового випромінювання чорного тіла з тією самою температурою у тому ж самому спектральному діапазоні. Тому люмінесценцію також називають холодним світлом. Речовина, у якій спостерігається люмінесценція, називається люмінофором.

Люмінесцентне випромінювання виникає за рахунок квантових переходів атомів, іонів, молекул зі збудженого стану в основний чи менш збуджений, тому кожен атом, іон чи молекула люмінофора є центром люмінесценції. При збудженні речовини тим чи іншим способом, її молекули (у випадку газу чи рідини) переходять у високоенергетичні квантові стани. У випадку напівпровід-

ників електрони переходять із валентної зони у вільні стани зони провідності, залишаючи у валентній зоні дірку. Збуджений стан може випромінити фотон негайно, повернувшись у основний стан або ж втратити частину енергії в результаті зіткнень. Процеси поступової втрати енергії збудженою частинкою називаються релаксацією. Релаксація продовжується, доки збуджена частка не прийде до стану, коли подальша поступова втрата енергії неможлива. Такі стани характерні для кожної речовини й визначають спектр люмінесценції. Збудження може існувати в такому стані лише певний час, а потім відбувається перехід до основного стану, який супроводжується випромінюваннями кванта світла — фотону. Кожен люмінофор характеризується своїм спектром люмінесценції, на який майже не впливає спосіб збудження.

Наноматеріали у флуоресцентних сенсорних елементах можуть грати роль перетворювачів сигналу та/або донорів енергії, а також селективних субстратів для попереднього концентрування речовин-аналітів (зокрема, ПАВ). Технології модифікації наноматеріалів дали можливість розробити специфічні для ПАВ рецептори, зокрема, основані на макроциклах, графенових субстратах та молекулярно-імпринтованих полімерах [22], що сприяє підвищенню селективності сенсорних систем.

1.2.2 Флуоресцентні сенсорні елементи на основі квантових точок

Квантові точки (КТ), також відомі як напівпровідникові нанокристали або штучні атоми, – кристали напівпровідника, розмір якого має порядок декількох нанометрів. Зазвичай вони мають розмір від 2 до 10 нанометрів, або 10-50 атомів у діаметрі [24].

На відміну від структур із більшою розмірністю, КТ характеризуються піками густини станів на дискретних рівнях, що пояснюється їх квазі-нульвимірністю. В результаті, вони мають специфічні оптичні та електронні властивості [25], які роблять їх придатними для ефективного детектування ФЛ, включаючи ФЛ ПАВ. Хімічна модифікація поверхні КТ дає можливість ство-

ривати комплекси з молекулами-рецепторами, що в свою чергу, розширює спектр застосувань КТ і протоколів аналізу з їх використанням. Таким чином, КТ можуть використовуватись як перетворювачі сигналу, так і як рецептори в композиційних матеріалах. Поверхнева взаємодія КТ з ПАВ може призвести до передачі енергії до КТ, тим самим приводячи до зміни інтенсивності флуоресценції КТ, що дає можливість виявити ПАВ.

Технології виробництва сенсорних елементів для визначення ПАВ з підвищеною селективністю, може ґрунтуватись на використанні ПАВ-специфічних рецепторних макромолекул, зокрема циклодекстринів (ЦД) та карліксаренів (КА). Як показано у роботі [26], ЦД та КА іммобілізувались на поверхні КТ. Селективність аналізу ПАВ забезпечується молекулярною структурою ЦД, які складаються з циклічних олігосахаридів з 6 (α -ЦД), 7 (β -Д) або 8 (γ -ЦД) глюкозними одиницями, утворюючи тороїдальну форму з гідрофобною порожниною. За рахунок гідрофобної взаємодії, а також за принципом взаємодії «гість-господар», такі порожнини можуть утворювати комплекси з ПАВ. Оскільки розмір порожнини ЦД фіксований, лише сполуки ПАВ з відповідним розміром і структурою молекули можуть утворювати комплекс включення, чим забезпечити селективність аналізу. Таким чином, ЦД та КА, у якості рецепторів на поверхнях КТ, можуть використовуватись для селективного виявлення ПАВ. Лі та Qu [27] використовували подібну методику під час визначення таких ПАВ, як антрацен та пірен, досягнувши *межі виявлення (МВ)* $2,45 \times 10^{-8}$ М та $2,94 \times 10^{-8}$ М відповідно. У роботі [28] використовували КТ з CdSd / ZnS, модифіковані β -ЦД для виявлення антрацену (МВ: $1,6 \times 10^{-8}$ М).

Незважаючи на перспективні застосування сенсорних елементів на основі макромолекул, слід пам'ятати, що на їх спорідненість до зв'язків з цільовими аналітами можуть впливати такі фактори, як: механізм зв'язування, рН середовища, стереоелектронні ефекти та аллостеричні ефекти. Таким чином, відтворюваність характеристик у рутинних застосуваннях є «слабким місцем» вищезгаданих сенсорних елементів.

1.2.2 Технології на основі композитів «квантові точки/графен» у виготовленні флуоресцентних сенсорних елементів на визначення ПАВ

У роботах [29-31] було продемонстровано флуоресцентні сенсори ПАВ на основі кон'югованих систем «КТ-вуглецеві наноматеріали». Зокрема, за рахунок унікальних властивостей графена, а саме: великої площі поверхні з делокалізованими π -електронами, які можуть адсорбувати та попередньо концентрувати планарні молекули ПАВ завдяки наявності бензольних кілець у їх структурі, – системи «КТ-графен» є надзвичайно чутливими. Показано, що ПАВ взаємодіють з графеном за рахунок фізіосорбції, при цьому енергія адсорбції збільшується зі збільшенням кількості ароматичних кілець [32, 33].

У роботі [29] було показано технологію виготовлення сенсорного елемету (для флуоресцентного визначення ПАВ) на основі використання композитних матеріалів, а саме: КТ з CdSeTe/ZnSe/ZnS, модифікованих молекулами L-цистеїну, і кон'югованими з оксидом графену (ОГ).

Технологія синтезу нанокompозиту полягала у наступній послідовності кроків: 20 мг КТ і ОГ розчиняли окремо у 5 мл води Millipore; 5 мл 0,1 М N'-етилкарбодіімідегідрохлориду (ЕДХ) (англ. «N'-ethylcarbodiimidehydrochloride, EDC») додавали в розчин ОГ для активації карбонових груп протягом ~ 30 хв; розчин КТ додавався до розчину ОГ, активованого ЕДХ, з подальшим негайним додаванням 5 мл 0,1 М розчину N-гідроксисукциніміду (англ. «N-Hydroxysuccinimide, NHS») для стабілізації амідної зв'язку, що утворюється між КТ та ОГ (реакція тривала протягом 24 год); утворений «КТ-ОГ» нанокompозит очищували додаванням ацетону. Принцип виявлення ПАВ з використанням даного нанокompозиту полягав у посиленні ФЛ композиту (на довжині хвилі 633 нм) за присутності ПАВ. Автори вважають, що тенденція до підвищення рівня ФЛ для досліджуваних молекул ПАВ пояснювалась їх адсорбційною спорідненістю з нанокompозитом на основі «КТ-ОГ». Оскільки для ПАВ характерна висока електронна щільність – вони є донорами π -електронів, тому взаємодія між збагаченою електронами π -системою молекул ПАВ та π -електронами гра-

фенового матеріалу, призводить до ефекту посилення ФЛ. Тому використання «КТ-ГО»-нанокompозиту дало змогу виявляти фенатрен з МВ: $1,07 \times 10^{-9}$ М.

Adegoke та ін. [34], використовували подібний сенсорний елемент (КТ на основі CdSeTe/ZnS) під час ФЛ-визначення фенатрену, досягнувши МВ, рівної 2,26 нМ. Wang, et al. [30] для ФЛ-детектування пірену використовували «КТ-ОГ»-нанокompозит з меркаптооцтовою кислотою (МВ: 40,2 нМ). На відміну від нанокompозиту, розглянутого вище, виявлення пірену ґрунтувалось на гасінні ФЛ-сигналу зі збільшенням концентрації пірену. Це було пов'язано з фотоіндукованим переносом електронів (англ. «photoinduced electron transfer (PET)»), який спостерігається, коли через π -кон'юговану систему графена збуджені електрони КТ переносяться до пірену.

Важливо зазначити, що обидва дослідження продемонстрували спорідненість графена до планарних структур ПАВ, що дало змогу розробити сенсорний елемент для ФЛ-визначення ПАВ на прикладі фенатрену та пірену.

У технологіях виготовлення ФЛ-сенсорних елементів для детектування ПАВ також використовувались нанокompозити на основі одностінних вуглецевих нанотрубок [31] і нанотрубок з оксиду титану (TiO_2) [35].

Головним недоліком сенсорних елементів на основі розглянутих вище нанокompозитів є те, що вони не забезпечують вибірковість (селективність) аналізу, оскільки принцип детектування ґрунтується на π - π взаємодії молекул ПАВ та нанокompозиту, яка може бути характерною і для інших планарних органічних структур. Таким чином, розробка технологій, що забезпечують селективність аналізу, може сприяти більш практичному використанню запропонованих сенсорних елементів на основі нанокompозитів.

1.2.3 Флуоресцентні сенсорні елементи на основі молекулярно імпринтованих полімерів

Молекулярний імпринтинг (англ. molecular imprinting) — метод отримання «молекулярних відбитків», що базується на полімеризації функціональних мономерів у присутності спеціально введених молекул-темплатів (від англ.

template — шаблон). Здатність *молекулярно-імпринтованих полімерів* (МІП) до розпізнавання базується на відповідності форми відбитків і специфічних функціональних груп всередині молекули-шаблону [36].

Прикладом застосування технології молекулярного імпринтингу у виробництві сенсорних елементів для визначення ПАВ є робота Тіу і колег [37]. Вони створили МІП-наноплівку на основі політіофену на поверхні золота (рис. 1.4), що дало можливість підвищити селективність детектування пірену.

Селективність МІП-структур пояснюється їх комплементарністю з молекулами-аналітами, а також їх здатністю до π -взаємодій з піреном. Взаємодія наноплівки з піреном проявилась піком ФЛ на довжині хвилі 408 нм, який не спостерігався у НІП-наноплівках. ФЛ-реакція МІП-наноплівки на пірен була пропорційною концентрації пірену в лінійному діапазоні концентрації (ЛДК) $0,01 - 1,0 \times 10^{-6}$ М. Однак обмежувальним фактором є дороговизна золота, яке застосовується під час створення сенсора.

Приклади ФЛ-сенсорів для детектування ПАВ [29-42] з узагальненими даними щодо матеріалу сенсорного нанокompозиту, ЛДК, МВ, середовища детектування узагальнено у ДОДАТКУ Б.

Інтерес до використання МІПів, в якості штучних рецепторів, пов'язана з їх низькою вартістю, простотою виготовлення, високою механічною та хімічною стійкістю у порівнянні з природними рецепторами. З метою підсилення аналітичного сигналу деякі дослідники використовують МІПи спільно з наноматеріалами. Інші приклади ФЛ-сенсорних елементів на основі МІП для селективного виявлення ПАВ, були продемонстровані у [41-42].

Незважаючи на успіх МІП-сенсорів, технологічною проблемою проблемою залишається ефективність вилучення молекул шаблону з післяполімеризаційної суміші, а також необхідність використання великих об'ємів розчинника, що не раціонально. Крім того, необхідність тривалого часу інкубації МІПу з шаблоном призводить до суттєвого збільшення часу аналізу.

1.3. Сенсорні елементи на основі підсиленої поверхнею раманівської спектроскопії для визначення ПАВ

1.3.1 Підсилена поверхнею раманівська спектроскопія: основні поняття

Підсилена поверхнею раманівська спектроскопія (англ «Surface-enhanced Raman spectroscopy» or «surface-enhanced Raman scattering» (SERS) – чутливий до властивостей поверхні метод підсилення раманівського розсіяння молекулами, адсорбованими на шорсткій поверхні металу або на наноструктурах. Підсилення може досягати значень 10^{10} — 10^{11} , що дає можливість детектувати окремі молекули [43-45].

Механізм підсилення досі точно не встановлено. Дві основні теорії пропонують різні механізми, але експериментально розрізнити їх не так просто. Електромагнітна теорія пов'язує підсилення зі збудженням поверхневих плазмонів, а хімічна теорія зв'язує його з утворенням комплексів із переносом заряду. Хімічна теорія застосовна до молекул, що утворюють хімічний зв'язок з поверхнею, тож їй не до снаги пояснити всі експериментально зареєстровані випадки підсилення, а електромагнітна теорія застосовна тільки тоді, коли відбувається тільки сорбція молекули до поверхні. Недавній експеримент показав, що підсилення раманівського розсіяння відбувається й тоді, коли збуджені молекули перебувають відносно далеко від поверхні, на якій лежать металеві наночастинки, завдяки яким проявляється плазмонний ефект. Це спостереження надає сильну підтримку електромагнітній теорії. Електромагнітна теорія підсилення працює для будь-якої молекули, але вона не може повністю пояснити величину ефекту в усіх дослідах. Для багатьох молекул, особливо тих, що мають пари електронів, які не утворюють зв'язків у молекулі, а тому можуть прив'язувати її до поверхні, можливий інший механізм підсилення, в якому поверхневі плазмони не відіграють вирішальної ролі. Цей хімічний механізм ґрунтується на переносі заряду між хемісорбованою молекулою та поверхнею металу.

Для багатьох молекул перехід між вищою заповненою та нижчою незаповненою орбіталями потребує більше енергії, ніж енергія квантів світла, що використовується в експериментах із раманівського розсіяння. Коли ВЗМО та НВМО адсорбата розташовані симетрично щодо рівня Фермі металу, для переходу можна використати світло з половинною частотою, бо метал, на який переноситься заряд, може працювати посередником.

SERS можна спостерігати в колоїдних розчинах, проте найпоширенішим методом спостереження підсилення поверхнею раманівського розсіяння є нанесення рідини на поверхню кремнію, чи скла з наноструктурами благородних металів. Перші експерименти проводилися на сріблі, поверхню якого робили шорсткою електрохімічним способом, а тепер поверхні часто готують, наносячи них металеві наночастинки, або ж використовуючи літографію. Застосовуються також пористі підкладки. Широковживаною методикою є нанесення на кремнієву підкладку тонкого шару срібла, що досягається її зануренням в насичений розчин нітрату срібла в *n*-октанолі. З металів найчастіше використовують срібло та золото, інколи алюміній.

На підсилення сильно впливають форма та розміри наночастинок, оскільки ці фактори визначають відношення ймовірностей поглинання та розсіяння. Для кожного експерименту існують свої найкращі розміри наночастинок та найоптимальніша товщина поверхневої плівки [47]. Частинки, надто великі для збудження мультиполів, не здатні до випромінювання. Оскільки тільки дипольні переходи призводять до раманівського розсіяння, переходи вищих порядків зменшують загальну інтенсивність підсилення. Надто маленькі частинки втрачають провідність і не можуть підсилювати поле. Коли розмір частинки наближається до кількох атомів, визначення плазмона втрачає сенс, оскільки для нього потрібно, щоб разом узгоджено коливалося багато електронів.

Ідеальна поверхня для SERS повинна бути дуже однорідною й давати високе підсилення поля. Такі поверхні можна робити на кремнієвій підкладці великих розмірів [48].

1.3.2 Сенсорні елементи на основі ефекту підсиленої поверхнею раманівської спектроскопії у детектуванні ПАВ

Використання сенсорних елементів на основі SERS для визначення речовин набуває все більшої популярності (ДОДАТОК В* 1.5). Метод заснований реєстрації внутрішніх коливальних режимів (англ. «the intrinsic vibrational modes») молекул аналіту. Однак цей сигнал може бути дуже слабким у молекулах, таких як ПАВ, тому його можна посилити або покращити, використовуючи плазмонічні наноструктури, або використовуючи зовнішній сигнал SERS від молекул-«репортерів», який збільшується в присутності молекули-аналіту.

Сенсори на основі SERS мають ряд унікальних переваг [43], які роблять методику придатною для розробки сенсорів, включаючи:

- (i) унікальний спектральний підпис;
- (ii) чутливість на рівні однієї молекули;
- (iii) SERS-субстрат може бути модифікований за допомогою додавання плазмонних наноструктур;
- (iv) SERS дозволяє одночасно виявляти кілька аналітів за рахунок диференціювання за спектрами;
- (v) методика вимагає невеликої або простої підготовки зразків, і на неї не впливає вода.

Незважаючи на ці переваги, техніка SERS має певні труднощі, які слід подолати, під час розробки сенсорів, а саме:

- а) необхідно забезпечити міцний контакт між аналітом і субстратом SERS (зазвичай срібні / мідні / золоті субстрати);
- б) безперервне використання та опромінення субстратів SERS може погіршити підкладку і призвести до зменшення сигналу і, в свою чергу, зниження чутливості та поганої відтворюваності;
- в) субстрати самі по собі не є селективними для цільових аналітів, і тому їх необхідно хімічно модифікувати для підвищення селективності [44].

Для подолання вищезазначених проблем існують різні стратегії, які включають використання реакцій антиген-антитіло; аптамерів; полімерів; циклічних маркоромолекул, наприклад. каліксаренів [45].

Обмеження, що виникають під час модифікації SERS-субстрату, пов'язане з так званим «ефектом першого шару» (англ. «first-layer effect»), коли значна частина сигналу надходить від функціоналізованого субстрату, а не від самого аналіту. Це також може ускладнити спектр, що призводить до неправильного трактування результатів [49].

1.3.3 Сенсорні SERS-елементи на основі магнітних наночасток для визначення ПАВ

Магнітні наночастинки (МНЧ), приєднані до плазмонних наночасток, знайшли застосування в SERS-сенсорах для виявлення ПАВ. SERS-сенсорним елементам на основі МНЧ притаманні такі властивості: можливість посилення вібраційного сигналу; екстракції та прекоцентрації аналіту; повторного використання; біосумісність, що важливо під час кон'югації з антитілами та аптамерами. Наприклад, для детектування таких ПАВ, як бензо[а]пірен, перилен, пірен, фенантрен та антрацен Du і Jing [50] використовували магнітні наносфери Fe_3O_4 , які пасивувались НЧ срібла, і модифікувались пентанетіолом (ДОДАТКУ В* 1.6).

Під час взаємодії $\text{Fe}_3\text{O}_4@Ag$ -тіол з розчином, що містив ПАВ, останні адсорбувались на поверхні МНЧ. Після детектування МНЧ відокремлювались з розчину за рахунок дії магнітного поля, що дало можливість їх повторного використання. З використанням портативного раманівського спектрометра на основі SERS-сенсорних елементів з $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ МНЧ, Du та ін. [51] змогли детектувати 16-ть ПАВ у річковій воді, досягнувши ЛДК від 5 до 100×10^{-9} М.

1.3.4 SERS-сенсори на основі макромолекул для виявлення ПАВ

Для збільшення селективності виявлення ПАВ (переважно пірену) наночастинки SERS модифікувались макромолекулами (циклодекстрином та каліксареном) [52, 53]. Naht та ін. [54] використовували збірку Ag-іммобілізованих β -циклодекстрином, вбудованим у діоксиди кремнезему (ДОДАТОК В*рис. 1.7 [54]), досягнувши ЛДК від 1×10^{-7} до 1×10^{-2} М і МВ 1×10^{-8} М для SERS-детектування перилену.

Застосування SERS-сенсорних елементів є досить багатообіцяючим, однак вони не позбавлені від тих же обмежень використання рецепторів макроциклів, які обговорювались у попередніх розділах.

1.3.5 SERS-сенсори, модифіковані лігандами

Різні ліганди та алкільні ланцюги можуть бути використані для функціоналізації НЧ-ми SERS-сенсорних елементів та відігравати важливу роль у покращенні спорідненості субстратів до цільового аналіту. Наприклад, Tijunelyte та інш. [55] використовували 4-додецилбензолдіазоніютетрафтороборат (англ. «4-dodecyl benzenediazoniumtetrafluoroborate») (DS-C₁₀H₂₁) для функціоналізації нанострижнів золота (ДОДАТОК В*рис.1.8 [55]) під час детектування бензо[а]пірену (МВ: $0,1 \times 10^{-6}$ М), флуорантену (МВ: $0,32 \times 10^{-6}$ М) та нафталіну (МВ: 31×10^{-6} М).

Показано, що шар DS-C₁₀H₂₁ може попередньо концентрувати неполярні ПАВ на поверхні золотого субстрату, що пояснюється гідрофобними та / або π - π взаємодіями. Оскільки ці взаємодії слабкі, автори показали, що можна було регенерувати поверхню, її промиванням метанолом протягом 30 хв. Відмінність у визначенні ПАВ після декількох етапів миття та виявлення становила 11%, що є прийнятним для сенсорних елементів багаторазового використання. Крім того, автори показали, що сенсорний елемент мав здатність до виявлення трьох ПАВ в суміші, диференціюючи їх за характерні піками Рамана, проте селективність у суміші більшої кількості різних ПАВів було ускладнене перекриттям

спектрів. У роботі [56] для виявлення БП в розчинах етанолу були використані стабілізовані інозитолом гексафосфатом НЧ золота (IP6-Au НЧ). Автори повідомили, що інозитол гексафосфат збільшував гідрофобність субстрату з золота, тим самим збільшуючи його спорідненість до сполук ПАВ в олії.

1.3.6 Біомодифіковані SERS- сенсорні елементи

Для збільшення чутливості виявлення ПАВ можуть використовуватись біологічні рецептори, зокрема, антитіла. Dribeк та ін. [57] для виготовлення імуноферментного SERS-сенсорного елементу маркували НЧ золота, кон'югованого з моноклональними антитілами 5,5'-дитиобіс(сукцинімідил-2-нітробензоатом (DSNB») для виявлення бензпірену в морській воді (ДОДАТОК В*, рис. 1.9 [57]).

За допомогою розробленого сенсорного елементу авторам вдалось досягнути межі виявлення (МВ) бензпірену до 2×10^{-9} М. Однак, таким сенсорним елементам все ще притаманна низька відтворюваність.

Приклади SERS-сенсорів для детектування ПАВ [54-62] з узагальненими даними щодо матеріалу сенсорного наноконструкту, ЛДК, МВ, середовища детектування узагальнено у ДОДАТКУ В.

1.4. Електрохімічні сенсори для визначення ПАВ

Розроблення електрохімічних (ЕХ) сенсорів на основі наноматеріалів знайшла низку практичних застосувань в аналізі ПАВ (ДОДАТОК Г, табл. 1.4). Зростаючий інтерес до ЕХ-сенсорів пояснюється потребою недорогих приладів, які мають високу чутливість визначення цільових аналітів. Серед ЕХ-методів для визначення ПАВ вольтамперметричні методи використовуються найчастіше.

1.4.1 Суть вольтамперметрії

Вольтамперметрія – ЕХ-метод якісного та кількісного аналізу, який ґрунтується на реєстрації вольт-амперних кривих (вольтамперограмм) – залеж-

ності між силою струму I у колі електролізера і напругою поляризації E під час електролізу [63]. У розчин занурюють індикаторний мікроелектрод, на якому досліджувана електрохімічно активна (електроактивна) речовина (деполяризатор) відновлюється чи окиснюється, і неполяризований допоміжний електрод, потенціал якого залишається практично незмінним під час електролізу. Зміна потенціалу мікроелектрода під дією прикладеної напруги призводить до виникнення струму у колі. Потенціал мікроелектрода відносно допоміжного електрода менший за E на величину омичного спаду напруги у розчині IR , де R – електричний опір розчину. З метою зменшення R до розчину додають надлишок індиферентного електроліту (фонового), іони якого не відновлюються і не окиснюються в умовах електролізу. Фоновий електроліт також дозволяє усунути міграційний струм, який виникає за рахунок міграції частинок деполяризатора під дією електричного поля [64]. Чутливість та вибірковість електрохімічних систем можна досягти за допомогою модифікації робочих електродів, зокрема, функціональними наноматеріалами, які можуть покращити електричні та хімічні властивості, і відповідно, чутливість та селективність визначення ПАВ у різних матрицях [65]. Синергетичний вплив наноматеріалів на каталітичну активність електродів може посилити трансдукцію сигналу і, отже, уможливити розвиток надчутливих електрохімічних систем [66].

1.4.2 Електрохімічні сенсорні елементи на основі графену

Графенові наноматеріали мають ряд привабливих властивостей, включаючи інертність, велику площу поверхні, термостабільність, високу електропровідність, що завдячується делокалізованим π -електронам. Це робить графен потенційним функціональним матеріалом для створення ЕХ-сенсорних елементів. Вони також мають широке вікно допустимих потенціалів та низьку стійкість до переносу заряду [67]. Графен може бути модифікований за допомогою різних каталітичних НЧ для поліпшення його окислювально-відновлювальної активності та для підвищення вольтамперметричної реакції в сенсорних системах. У сен-

сорних елементах визначення ПАВ графен також може служити субстратом для попереднього концентрування, адже він може адсорбувати ПАВ у наслідок π - π взаємодії. Тому для виявлення ПАВ було виготовлено ряд композитних наноматеріалів на основі графену [67-71].

Наприклад, Tovide та інш. [68] виготовили нанокompозит графенованого поліаніліну (НКГА) (англ. «graphenated-polyaniline, GR-PANI») і використовували його для модифікації склоподібного вуглецевого електрода (GCE) для виявлення антрацена (МВ: $4,4 \times 10^{-9}$ М) з використанням квадратно-хвильової вольтаметрії (КХВ) (англ. «square-wave voltammetry (SWV)»), як показано на рис. 1.11. У подібній роботі Tovide та інш. [69] модифікували НКГА оксидом вольфраму (WO_3), отримавши НКГА / WO_3 композит для виявлення фенантрени. Автори встановили, що включення вольфраму покращує чутливість матеріалу завдяки збільшенню співвідношення поверхні до об'єму та здатності утворювати різні ступені окислення. Таким чином, було виявлено фенантрен на рівні $0,123 \times 10^{-12}$ М у стічних водах, що на порядок нижче межі $1,12 \times 10^{-9}$ М, яка відповідає вимогам Всесвітньої організації охорони здоров'я (ВООЗ) для фенантрени. Однак недоліком такої сенсорної системи є висока вартість вольфраму. Дослідження можливості застосування більш дешевих оксидів металів, які можуть забезпечити аналогічні або кращі вольтаметричні характеристики, є подальшою перспективою.

1.4.2 Електрохімічні сенсори ПАВ на основі полімерних композитів

Полімери, які структури з делокалізованими π -зв'язками, здатні полегшити перенесення електронів, і тому можуть застосовуватись під час створення ЕХ-сенсорних елементів. Ці матеріали є дешевими, легкими, стійкими до корозії та містять функціональні групи, що полегшує їх подальшу модифікацію.

Прикладами полімерів, які використовувались під час виготовлення сенсорів на ПАВ, включають поліанілін (PANI), поліпірол (PPy), поліамінову кислоту (PAA), полідіалдідім-тиламмоній (PDDA) та полі (пропілен тиофеномін)

(PPT). Недоліками цих матеріалів є їх погана розчинність та стійкість, але ці проблеми можна усунути отриманням функціональних полімерних композиційних матеріалів. Зокрема, оксиди металів можуть використовуватися як допанти для поліпшення фотохімічної стійкості, каталітичної активності, збільшення площі поверхні та адсорбційних можливостей полімерних матеріалів [72]. Суттєвим недоліком використання оксидів металів є те, що прекурсори металів можуть бути дорогими, що, відповідно, підвищує собівартість розроблювальних сенсорів. Наприклад, для чутливого виявлення пірену використовувався сенсорний елемент на основі склоподібного вуглецевого електроду, попередньо модифікованого окисленням PPy, а далі – Au-Ag у атомному співвідношенні 1:3 [73]. Було виявлено, що допування сплавом Au-Ag, покращує чутливість сенсорного елементу більш ніж на 50%, що пояснюється електрокаталітичною активністю щодо окислення пірену.

Незважаючи на високу чутливість даного сенсора, автори визнали, що використання золота може бути дорогим, і запропонували перейти на мідь у майбутніх дослідженнях. PANI – це ще один широко використовуваний полімер у ЕХ-сенсорних елементів для чутливого виявлення ПАВ, оскільки він також полегшує їх адсорбцію [68, 69, 74]. Fayemi та ін. [74] повідомили про використання PANI, легованого оксидом нікелю (NiO), для розробки сенсорного елементу GCE-PANI-NiO для виявлення фенантрени. Вони показали, що NiO покращив перенесення електронів полімеру та електрокаталітичну активність щодо ЕХ-визначення фенантрени, що дозволило досягнути низької МВ ($0,732 \times 10^{-12}$ М).

Узагальнені дані щодо матеріалу сенсорного нанокompозиту, ЛДК, МВ, середовища детектування ЕХ-сенсорів для детектування ПАВ [77-81] узагальнено у ДОДАТКУ Г.

У роботах [75, 76] повідомлялося про виявлення фенантрени та антрацену у забрудненій воді на основі дентритних полімерів на основі генерування 3-полі (пропілен-тіоф-ноїміну) (G3PPT)-полі(3-гексилтіофен) (P3HT) (англ. «3-poly(propylene thiophenoimine) (G3PPT)- co-poly(3-hexylthiophene)

(P3HT)) зіркоподібного полімеру (англ. «star co-polymer») на золотому електроді (тобто Au | G3PPT- P3HT). Успіх використання цього полімеру пояснювався відтворюваною адсорбцією ПАВ на модифікованих полімером електродах. За допомогою вольтметрії змінного струму (англ. «alternating current voltammetry, ACV») автори продемонструвати, що сенсор міг розрізняти фенантрен та антрацен за рахунок різних значень потенціалів їх піків. Досягнуті межі виявлення становили $1,42 \times 10^{-9}$ М для фенантрону та $2,62 \times 10^{-9}$ М для антрацену. Таким чином, дендритні зіркоподібні-полімери досить перспективні під час розробки селективних ЕХ-сенсорних елементів для інших ПАВ, що також завдячується їх широким вікном потенціалів.

1.4.3 Електрохімічні біосенсори

Біорецептори, зокрема, антитіла, гормональні рецептори, дезоксирибонуклеїнова кислота (ДНК) та аптамери, знайшли ряд застосувань у сенсорах на основі наноматеріалів. Біорецептори на основі взаємодії «антиген-антитіло» використовувались ЕХ-сенсорних елементах для виявлення ПАВ. Наприклад, біосенсор на бензо[а]пірен на основі «ДНК / гемін / нафіон-графен» сенсорного елементу (показаний на рис. 1.12 ДОДАТКУ Г*) виготовляли на GCE шляхом пошарового осадження (англ. «layer-by-layer») [82]. Автори використовували цей сенсор для непрямого аналізу бензо[а]пірену з використанням диференціальної імпульсної вольтамперометрії (ДІВ).

Було відзначено, що після занурення модифікованого електрода в бензо[а]пірен (БП) і H_2O_2 спостерігалось збільшення анодного піку приблизно на 1.0 В, що дозволяє припустити, що БП окислювався геміном, що в свою чергу призводило до утворення БП-метаболітів. Анодний пік БП лінійно збільшувався з ЛДК від 2,0 до $22,00 \times 10^{-8}$ М і МВ: $1,12 \times 10^{-8}$ М. Приклади ЕХ-сенсорних елементів систем на основі біо- та наноматеріалів [82-85] для детектування ПАВ з узагальненими даними щодо матеріалу нанокompозиту сенсорного елемента, ЛДК, МВ, середовища детектування у ДОДАТКУ Д.

1.5 Електрохемілюмінесцентні сенсори для визначення ПАВ

Електрогенерована хемілюмінесценція (також називається електрохемілюмінесценція та скорочено ЕХЛ) – це процес, за якого частки, що утворюються на електродах під час високоенергетичних реакцій переносу електрона з утворенням збуджених станів, випромінюють світло при переході до основного стану.

Серед електрохімічних та люмінесцентних методів ЕХЛ-метод детектування має найнижчу межу виявлення [86].

1.5.1 Сенсорні елементи на основі Ag/TiO_2 люмінесцентних нанотрубок

У роботі [86] повідомлялось про застосування TiO_2 -нанотрубок з наночастинками срібла (Ag) у ЕХЛ-виявленні ПАВ, а саме БП. TiO_2 -нанотрубки отримувались шляхом анодного окислення титанового листа з подальшим електроосаджуванням НЧ Ag на TiO_2 -нанотрубках. Технологія виготовлення Ag/TiO_2 люмінесцентних нанотрубок полягала у наступному: очищення титанової стрічки в ультразвуковій ванні у розчині фтороводню; анодизація титанову стрічки (за 15 В, в розчині з 0,50 М NaF і 0,5 М NaHSO_4) за кімнатної температури протягом півгодини в звичайній двоелектродній ЕХ-комірці з платиновим катодом; гальванічне покриття TiO_2 -нанотрубок наночастинками срібла в імпульсному режимі електрохімічної робочої станції; кристалізація Ag/TiO_2 -нанотрубок за 550°C протягом 3 год у середовищі азоту. На рис. 1.13 показано SEM-зображення нанотрубок (а) TiO_2 ; (б) Ag/TiO_2 .

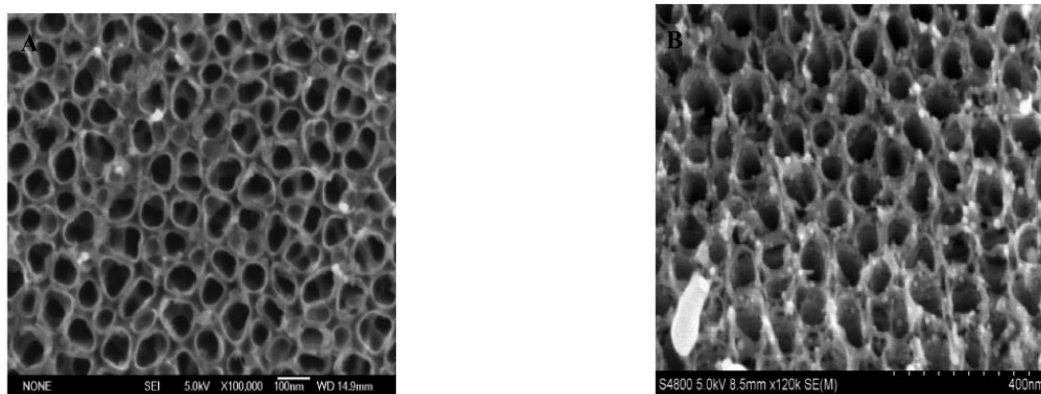


Рисунок 1.13 – SEM-зображення нанотрубок: (а) TiO_2 ; (б) Ag/TiO_2

TiO_2 -нанотрубки демонстрували слабку флуоресценцію (365 та 400 нм), тоді як ФЛ-сигнал Ag/TiO_2 – наноструктур зріс на на 31%. Завдяки рівномірній наноструктурі TiO_2 - нанотрубок та наявності Ag -наночасток, отримані Ag/TiO_2 структури в присутності співреагенту $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ емітували стійкий і сильний ЕХЛ-сигнал. Ефект підсилення ЕХЛ приписувався ефекту місцевого посилення поля за рахунок поверхневого плазмонного резонансу, індукованого Ag -частками, та / або ефекту переносу енергії. Принцип детектування БП полягав у зниженні інтенсивності ЕХЛ нанокompозиту Ag/TiO_2 в розчині $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (співреагенту) зі збільшенням концентрації БП (рис. 1.14).

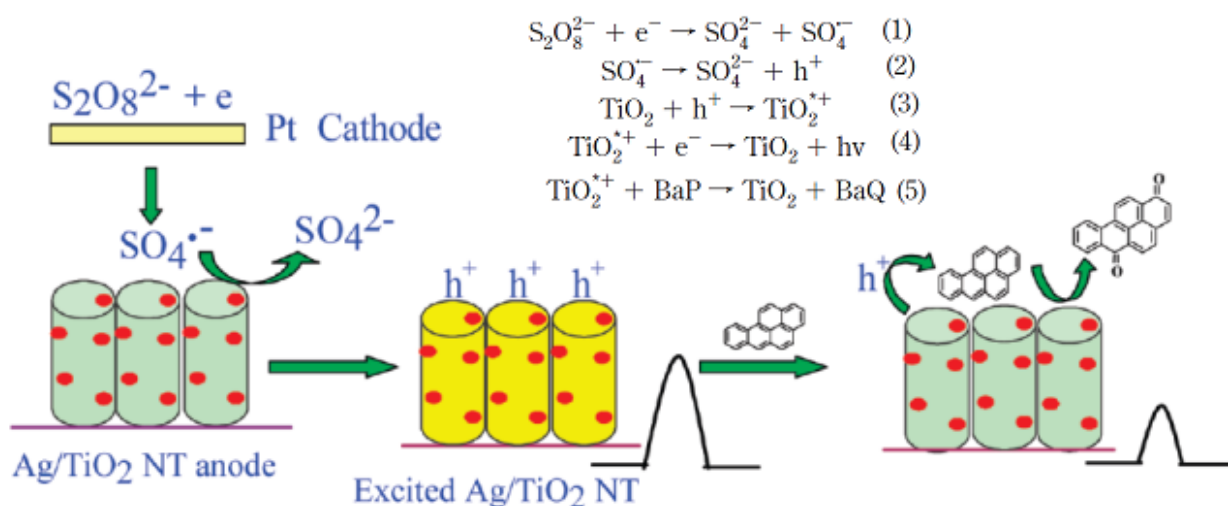


Рисунок 1.14 – Схематичне зображення принципу ЕХЛ-детектування БП з використанням сенсорного елемента на основі нанокompозиту « Ag/TiO_2 » у розчині зі співреагентом $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Адаптовано з [86]

Гідрофобний БП адсорбувався і окислювався на поверхні нанотрубок. Це призводило до зменшення інтенсивності ЕХЛ нанокompозиту «Ag/TiO₂» в розчині S₂O₈²⁻. Так, за оптимальних умов аналізу ЛДК визначення БП становив від 3 пМ до 1 нМ. Інші ПАВ, які не могли бути окисленими на TiO₂ нанотрубках, зокрема, бензол, нафталін, антрацен, мало впливали на зміну ЕХЛ-сигналу. Тому запропонований метод детектування ПАВ розповсюджується тільки на ПАВ з хімічною структурою, що містить більше, ніж чотири бензольних кільця.

1.5.2 Сенсорні елементи на основі ДНК для визначення ПАВ на основі ЕХЛ-детектування ДНК-аддуктів

Для визначення ПАВ на основі детектування ДНК-аддуктів, що утворюються після взаємодії з ПАВ, було запропоновано ЕХЛ-сенсорні елементи на основі ДНК. Зокрема, у роботі [88] для визначення БП якості ЕХЛ-сенсорного елементу застосовувався кон'югат «ДНК / ферменти / металлополімер рутенію (RuII-PVP)».

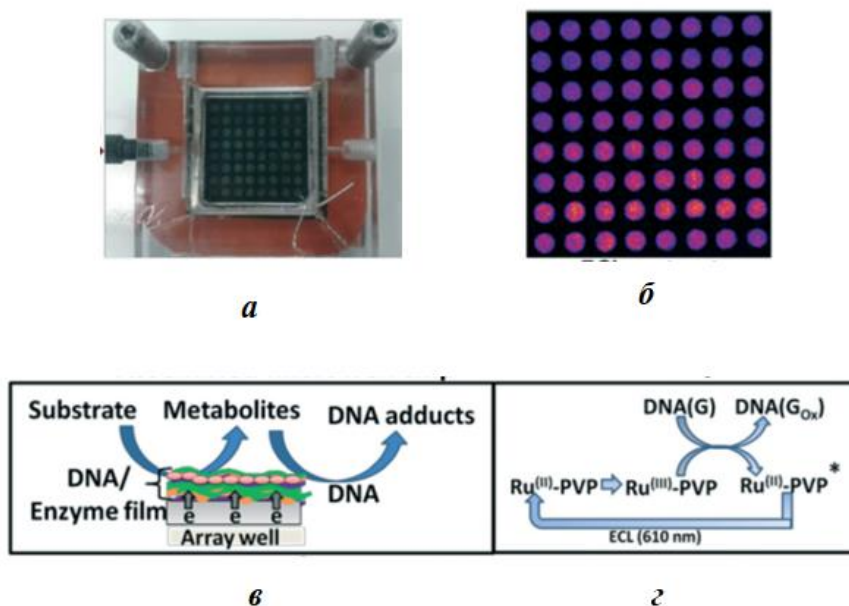


Рисунок 1.15 – Мікрофлюїдний ЕХЛ-чип з сенсорним елементом на основі «ДНК / ферменти / металлополімер рутенію (RuII-PVP)» для визначення БП за рахунок скринінгу гуаніну, після пошкоджень ДНК БП: а – фото ЕХЛ-чипа; б – ЕХЛ-зображення 64-х сенсорних лунок; в – схема ензиматичної реакції; г – схема реакції ЕХЛ-детектування гуаніну

ЕХЛ-чип (рис. 1.15) складається з проточної комірки та підкладки з піролітичного графіту, на якій розміщено 64 сенсорні комірки, які взаємодіють з БП. Після пошкодження ДНК молекулами БП гуанін стає більш реакційнодоступним для участі у каталітичній ЕХЛ-реакції з рутенієвим металополімером (RuII-PVP), цитохромом Р450 та гуаніном. Зі збільшенням концентрації БП ЕХЛ-сигнал зменшується. Концентрація БП оцінювалась шляхом порівняння інтенсивності ЕХЛ з контрольним зразком.

Подібне дослідження проводилась у роботі [89], в якій мікрофлюїдний паперовий ЕХЛ-мікропристрій застосовувався для визначення БП. Аналітичний відгук реєструвався за зміною ЕХЛ-сигналу, яка відбувалась в результаті формування ДНК аддуктів з БП. Варто зауважити, що обидва приклади вимагають використання ДНК, яка є досить дорогим і нестабільним біоматеріалом.

У роботі [90] описано методику ЕХЛ-визначення БП за рахунок використання КТ з CdTe, функціоналізованих β -циклодекстрином. Специфічна взаємодія між β -циклодекстрином та БП за типом «гість-господар» призводила до зниження інтенсивності ЕХЛ КТ. Таким чином, ЛДК БП становив від 87 пМ до 10 нМ. Варто зауважити, що слабким місцем запропонованої методики детектування (на основі ефекту затухання ЕХЛ) є висока можливість отримання хибно-позитивних результатів. Це пояснюється тим, що на зниження інтенсивності ЕХЛ може впливати багато неконтрольованих факторів.

1.6 Висновки за розділом

1.6.1 Загальні вимоги до нового технологічного процесу створення сенсорного ЕХЛ-елемента для визначення ПАВ

На основі аналізу сучасних досягнень технологій виготовлення сенсорних елементів (із різними принципами перетворення сигналу для виявлення ПАВ та їх аналітичних характеристик, сформульовано *загальні вимоги до нового технологічного процесу* створення сенсорного ЕХЛ-елемента для визначення ПАВ.

Для створення сенсорного ЕХЛ-елементу, для якого характерна висока

чутливість визначення ПАВ з одного боку, та низька собівартість технології його виготовлення – з іншого, доцільно було б розробити такий технологічний процес, який би:

- а) не вимагав додаткового застосування наноматеріалів (нанотрубок, квантових точок), оскільки це ускладнює і здорожує технологію;
- б) не потребував використання біоматеріалів (зокрема, ДНК, антитіл) у складі сенсорної поверхні електроду, адже вони мають високу вартість та фізико-хімічну нестабільність (в умовах, відмінних від фізіологічних);
- в) забезпечив би розроблення сенсорного елемента придатного для визначення у водних розчинах водонерозчинних ПАВ;
- г) забезпечив би розроблення сенсорного елемента, який би реалізовував ЕХЛ-детектування, що ґрунтується на посиленні ЕХЛ-сигналу за наявності ПАВ у системі, а не на гасінні, яке є менш специфічним.

1.6.2 Основні гіпотези (вихідні положення концепції технології виготовлення ЕХЛ-сенсорного елемента) для визначення ПАВ

На основі аналізу загальних вимог до нового технологічного процесу створення сенсорного елемента для визначення ПАВ, сформульовано основні гіпотези (вихідні положення технології виготовлення ЕХЛ-сенсорного елемента) для визначення ПАВ.

Гіпотеза 1. Розробка технології виготовлення сенсорного елемента, що забезпечує:

- нанометрову відстань між молекулами ПАВ і електродом, дасть можливість підвищити чутливість детектування без додаткового застосування наноматеріалів, оскільки процеси переносу електрону та генерування квантів ЕХЛ відбуватимуться у приелектродній області, а не в об'ємі розчину;
- можливість варіації хімічної природи плівки, дозволить ефективно зафіксувати гідрофобні молекули ПАВ на поверхні електрода і тим самим забезпечити можливість ЕХЛ-визначення водонерозчинних ПАВ у водних розчинах, оскільки процеси генерування аналітичного відгуку будуть проводитись не у водному розчині, а на межі розподілу фаз електрод-плівка-електроліт.

Гіпотеза 2. Відсутність необхідності застосування антитіл (чи інших видів рецепторів для забезпечення селективності визначення) у технології виробництва сенсорного елемента на ПАВ, пояснюється тим, що селективність аналізу може бути досягнуто не за рахунок взаємодії антиген-антитіло, а за рахунок підбору відповідного ЕХЛ-співреагенту для іммобілізованих на поверхні електроду молекул люмінесцентних ПАВ.

Гіпотеза 3. Теоретичне дослідження взаємодій між молекулами ПАВ та амфифільними молекулами дасть можливість раціонального вибору молекул матриці для забезпечення ефективної іммобілізації гідрофобних молекул ПАВ на поверхні електроду.

Гіпотеза 4. Дослідження фізико-хімічних властивостей сенсорних елементів, що містять ПАВ на електродах/субстратах у залежності від матеріалу плівки-матриці, умов отримання плівки, параметрів поверхневої модифікації електроду, дасть можливість виявити вагомні фактори впливу на технологію створення сенсорних елементів, які матимуть найбільший аналітичний ефект (інтенсивність аналітичного сигналу) і відтворюваність результатів.

2 ОБҐРУНТУВАННЯ КОНЦЕПЦІЇ НОВОГО ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ ВИРОБНИЦТВА ЕЛЕКТРОХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНТНОГО СЕНСОРНОГО ЕЛЕМЕНТУ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ПОЛІЦИКЛІЧНИХ АРОМАТИЧНИХ ВУГЛЕВОДНІВ

2.1 Обґрунтування вибору сенсорного елемента з електрохемілюмінесцентним принципом трансдукції для детектування ПАВ

Електрогенерована хемілюмінесценція (також називається електрохемілюмінесценція та скорочено ЕХЛ) – це процес, за якого частки, що утворюються на електродах під час високоенергетичних реакцій переносу електрона з утворенням збуджених станів, випромінюють світло під час переходу до основного стану. Перші детальні дослідження ЕХЛ описуються Геркулісом, Бардом та ін. у середині 1960-х років [91-93], хоча звіти про випромінювання світла під час електролізу належать Харвію, що датуються роботами 1920-х років [94].

Електрохемілюмінесцентні *первинні вимірювальні перетворювачі*, (або сенсорні елементи), є найчутливішими у порівнянні з електрохімічними та люмінесцентними. Крім того мають низку визначних переваг [95]:

- відсутність оптичного збудження (яке необхідне для флуоресцентних сенсорних елементів) дозволяє уникнути фонового світіння від джерела світла або автофлуоресценції зразка, що знижує межу виявлення;

- можливість багатопараметричного аналізу, а саме: фотоструму (інтенсивності ЕХЛ); напруги, (що відповідає потенціалам окислення та відновлення аналіту), спектру ЕХЛ (максимальної довжини хвилі ЕХЛ).

- здатність точно керувати кінетикою реакції за допомогою прикладеного потенціалу, тобто на відміну від хемілюмінесцентної методики;

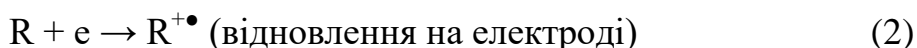
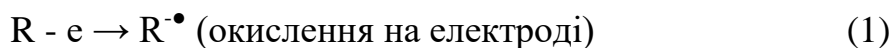
- менший вплив кисню на ЕХЛ, оскільки ЕХЛ генерується лише близько до поверхні електрода (на відміну від флуоресцентних та хемілюмінесцентних методик).

2.1.1 Аналіз фізико-хімічних передумов електрохемілюмінесценції

2.1.1.1 ЕХЛ за рахунок іонної анігіляції

Роком народження терміну «електрохемілюмінесценція» можна вважати 1929 р. [94]. Дослідження ЕХЛ в ранньому періоді почалося з дослідження ЕХЛ реакцій за рахунок анігіляції іонів. ЕХЛ іонної анігіляції передбачає формування збудженого стану в результаті екзергонічного процесу переносу електрона між електрохімічно утвореними речовинами, частіше радикальними іонами, на поверхні електрода. На схемі 1 показані реакції, починаючи після електрохімічного окислення емітера (R) (реакція 1), його відновлення (реакція 2), утворення до катіон-радикалів (R^+) та аніон-радикалів (R^-). У результаті взаємодії під час їх наближення вони анігілюють, що супроводжується можливістю утворення збудженого стану емітера (R^*) (реакція 3), котрий випромінює світло при переході до основного стану (реакція 4).

Схема 1. Схема ЕХЛ у результаті анігіляції іон-радикалів:



Реакція анігіляції (реакція 3) також може відбуватися в «змішаних системах», де катіон-радикал та аніон-радикал генеруються з різних за типом молекул [95]. Залежно від енергії реакції анігіляції (реакція 3), отриманий збуджений стан емітера R^* може бути або найменшим за енергією збудженим синглетним станом ($^1R^*$), або триплетним станом ($^3R^*$). Ентальпія, яка безпосередньо пов'язана з енергією реакції 3, може бути розрахована за величиною окислювально-відновлювальних потенціалів для реакцій 1 та 2, як визначено в рівнянні 5:

$$-\Delta H_{\text{ann}} = E_p(\text{R/R}^{\bullet+}) - E_p(\text{R/R}^{\bullet-}) - 0,16 \quad (5)$$

де $-\Delta H_{\text{ann}}$ (в еВ) – ентальпія анігіляції іонів,

E_p – потенціал піку для електрохімічного окислення або відновлення (еВ), та 0,16 – приблизне значення ентропійного члена ($T\Delta S$) за 25°C (0,10 еВ) з додаванням 0,057 еВ, що є результатом різниці між потенціалами піків прямої та зворотної окислювально-відновних реакцій (рівняння 1 та 2).

Якщо Ентальпія ($-\Delta H_{\text{ann}}$), оцінена з рівняння 5, більша за енергію (E_s), необхідну для отримання найменшого збудженого синглетного стану з основного стану, можна безпосередньо генерувати $^1\text{R}^*$, що відповідає рівнянню 3, і ця система називається енергетично-достатня система; реакція, що слідує за S-шляхом. Типовим прикладом системи достатньої енергії є система ДФА $^{\bullet+}$ / ДФА $^{\bullet-}$ (ДФА це 9,10-дифенілантрацен) [96, 97].

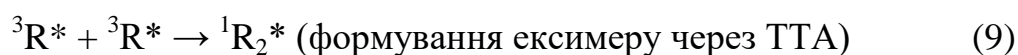


І навпаки, якщо $-\Delta H_{\text{ann}}$ менше, ніж E_s , але більша, ніж енергія триплетного стану (E_t), спочатку утворюються $^3\text{R}^*$, а потім $^1\text{R}^*$ може бути утворено в наслідок триплет-триплетної анігіляції (ТТА), як показано в рівнянні 6. У цьому випадку система є енергетично дефіцитною, і реакція, слідує, так званим, Т-шляхом. Наприклад, системи ТМФД $^{\bullet+}$ / ДФА $^{\bullet-}$ або ТМФД $^{\bullet+}$ / антрацен. (ТМФД - N, N, N', N'-тетраметил-*p*-фенілендіамін) [97] є двома випадками таких енергетично дефіцитних систем. У розчині ефективність прямого випромінювання від $^3\text{R}^*$ вважається низькою через тривалий час життя $^3\text{R}^*$ та можливості його гасіння іон-радикалами або іншими речовинами, такими як молекулярний кисень.



Якщо $-\Delta H_{\text{анн}}$ є наближеним до E_s , то Т-маршрут може сприяти утворенню $^1R^*$ на додаток до S-маршруту; отже, систему часто називають ST-шляхом. Типовим прикладом є аніон-катіона анігіляція рубрену [98-100], яка було остаточно підтверджена за допомогою дослідження методом комбінованого магнітного поля/температури [101], а також аналізом впливу розчинника/температури [102]. Окрім формування синглетних та триплетних збуджених станів, реакції анігіляції іонів можуть призвести до прямого утворення ексимерів (збуджених димерів) і ексиплексів (збуджених комплексів). У більшості випадків молекули, що беруть участь у реакції, повинні мати здатність орієнтуватися у просторі так, щоб було значне π -орбітальне перекриття. В основному воно характерне для планарних поліциклічних ароматичних вуглеводнів (ПАВ), таких як пірен та перилен [103, 104]. Інші реакції, такі як процес ТТА, також можуть призвести до утворення ексимерів та/або ексиплексів. Реакції, що пов'язані з утворенням ексимерів та ексиплексів, відповідають Е-шляху. Відповідні реакції зведені в схемі 2.

Схема 2



Для випромінювання у видимому діапазоні ($\sim 400\text{-}700$ нм), E_s відповідає значення енергії від 3,1 до 1,8 еВ, відповідно до рівняння (10). Тобто, щоб виробляти анігіляційну ЕХЛ, потенційне вікно електрохімічної системи має бути досить широким (від $\sim 3,3$ до 2 В, реакція 5), так щоб можливо було створити досить стійкі аніон- і катіон-радикали. В результаті чого, неводні середовища, такі як ацетонітрил з тетра-*n*-бутиламмонійперхлоратом (ТБАП) як допоміжний електроліт, широко застосовуються під час вивчення іон-анігіляційній ЕХЛ.

У 1981 р. Рубінштейн та Бард описали першу водну ЕХЛ систему, яка пізніше стала основною активною речовиною у дослідженнях методом ЕХЛ [105]

$$E_s = h\nu = hc/\lambda \quad (10)$$

де h – це стала Планка з величиною $6,63 \times 10^{-34}$ Дж с ($4,13 \times 10^{-15}$ еВ),

ν – частота (Гц), c – швидкість світла ($3,00 \cdot 10^8$ м/с),

а λ – довжина хвилі емісії.

Необхідно досягти певних умов для ефективного формування іон-анігіляційної ЕХЛ, які включають наявність:

а) стабільних радикальних іонів молекул-попередників у електроліті, що можна оцінити за допомогою циклічної вольтамперометричної (ЦВАМ);

б) достатньої ефективності ФЛ продукту реакції переносу електрона, яку часто можна оцінити за допомогою флуоресцентного експерименту;

в) достатньої енергії в реакції переносу електронів для одержання збудженого стану, як це описано вище.

2.1.1.2 ЕХЛ реакція зі співреагентом

В даний час всі комерційно доступні аналітичні ЕХЛ інструменти засновані на технології реакції зі співреагентом. Тому розуміння механізмів ЕХЛ відповідних систем є важливим. На відміну від ЕХЛ у результаті іонної анігіляції, в якій необхідне електролізне утворення як окислених, так і відновлених прекурсорів ЕХЛ, – ЕХЛ реакція зі співреагентом часто генерується за допомогою електролізу (в анодній, чи катодній області) в розчині, що містить речовину люмінофор («емітер») у присутності спеціально доданого реагенту (співреагенту). Залежно від полярності електролізу, як люмінофор, так і співреагент, можуть бути спочатку окислені або відновлені на електроді з утворенням

радикалів. Проміжні сполуки, утворені із співреагента під час його розпаду, можуть мати сильні відновні, чи окисні властивості, тому їх реакція з окисленим або відновленим люмінофором може призвести до отримання збуджених станів, які супроводжуються випромінюванням ЕХЛ. Оскільки сильний відновник утворюється після електрохімічного окиснення співреагента, а сильний окисник формуються після електрохімічного відновлення, відповідні реакції ЕХЛ часто називають «окислювально-відновлювальна».

Таким чином, *співреагент* є речовиною, яка після електрохімічного окислення або відновлення одразу хімічно розкладається, що супроводжується утворенням сильного окислюючого або відновлювального інтермедіату, який може взаємодіяти з окисленим або відновленим ЕХЛ-люмінофором для отримання збуджених станів [106].

Використання співреагента є особливо важливим, якщо один з R^{*+} або R^{*-} недостатньо стабільний для реакції ЕХЛ, або у випадку, коли розчинник ЕХЛ має вузьке вікно доступних потенціалів, за якого R^{*+} або R^{*-} не можуть бути утворені. Крім того, використання співреагенту може призвести до того, що ЕХЛ може спостерігатись і для флуоресцентних сполук, які мають лише зворотне електрохімічне відновлення або окислення.

У випадку, якщо реакція анігіляції між окисненими та відновленими видами неефективна, використання співреагента може призвести до більш інтенсивної ЕХЛ. Нарешті, ефект гасіння киснем збуджених станів, який часто зустрічається під час іон-анігіляційній ЕХЛ, може бути виключено в окислювально-відновлювальному типі ЕХЛ, тому ЕХЛ аналіз може здійснюватися за присутності розчиненого кисню в розчині (без необхідності барботажу для заміщення розчиненого кисню інертним газом).

Під час іон-анігіляційній ЕХЛ усі початкові сполуки (R) можуть бути регенеровані після випромінювання світла, тоді як в системі ЕХЛ із співреагентом, наприклад, $Ru(bpy)_3^{2+}$ / ТПА [$Ru(bpy)_3^{2+}$] – трис(2,2'-біпіридин) рутенія (II), ТПА – три-*n*-пропіламін), на поверхні електродів можна відновити лише люмінофор, тоді як співреагент активується під час електрохімічних, або хіміч-

них реакцій, і не може відновлюватись електрохімічно. Проміжні продукти співреагентів, одержані *in situ*, є або сильними відновлювачами (за окислювально-відновного механізму ЕХЛ), або сильними окислюючими агентами (за окислювально-відновлювального механізму ЕХЛ).

Наявність у речовини електрохімічних властивостей, розчинності, стабільності – є необхідною передумовою для того, щоб бути ЕХЛ-співреагентом. Речовина має легко окислюватися або відновлюватися з люмінофором на/або поблизу електроду, а також вступати у швидку хімічну реакцію з утворенням проміжних продуктів, які мають достатню енергію, щоб реагувати з окисленим або відновленим люмінофором, і утворювати збуджений стан.

У всіх ЕХЛ-системах зі співреагентом, які призводять до випромінювання світла, а саме: а) окислювально-відновлювальні реакції на електроді; б) гомогенні хімічні реакції; в) утворення збудженого стану речовини; г) випромінювання світла залучено чотири загальних процеси, узагальнені у Табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Загальні механізми ЕХЛ систем зі співреагентом

Реакційний процес	Окислювально-відновлювальна ЕХЛ	Відновлювально-окислювальна ЕХЛ
окислювально-відновлювальні реакції на електроді	$R - e \rightarrow R^{\bullet+}$ $C - e \rightarrow C^{\bullet+}$	$R + e \rightarrow R^{\bullet-}$ $C + e \rightarrow C^{\bullet-}$
гомогенні хімічні реакції	$R^{\bullet+} + C \rightarrow R + C^{\bullet+}$ $C^{\bullet+} \rightarrow C^{\neq}_{Red}$ $C^{\neq}_{Red} + R \rightarrow R^{\bullet-} + P$	$R^{\bullet-} + C \rightarrow R + C^{\bullet-}$ $C^{\bullet-} \rightarrow C^{\neq}_{Ox}$ $C^{\neq}_{Ox} + R \rightarrow R^{\bullet+} + P$
формування збудженого стану речовини	$R^{\bullet+} + R^{\bullet-} \rightarrow R + R^*$ чи $R^{\bullet+} + C^{\neq}_{Red} \rightarrow R^* + P$	$R^{\bullet+} + R^{\bullet-} \rightarrow R + R^*$ чи $R^{\bullet-} + C^{\neq}_{Ox} \rightarrow R^* + P$
емісія світла	$R^* \rightarrow R + h\nu$	$R^* \rightarrow R + h\nu$

Тут, R – люмінофор; C – співреагент; C^\ddagger – проміжний продукт співреагента (індекс “Red” – відновлюючий агент, “Ox” – окислюючий агент; P – продукт асоційований з C^\ddagger реакціями.

Залежно від природи робочого електрода та окислювально-відновлювального потенціалу можливі гетерогенні реакції зі співреагентом. Формування збудженого стану речовини також має два загальних шляхи: класична анігіляція іону та реакція, що включає проміжний продукт співреагента. Хоча існує велика різноманітність молекул, які демонструють ЕХЛ, переважна більшість публікацій, стосуються механізму ЕХЛ зі співреагентом. Аналітичні застосування ЕХЛ зі спів реагентом ґрунтуються на використанні $Ru(bpy)_3^{2+}$, як ЕХЛ-люмінофора, за рахунок наявності необхідних хімічних, електрохімічних та фотохімічних властивостей, навіть, у водних середовищах, і за присутності кисню [106-109].

2.1.2 Попередні дослідження електрохімічних та електрохемілюмінесцентних властивостей 5,6,11,12-тетрафенілтетрацену

2.1.2.1 Матеріали і методи

Для проведення ЕХ- та ЕХЛ-досліджень модельних систем ми використовували стандартні ЕХ методи обертового дискового електрода (ОДЕ), обертового дискового електрода з кільцем (ОДЕК) та циклічної вольтамперометрії (ЦВАМ), реалізовані на комплексі ЕЛАН-2М (що розроблений та виготовлений у лабораторії «Аналітична оптохемотроніка» кафедри БМЕ ХНУРЕ).

Електроліз проводили виключно за позитивних значень електродних потенціалів, які вимірювались відносно водного насиченого хлорсрібного електроду порівняння (Ag/AgCl). Одночасно з реєстрацією вольтамперограм та циклічних вольтамперограм (ЦВАГ) проводили ЕХЛ-вимірювання в координатах «потенціал електрода – інтенсивність емісії ЕХЛ». Під час застосування стан-

дартних ЕХ-методик на робочому електроді генерувались або катіон-радикали досліджуваного люмінофору, або його аніон-радикали. При цьому було виключено можливість їх взаємної зустрічі, і як наслідок, анігіляції, – ЕХЛ могла виникати лише в реакціях переносу електрону між відповідними електрогенерованими радикальними частками люмінофору та неконтрольованими домішками (відповідно донорами, чи акцепторами електрону). Інтенсивність такої «переданігіляційної» ЕХЛ дуже низька і добре фіксується лише на ОДЕ, де генеровані радикали досить швидко розповсюджуються по всьому об'єму ячейки.

Для дослідження ЕХЛ у контрольованих умовах необхідно або модернізувати розгортку потенціалу таким чином, щоб зустріч електрогенерованих аніон- та катіон-радикалів люмінофору стала високо ймовірною, або навмисно ввести окислювач, чи відновлювач в досліджуваний розчин. У даній роботі застосовувалось і те і інше. Так в методі ОДЕК на дисковому електроді, наприклад, генерувались катіон-радикали, а на кільцевому електроді відповідно аніон-радикали. В методі ЦВАМ періодична розгортка потенціалу проводилась почергово, як за потенціалів відновлення первинної форми люмінофору, так і за потенціалів його окислення. Це дозволяло почергово генерувати біля поверхні робочого електрода обидві радикальні форми люмінофору.

Для реалізації «хімічного» методу до складу розчину навмисне вводили в значній концентрації хімічний відновлювач (або речовину, з якої даний відновлювач утворюється) та генерували на аноді катіон-радикали відповідного люмінофору. У всіх цих випадках емісія ЕХЛ на багато порядків перевищувала інтенсивність «переданігіляційної» ЕХЛ.

ІТО-електроди використовувались лише в нерухомому форматі, але в разі необхідності вони могли обертатися з низькою швидкістю для конвективного оновлення приелектродної області. Така компромісна конструкція дозволяла використовувати ІТО-електроди, як стандартні електроди комплексу «ЕЛАН». Але при її застосуванні ІТО-електрод розміщувався перпендикулярно до фотокатода ФЕП, що зменшувало частину емісії ЕХЛ, яка сприймалась ФЕП.

2.1.2.2 Електрохімічні дослідження фонових систем

Метою ЕХ-досліджень фонових систем на електродах зі склоуглецю та ІТО було визначення області потенціалів електродів, вільних від фарадеївських процесів за участі фонові системи, чи матеріалу електрода. Дослідження проводилися в ДМФА та в воді методами ОДЕ та ЦВАМ.

Максимальна щільність струму фонові системи, що не повинна перевищувати щільності відповідного струму на півхвилі, чи піку електрохемілюмінофору, що досліджується, була обрана як критерій для формального визначення доступних для електролізу ділянок. Наприклад, для щільності струму піку приблизно $1,5 \text{ мкА/мм}^2$, а для щільності струму напівхвилі – 3 мкА/мм^2 .

У табл. 2.2 наведено доступні для досліджень ділянки потенціалів електродів, відповідно до вищезазначеного критерію.

Таблиця 2.2 – Максимальні значення потенціалів поляризації електродів в фонових системах [110]

Фонові система	Матеріал електрода	Макс. Φ_{ox} (ОДЕ)	Макс. Φ_{ox} (ЦВАМ)	Макс. Φ_{red} (ОДЕ)	Макс. Φ_{red} (ЦВАМ)
$\text{H}_2\text{O} + \text{LiClO}_4$	СВ	1,55	-	-0,91	-
$\text{H}_2\text{O} + \text{LiClO}_4$	ІТО	-	1,75	-	-1,18
ДМФА + ТБАП	ГС	1,64	1,52	-2,55	-2,50
ДМФА + ТБАП	ІТО	-	>1,8	-	-2,00

* ТБАП – тетрабутиламонію перхлорат; Φ_{ox} , Φ_{red} – потенціали окислення та відновлення електроду у фонових системах

Порівнюючи дані табл. 2.1, можна відзначити, що електрод з ІТО є найкращим матеріалом для анодної ділянки потенціалів, як у ДМФА, так і у воді. У катодній ділянці потенціалів в ДМФА кращі результати продемонстрував склоуглець. У всіх випадках досліджених фонових систем помітна емісія ЕХЛ не реєструвалась.

Результати електрохімічних та ЕХЛ-досліджень 5,6,11,12-тетрафенілтетрацену (ТФА), як модельного ПАВ, на нерухомих електродах зі скло вуглецю та ІТО в ДМФА наведені на рис. 2.1, 2.2.

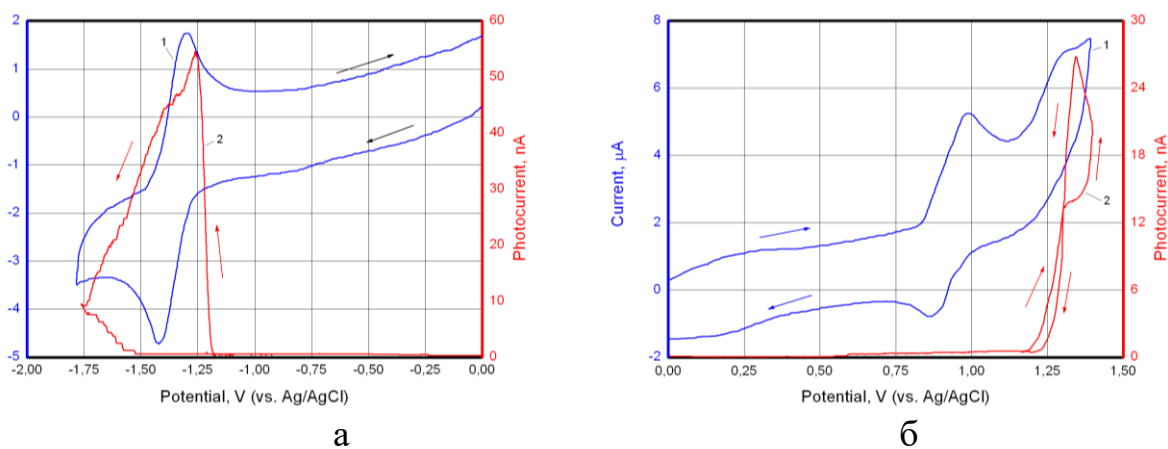


Рисунок 2.1 – Катодна (а) та анодна (б) ЦВАГ (1) та відповідна емісія ЕХЛ (фотострум) (2) для 0,8мМ ТФА в ДМФА на електроді з СВ. Фоновий електроліт 0,05М ТБАП, $V=100\text{мВ/с}$, $U_{\text{ФЕП}}=1400\text{В}$ [110]

На електродах зі скловуглецю та ІТО фіксується інтенсивна класична ЕХЛ, викликана рекомбінацією катіон- та аніон-радикалів ТФА. Відновлення ТФА на ІТО також не відрізняється від аналогічних процесів на скловуглеці. Водночас процеси окислення ТФА на ІТО-аноді мають суттєві відмінності:

- по-перше, вони повністю незворотні, тобто ЕХ відновлення катіон-радикалів ТФА не відбувається (див. рис. 2.2);
- по-друге, потенціали піків окислення ТФА суттєво зміщуються від одного анодного циклу до іншого.

Подібні електрохімічні явища в апротонних розчинниках були зафіксовані досить давно, ще під час попереднього вивчення ЕХ-властивостей прозорих електродів з SnO_2 [111]. Але причина цих відмінностей не була з'ясована. Для вирішення цієї проблеми було сплановано експеримент, результати якого наведені на рис.2.2. Періодична циклічна розгортка потенціалу ІТО-електрода зі швидкістю 100 мВ/с проводилась між катодним потенціалом реверсу -1,75 В та відповідним анодним потенціалом 1,5 В. При цьому, як повідомлялось вище, як під час відновлення ТФА, так і під час його окислення, фіксувалась емісія кла-

сичної рекомбінаційної ЕХЛ досить великої інтенсивності. Далі ми змінили умови дослідження – в період часу, коли розгортка потенціалу проходила нульову відмітку, короткочасно вмикалось обертання ІТО-електрода. Таким чином, у цей момент приелектродна ділянка розчину повністю оновлювалась і вірогідність класичної рекомбінаційної ЕХЛ була практично нульовою. В цих умовах могла спостерігатись лише слабка ЕХЛ, що виникала під час реакцій електрогенерованих катіон- та аніон-радикалів ТФА з відповідними неконтрольованими домішковими частками, концентрація яких була на багато порядків меншою від концентрації ТФА. Саме така ЕХЛ спостерігалась під час анодного циклу (див. рис. 2.2).

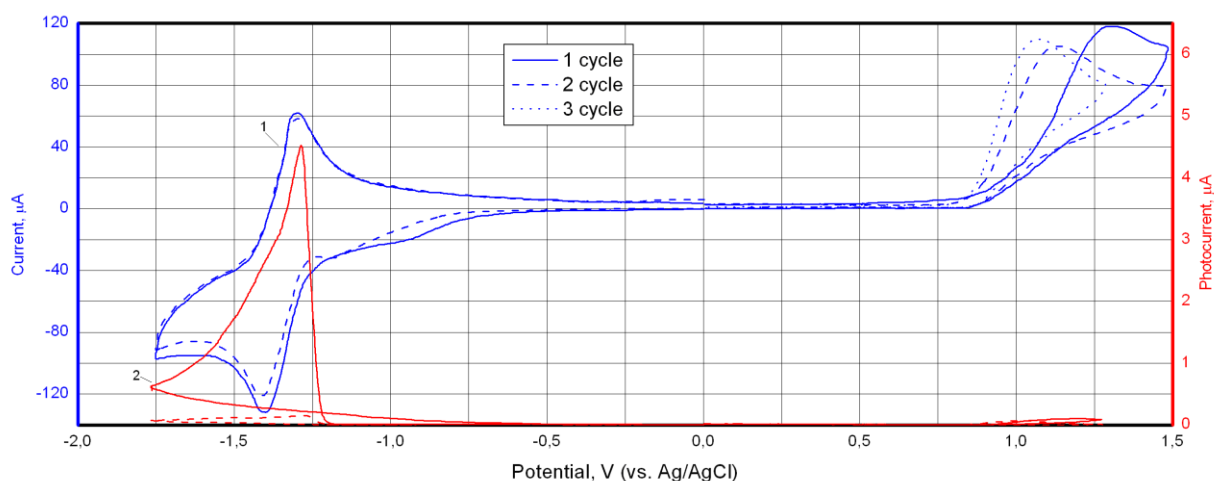


Рисунок 2.2 – ЦВАГ (1) та відповідна емісія ЕХЛ (фотострум) (2) для 0,8 мМ ТФА в ДМФА на ІТО-електроді. Фоновий електроліт 0,05 М ТБАП, $V=100$ мВ/с, $U_{\text{ФЕП}}=1400$ В [110]

В свою чергу, під час катодного циклу фіксувалась сильна емісія ЕХЛ, інтенсивність якої практично не залежала від того обертала електрод за нульових потенціалів, чи ні. Така поведінка пояснювалась лише адсорбцією електрогенерованих катіон-радикалів ТФА на поверхні ІТО-електрода. Додатково підтверджує це припущення той факт, що коли проводили декілька катодних циклів (розгортка тільки за від'ємних потенціалів), то інтенсивна ЕХЛ спостерігалась лише в першому циклі, якому передував анодний цикл. В той же час в аналогічній послідовності анодних циклів слабка емісія ЕХЛ від циклу до циклу прак-

тично не змінювалась. Водночас при цьому суттєво змінювалась анодна вольт-амперограма – від циклу до циклу зменшувався потенціал піку струму окислення та сам цей струм.

Це доволі цікаве явище може бути використане для іммобілізації катіон-радикалів електрохемілюмінофорів на поверхні ІТО-електрода під час створення ЕХЛ-трансд'юсера, але для цього необхідно провести додаткові дослідження.

Послідовність анодних циклів приведена після катодного циклу, і навпаки, послідовність катодних циклів приведена після анодного циклу. Для повного оновлення приелектродного шару електрод декілька разів обертали в момент, коли потенціал електрода проходив нульову відмітку.

2.1.2.3 Обгунтування необхідності твердофазного визначення поліциклічних ароматичних вуглеводнів з використанням сенсорного елементу

ЕХЛ ПАВ добре відома в апротонних органічних розчинниках, таких як диметилформамід, ацетонітрил тощо. Однак генерування ЕХЛ молекулами ПАВ у водних розчинах стримується проблемами їх низької розчинності, нестабільності іон-радикалів, а також вузьким діапазоном доступних для окислення та відновлення у воді. Дотепер ЕХЛ-визначення ПАВів у водних розчинах (де аналітичний інтерес є найвищим) представлений лише одиничними роботами. Зокрема, Бард і співробітники для генерування ЕХЛ ТФА водному розчині використовували масляну емульсію (англ. «oil-in-water emulsion») з ТФА, в якості люмінофору та трипропіламіном (ТПА), в якості співреагенту [112]. Недолік запропонованого методу – проблема нестабільності емульсій, які розширювались за годину.

Вдосконалити ЕХЛ метод визначення ПАВ можливо за рахунок переведення ПАВ з об'єму аналізованого розчину в моношар на поверхні сенсорного елементу і проведення аналізу виключно в водній фазі [статті ГАзі].

2.2 Обґрунтування вибору методу іммобілізації функціональних сполук під час створення сенсорного елементу

Як зазначено вище, вдосконалити ЕХЛ метод визначення ПАВ можливо за рахунок переведення ПАВ з об'єму аналізованого розчину на поверхню сенсорного елементу з подальшим проведенням ЕХЛ-аналізу виключно в водній фазі. Переведення ПАВ з об'єму аналізованого розчину на поверхню сенсорного елементу можливе за рахунок використання різних методів іммобілізації, описаних нижче, кожен з яких має свої переваги і недоліки.

2.2.1 Характеристика основних методів іммобілізації

Існує п'ять основних методів іммобілізації [110, 113].

Адсорбція. Найбільш простий метод, що не вимагає значної підготовки компонентів сенсора і є причиною мимовільного модифікування електродів. Електроди, модифіковані за допомогою адсорбції, як правило, недостатньо стабільні. Крім того, адсорбований матеріал для модифікації, особливо біоматеріал, дуже чутливий до змін рН, температури, іонної сили й концентрації субстрату. Адсорбцією найчастіше використовують на стадії досліджень, коли достатньо слабкого прикріплення функціонального матеріалу до електрода-перетворювача, а від сенсорного елементу не вимагається тривала експлуатація.

Адсорбція може бути фізичною чи хімічною (хемосорбція). Під час фізичної адсорбції між модифікатором і носієм утворюються відносно неміцні зв'язки. Фізична адсорбція протікає головним чином завдяки ван-дер-Ваальсовим взаємодіям, або за участі водневих зв'язків і взаємодій із переносом заряду. Хемосорбції з використанням реагентів, функціональні групи яких здатні до утворення ковалентних зв'язків із матеріалом електрода-перетворювача призводить до більш міцного зв'язування матеріала для модифікації. Для реалізації хемосорбції найчастіше використовують сполуки з кисневмісними групами (окси-, гідрокси- або карбоксигрупами), хоча можливі й інші методи модифікації.

Мікрокапсулювання – це процес пакування невеликих кількостей твердих, рідких або газоподібних речовин в індивідуальні, ізольовані від зовнішнього середовища оболонки різної природи, які можна застосовувати у різних сенсорних елементах.

До числа переваг методу мікрокапсулювання можна віднести наступні:

- досягнення тісної взаємодії між матеріалом і субстратом;
- висока надійність і придатність для різних типів сенсорних елементів.

Зауважимо, що надійність роботи модифікатора визначається наступними факторами:

- збереженням високої специфічності;
- високою стабільністю при змінах температури, рН, іонної сили, потенціалу і концентрації субстрату;
- підвищеною стійкістю до забруднень і біодеструкції.

Для мікрокапсулювання використовують кілька типів мембран. Окрім мембран із ацетату целюлози (діалізних), що не пропускають молекули білків і сповільнюють транспорт багатьох низькомолекулярних сполук (наприклад, аскорбату), застосовують також мембрани з полікарбонату (Nucleopore), природного білка колагену й політетрафторетилену (Teflon) – синтетичного полімеру, проникного лише для деяких газів (наприклад, для кисню). Іноді використовують також мембрани з полімеру Nafion і поліуретанів.

Включення. В методі включення матеріал для модифікації змішують із розчином мономеру, а потім до розчину додають ініціатор полімеризації, в результаті чого утвориться гель, у який включений модифікатор. В якості гелю найчастіше використовують поліакриламід. Крім того, застосовуються гелі на основі крохмалю, нейлону й кремнійорганічних полімерів. У ЕХ-сенсорних елементах особливу роль відіграють гелі на основі провідних полімерів (наприклад, поліпіролів).

Зшивка. За цього методу модифікатор хімічно зв'язують із твердими підкладками або гелями, для чого використовують так звані біфункціональні реагенти (наприклад, глутаровий альдегід).

Метод виявився досить корисним для стабілізації адсорбованих на поверхні носія ферментів (у біосенсорах). Однак він має ряд недоліків:

- під час зшивки може відбуватися втрата активності ферменту;
- в отриманих елементах розпізнавання може бути ускладнена дифузія субстрату;
- елементи характеризуються зниженою механічною міцністю.

Ковалентне зв'язування. За цього підходу заздалегідь відомо, які функціональні групи модифікатора прикріплюються до носія. Як приклад наведемо прикріплення аміновмісного біоматеріалу до носія, що несе карбоксильні групи [123]. Карбоксильні групи носія спочатку активуються за допомогою карбодіміду, а потім отримана похідна реагує з аміногрупами з утворенням амідного зв'язку. Реакцію проводять за низької температури, невеликої іонної сили й нейтрального рН. Метод дає можливість утворювати трансд'юсери, в яких фермент залишається зв'язаним із носієм на протязі всього терміну експлуатації сенсора.

Метод Ленгмюра-Блоджетт. Успіхи в області молекулярної архітектури, досягнуті за останні чотири десятиліття, багато в чому обумовлені використанням такого методу одержання плівок дифільних сполук, як метод Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ).

Процес ЛБ полягає в багаторазовому перенесенні мономолекулярних шарів із поверхні рідкої субфази на тверду підкладку. Унікальність методу ЛБ полягає в можливості пошарового збільшення товщину плівки з заданою орієнтацією молекул у шарі, що формується на твердій поверхні. Відмінною рисою всіх плівок ЛБ (ПЛБ) у порівнянні з іншими відомими ультратонкими плівками є дискретність їхніх розмірів за товщиною. Крок квантування визначається довжиною ланцюга молекул, що утворюють моношар, і становить 2,5-3,4 нм.

Додатковими перевагами наророзмірних шарів, створених на базі ПЛБ є:

- висока однорідність плівки;
- можливість контролю товщини плівки з точністю до однієї молекули;
- велике значення співвідношення активної поверхні молекулярних шарів

до об'єму плівки;

- можливість нанесення оптимального числа моношарів, що забезпечують найбільший аналітичний ефект (інтенсивність аналітичного сигналу);

- можливість варіації хімічної природи плівки за допомогою зміни властивостей амфіфілу або створенням змішаних моношарів.

Враховуючи, що для підвищення ефективності твердофазного ЕХЛ-визначення ПАВів потрібно мінімізувати відстань між молекулами аналіту та електродом (у межах нанометрів), під час створення сенсорного елемента доцільно застосовувати метод ЛБ. Це пояснюється тим, що серед розглянутих методів іммобілізації, саме ЛБ-метод дає можливість формувати ультратонкі моно- і мультимолекулярні високовпорядковані плівки з дискретними за товщиною розмірами. У цьому разі можна забезпечити розміщення молекул аналіту на відстані від електроду, яка визначається довжиною ланцюга молекул.

2.2.2 Фізико-хімічні передумови метода Ленгмюра-Блоджетт

2.2.2.1 Амфіфільні молекули

З давніх-давен відомо, що «подібне розчиняється в подібному». Порівняємо, наприклад, розчинність органічних речовин в таких різних середовищах, як вода і вуглеводні [114]. Вода – сильно полярний розчинник (її статична діелектрична проникність $\epsilon=81$) і в ній легко розчиняються органічні кислоти, їх солі та інші речовини, що легко диссоціюють на іони. Наприклад, деякі добре відомі органічні барвники, такі як кристал-Віолетт (звичайні фіолетове чорнило) або діамантовий-зелений (медична «зеленка»), являють собою солі. Під час дисоціації іони легко вступають у кулонівську взаємодію з протонами (H^+) і гідроксилами води (OH^-), чим і обумовлена висока розчинність цих солей у воді. Такі сполуки *гідрофільні*, тобто «люблять воду». З іншого боку, існує великий клас органічних сполук, що легко розчиняються в неполярних розчинниках, зо-

крема, CCl_4 , гексан або інші вуглеводні. Кулонівські взаємодії тут не грають серйозної ролі, а дисперсійні сили не особливо чутливі до деталей молекулярної будови, так що речовина, яка розчиняється легко замінює собою молекули розчинника. Через легку розчинність у жирах (ліпідах) сполуки цього класу називаються *ліпофільними*. Інша їх назва, *гідрофобні сполуки*, що «бояться» води. Насправді швидше вода їх «боїться», оскільки вбудовування їх в структуру води супроводжується розривом численних водневих зв'язків без енергетичної компенсації.

Отже, одні органічні молекули *гідрофільні*, а інші *гідрофобні*. Існують складні молекули, різні частини яких мають у цьому відношенні різні властивості, а молекула в цілому називається *амфіфільною*. Наприклад, у молекулі стеаринової кислоти, є полярна головка, утворена групою $-\text{COOH}$, яка може віддати свій протон воді, а сама зарядитися негативно. Головка, таким чином, буде утримуватися в воді силою кулонівського тяжіння. У той же час гідрофобний вуглеводневий хвіст - $\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ виштовхується з води. Компромісним є розташування молекули на межі поділу рідкої і газової фази. Саме тому речовини такого типу називаються ще й *поверхнево-активними*.

Поверхнево-активні речовини (ПАР) – речовини, присутність яких на межі розділу призводить до зменшення поверхневого натягу. ПАР мають несиметричну будову молекули, яка складається з полярних і неполярних груп. Полярна група має дипольний момент і спорідненість до полярної фази. Полярні властивості мають групи $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CHO}$ тощо. Неполярною частиною молекули ПАР є гідрофобний вуглеводневий ланцюг (радикал).

Молекули ПАР мимовільно утворюють орієнтований моношар на поверхні розділу фаз: полярні групи розташовуються в водній (полярній) фазі, а гідрофобні радикали витісняються з водного середовища і переходять в менш полярну фазу – повітря.

Крива зміни тиску в шарі залежно від щільності розташування молекул на поверхні, показана на рис. 2.3. На осі x зображена площа, яка припадає на одну молекулу. За постійної температури T стан моношару нерозчинної амфіфільної

речовини задається величиною тиску π , у відповідності до ізотерми стиснення π - A , що відображує співвідношення між величиною поверхневого тиску бар'єру та питомою молекулярною площею.

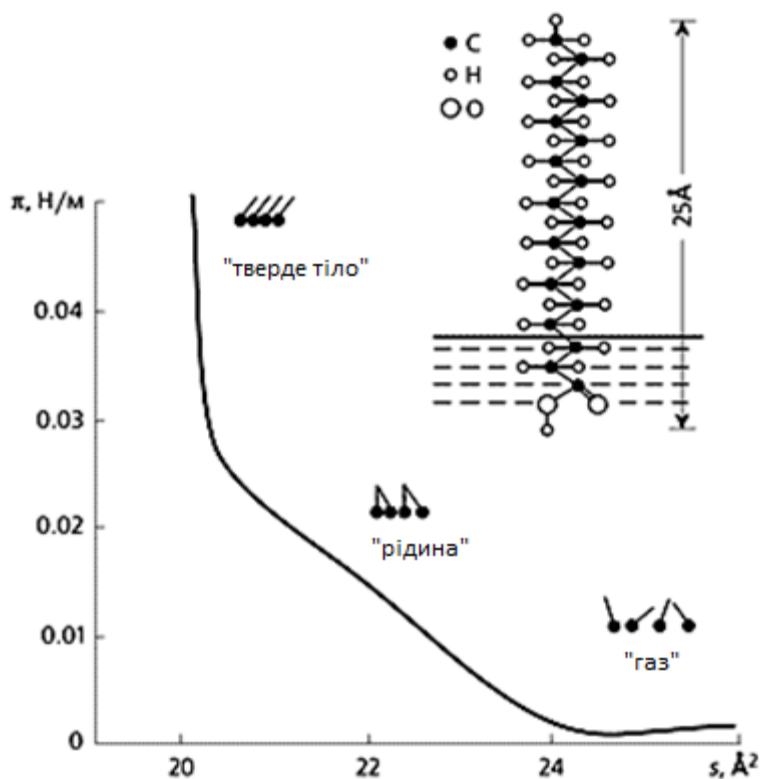


Рисунок 2.3 – Зміна тиску в шарі залежно від щільності розташування молекул на поверхні

У залежності від зовнішніх умов характерне існування різних станів моношару на межі поділу «субфаза-газ», що відрізняються величиною молекулярних асоціатів, щільністю пакування амфіфільних молекул і мірою їх впорядкованості. У «розріджених» моношарах молекули амфіфільних речовин (АМФР) віддалені одна від одної на відстань, що значно перевищує їх розміри, і тому відносно слабо взаємодіють між собою; вуглеводневі радикали не мають переважної орієнтації і їх розміщення варіюється від вертикального до майже горизонтального.

Щільнопакований твердий моношар має доменну організацію. В залежності від властивостей підкладки і напрямку руху її крізь моно шар, а також і від стану моношару на поверхні субфази отримують плівки певного типу.

2.2.2.2 Фазові переходи в моношарі

Без істотної зміни властивостей водного середовища мономолекулярний шар на межі розділу фаз можна отримати розчиненням амфіфільних сполук у легколетучому розчиннику (наприклад, у бензолі) з подальшим розпиленням цього розчину на водній поверхні. Летючий розчинник випаровується, а амфіфільна сполука утворює на поверхні води плівку. Кількість речовини потрібно заздалегідь розрахувати так, щоб за заданої площі поверхні води, утворилась плівка не товща за один мономолекулярний шар.

Термодинаміку моношару поверхнево-активних молекул зазвичай вивчають за допомогою ленгмюровської ванни, основними елементами якої є плаваючий бар'єр, що змінює площу водної поверхні, зайняту речовиною, і ваги для визначення поверхневого тиску.

Поверхневий тиск, тобто сила, нормована на одиницю довжини бар'єру, дорівнює різниці поверхневих натягів чистої води і води з поверхневою плівкою, $\pi = \sigma_0 - \sigma$. Крім ваг Ленгмюра використовуються також і ваги Вільгельмі, що безпосередньо вимірюють поверхневий натяг σ_0 , σ . Знаючи повне число амфіфільних молекул і записуючи значення площі моношару під час руху бар'єру, можна побудувати π - A ізотерму, де A – площа, що припадає на одну молекулу. Така ізотерма містить інформацію, як про універсальні ефекти міжмолекулярної взаємодії в моношарі, так і про специфіку поведінки складної амфіфільних молекули під час зміни поверхневого тиску (її переорієнтації, конформаційній перебудові тощо.).

Плівка являє собою двовимірний ідеальний газ, що підкоряється рівнянню:

$$\pi A = kT \quad (2.1)$$

Тут π і A виражені в Н/м і в м² відповідно і враховані лише два ступені свободи для поступального руху молекул.

Зі збільшенням тиску за рахунок переміщення плавучого бар'єру рівняння (2.1), порушується. Так само, як і в тривимірному випадку, з певною обережністю можна застосувати двовимірний аналог рівняння Ван-дер-Ваальса:

$$(\pi + a/A^2)(A - b) = kT \quad (2.2)$$

де коефіцієнт a враховує поправку до тиску, викликану взаємодією амфільних молекул одна з одною, а коефіцієнт b відповідає мінімальній площі, зайнятої молекулою в суцільному моношарі. Коефіцієнт a враховує як дисперсійне тяжіння між вуглеводневими хвостами, так і кулонівське відштовхування між зарядженими голівками. У всякому разі, хід ізотерми сильно залежить від ступеня іонізації амфільних молекул, якою можна керувати підкисленням води (змінною рН).

Експериментальні π - A ізотерми в області великих A (газова фаза) помітно нижче, ніж передбачаються рівняннями (2.1), (2.2). Теорію вдається узгодити з експериментом, якщо врахувати асоціацію амфільних молекул одна з одною (утворення димерів, тримерів і тощо). Це призводить до зменшення числа частинок, що утворюють двовимірний газ, і відповідно до зниження теоретичних значень π . До такого ж ефекту призводить і утворення макроскопічних острівців твердої фази при малих π .

За більш низької температури збільшення поверхневого тиску призводить до переходу газоподібної фази в двовимірну *ізотропно-рідку* фазу (раніше її називали «розтягнутою» рідиною). У цій фазі молекули вже сильно взаємодіють одна з одною, але їх орієнтаційна впорядкованість практично відсутня (рис. 2.1, б). Вуглеводневі хвости приймають найрізноманітніші конфігурації, але їх свобода зменшується зі зменшенням площі моношару.

Пересуваючи бар'єр ще далі вліво, ми переведемо моношар в *анізотропно-рідку*, тобто рідиннокристалічну, фазу (рис. 2.1, в). Тепер вуглеводневі хвости орієнтовані в середньому уздовж нормалі до поверхні, зберігаючи достатню гнучкість. Додаткове стиснення моношару переводить його в двовимірну кри-

сталічну фазу (в термінах рідких кристалів це перехід смектик *A* - смектик *B*) (рис. 2.1, г). Вуглеводневі хвости втрачають гнучкість, їх конфігурації стають строго фіксованими, причому положення атомів в молекулах-сусідах корельовані.

Двовимірному тиску, скажімо, в 50 мН/м відповідає тривимірний тиск на торець моношару близько 250 атм. Зрозуміло, моношар не витримує такого навантаження і ламається (колапс моношару). У низці випадків спостерігається явище іншого роду: за певного тиску моношар втрачає цілісність і починає наповзати сам на себе, утворюючи регулярну багатошарову структуру. Така поведінка особливо типова для молекул, схильних до утворення тривимірних рідкокристалічних фаз.

Поверхневий моношар не є двовимірною системою. Сам факт переорієнтації молекул означає, що «двері в третій вимір» для них не закриті. У деяких випадках можливий і перехід молекул з поверхні в об'єм води. Можливо, цим пояснюється негоризонтальність плато.

Існують молекули, які сильно змінюють свою конформацію зі зміною поверхневого тиску. Так відбувається, наприклад, з біполярними молекулами, що мають на кінцях дві полярні головки, з'єднані гідрофобним вуглеводневим ланцюжком. У цьому випадку на π -*A*-ізотермі з'являється широке плато, яке відповідає сильній зміні площі, що припадає на одну молекулу. Феноменологічно це трактується як перехід I роду, а мікроскопічна картина полягає в тому, що спочатку молекули вигинаються дугою, утримуючи полярні головки в воді, а потім одна з головок все-таки залишає поверхню, і молекула стає вертикально. Цю переорієнтацію можна також зареєструвати за зміною електричного потенціалу поверхні. Область його різкого зростання приблизно відповідає початку відриву полярних головок від поверхні.

Настільки ж явно виражені плато спостерігаються і на π -*A*-ізотермі досить громіздких молекул амфіфільних барвників і особливо для полімерних молекул.

2.3 Визначення вимог до технології створення сенсорного елемента для визначення ПАВ із застосуванням методу ЛБ

Оскільки ПАВ є ефективними електрохеміюнофорами, тому їх інкорпорування у моно- чи мультишарові плівки ЛБ, можна покласти в основу методики твердофазного ЕХЛ-визначення ПАВ з низькою межею виявлення. Для можливості застосування методу ЛБ для іммобілізації гідрофобних молекул ПАВ, які самостійно не здатні формувати ЛБ-моношари необхідно подолати технологічну проблему, пов'язану з неленгмюрогенністю гідрофобних ПАВ. Адже головна вимога до речовин, які можуть формувати нанорозмірні плівки на поверхні розподілу фаз «вода повітря», так і на поверхні електрода, є здатність утворювати фазово-однорідну систему, що є стає можливим, якщо речовина має амфіфільні властивості. Створення бінарних комплексів ПАВ-амфіфільна речовина, відкриває можливості для створення ЛБ-плівок, у яких гідрофобні ПАВ будуть розміщуватись у амфіфільних молекулах-матрицях.

Таким чином, використання ЛБ-методу для створення сенсорного елемента з молекулами ПАВ вимагає вирішення низки технологічних проблем, основні з яких:

- вибір ленгмюрогенної амфіфільної речовини для формування ЛБ-шару (матеріал матриці);
- визначення умов формування упорядкованого (рідиннокристалічного) ЛБ-моношару і способу його перенесення з поверхні субфаз на електрод-сенсор;
- визначення оптимальної кількості ЛБ-моношарів на електроді-сенсорі.

2.4 Обґрунтування необхідності технології екстракції поліциклічних ароматичних вуглеводнів з водних модельних зразків

Для реалізації запропонованої технології твердофазного ЕХЛ-аналізу необхідно розробити методику екстракції ПАВ, зокрема ТФА, з природних вод, де вони знаходяться у вигляді вкрай гідрофобних нанокристалів. Для відпрацювання технології екстракції доцільно використати нетоксичні модельні ПАВ – ТФА та ДФА, ЕХЛ властивості яких добре вивчені [115-121].

Першим завданням, яке потрібно вирішити під час розробки технології екстракції поліаценів – це розробити методику створення в умовах лабораторії штучних модельних водних зразків з диспергованими нанокристаломі поліаценів. Ці водні зразки за своїми властивостями повинні бути максимально наближеними до відповідних природних водних зразків, що дозволить на них експериментально відпрацювати процедуру екстракції.

2.4.1 Розробка штучних модельних водних зразків з диспергованими нанокристаломі поліаценів

Великий досвід у галузі створення нанокристалів, в тому рахунку в водному середовищі, накопичений у галузі нанотехнологій під час синтезу нанокристалів та квантових точок. Одним з перших способів отримання подібних нанорозмірних структур був відносно простий метод колоїдної хімії. Він дозволяє отримувати нанокристали елементів II-IV (наприклад, CdS) або III-V груп періодичної системи елементів сферичної форми розміром $1 \div 5$ нм в органічних розчинниках та воді (див. рис. 2.4). Даний метод характеризується тим, що в результаті експерименту виходять нанокристали без внутрішніх пружних напружень.

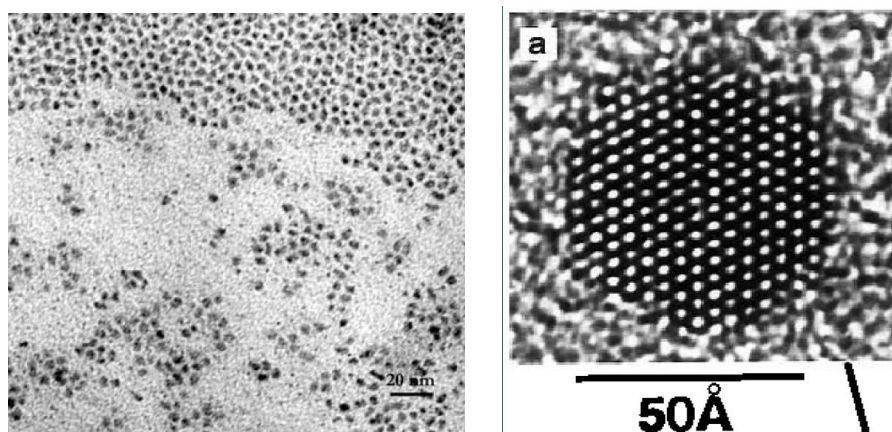


Рисунок 2.4 – CdSe квантові точки в формі колоїдних нанокристалів

Відмінними рисами цього методу є низька температура синтезу колоїдних частинок, можливість широкої зміни концентрації напівпровідникових частинок, невелика концентрація поверхневих дефектів. Розчин хімічних реагентів зі сполуками елементів II і IV груп вводять в другий розчин, що містить молекули, які взаємодіють з поверхнею наночастинок, що виникають. Це обмежує ріст частинок. Під час використання методу колоїдної хімії в результаті синтезу отримуються квантові точки сферичної форми. Варіюючи умови синтезу, можна синтезувати нанокристали різної форми.

Найбільш наближеним до нашого завдання є метод синтезу водних зразків з диспергованими поліаценами розроблений авторами роботи [122]. Дуже важливо, що в роботі [122] були використані саме ті поліацени (ТФА та ДФА), що планували застосувати і ми.

Органічні НЧ готували у водній фазі за допомогою простого методу повторного осадження, тобто інжектуючи у воду розчин ПАВ в органічному розчиннику. Отримані НЧ можна збирати та повторно розподіляти, утворюючи у воді стійкі колоїдні розчини.

Так, ТФА утворював сферичні наночастинки (діаметр ~ 50 нм), тоді як ДФА спочатку утворював нанострижні із середнім розміром ~ 500 нм в довжину і ~ 50 нм у діаметрі. Нанострижні ДФА з часом поступово виростили в дроти діаметром ~ 1 мкм і довжиною ~ 10 мкм. Нанокристали ДФА та ТФА готувались простим методом повторного осадження, за якого невелику кількість ор-

ганічної сполуки в хорошому органічному розчиннику (такому як тетрагідрофуран, диметилформамід (ДМФА) або ацетонітрил) швидко вводять в умовах інтенсивного перемішування у розчинник (наприклад, у воду), в якому поліацетилен не розчиняється зовсім.

Синтез наночастинок. Для цього синтезу був використаний метод повторного осадження [123]. Нанокристали ТФА синтезували шляхом його розчинення з концентрацією 5 мМ в одному з органічних розчинників (ТГФ, ДМФА, ацетонітрил) з наступним швидким ін'єктуванням 100 мкл цього розчину в 10 мл дистильованої води в атмосфері аргону в умовах інтенсивного перемішування за кімнатної температури. Отриманий розчин наночастинок після фільтрування за допомогою фільтра з розміром пор 0,22 мкм (Millex GP, мембрана PES) мав блідо-червоний колір. Цієї ж процедури дотримувались для отримання нанокристалів ДФА.

Мікроскопічна характеристика. На основі вимірювань динамічного розсіяння світла (ДРС) показано, що наночастки ТФА досить монодисперговані з гідродинамічним радіусом близько 50 нм (на рис. 3.4). За даними вимірювань ДРС, відносне стандартне відхилення розміру наночастинок ДФА і ТФА становило 0,6% та 0,5% відповідно. Розміри наночастинок рубрену, визначені на основі зображень (просвічуючий електронний мікроскоп), добре узгоджувались з вимірами ДРС. Кінетика утворення агрегатів визначається потенціалом взаємодії між частинками, розміром частинок та умовами потоку під час синтезу [124]. Нанокристали ТФА були стабільними у розчині, хоча згодом (після тижневої витримки в розчині) утворювались агрегати, як показано на рис. 3.4, б.

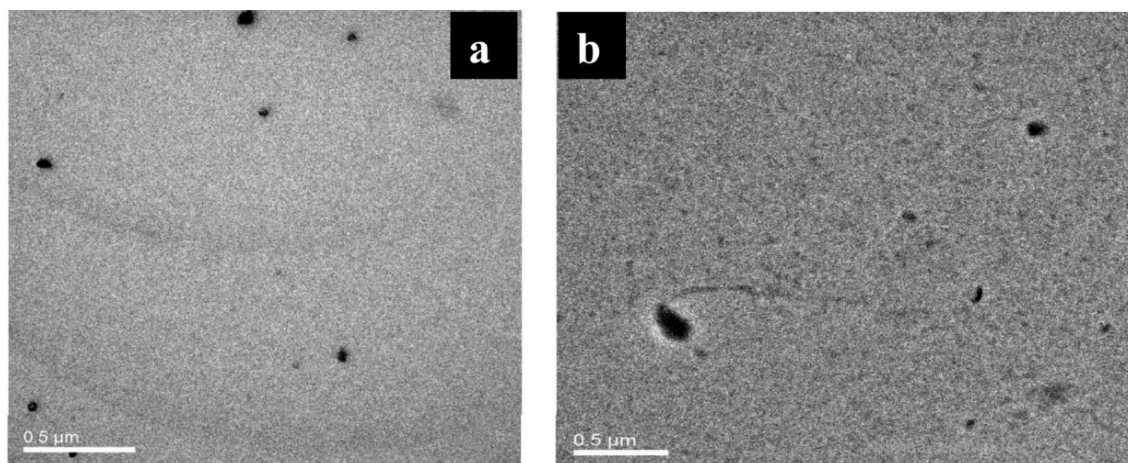
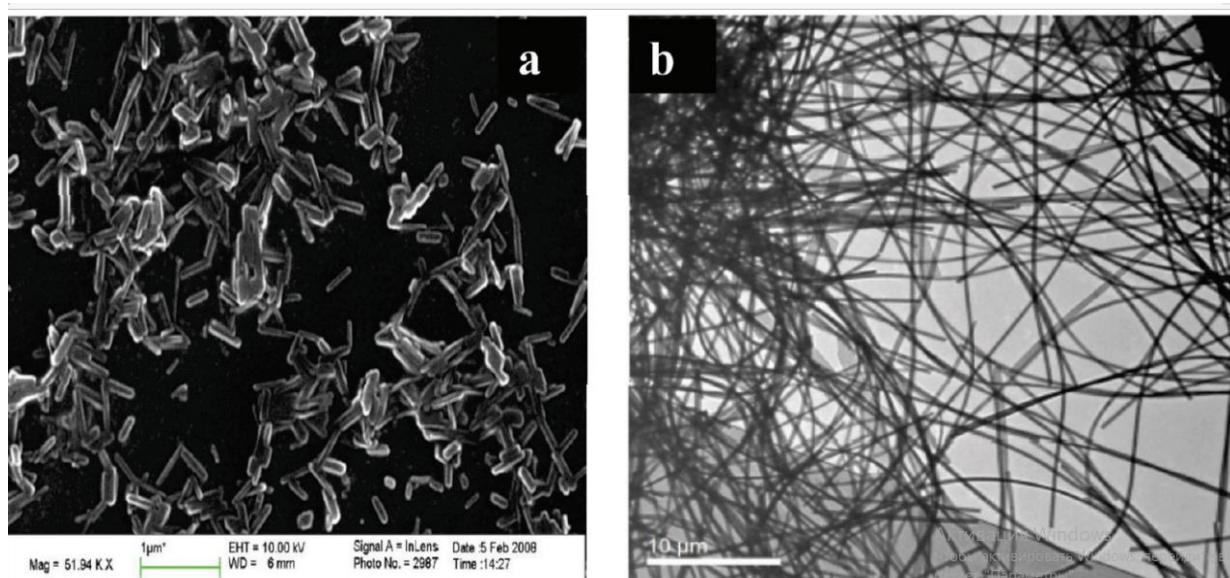


Рисунок 2.5 – Зображення щойно синтезованих нанокристаллів рубру-
ну (а) та нанокристалів після тижневої витримки в розчині (б). Зображення
отримано за допомогою просвічувальної електронної мікроскопії

Наночастинки ДФА, добре відомого синього випромінювача ЕХЛ, синте-
зовані з використанням ацетонітрилу, що використовувався в ролі розчинника,
були більшими (~ 250 нм), як показано рис. 2.6. Спочатку були сформовані на-
нозародки ДФА (діаметром 50 нм та довжиною 500 нм) (рис. 3.5а). Вони змі-
нювались з часом, і приблизно через тиждень були перетворені у більші нанод-
ротики (див.рис. 2.6, б), приблизно 1 мкм у діаметрі та 10 мкм у довжину. Цю
зміну форми можна пояснити фотодимеризацією, яка була запропонована для
пояснення спостережуваних змін форми в органічних нанокристалах.

Для виготовлення водних зразків з диспергованими нанокристаллами мо-
дельних поліаценів використаємо методику, приведену вище [122]. Дуже важ-
ливо, що в роботі [122] були використані саме ті ПАВ (ТФА та ДФА), що пла-
нували застосувати і ми. Ця методика передбачає використання розчинників
поліаценів, що змішуються (розчиняються) у воді в будь-яких співвідношеннях.
Ідея цього методу – ввести в водний розчин за інтенсивного перемішування не-
велику кількість розчину ПАВ в органічному розчиннику, що дуже добре роз-
чиняється у воді.



а – наночастки ДФА

б – нанопроволоки ДФА

Рисунок 2.6 – Електронно-мікроскопічні зображення

ПАВ є вкрай гідрофобними сполуками, що зовсім не розчиняються у воді. Коли невелика кількість їх розчину в органічному розчиннику потрапляє у воду, то цей розчинник розчиняється у воді, а розчинені в ньому ПАВ випадають в осад, створюючи нерозчинні у воді нанокристали. Розміри цих нанокристалів залежать від концентрації ПАВ у вихідному розчині та швидкості змішування розчинів. Тобто, чим швидше будуть змішуватися ці розчини, тим менші за розміром нанокристали поліаценів ми отримаємо.

У якості розчинника ПАВ ми застосували, як і автори [122] ДМФА. Цей апротонний розчинник гарно розчиняє поліацени і розчиняється у воді в будь якій кількості. Для максимального пришвидшення процесу змішування (що дозволить зменшити розміри нанокристалів) був застосований ультразвуковий диспергатор УЗДН-А, який створював кавітаційний ефект у рідинах, що змішувалися.

2.4.2 Розробка методики екстракції ПАВ зі штучних модельних водних зразків

Екстрагування – розділення суміші речовин на складові частини за допомогою розчинника, в якому вони розчиняються неоднаково. Механізм екстрагування у загальному випадку включає проникнення екстрагента в пори твердого матеріалу, розчинення цільового компонента, перенесення речовини, що екстрагується з глибини твердої частини до поверхні розділу фаз (молекулярна дифузія); перенесення речовини від поверхні розділу фаз в об'єм екстрагента (конвективна дифузія) [125]. Швидкість екстрагування визначається рушійною силою процесу, сумарним опором на всіх стадіях, співвідношенням маси екстрагента і рідини у твердій фазі (гідромодулем). При збільшенні гідромодуля зростає рушійна сила екстрагування, але одночасно утруднюється і дорожчає подальше виділення цільового компонента. Перемішування (механічне, з використанням псевдозрідження тощо) прискорює конвекційну дифузію, але не впливає на швидкість молекулярної дифузії. Екстрагент повинен легко регенерувати, бути селективним, порівняно дешевим. Таким вимогам відповідають вода, етанол, бензин, бензол, ацетон, розчини кислот, солей і лугів.

На ефективність екстракції впливає спосіб підготовки сировини (подрібнення або гранулювання), що забезпечує необхідну форму, розміри і дисперсний склад частинок, а також зволоження, термохімічні і інші види обробки, що поліпшують дифузні і механічні властивості твердої фази. Екстракція здійснюється в спец. апаратах – екстракторах. Процес екстрагування може протікати в нерухомому шарі твердого матеріалу, рухомому або псевдозрідженому шарі.

Одним з найбільш поширених об'єктів екстракції є дисперсні системи – суміші з двох або більшого числа фаз, які практично не змішуються і не реагують один з одним хімічно [126]. Зазвичай у двофазній системі першу з речовин (дисперсна фаза) дрібно розподілено в другій (дисперсійне середовище). Якщо фаз кілька, їх можна відокремити один від одного фізичним способом (центрифугувати, сепарувати і т.д.). Зазвичай дисперсні системи – це колоїдні розчини,

золі. Золь – високодисперсна колоїдна система (колоїдний розчин) з рідким (ліозолі) або газоподібним (аерозоль) дисперсійним середовищем, в об'ємі якого розподілена інша (дисперсна) фаза у вигляді крапельок рідини, бульбашок газу або дрібних твердих частинок, розмір яких лежить в межах від 1 до 100 нм (10^{-9} - 10^{-7} м) [126].

У випадку екстракції електролітів, які дисоціюють у водній фазі, можливий перебіг реакцій приєднання за сольватним або гідратно-сольватним механізмом катіонного або аніонного обміну, а також можливі різні комбінації цих процесів. Водночас між екстрагентом та речовиною, що екстрагують, утворюється відносно стійкий зв'язок (40–200 кДж/моль). Розчинники, які не сольватують речовину, що екстрагується, або мають невелику здатність до сольватації, належать до інертних. Це бензол (C_6H_6), толуол ($C_6H_5CH_3$), тетрахлорид карбону (CCl_4), хлороформ ($CHCl_3$), нітробензол ($C_6H_5NO_2$), хлорбензол (C_6H_5Cl) тощо. Екстракцію за механізмом фізичного розподілу використовують для попереднього концентрування, зокрема, під час визначення органічних сполук, розчинених у воді. Класичним прикладом такого виду екстракції є отримання йоду з багатьох сумішей. До активних екстрагентів належать розчинники, в молекулах яких міститься кисень: спирти (бутанол C_4H_9OH та ін.), прості ефіри (діетиловий ефір $C_2H_5OC_2H_5$), кетони (циклогексанон $(CH_2)_5CO$, пентанон $(C_2H_5)_2CO$, метилетилкетон $CH_3COC_2H_5$), естери (етилацетат $CH_3COOC_2H_5$, трибутилфосфат $O=P(OC_4H_9)_3$, дибутилфосфат тощо).

Запропонована технологія екстракції поліаценів з водних модельних зразків передбачає екстрагування поліаценів з водної проби відносно малим об'ємом летючого розчинника, що не змішується з водою. Для зменшення кількості розчинника та пришвидшення процесу екстрагування використана технологія ультразвукового емульгування (створення дрібнодисперсної водної емульсії досліджуваних зразків за рахунок ефекту кавітації) за допомогою диспергатору УЗДН-А.

Після емульгування проби переливають в герметичні мірні колби та відстоюють потрібний час в темряві.

Поопераційна структурна схема розробленої технології екстрагування ві-
дображена на рис. 2.7.



Рисунок 3.7 – Поопераційна схема розробленої технології екстракції

Як видно з рис. 2.7 розроблена технологія екстракції передбачає сім технологічних операцій (процедур). Розглянемо послідовно кожен з цих операцій.

Емульгування водного зразка з диспергованими модельними поліаценами відбувається у трикутній скляній широкогорлій колбі об'ємом, що на третині перевершує об'єм водного зразка. Таке співвідношення об'ємів необхідно для виключення можливості розбризкування чи переливання проби за ультразвукового впливу диспергатору УЗДН-А. Водночас розмір горловини колби повинен

дозволяти розміщення в ній експоненційного п'єзоелектричного вібратора апарату УЗДН-А, діаметр якого становить близько 20 мм.

Інжекція екстрагента відбувається одночасно з процедурою ультразвукового емульгування, що дозволяє роздробити його на безліч рівномірно розпошених по всьому об'єму водної проби мікроскопічних часток. Це дозволяє суттєво прискорити процес екстрагування, за рахунок зменшення середньої відстані між мікрокраплинами екстрагента та нанокристаллами поліацетату, між якими відбувається дифузійне масоперенесення. Крім того за рахунок кавітаційного впливу відбувається і подрібнення наночасток поліацетату, які з часом можуть агрегувати (див. рис. 2.6). Крім пришвидшення екстрагування ультразвукова обробка зразка дозволяє суттєво зменшити об'єм екстрагента по відношенню до об'єму водного зразка. Відповідно до попередніх підрахунків максимальній об'єм екстракту для створення впорядкованого ЛБ-моношару з інтеркальованими молекулами поліацетату за допомогою ЛБ ванни LT-102 потрібно не більше 5 мл розчину. У якості екстрактів було вирішено випробувати хлороформ та толуол. Обидва ці розчинники є досить летючі, гарно розчинюють модельні поліацетати, зовсім не розчинюються у воді і є в наявності в лабораторії.

Переміщення емульсованого водного зразка в герметичну мірну колбу необхідне для можливості накопичення екстракту в вузькій горловині цієї колби в процесі розстоювання емульсованого розчину на екстракт та рафінад. У разі використання хлороформу, мірну колбу необхідно встановлювати вузькою горловиною донизу, бо хлороформ важчий за воду. В разі використання толуолу, який легший за воду, обертати мірну колбу не потрібно.

Відбір екстракту здійснюється відповідними дозаторами: у випадку толуолу – з верхньої вузької частини мірної колби. У разі використання хлороформу колба герметизується спеціальною пробкою з краном та обертається пробкою донизу на час розстоювання емульсії. Екстракт відбирається знизу через кран.

Дослідження відібраного екстракту на загальний вміст екстрагованого поліацетату виконується шляхом вимірювання загального об'єму зібраного екстракту та визначення концентрації поліацетату шляхом відповідних досліджень

спектру поглинання. Концентрація визначається за законом Бугера-Ламберта-Бера шляхом порівняння оптичних щільностей у максимумі поглинання для еталонного розчину поліацену та його екстракту. Загальний вміст поліацену визначають як добуток його концентрації в екстракті та зібраного об'єму екстракту. Загальну ефективність екстрагування визначають відсотковою долею маси екстрагованого поліацена відносно його маси в модельному водному зразку.

2.5 Аналіз можливостей використання апарату комп'ютерної хімії у дослідженні взаємодії «молекула ПАВ»: «амфіфільна молекула»

Для фундаментальних досліджень найбільш важливою є можливість вивчення найрізноманітніших міжмолекулярних взаємодій в умовах, коли відстань між молекулами і їх взаємна орієнтація строго фіксовані. Саме ця ситуація і реалізується в ленгмюровських плівках. Взаємодії амфіфільних молекул одна з одною самі по собі досить складні. Тут доводиться враховувати стеричне відштовхування і дисперсійні сили тяжіння між вуглеводневими ланцюжками, а також кулонівські і диполь-дипольні сили взаємодії між полярними головками. Амфіфільних молекули сильно взаємодіють з водою, утворюючи водневі зв'язки і двовимірні кристалогідрати.

Щоб краще зрозуміти природу молекулярних взаємодій молекул ПАВ з амфіфільними речовинами, принципи їх збірки у супрамолекулярні ЛБ-структури на поверхні сенсорного електроду, доцільно провести дослідження взаємодії модельних комплексів молекул ПАВ та популярних у технології ЛБ амфіфільних речовин. Для цього можливо використовувати методи комп'ютерної хімії. Це дає змогу скоротити час, необхідний для оптимального планування експериментів, перевірки і підтвердження результатів розрахунків, а потім і для прийняття рішень про направлення вдосконалення технології створення сенсорного елемента та проведення детектування.

Методи комп'ютерної хімії поділяються від дуже точних до загальних; високоточні методи, як правило, застосовні тільки для малих систем.

Обчислювальний експеримент, спрямований на дослідження молекулярних взаємодій, може спиратись на декілька груп розрахункових методів [127]: молекулярної механіки [128]; методи молекулярної динаміки (МД) [129-132]; емпіричні та напівемпіричні квантово-механічні методи (КММ) [133-137]. Зауважимо, що серед перелічених методів КММ є найточнішими, але мають змогу розраховувати системи з відносно малою кількістю атомів (~500). Це на декілька порядків менше, ніж можливо методами молекулярної механіки та динаміки. Слід зазначити, що в КММ для багатоелектронних систем точне розв'язання рівняння Шредінгера практично неможливе, тому для розрахунку енергій основного та збуджених станів доцільно застосовувати методи теорії функціонала щільності (англ. density function theory, DFT)-методи, оскільки вони придатні для розрахунку систем з дещо більшою кількістю атомів (до 1000). Так само, як і при *ab initio*-квантово-механічному підході, DFT-метод придатний для розрахунку різних молекулярних властивостей, геометрії, стабільності, сили зв'язків, термохімічних і спектрофотометричних властивостей ІЧ/Раман, УФ-видимих і ЯМР спектрів з великою точністю, але з малими комп'ютерними витратами, порівнюючи з методами квантової механіки.

Таким чином, одним з вихідних положень концепції створення сенсорного елемента є те, що теоретичне дослідження енергії взаємодій «комплексів «ПАВ»: «амфіфільна молекула», з використанням метода теорії функціонала електронної густини DFT з високою мірою ймовірності дасть можливість припустити, яка з амфіфільних речовин може бути кращою для формування бінарних ЛБ-шарів з неамфіфільними ПАВ. В свою чергу, енергія взаємодії комплексів може бути вагомим фактором впливу на технологічний процес створення ЕХЛ-сенсорного елемента.

2 Висновки

У даному розділі обгрунтовано вихідні положення концепції нового технологічного процесу виробництва електрохемілюмінесцентного сенсорного

елементу для визначення ПАВ. А саме,

- обґрунтовано доцільність використання ЕХЛ-типу трансдукції під час розроблення сенсорного елемента для твердофазного визначення ПАВ.

- обґрунтовано вибір методу ЛБ для іммобілізації молекул ПАВ під час створення сенсорного елемента,

- обґрунтовано необхідність технології екстракції під час створення сенсорного елемента,

- обґрунтовано використання квантово-хімічних методів (метода теорії функціонала електронної густини DFT) для теоретичного дослідження взаємодій між молекулами ПАВ та амфифільними молекулами.

3 ТЕОРЕТИЧНА ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ВЕРИФІКАЦІЯ КОНЦЕПЦІЇ НОВОГО ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ ВИРОБНИЦТВА ЕХЛ СЕНСОРНОГО ЕЛЕМЕНТУ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ПАВ

3.1 Квантово-хімічні дослідження взаємодії молекул ПАВ з амфіфільними молекулами для прогнозування ленгмюрогенності

Мета даного підрозділу: проведення квантово-хімічних досліджень енергії взаємодії між молекулами 5,6,11,12-тетрафенілтетрацену (ТФА) і стеариноювою кислотою (СтК), ТФА і метиловим ефіром СтК, а також ТФА і поліметилметакрилатом (ПММА).

3.1.1 Квантово-хімічні дослідження взаємодії між молекулами ТФА та СтК та ТФА і метиловим ефіром СтК

Структури СтК, її метилового ефіру та ТФА були вибрані з Кембриджської бази структурних даних [138]. Потім вони оптимізувались з використанням метода теорії функціонала електронної густини DFT (функціонал M06-2X) з базисним набором cc-pvdz (M06-2X/cc-pvdz) [139]. Відповідність геометрії мінімуму на поверхні потенційної енергії (ППЕ) молекул підтверджено розрахунком других похідних енергії (гессіан), які мали тільки позитивні власні значення. Енергії взаємодії між молекулами в димерах *a*, *b*, *v* і *z* (Рис. 3.1, 3.2) були розраховані за допомогою методу M06-2X/cc-pvdz і скориговані на помилку суперпозиції базисного набору з використанням стандартної процедури Бойз-Бернарді (BSSE-корекція) [140]. Всі розрахунки виконувалися з використанням програми Gaussian03 [141]. Стабільні комплекси між двома органічними сполуками утворюються в тому випадку, якщо вони пов'язані специфічними міжмолекулярними взаємодіями: водневими зв'язками, галогенними зв'язками, стекінг-взаємодіями. Для утворення специфічних взаємодій молекули повинні містити певні функціональні групи.

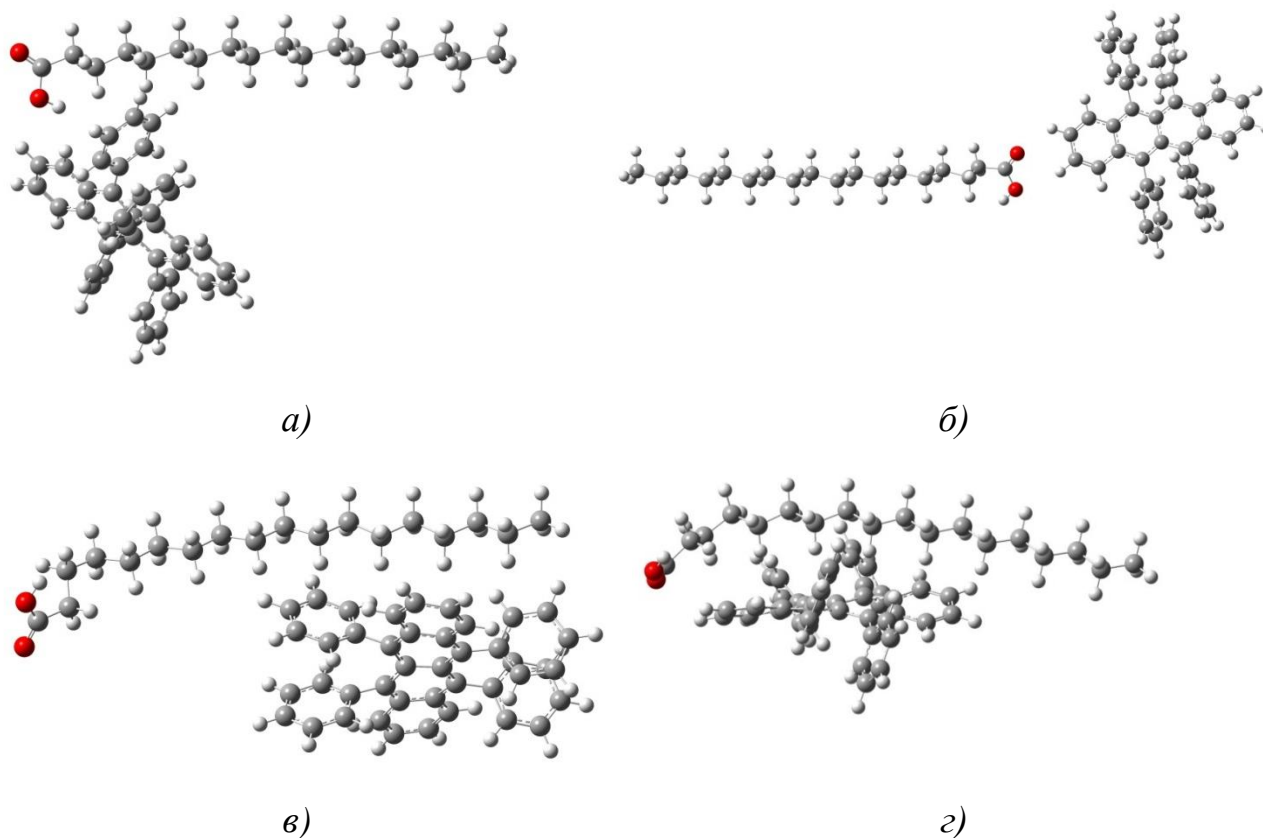


Рисунок 3.1. – Структури комплексів «ТФА-СтК» з різними енергіями взаємодії: а – $E_{\text{int}} = -5.32$ ккал/моль ; б – $E_{\text{int}} = -2.00$ ккал/моль; в – $E_{\text{int}} = -7.44$ ккал/моль; г – $E_{\text{int}} = -14.77$ ккал/моль

Енергію взаємодії у комплексах «ТФА – ленгмюрогенна речовина» (1:1) розраховували за формулою (3.1):

$$E_{\text{interaction}} = E_{\text{Counterpoise corrected energy}} - (E_{\text{total of amphiphile}} + E_{\text{total of rubrene}}), \quad (3.1)$$

де $E_{\text{Counterpoise corrected energy}}$ – повна енергія комплексу з врахуванням суперпозиційної помилки базисного набору (BSSE);

$E_{\text{total of amphiphile}}$ – повна енергія амфифільної речовини;

$E_{\text{total of rubrene}}$ – повна енергія рубрену.

Молекула СтК має гідроксильну і С-Н групи, які здатні утворювати водневі зв'язки в якості донора протона. Карбоксильна група, яка міститься в молекулі СтК і в її метильному ефірі, може утворювати водневі зв'язки в якості акцептора протона. Молекула ТФА має π -систему, яка може виступати в якості акцептора протона в міжмолекулярних взаємодіях. Таким чином, в комплексах

ТФА зі СтК можливе утворення С-Н...О, С-Н...л і О-Н...л водневих зв'язків. У комплексах ТФА з метильним ефіром СтК, в яких замість атома водню гідроксильної групи присутня метильна група, також можливе утворення тих же водневих зв'язків, крім О-Н...л водневого зв'язку. Крім того, досліджувані молекули є досить великими, тому в повну енергію взаємодії комплексу помітний внесок повинні вносити неспецифічні взаємодії, зокрема дисперсійні.

Результати квантово-хімічних розрахунків показали, що найбільш велику енергію взаємодії мають комплекси 3.1 г та 3.2 г в яких молекули зв'язані між собою С-Н...О та С-Н...л водневими зв'язками одночасно (Рис. 3.1, 3.2.) та мають найбільшу площу перекривання серед оптимізованих комплексів. Натомість найнижчу енергію взаємодії у комплексі «ТФА-СтК» має димер (рис. 3.1 б), утворений за допомогою тільки С-Н...О водневого зв'язку і площа перекривання взаємодіючих молекул є найменшою, що зумовлює мінімальний внесок дисперсійних взаємодій. А у комплексі «ТФА-метильний ефір СтК» це димер (рис. 3.2 а), який утворюється за допомогою тільки С-Н... л водневого зв'язку і неспецифічних взаємодій. Геометричні характеристики водневих зв'язків вказують на їх слабкість (табл.3.1). Тому можна припустити, що повна енергія комплексів як від енергії специфічних взаємодій, так і від енергій таких складових, як електростатичні та дисперсійні взаємодії між молекулами.

Розрахункові значення енергій взаємодій найбільш енергетично вигідних комплексів амфіфільна речовина-ТФА, які були досліджені у даній роботі представлені в Табл. 3.1.

Таким чином, шляхом квантово-хімічних розрахунків визначено спектр ймовірних орієнтацій ТФА в бінарному розчині «ТФА-СтК» та «ТФА-ефір СтК». Розраховано енергії взаємодії для кожного з комплексів. Максимальна енергія взаємодії «ТФА- СтК» відповідає орієнтації, представленій на рис. 3.1г, а мінімальна – на рис. 3.1 б. Для комплексів «ТФА-ефір СтК» на рис. 3.2 г, та рис. 3.2а, відповідно.

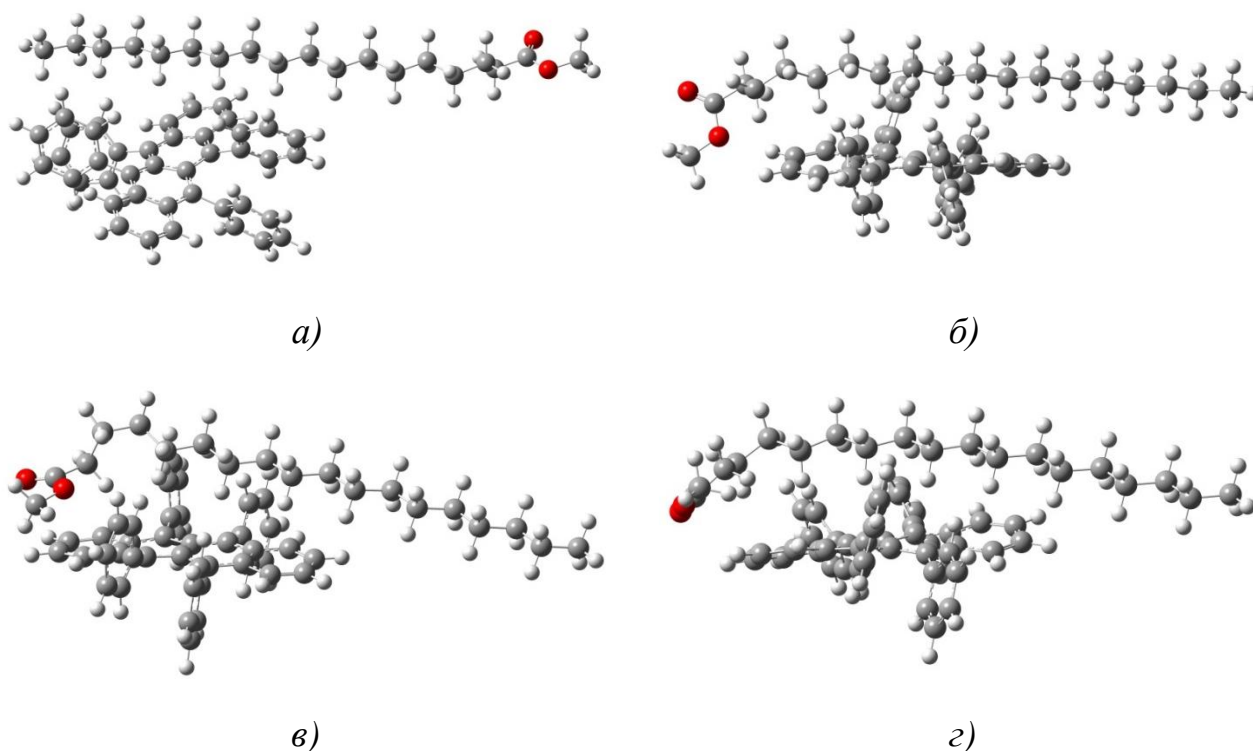


Рисунок. 3.2 – Структури комплексів «ТФА-ефір СтК» з різними енергіями взаємодії: *a* – $E_{\text{int}} = -9.18$ ккал/моль; *б* – $E_{\text{int}} = -13.69$ ккал/моль; *в* – $E_{\text{int}} = -14.33$ ккал/моль; *г* – $E_{\text{int}} = -14.96$ ккал/моль

Таблиця 3.1 – Розрахункові значення енергій взаємодій комплексів «ТФА-амфіфільна речовина» (1:1) в залежності від геометричного положення молекули ТФА відносно молекули амфіфілу, E_{int} , ккал/моль та характеристики водневих зв'язків (Н...А, Å та D-Н...А)

Комплекси	«ТФА-СтК» (1:1)		«ТФА-ефір СтК» (1:1)	
	Міжмолекулярні водневі зв'язки: (Н...А, Å и D-Н...А, град)	E_{int} , ккал/моль	Міжмолекулярні водневі зв'язки: (Н...А, Å и D-Н...А, град)	(E_{int} , ккал/моль)
<i>a</i>	C-H...O 2.40 Å 117° C-H...π 2.84 Å 114°	-5.32	C-H...π 2.62 Å 152° C-H...π 2.76 Å 145°	-9.18
<i>б</i>	C-H...O 2.38 Å 127°	-2.00	C-H...O 2.60 Å 116° C-H...π 2.75 Å 162° C-H...π 2.82 Å 156° C-H...π 2.75 Å 174°	-13.69
<i>в</i>	C-H...π 2.72 Å 145° C-H...π 2.73 Å 142°	-7.44	C-H...π 2.68 Å 149° C-H...π 2.82 Å 174°	-14.33
<i>г</i>	C-H...O 2.59 Å 125° C-H...π 2.68 Å 167° C-H...π 2.77 Å 169°	-14.77	C-H...O 2.60 Å 120° C-H...π 2.69 Å 169° C-H...π 2.75 Å 167°	-14.96

Висновок 3.1.1.

Визначено спектр ймовірних просторових орієнтацій (значення відстаней і кутів атомів в молекулі ТФА) в бінарному розчині «ТФА-СтК» та «ТФА-ефір СтК». Встановлено що, взаємодії між ТФА і СтК або її метиловим ефіром визначаються в першу чергу дисперсійними взаємодіями. При цьому енергія взаємодії ТФА з ефіром вище, ніж енергія взаємодії з кислотою. Це дає можливість з великою мірою вірогідності передбачити, що метиловий ефір стеаринової кислоти буде кращим кандидатом-амфіфільною сполукою для створення плівок ЛБ з ТФА, який є неамфіфільною молекулою, чим СтК.

3.1.2 Квантово-хімічні дослідження взаємодії між молекулами «ТФА-СтК» та «ТФА-ПММА»

3.1.2.1 Методика проведення розрахунків

Як відомо, ПММА – це лінійний полімер метилметакрилату, який має формулу $[-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)-]_n$. Для побудови полімерів та їх розрахунку необхідно застосовувати складні сучасні розрахункові методи при значних витратах розрахункового часу. Так як в роботі потрібно порівняти здатність ТФА до взаємодії зі СтК та з ПММА, раціонально було виділити частину молекули ПММА, співставну з молекулою СтК. Таким чином, в роботі ми використовували фрагмент ПММА, що має формулу $[-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)-]_{16}$.

Початкове наближення до геометрії молекулярних комплексів «ТФА-СтК» і «ТФА-ПММА» отримано за допомогою процедури молекулярного докінгу з використанням програми AutoDock Vina [142]. Для побудови двохкомпонентних комплексів на першому етапі проводився докінг ТФА і СтК, а також ТФА і ПММА, за результатами якого було відібрано 20 структур з найменшою загальною енергією.

З отриманих структур двокомпонентних комплексів було відібрано 5 найбільш стабільних за енергією, для яких була проведена повна оптимізація і роз-

раховані енергії взаємодії з використанням DFT-методу (функціонал M06-2X) з базисним набором cc-pvdz [143]. Відповідність геометрії комплексу мінімуму на ППЕ підтверджено розрахунком других похідних енергії (гессіан), які мали тільки позитивні власні значення. Енергії взаємодії між молекулами в комплексах було розраховано за допомогою методу M06-2X / cc-pvdz і скориговано на помилку суперпозиції базисного набору з використанням стандартної процедури Бойз-Бернарди (BSSE-корекція) [140]. Всі розрахунки виконувалися з використанням програми Gaussian03 [141].

Енергію взаємодії в комплексах «ТФА-ленгмюрогена речовина» (1:1) розраховували за формулою (3.1).

3.1.2.2 Результати та обговорення

Для того, щоб утворювати стабільні ленгмюрівські моношари на основі двокомпонентних комплексів, молекули, які входять до складу комплексу, повинні містити певні функціональні групи. Це дає можливість утворення специфічних міжмолекулярних взаємодій у цих комплексах, таких як водневі зв'язки, стекінг-взаємодії, галогенні зв'язки. Так, молекула СтК має гідроксильну і С-Н групи, які здатні утворювати водневі зв'язки в якості донора протона. Також ця молекула містить карбоксильну групу, яка може утворювати водневі зв'язки в якості акцептора протона. Молекула ПММА також містить С-Н групи, які здатні утворювати водневі зв'язки в якості донора протона і складноефірні групи, яка можуть утворювати водневі зв'язки в якості акцептора протона. Молекула ТФА має π -систему, яка може виступати в якості акцептора протона в міжмолекулярних взаємодіях. Таким чином, в комплексах «ТФА-СтК» можливе утворення С-Н ... О, О-Н ... π і С-Н ... π водневих зв'язків. У комплексах «ТФА-ПММА» можливе утворення тільки С-Н ... О і С-Н ... π водневих зв'язків. Крім того, досліджувані молекули є досить великими, тому в повну енергію взаємодії комплексу помітний внесок повинні вносити неспецифічні взаємодії, зокрема дисперсійні.

На рис.3.3 показана структура найбільш стійких комплексів «ТФА-СтК» і з «ТФА-ПММА» та їх енергії взаємодії (E_{int}) за даними метода M06-2X/cc-pvdz. Варто зазначити, що кількість водневих зв'язків в комплексах «ТФА-ПММА» трохи більше, ніж в комплексах «ТФА-СтК». Можливо, це пов'язано з меншою кількістю функціональних груп, що беруть участь в комплексоутворенні СтК.

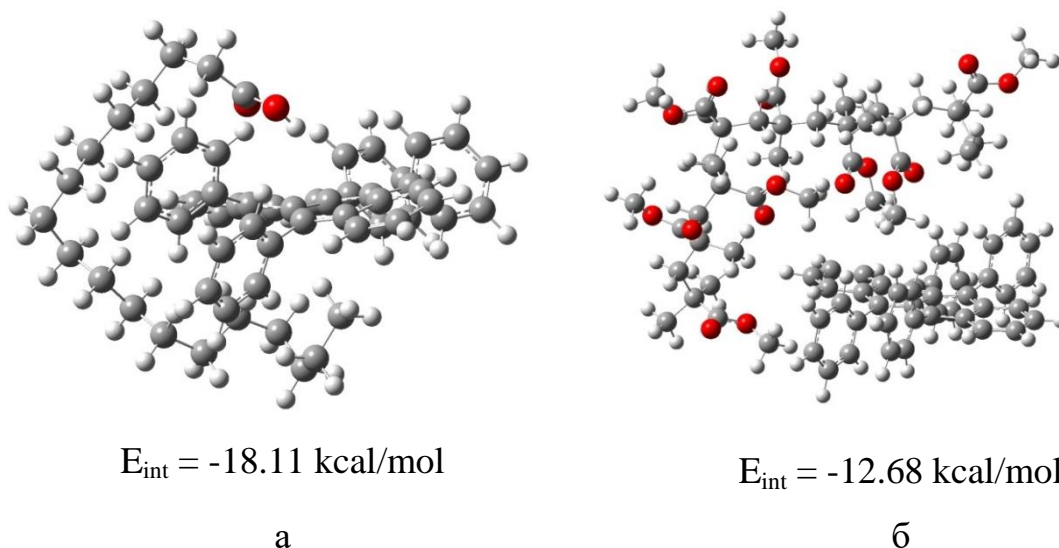


Рисунок 3.3 – Структура найбільш стійких комплексів «ТФА-СтК» і «ТФА-ПММА»: а) для комплексу $1e$; б) для $2e$ (табл.2.2.)

Проведення квантово-хімічного моделювання комплексів «ТФА-СтК» і комплексів «ТФА-ПММА» за допомогою процедури молекулярного докінгу показало можливість утворення в них даного типу водневих зв'язків (Табл. 3.2).

Енергія взаємодії в 5 найбільш стабільних комплексах з ПММА знаходиться в діапазоні $-11.22 \div -14.42$ ккал / моль, який трохи менше, ніж було розраховано для комплексів «ТФА-СтК» $-10.86 \div -18.11$ ккал / моль.

Середня енергія взаємодії, розрахована за п'ятьма найбільш стабільними комплексами, становить 14.38 ккал / моль для комплексів зі СтК і 12.99 ккал / моль для комплексів з ПММА. Цей факт можна пояснити або значною стеричною напругою в молекулі ПММА, що знаходиться в зігнутій конфігурації, або значним внеском у загальну енергію взаємодії в комплексі енергії водневого зв'язку $O-H \dots \pi \dots$

Таблиця 3.2 – Характеристики водневих зв'язків (Н...А, Å и D-Н...А, град) найбільш стійких комплексів «ТФА-СтК» (**1a-1e**) і «ТФА-ПММА» (**2a-2e**) за даними метода M06-2X/cc-pvdz

Комплекс 1a ($E_{\text{int}} = -15.88$ kcal/mol)	Комплекс 2a ($E_{\text{int}} = -12.79$ kcal/mol)
О-Н... π 2.55 Å 124°	С-Н...О 2.56 Å 120°
С-Н... π 2.69 Å 151°	С-Н... π 2.73 Å 128°
С-Н... π 2.82 Å 130°	С-Н... π 2.62 Å 137°
С-Н... π 2.80 Å 122°	С-Н... π 2.78 Å 125°
Комплекс 1b ($E_{\text{int}} = -10.86$ kcal/mol)	Комплекс 2b ($E_{\text{int}} = -13.82$ kcal/mol)
О-Н... π 2.38 Å 134°	С-Н...О 2.24 Å 163°
С-Н... π 2.68 Å 158°	С-Н...О 2.41 Å 130°
С-Н... π 2.71 Å 177°	С-Н... π 2.45 Å 172°
	С-Н... π 2.42 Å 142°
Комплекс 1c ($E_{\text{int}} = -12.99$ kcal/mol)	Комплекс 2c ($E_{\text{int}} = -14.42$ kcal/mol)
С-Н... π 2.55 Å 133°	С-Н...О 2.32 Å 160°
С-Н... π 2.82 Å 133°	С-Н...О 2.22 Å 167°
С-Н... π 2.74 Å 153°	С-Н... π 2.47 Å 137°
	С-Н... π 2.78 Å 175°
Комплекс 1d ($E_{\text{int}} = -14.08$ kcal/mol)	Комплекс 2d ($E_{\text{int}} = -11.22$ kcal/mol)
О-Н... π 2.39 Å 159°	С-Н...О 2.39 Å 128°
С-Н... π 2.77 Å 154°	С-Н... π 2.76 Å 120°
С-Н... π 2.64 Å 147°	С-Н... π 2.74 Å 135°
	С-Н... π 2.67 Å 131°
Комплекс 1e ($E_{\text{int}} = -18.11$ kcal/mol)	Комплекс 2e ($E_{\text{int}} = -12.68$ kcal/mol)
О-Н... π 2.50 Å 151°	С-Н...О 2.51 Å 120°
С-Н... π 2.65 Å 144°	С-Н... π 2.70 Å 141°
С-Н... π 2.68 Å 163°	С-Н... π 2.79 Å 141°

Відомо, що молекули СтК і ПММА є досить конформаційно гнучкими і, отже, можуть приймати різні просторові форми. В результаті проведення молекулярного докінгу було отримано вигнуті конформації СтК і ПММА. За даними Кембриджського банку структурних досліджень в рентгеноструктурному аналізі ці молекули мають *all-trans* конформацію. Для енергетичної оцінки цих конформацій ми провели розрахунок відносної стабільності досліджуваних молекул квантово-хімічними методами.

Розрахунки показали, що *all-trans* конформація в молекулі СтК на 5.17 ккал / моль, а в молекулі ПММА на 14.07 ккал / моль більш вигідна, ніж вигнута (Рис.3.4).

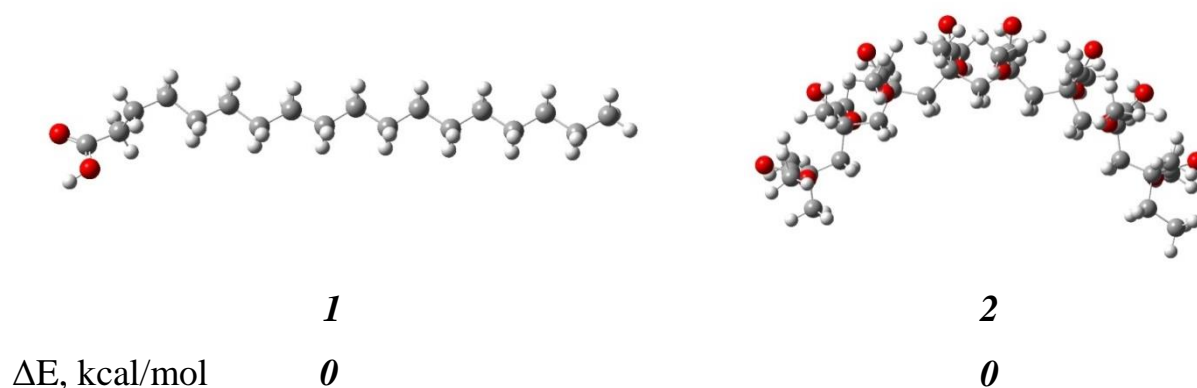


Рисунок 3.4 – Відносна стабільність *all-trans* конформацій в молекулах СтК (1) і ПММА (2)

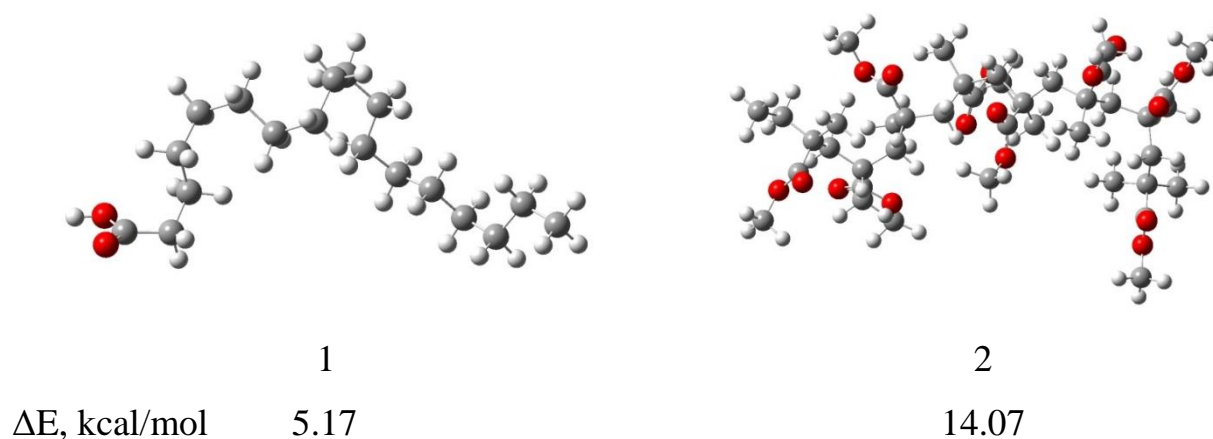


Рисунок 3.5 – Відносна стабільність вигнутої конформації в молекулах СтК (1) і ПММА (2)

Характеристики водневих зв'язків (Н...А, Å и D-Н...А, град) найбільш стійких комплексів «ТФА-СтК» (**1f-1i**) і «ТФА-ПММА» (**2f-2i**) в конформації *all-trans*, їх енергії взаємодії (E_{int} , ккал/моль) за даними метода M06-2X/cc-pvdz наведені у табл.3.3.

На рис.3.6 показано найбільш стійкі комплекси «ТФА-СтК» (**1f-1i**) і «ТФА-ПММА» (**2f-2i**) у конформації *all-trans*, їх енергії взаємодії за даними метода M06-2X/cc-pvdz.

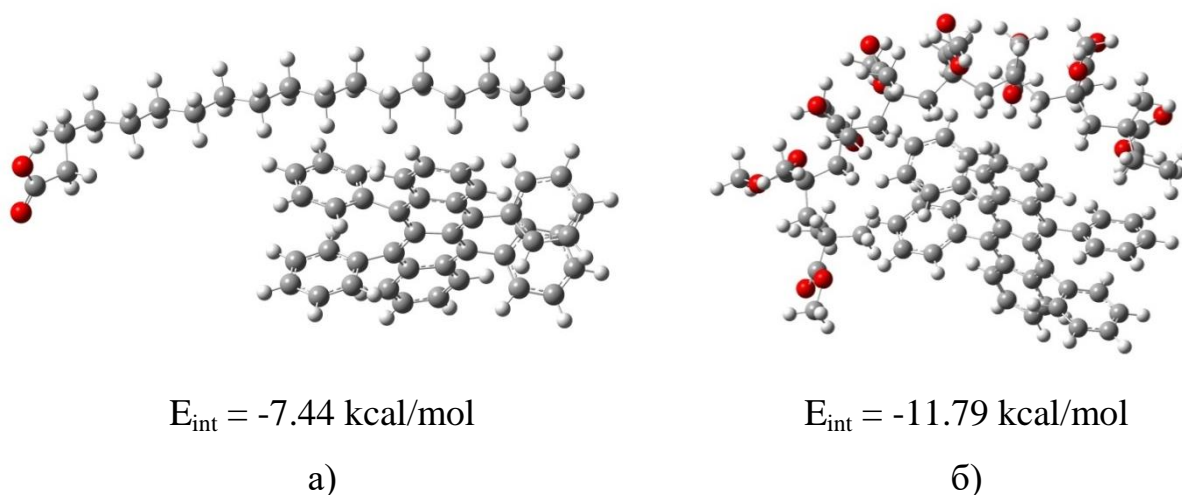


Рисунок 3.6 – Структура найбільш стійких комплексів «ТФА-СтК» і «ТФА-ПММА» у конформації *all-trans*: а) для комплексу **1i**; б) для **2i**

Таблиця 3.3 – Характеристики водневих зв'язків (Н...А, Å и D-Н...А, град) найбільш стійких комплексів «ТФА-СтК» (**1f-1i**) і «ТФА-ПММА» (**2f-2i**) в конформації *all-trans*, їх енергії взаємодії (E_{int} , ккал/моль) за даними метода M06-2X/cc-pvdz

Комплекс 1f ($E_{\text{int}} = -14.77 \text{ kcal/mol}$)	Комплекс 2f ($E_{\text{int}} = -11.82 \text{ kcal/mol}$)
C-H...O 2.59 Å 125° C-H...π 2.68 Å 167° C-H...π 2.77 Å 169°	C-H...O 2.53 Å 121° C-H...π 2.78 Å 127° C-H...π 2.73 Å 163° C-H...π 2.85 Å 131°
Комплекс 1g ($E_{\text{int}} = -5.32 \text{ kcal/mol}$)	Комплекс 2g ($E_{\text{int}} = -12.61 \text{ kcal/mol}$)
C-H...O 2.40 Å 117° C-H...π 2.84 Å 114°	C-H...O 2.37 Å 165° C-H...O 2.33 Å 166° C-H...π 2.73 Å 130° C-H...π 2.59 Å 132°
Комплекс 1h ($E_{\text{int}} = -2.00 \text{ kcal/mol}$)	Комплекс 2h ($E_{\text{int}} = -5.88 \text{ kcal/mol}$)
C-H...O 2.38 Å 127°	C-H...O 2.37 Å 145° C-H...O 2.44 Å 122° C-H...π 2.83 Å 154°
Комплекс 1i ($E_{\text{int}} = -7.44 \text{ kcal/mol}$)	Комплекс 2i ($E_{\text{int}} = -11.79 \text{ kcal/mol}$)
C-H...π 2.72 Å 145° C-H...π 2.73 Å 142°	C-H...O 2.50 Å 125° C-H...π 2.78 Å 173° C-H...π 2.87 Å 166° C-H...π 2.77 Å 133°

Результат цих розрахунків можна пояснити стеричною напругою в вигнутих конформаціях, що підтверджується виникненням укорочених контактів (у СтК: укорочені контакти Н...Н 2.14 Å ÷ 2.31 Å, у ПММА: Н...Н 1.97 Å ÷ 2.30 Å, Н...О 2.39 Å ÷ 2.41 Å при сумі вандерваальсових радіусів Н...Н 2.34 Å, Н...О 2.46 Å).

Виходячи з того, що для молекули СтК і ПММА більш вигідною є *all-trans* конформація, наступним етапом наших досліджень був розрахунок двокомпонентних комплексів ТФА з молекулами, що знаходяться в цій конформації.

Висновки 3.1.2

Результати квантово-хімічних розрахунків показали, що найбільшу енергію взаємодії мають комплекси 1f і 2g, в яких молекули пов'язані між собою С-Н ... О і С-Н ... π водневими зв'язками одночасно (Табл. 2.3) і мають найбільшу площу перекривання серед оптимізованих комплексів. Зате найнижчу енергію взаємодії мають комплекси 1h і 2h. У комплексі 1h виявлено тільки С-Н ... О водневий зв'язок. А в комплексі «ТФА-ПММА» 2h виявлено С-Н ... О і С-Н ... π водневі зв'язки. Однак площа перекривання молекул, що взаємодіють в цих комплексах є мінімальною, що призводить до дуже малого вкладу дисперсійної складової неспецифічних взаємодій (Табл. 3.3). Тому можна припустити, що повна енергія комплексів залежить як від енергії специфічних взаємодій, так і від енергій таких складових, як електростатичні і дисперсійні взаємодії між молекулами.

Таким чином, квантово-хімічне моделювання показало здатність ТФА до утворення стабільного ленгмюровського моно шару, як зі СтК, так і з ПММА.

3.2 Формування нанорозмірних плівок на основі бінарних комплексів «ПАВ- з амфіфільними молекулами»

3.2.1 Обладнання для формування плівок Ленгмюра-Блоджет

Створення ЕХЛ-сенсорного елементу на основі електроду з наноплівками проводилось з використанням спеціального обладнання, основою якого є ванна ЛБ (типу LT-102 виробництва фірми «Microtestmachines Co»). Ванна ЛБ виготовлена з політетрафторетилену (фторопласту), що забезпечує хімічну інертність і запобігає можливість витоку субфаз. Матеріалом для виготовлення бар'єрів є хімічно інертний гідрофобний фторопласт. Установка ЛБ розташовувалась на віброзахисній підставці в спеціалізованому приміщенні зі штучним кліматом – «чиста кімната».

Структурна схема ЛБ ванни наведена на рис. 3.7. Для зменшення впливу середовища на процес виготовлення мономолекулярних структур ЛБ ванна розміщена в спеціальній прозорі камері. Камера з ЛБ ванною розташована на оптичному столі великої ваги, що за рахунок інерційності нівелює коливання. Контрольна панель керування розташована безпосередньо у боксі, що пов'язано з необхідністю проведення деяких операцій, наприклад юстування важелів, та закріплення зразків, на які планується перенесення ЛБ-шарів. Керуючий комп'ютер знаходиться безпосередньо біля боксу ЛБВ. Для збирання залишків реактивів з поверхні субфаз використовується відцентровий водяний насос малої потужності.

Підготовка ЛБ ванни до роботи складається з декількох етапів:

- попереднє очищення ванни;
- заповнення ванни субфазою;
- калібрування давача поверхневого тиску.

Попереднє очищення ванни. Для видалення залишків реактивів від попередніх досліджень а також забруднень, що могли бути занесені з повітря, ЛБВ мити хлороформом або іншим органічним розчинником, що добре розчиняє ПАВ.

Завершувалось попереднє очищення ванни її промиванням бідистилятом (суб-фазою).

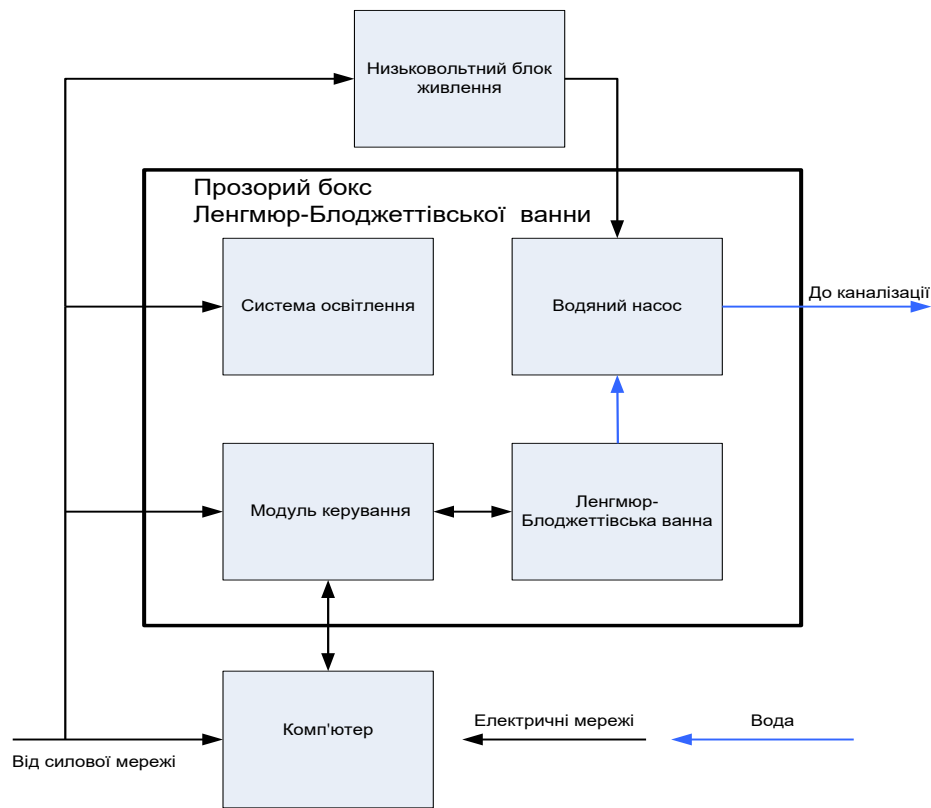


Рисунок 3.7 – Структурна схема ЛБ-ванни

Заповнення субфазою ванни. В якості субфазы використовується у більшості випадків бідистилят. Після заповнення ванни бідистилятом проводилось додаткове очищення поверхні субфазы збиранням за допомогою водяного насоса верхнього шару субфазы. Контроль якості виконувався вимірюванням поверхневого тиску за крайніх положень бар'єру – значення не повинне відрізнятися, що свідчить про відсутність ПАР на поверхні. За необхідності після очищення додавався бідистилят для компенсування недоліку субфазы (рівень субфазы повинен бути вище нижньої грані бар'єра).

Калібрування давача поверхневого тиску. Калібрування давача поверхневого тиску є першим кроком на початку роботи дослідницької системи. Він повинен бути виконаний до початку роботи з пристроєм. Метою цього процесу є калібрування вихідного сигналу давача відповідними достовірними значення-

ми. Ця процедура виконувалась перед кожним експериментом та кожного разу після заміни пластини Вільгельмі або зміни субфази в ванні.

Калібрування давача відбувалось в два етапи: 1 – калібрування мінімального значення межі діапазону поверхневого тиску, що вимірюється; 2 – калібрування максимального значення межі діапазону поверхневого тиску, що вимірюється.

Робота з установкою для нанесення моно- і мультимолекулярних плівок. Після проведення підготовчих робіт може бути розпочата робота з ванною.

1. Нанесення попередньо підготовленого розчину ПАР. Для рівномірного нанесення ПАР його попередньо розчиняють у легколетучому розчиннику. За допомогою мікродозатора здійснюється нанесення необхідного об'єму розчину на поверхню.

2. Випаровування розчинника. Після нанесення розчину ПАР на поверхню витримується пауза, необхідна для випаровування розчинника та релаксування плівки.

2. Отримання ізотерми стискання. За допомогою керуючої програми здійснюється отримання ізотерми стискання при переміщенні бар'єру.

3. Перенесення шарів на поверхню зразка. За досягнення необхідних параметрів плівки можливе її перенесення на поверхню підкладки. Для чого його необхідно попередньо закріпити в механічній руці ЛБ ванни.

4. Видалення залишків реактивів та самої субфази. На завершальному етапі роботи з ванною виконується очищення ванни від залишків реактивів та субфази.

В установці передбачено два режими роботи:

- запис характеристики поверхневого тиску (π) відносно площі поверхні (A);
- перенесення моно- та мультишарових плівок на тверду поверхню.

Під час нанесення плівок в установці включається система зворотного зв'язку для контролю поверхневого тиску. В залежності від швидкості переміщення зразка через межу розподілу фаз повітря-субфаза, можливо нанесення трьох типів плівок: X- та Z-типів (нецентросиметричних) ЛБ плівок та Y-тип

центросиметричних ЛБ плівок (рис. 3.8). Під час нанесення плівок типа X підкладка повільно переміщується вниз через моношарову плівку за визначеного тиску, потім - швидко вгору. Під час нанесення плівок Z-типу – навпаки, підкладка швидко рухається вниз через моношарову плівку, а потім повільно вгору за визначеного тиску. Двошарові центросиметричні ЛБ-плівки можуть бути сформовані при різних швидкостях переміщення підкладки через межу розподілу фаз.

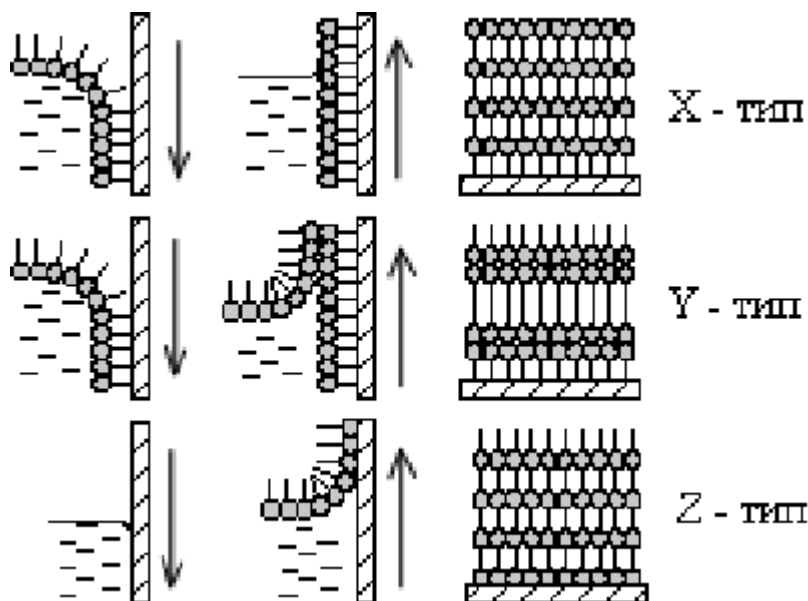


Рисунок 3.8 – Типи плівок ЛБ та послідовність операцій їх формування

Калібрування установки повинно виконуватися перед роботою з нею після чого можуть зніматися результати вимірювання ізотерм або проводитися нанесення плівок.

Робота установки в ручному режимі призначена для очистки поверхні субфаз. Цифровий індикатор установки показує поточну величину поверхневого тиску на межі розподілу фаз. За допомогою кнопочового інтерфейсу здійснюється вибір відповідного режиму роботи ванни: 1) калібрування; 2) ручне керування двигунами (переміщення бар'єра та механічної руки для закріплення підкладок), а також введення інформації.

3.2.2 Дослідження характеристик моношарів бінарних систем «ТФА-СтК» і «ТФА-ПММА» на поверхні водної субфазы за π -А ізотермами тиску

Величина A (площа проєкції молекули), отримана з π -А ізотерм для системи «ТФА-ПММА» для концентрації ТФА більше, чим 20% мольн. складає $0,36 \text{ нм}^2$. Це значення суттєво менше за те, що мало би місце для нормальної орієнтації базової площини молекули ТФА в ПММА.

Порівнюючи значення площі проєкції молекули ТФА (величина A , отримана з π -А ізотерм), наприклад, для концентрації 20% мольн., можна зробити висновок, що це значення ($0,36 \text{ нм}^2$) менше за $1,25 \text{ нм}^2$ – значення площі проєкції молекули ТФА, коли її базова площина є паралельною межі поділу вода/повітря, і менше за $0,64 \text{ нм}^2$ – коли базова площина розміщена по нормалі до межі поділу [110]. Це свідчить про те, що молекули ТФА можуть розміщуватись на межі розподілу в моношарах і з утворенням агрегатів. Однак, достатньо високе значення тиску колапсу і відтворюваність результатів вказує на те, що частина молекул ТФА все-таки розчинена у полімерній матриці.

Враховуючи значну гідрофобність ТФА, можна припустити, що молекули ТФА у моношарах системи «ТФА-ПММА» орієнтовані так, що тільки частина молекули ТФА (бокові бензольні групи) знаходяться між макромолекулами ПММА, а базова площина ТФА, через гідрофобність виштовхується на поверхню моношару.

У таблиці 3.4 наведена характеристика моношарів бінарних систем «ТФА-ПММА» для різних концентрацій ТФА в моношарах.

Визначення факторів отримання однофазних ленгмюрівських моношарів на поверхні водної субфазы дозволило виконати дослідження умов створення багатошарових ЛБ плівок з бінарних систем «ТФА-СтК» і «ТФА-ПММА».

Таблиця 3.4 – Характеристика моношарів систем «ТФА-ПММА» (на поверхні водної субфази) для різних концентрацій ТФА в моношарах

C _{ТФА} , моль. %	Стисненність, м мН ⁻¹			A ₁₂ , нм ²	π _к , мН/м	A _{ТФА} , нм ²
	π=7, мН м ⁻¹	π =12, мН м ⁻¹	π=18, мНм ⁻¹			
0	0,140	0,014	0,031	0,18	0,26	-
10	-	0,059	0,021	0,21	0,20	45
20	0,400	0,021	0,034	0,22	0,20	0,36
30	0,063	0,048	0,039	0,18	0,22	18.4
50	0,053	0,035	0,054	0,17	0,29	15

У таблиці 3.5 наведена характеристика моношарів бінарних систем «ТФА-СтК» (на поверхні водної субфази) для різних концентрацій ТФА в моношарах.

Таблиця 3.5 – Характеристика моношарів бінарних систем «ТФА-СтК» для різних концентрацій ТФА в моношарах

C _{руб.} , моль. %	Стисливість, δ, м/мН			A ₁₂ , нм ₂	π _к , мН/м	A _{ТФА} , нм ²
	π = 5, мН м ⁻¹	π = 15, мН м ⁻¹	π = 30, мН м ⁻¹			
10	0,074	0,019	0,013	0,22	58	0,66
20	0,039	0,024	0,006	0,32	58	0,76
30	0,173	0,017	0,011	0,32	55	0,56
50	0,059	0,005	0,005	0,24	46	0,27
0	0,072	0,019	0,044	0,20	58	-

A_{руб.} – площа на одну молекулу ТФА в моношарі; C_{ТФА.} – концентрація (в мольн. %) ТФА в стеариновій кислоті, π_к – тиск колапсу, $\delta = -(1/A)(\partial A / \partial \pi)_T$

Просторову орієнтацію молекул ТФА в моношарі «ТФА-СтК» і «ТФА-ПММА» можна порівняти за значеннями площі на молекули ТФА за однакових

концентраціях у різних матрицях. Так, для концентрації ТФА менше за 20% мольн. площа на молекулу ТФА в моношарі системи «ТФА-СтК» складає приблизно $0,76 \text{ нм}^2$. У порівнянні з системою «ТФА-ПММА» – це значно більше. Тому можна припустити, що просторова орієнтація молекул ТФА в моношарі «ТФА-СтК» відрізняється від системи «ТФА-ПММА».

Таким чином, залежність площини на молекулу ТФА від концентрації ТФА в моношарі для систем «ТФА-СтК» і «ТФА-ПММА», і від поверхневого тиску дозволяє зробити висновок, що просторова орієнтація молекул ТФА в моношарі може контролюватися саме цими параметрами.

Оптимальний тиск для системи «ТФА-ПММА», для якого здійснювалось нанесення моношарів на підкладку, становив 18 мН/м, а для системи «ТФА-СтК», 30 мН/м. Перед нанесенням моношарів підкладки з ІТО-покриттям промивались у ізопропіловому спирті, хлороформі і воді. Кварцові підкладки – оброблялись у 35% розчині перекису водню при температурі 60°C і воді.

3.2.4 Дослідження сенсорних елементів з іммобілізованими мультишаровими структурами бінарних систем «ПАВ-матриця» люмінесцентним методом

Оскільки спектр і квантовий вихід люмінесценції вельми чутливі до характеру міжмолекулярних взаємодій, у даній роботі люмінесцентні дослідження використовуються для вивчення факторів впливу на технологію виготовлення сенсорного ЕХЛ-елементу, зокрема, тип матриці для інкорпорування молекул ПАВ, кількість перенесених на електрод моношарів, час експозиції сенсорного елементу у бідистильованій воді, значення поверхневого тиску створення моношару.

3.2.4.1 Вплив типу матриці на інтенсивність люмінесценції ТФА у ЛБ-структурах на поверхні електроду

Залежність спектрів люмінесценції ТФА від типу матриці і кількості шарів представлені на рис. 3.9.

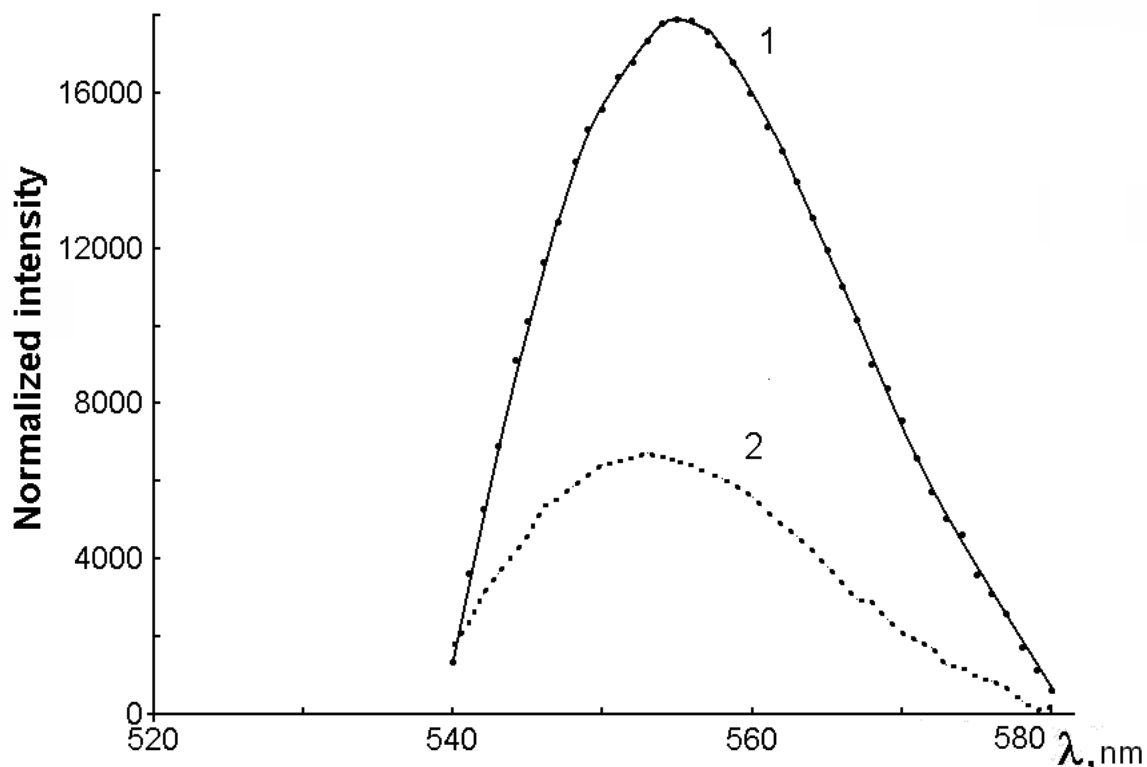


Рисунок 3.9 – Спектри люмінесценції ТФА в ЛБ-плівках «ТФА-ПММА» (1) і «ТФА-СТК» (2), ($n=36$, концентрація ТФА $C_{\text{ТФА}}=20$ мольних %)

Як видно з рис. 3.9, інтенсивність люмінесценції ТФА в матриці з ПММА втричі більша за інтенсивність люмінесценції ТФА у матриці зі СтК. Це вказує на те, що в матрицю з ПММА можна інкорпорувати більше молекул ТФА. Даний висновок корелює з висновками, отриманими в результаті квантово-хімічних розрахунків, які вказують на те, що молекули ПММА утворюють більш міцні комплекси з молекулами ТФА, чим молекули СтК.

3.2.4.2 Залежність інтенсивності люмінесценції ТФА від кількості перенесених на підкладку моношарів систем «ТФА-ПММА» та «ТФА-СтК»

Експериментально встановлена лінійна залежність інтенсивності люмінесценції ТФА від кількості перенесених на підкладку моношарів для обох систем (рис. 3.10).

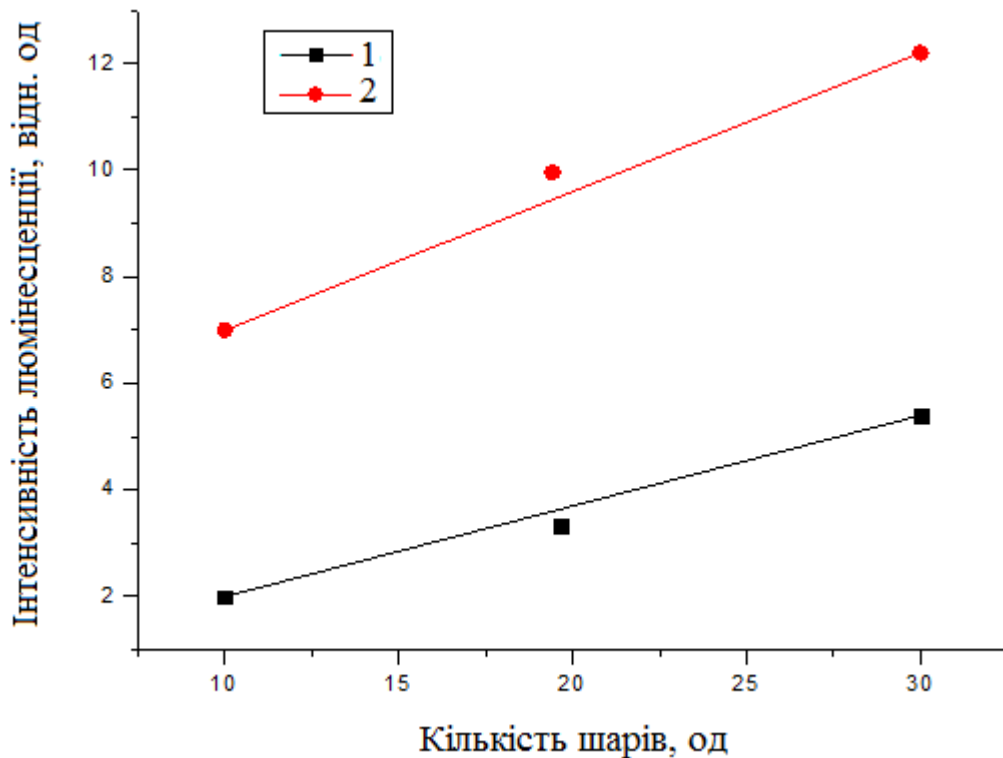


Рисунок 3.10 – Залежність інтенсивності люмінесценції від кількості моношарів в ЛБ-плівках для систем «ТФА-ПММА» (тиск переносу $\pi=18$ мН/м) (1) і «ТФА-СтК» (2), (тиск переносу $\pi=30$ мН/м). Концентрація ТФА моношарах – 20% мольн.

Встановлено, що зі збільшенням поверхневого тиску, за якого здійснюється перенесення моношарів на підкладку, зростає інтенсивність люмінесценції. Тобто, зі збільшенням поверхневого тиску поверхнева щільність молекул ТФА у моношарі, і тим самим, об'ємна щільність зростає.

Встановлено, що за однакової кількості перенесених на підкладку моношарів інтенсивність люмінесценції для ЛБ плівок системи «ТФА-ПММА» приблизно у 2.5 рази більша, ніж для системи «ТФА-СтК».

3.2.4.3 Залежність інтенсивності люмінесценції ТФА від часу експозиції у бідистильованій воді систем «ТФА-ПММА» і «ТФА-СтК»

З метою визначення стабільності люмінесцентних властивостей ЛБ-плівок на струмопровідних підкладках досліджені кінетичні залежності інтенсивності люмінесценції від часу для систем «ТФА-ПММА» і «ТФА-СтК» від часу експозиції їх у бідистильованій воді (рис. 3.11). Виявлено, що за температури $T=22^{\circ}\text{C}$ впродовж 45 хвилин відносне зменшення інтенсивності люмінесценції складає приблизно 65% для системи «ТФА-СТК» і 57% для системи «ТФА-ПММА». Тобто, значна частина молекул ТФА залишає амфифільну матрицю.

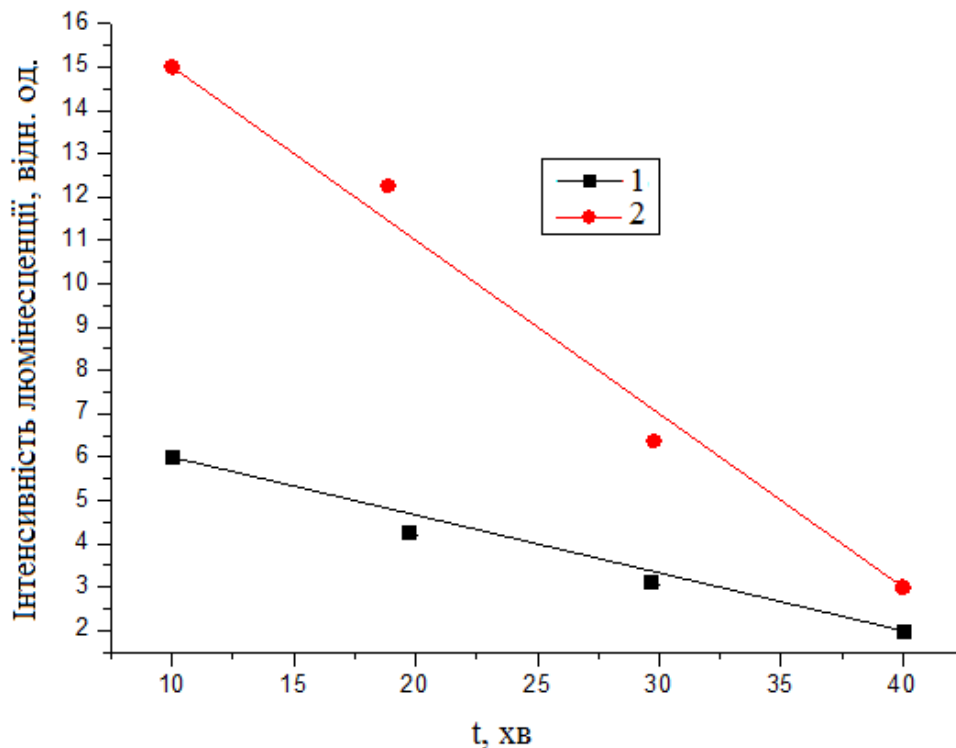


Рисунок 3.11 – Стабільність люмінесцентних властивостей ЛБ плівок (30 шарів) систем «ТФА-ПММА» (1) і «ТФА-СтК» (2) як функція часу експозиції плівок в бідистилляті; $C_{\text{ТФА}}=20\text{моль.}\%$, $T=22^{\circ}\text{C}$

Одна з можливих причин високої нестабільності люмінесценції – фотохімічна деструкція іммобілізованих у ЛБ-шарах молекул ТФА.

Стабільність властивостей нанорозмірних плівок ЛБ як під час зберігання, так і під час електролізу є вкрай важливою характеристикою. Було встановлено, що досліджені експериментальні зразки ТФА в матриці з ПММА можуть досить довго зберігатись у повній темряві при помірних температурах. Зразки, що пролежали в темряві при 8-10°C два місяці, демонстрували ЕХЛ-характеристики практично ідентичні щойновиготовленим. Більш складною виявилась поведінка зразків під час електролізу в модельних розчинах. Так, ІТО-електроди, модифіковані ПЛБ з інкорпорованим ТФА в матриці з ПММА (10 шарів), практично не деградували під час експериментальних досліджень, що, навіть, дало можливість їх повторно використати в наступних дослідах.

3.2.4.4 Залежність інтенсивності люмінесценції ТФА від поверхневого тиску для системи «ТФА-ПММА»

Під час зміни поверхневого тиску конформація складної амфифільної молекули може змінюватися, приводячи до фазової перебудови моношару, яку можна спостерігати за зміною інтенсивності люмінесценції.

Оскільки *спектр і квантовий вихід люмінесценції* вельми чутливі до характеру міжмолекулярних взаємодій, за допомогою *люмінесцентних вимірювань* зручно стежити за агрегатним станом моношару, процесами молекулярної асоціації, розшаруванням фаз тощо.

Залежність інтенсивності люмінесценції молекул ТФА від поверхневого тиску для системи «ТФА-ПММА» показана на рис. 3.12.

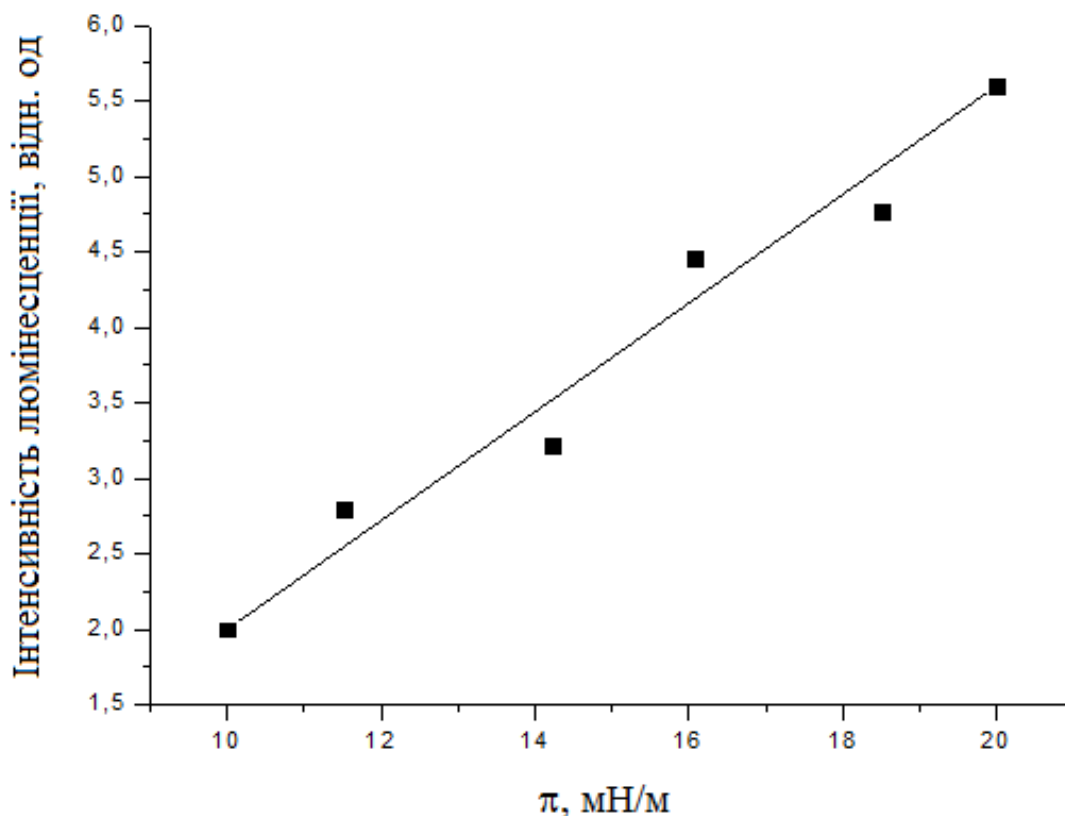


Рисунок 3.12 – Залежність інтенсивності люмінесценції молекул ТФА від поверхневого тиску для системи «ТФА-ПММА», $n=30$

Як видно з рис. 3.12, зі збільшенням поверхневого тиску пропорційно збільшується інтенсивність люмінесценції. Це вказує на те, що зі зростанням поверхневого тиску (π) щільність пакування молекул ТФА у ЛБ-плівці зростає, тим самим зростає і їх поверхнева концентрація в ЛБ-плівці (рис. 3.12).

3.2.5 Дослідження крайового кута змочування поверхні сенсорного елемента для визначення вагомих факторів впливу на технологію його створення

Молекулярна взаємодія струмопровідної поверхні ІТО-електроду з бінарними ЛБ-системами «ПАВ : матриця» визначається поняттями гідрофільності і гідрофобності поверхні і є однією з характеристик, яка потенційно може бути

вагомим фактором впливу на технологічний процес виготовлення сенсорного ЕХЛ-елементу.

Вимірювання контактного кута дозволяє виявити забруднювачі та зміни хімії поверхні, зокрема, після електролізу, які, як правило, видно лише за допомогою складних методів аналізу поверхні, таких як рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (XPS). Ця інформація є важливою, тому що навіть дуже низький рівень забруднення або невеликі зміни в хімії поверхні можуть впливати на адгезійну міцність зв'язків, а, значить і на фізико-хімічні характеристики модифікованих поверхонь, і, відповідно, на аналітичні характеристики розробленого за даною технологією сенсорного елемента. Крім того, кути контакту з водою можуть бути використані для перевірки чистоти ІТО-електродів, ефективності їх попередньої обробки та гідрофобні/гідрофільні властивості після нанесення плівок ЛБ.

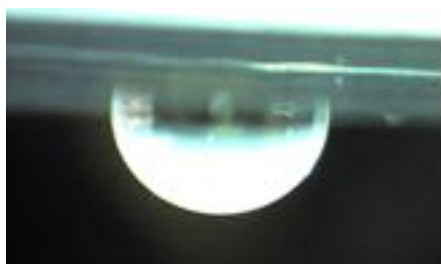
Як зауважувалось вище, в залежності від послідовності формування полімолекулярних шарів за технологією ЛБ, розрізняють три типи перенесення моношару на тверду підкладку: X – тип, Y – тип, Z – тип.

За визначенням крайового кута змочування поверхні сенсорного елемента можливо оцінити вплив типу перенесення моношару (Z, Y, YX) на ІТО-електрод та поверхневого стану ІТО-електродів перед нанесенням ЛБ-плівок на молекулярну взаємодію струмопровідної поверхні ІТО-електроду з бінарними ЛБ-системами «ПАВ - матриця».

Значення крайового кута змочування поверхні ІТО-електродів до і після іммобілізації системами «ТФА-ПММА» оцінювали за допомогою вимірювання кута контакту з водою за кімнатної температури. Для цього на поверхню ІТО-електроду з провідної і непровідної (скляної) сторін поперемінно наносились по дві краплі води, робились фотографії, за якими визначались значення контактних кутів змочування. Результати досліджень для різних підкладок представлені у таблиці 3.6. Було досліджено як нові ІТО-електроди (взяті із заводської упаковки), так і вживані (після електролізу в анодній області потенціалів).

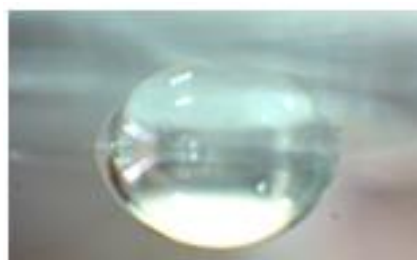
На рис. 3.13 показано приклад фотографії краплі води на поверхні ІТО-

електроду до (рис.3.13, а) та після насення ЛБ-шарів систем «ТФА-ПММА».



Контактний кут = $90.3 \pm 1.4^\circ$

а



Контактний кут = $72.5 \pm 0.6^\circ$

б

Рисунок 3.13 – Статичний крайовий кут змочування поверхні ІТО (а) до та (б) після іммобілізації «ТФА-ПММА» (плівка Z-типу)

Як видно, після іммобілізації «ТФА-ПММА» ЛБ-структур з Z-типом перенесення моношару статичний крайовий кут значно зменшується з ($90,3^\circ$ до $72,5^\circ$), що пояснюється більшою гідрофобністю ЛБ-плівки в порівнянні з чистою поверхнею ІТО. Дані крайових кутів змочування сенсорних елементів на основі ІТО-підкладок, що раніше використовувались, як аноди, наведені у таблиці 3.6.

Таблиця 3.6 – Дані крайових кутів змочування сенсорних елементів на основі ІТО-підкладок, після анодної передобробки

Підкладка	Сторона	Тип перенесення	Кут	
1	ІТО	-	45,9	$\pm 0,9$
	Скло		54,1	$\pm 0,9$
2	ІТО	Z	68,7	$\pm 1,1$
	Скло		72,3	$\pm 0,8$
3	ІТО	Y	66,6	$\pm 1,1$
	Скло		68,4	$\pm 0,8$
4	ІТО	YX	55,3	$\pm 1,1$
	Скло		61,5	$\pm 0,7$

Результати продемонстрували, що для підкладок, які вже використовувались у електрохімічних дослідженнях, після нанесення плівок поверхня ставала більш гідрофобною, а зі зростанням кількості шарів змочуваність поверхні помітно збільшувалась лише від переходу Y-типу перенесення моношару до X-типу. ЛБ-структура, отримана за Z-типом перенесення мала практично ті ж значення крайових кутів змочування, що й для структури Y-типу перенесення. Кількість шарів не мала відчутного впливу на гідрофобність поверхні.

Як плівка Z-типу перенесення, так і плівка Y-типу перенесення є теоретично гідрофобними, що підтверджується експериментом. Нанесення плівки з X-типом перенесення (теоретично гідрофільної) призводило до зменшення крайового кута θ , відповідно, до збільшення гідрофільності поверхні. В цілому, експериментальні дані крайових кутів змочування для ЛБ-структур на ІТО-підкладах, що вже використовувались, як аноди, узгоджується з теорією.

Дані крайових кутів змочування сенсорних елементів на основі ІТО-підкладок (після зняття захисної плівки), наведені у таблиці 3.7.

Таблиця 3.7 – Дані крайових кутів змочування ІТО-підкладок з заводської упаковки (після зняття захисної плівки)

Підкладка	Сторона	Тип плівки	Кут
0	ІТО	-	90,3 ± 1,4
	Скло		35,9 ± 0,4
1	ІТО	-	89,4 ± 1,0
	Скло		29,5 ± 0,5
2	ІТО	-	97,7 ± 0,9
	Скло		- ± -
3	ІТО	-	94,3 ± 0,5
	Скло		- ± -

З таблиці видно, що провідна поверхня ІТО-підкладки досить гідрофобна. Краї краплі рівні, крайовий кут різних підкладок відрізняється.

Таблиця 3.8 – Дані крайових кутів змочування сенсорних елементів з ЛБ-шарами на ІТО-підкладках без анодної передобробки (після зняття захисної плівки)

Підкладка	Сторона	Тип плівки	Кут
0	Провідна	Z	72,5 ± 0,6
	Скло		44,3 ± 0,8
1	Провідна	Y	74,4 ± 0,6
	Скло		45,6 ± 0,5
2	Провідна	YX	91,8 ± 0,5
	Скло		43,7 ± 0,6

Як видно з таблиці 3.8, для ЛБ-структур «ТФА-ПММА» з Z-типом перенесення моношарів на ІТО-підкладках, які раніше не використовувались, як аноди, після нанесення ЛБ-плівок контактний кут змочування зменшився на 10°, тобто поверхня стала гідрофільною, що суперечить теорії. У ЛБ-структурі з Y-типом перенесення контактний кут змочування дещо зменшився, тобто поверхня стала гідрофільнішою. В ЛБ-структурі з YX-типом перенесення кут змочування збільшився, поверхня стала гідрофобнішою, що також суперечить теорії.

Відмінність гідрофільності поверхні від теоретично очікуваної для нових ІТО-електродів з ЛБ-структурами X- або Z-типу перенесення можна пояснити тим, що оскільки поверхня ІТО є більш гідрофобною для нових електродів, чим для ІТО-електродів після анодної передобробки.

Ці міркування пов'язані з тим, що під час утворення ЛБ-шарів по Z - типу на гідрофобній поверхні очевидно відбуватися перегрупування молекул, що включає в себе можливість перевертання цілих молекулярних шарів, за якого гідрофільні головки орієнтуються ззовні, а гідрофобні хвости повертаються до гідрофобної поверхні.

Відповідно, під час утворення полімолекулярних ЛБ-шарів за YX-типу перенесення, допускається, що половина шарів перевертається один раз, тоді як

інша половина перевертається двічі за час утворення полімолекулярних структур.

Висновки 3.2.5

Загалом можна стверджувати, що для ІТО-електродів, які раніше використовувалися в електрохімічних дослідженнях, притаманні такі ж гідрофільність і гідрофобність поверхні після нанесення плівок, як і повинно бути в теорії. Для ІТО-підкладок, які раніше не піддавались електролізу, ситуація виявляється протилежною.

Це свідчить про важливість попередньої обробки ІТО-електродів. Велике значення на зміну фізико-хімічних властивостей ІТО-електроду має електроліз. Більш того, раніше іншими авторами з використанням рентгеноструктурного аналізу було показано, що необроблені ІТО-плівки (верхня крива) та ІТО-плівки після електролізу (нижня крива) містять різні фази. Оригінальне ІТО-покриття має виключно кубічну фазу (піки, позначені символом «O» на рисунку) з хорошою кристалічністю. Після електролізу майже всі початкові піки XRD зникли, але з'явилися нові (позначені символом «#»). Новий пік був ідентифікований, як металевий пік In (101) (пік In (101) є найсильнішим піком індію за даними бази даних XRD).

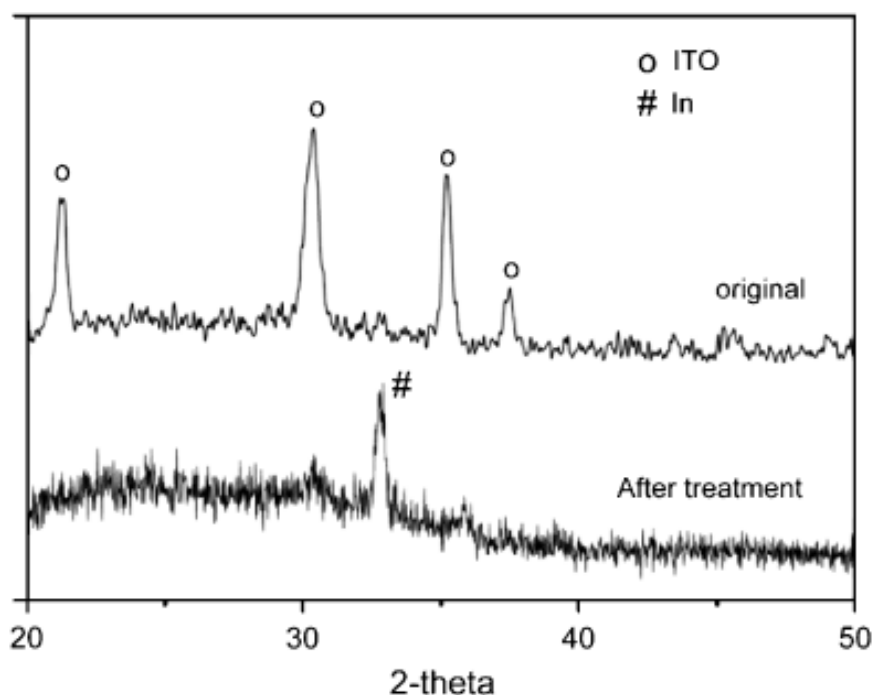
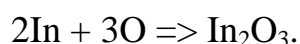
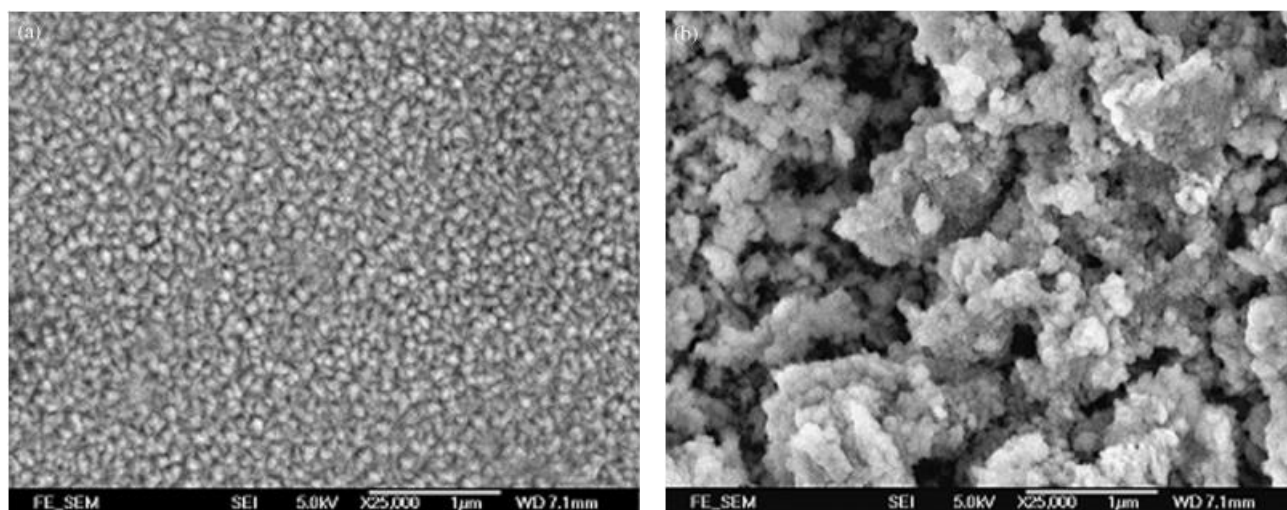


Рисунок 3.14 – Дані рентгенівської дифракції субстратів ІТО/скло до і після електролізу в воді. Запозичено з [147]

Під час електролізу води у анодній області потенціалів утворювався кисень. Виходячи зі знань про так зване «анодне окислення» в літературі, можна обгрунтовано припустити, що деякі атоми кисню можуть вступати в реакцію з металевим індієм, що був свіжовироблений у вищевказаній реакції відновлення.



За даними скануючої електронної мікроскопії (СЕМ), наведеними у [355] видно, що оригінальна плівка ІТО (рис. 3.15 (а)), має зернисту структуру (розмір зерен становив 50 – 80 нм), однак після електрохімічної обробки плівка набуває пористості, а границі зерен розрізняються важче.



а

б

А – ІТО до електролізу;

Б – ІТО після електролізу

Рисунок 3.15 – СЕМ-зображення поверхні ІТО. Запозичено з [147]

Таким чином, застосування лише розчинника не є достатнім. Змінювати хімічний стан поверхні більш ефективно в процесі електролізу в позитивній області потенціалів. Після електрохімічного окислення гідрофобна поверхня ІТО частково трансформується в гідрофільну. Це означає, що змінюється поверхнева хімія – воднево вмісні хімічні групи змінюються на киснево вмісні.

3.2.6 Дослідження електрохемілюмінесцентних та електрохімічних властивостей сенсорного елемента в залежності від типу перенесення моношару та стану поверхні ІТО-електрода

3.2.6.1 Матеріали і методи

Дослідження сенсорних елементів на основі ІТО-електроді ЛБ-структурами, отриманими за різних типів перенесення моношарів (1-Z, 2-Y, 3-YX) з різними типпроводилися у фосфатному буфері (рН = 7,22) з розчином тетрафенілбората натрію ($C = 5,04 \times 10^{-4}$ М) методами ЦВАМ та за вимірюванням ЕХЛ. Визначення вагомості впливу типу ЛБ-структури та стану ІТО-

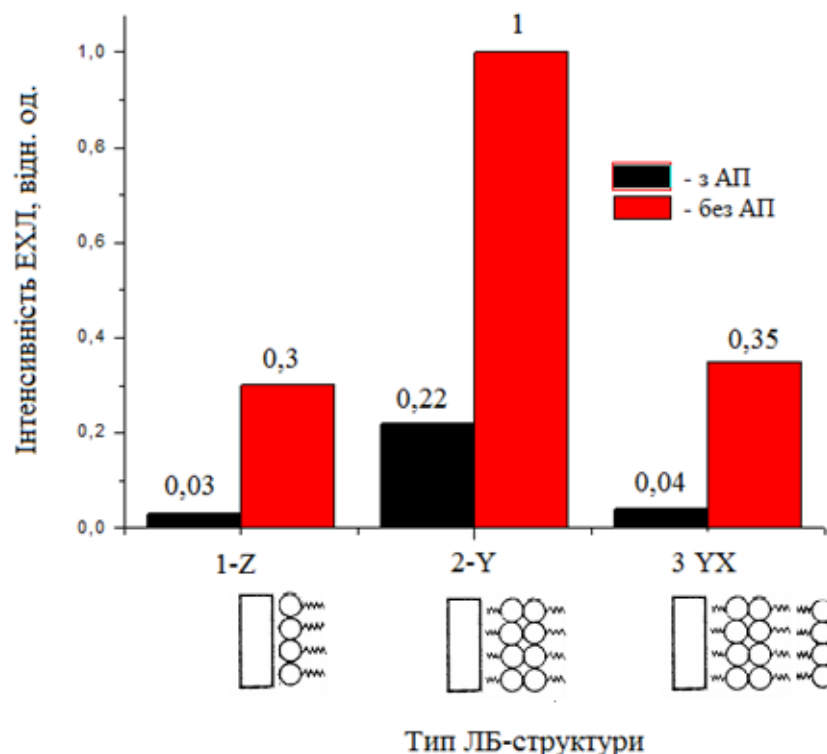
електрода на інтенсивність ЕХЛ сенсорних елементів проводилось за дослідженнями залежності інтенсивності ЕХЛ(ЕХ) сенсорних елементів з різними типами ЛБ-модифікацій.

3.2.6.2 Вплив типу ЛБ-структур на ЕХЛ-сигнал

Дані зі значеннями інтенсивностей ЕХЛ сенсорних елементів з різними типами ЛБ-структур за наявності/відсутності попереднього електролізу (анодної перед обробки (АП)) ІТО-електроду наведено у табл. 3.10.

Таблиця 3.10 – Значення інтенсивностей ЕХЛ для різних типів сенсорних елементів (з різними типами ЛБ-структур та за наявності/відсутності анодного окислення ІТО-електроду)

	2Y	3YX	1Z
Інтенсивність ЕХЛ на сенсорних елементах без анодної передобробки (відн. од.)	1	0.35	0.3
Інтенсивність ЕХЛ на сенсорному елементі з анодною перед обробкою (відн. од.)	0.22	0.04	0.3



Рисуюнок 3.16 – Гістограма залежності інтенсивності ЕХЛ на сенсорному елементі з анодною передобробкою (АП) і без АП для різних типів ЛБ-структур
З рис.3.16. видно, що:

а) найбільша інтенсивність ЕХЛ характерна для сенсорного елемента з «2Y»-типом структур, менша для «3YX» і найменша для «1Z»-модифікації. Така послідовність ($2Y > 3YX > 1Z$) характерна, як для перед обробленого анодним окисленням ІТО-електроду, так і не обробленого. Однак, величини інтенсивності для нового і вижваного ІТО-електродів були різними.

б) Максимальне значення $I_{\text{ЕХЛ}}$ для сенсорного елемента з ЛБ-структурами типу «2Y» можна пояснити тим, що молекули ПАВ є гідрофобними, тому є більш спорідненими до гідрофобних частин молекул матриці ПММА, тому здебільшого локалізуються між гідрофобними «хвостами». Останні для «2Y»-типу модифікації спрямовані, як до електроду (для першого ЛБ-моношару), так і до розчину (у другому ЛБ-моношарі). Таким чином, у «2Y»-ЛБ структурі молекули ПАВ розміщуються в обох шарах. Це відповідно, збільшує їх концентрацію, а, значить, і інтенсивність ЕХЛ.

в) Спад інтенсивності для ЛБ-структури «3YX» можна пояснити тим, що:
- доступ молекул ПАВ до розчину, а значить до можливості участі у ЕХЛ-реакції з співреагентом є більшою у «2Y»-структурі, чим у «3YX»;

- «3YX»-структура – це тришарова структура, тому електропровідність такої структури зменшуватиметься. Наявність додаткового шару в наслідок діелектричних властивостей молекул ПММА відділятиме локалізовані між гідрофобними «хвостами»-ПММА молекули ПАВ, і таким чином, зменшуватиме їх реакційну здатність по відношенню до молекул співреагенту.

г) співставний рівень інтенсивності ЕХЛ для сенсорних елементів з «3YX» та «1Z» -структурами можна пояснити більш ефективною локалізацією молекул ПАВ по відношенню до розчину і електроду, а саме:

- більшою доступністю молекул ПАВ до молекул співреагенту, що підвищує ймовірність хімічних реакцій;

- меншою віддаленістю молекул ПАВ від поверхні електроду, що полегшує процеси переносу електронів.

д) порівнюючи інтенсивність ЕХЛ для «1Z» і «2Y»-структур, можна зробити висновок, що основний вигравш в інтенсивності «2Y»-структур є за раху-

нок наявності додаткового моношару, що, відповідно, призводить до збільшення концентрації молекул ПАВ і ЕХЛ-сигналу.

Зауважимо, що наявність додаткового моношару у «ЗУХ»-структур не дало підвищення ЕХЛ. ПАВ, що локалізуються у першому моношарі віддалені від молекул ПАВ у другому і третьому ЛБ-шарів на відстань більшу, чим дві гідрофільні частини «голівки» молекул ПММА. Таким чином, бішар «голівок» ПММА може гальмувати процеси переносу електронів і служити так званим ізолятором приелектродно локалізованих молекул ПАВ.

3.2.6.3 Вплив наявності анодної передобробки на ЕХЛ-сигнал

Також було відмічено вагомість впливу наявності АП ІТО-електроду на спад інтенсивності ЕХЛ сенсорного елементу. Цей спад можна пояснити тим, що відносне оптичне пропускання ІТО після електролізу різко зменшується ([Wang, 2005 #72]). Як було зазначено вище, відносне пропускання обробленого зразка становить лише приблизно 10% від відносного пропускання вихідного зразка. *Відносне оптичне пропускання ІТО* до та після електрохімічної обробки показане на рис. 3.17. У широкому діапазоні вимірювань довжини хвилі (від 300 до 800 нм) відносне пропускання обробленої плівки виявилася значно меншим, ніж у оригінальної плівки. Зокрема, відносне значення пропускання плівок на довжині хвилі 500 нм обробленого ІТО-зразка становить лише приблизно 10% від відносного пропускання вихідного зразка. Зменшення пропускання після електролізу пов'язане з тим, що плівка вже не ІТО-структури, а, швидше, металева, яка має гіршу пропускну здатність світла.

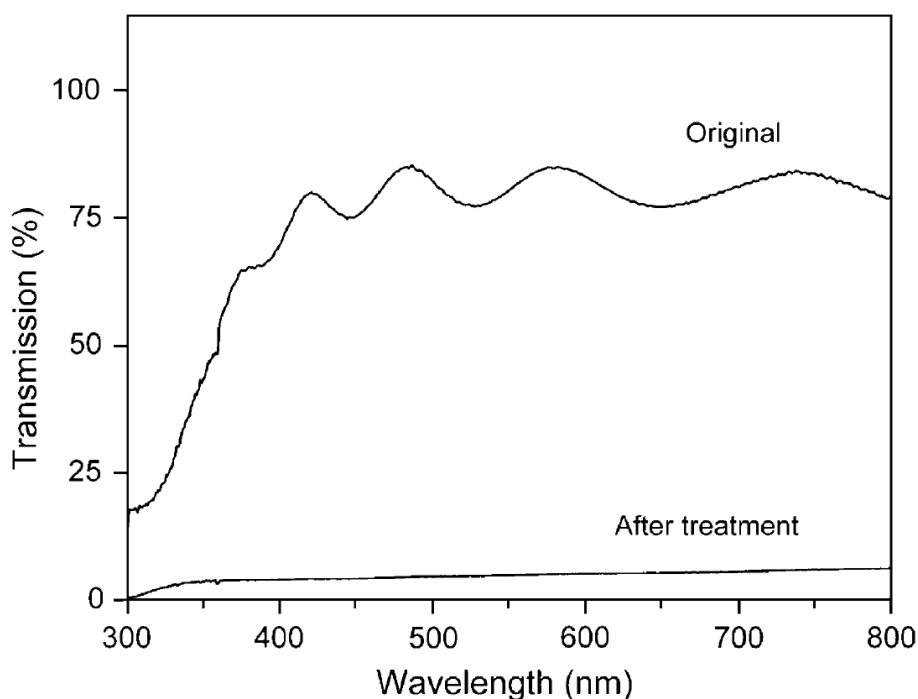


Рисунок 3.17 – Відносне оптичне пропускання підкладки ІТО)/скло до і після електролізу в воді. Запозичено з [147]

Таким чином, нами було відмічено, що для сенсорного елементу з 1-Z типом перенесення на ІТО-електрод після АП, інтенсивність ЕХЛ становила лише 10% від інтенсивності ЕХЛ на новому ІТО-електроді. Відповідно для 2-Y типу це значення становило 22%, а для 3 YX-типу 11.4%, що корелює з даними щодо зменшення відносного пропускання ІТО-зразка, наведених вище.

Для того, щоб визначити, яка зі ЛБ-структур є найбільш чутливою до наявності АП було розраховано коефіцієнти впливу анодного окислення на ЕХЛ-сигнали сенсорних елементів з різними типами отримання ЛБ-структур.

Коефіцієнт впливу анодного окислення на ЕХЛ-сигнал (табл. 3.11), обчислювався як нормалізоване значення співвідношення інтенсивності ЕХЛ-сигналу без наявності анодної перед обробки (АП) до інтенсивності ЕХЛ на електродах після АП.

Таблиця 3.11 – Коефіцієнти впливу анодного окислення на ЕХЛ-сигнал для різних типів сенсорних елементів (з різними типами ЛБ-структур та за наявності/відсутності анодного окислення ІТО-електроду)

	2Y	3YX	1Z
$\frac{I_{\text{ЕХЛ(нові ІТО)}}}{I_{\text{ЕХЛ(вживані ІТО)}}$	4.5	8.75	10
$K_{\text{ВАО(ЕХЛ)}}$	0.45	0.875	1

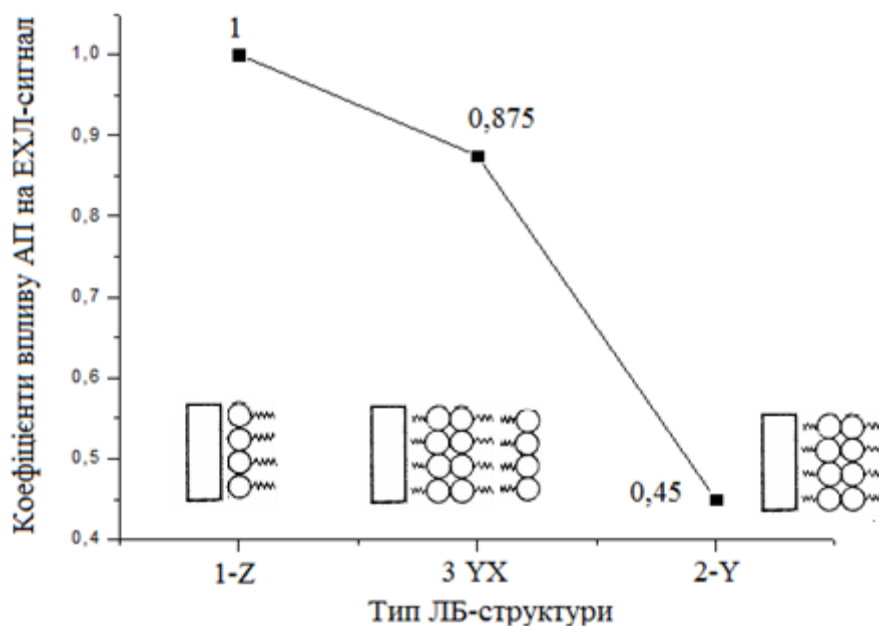


Рисунок 3.18 – Коефіцієнт впливу анодного окислення на ЕХЛ-сигнал

Як видно з рис. 3.18, найбільш чутливим до стану електродної поверхні ІТО, пов'язаного з наявністю чи відсутністю попередньої електрохімічної обробки (анодного окислення) є сенсорні елементи з 1Z-типом, менш чутливими є 3YX, і найменш чутливими 2Y-структури. Тобто, коефіцієнт впливу наявності анодного окислення на ЕХЛ сенсорного елементу в залежності від типу ЛБ-структур зменшувався у такій послідовності ($1Z(1) > 3YX(0,875) > 2Y(0,45)$).

Найбільшу чутливість «1Z»-структур до наявності попередньої обробки можна пояснити, тим що, після анодного окислення поверхня електроду набуває більш гідрофільних властивостей (що підтверджується зменшенням величини

ни крайового кута змочування. Враховуючи що, ПАВ мають гідрофобні властивості, їх спорідненість до поверхні ІТО-електроду зменшується. І хоча така поверхні ІТО-електррода є більш спорідненою до гідрофільних частин молекул матриці (ПММА), спорідненість з гідрофобними ПАВ зменшується. Останні, скоріш за все локалізуються між гідрофобними «хвостами» молекул матриці ПММА. Таким чином, наявність електрохімічної перед обробки електроду (анодним окисленням), є вагомим фактором впливу (технологічним параметром).

3.2.6.3 Вплив типу ЛБ-структур і наявності анодної перед обробки на ЕХ-сигнал

Значення інтенсивностей ЕХ для різних типів сенсорних елементів (з різними типами ЛБ-структур та за наявності/відсутності анодного окислення ІТО-електроду) наведено у табл. 3.12.

Таблиця 3.12 – Значення інтенсивностей ЕХ для різних типів сенсорних елементів (з різними типами ЛБ-структур та за наявності/відсутності анодного окислення ІТО-електроду)

	2Y	3YX	1Z
Інтенсивність ЕХ на нових ІТО-електродах (відн. од.)	0.0008	0.0007	0.0005
Інтенсивність ЕХ На вживаних ІТО-електродах (відн. од.)	0.0016	0.0016	0.0016

Гістограма залежності інтенсивності ЕХ-сигналу (фарадеївських струмів) на сенсорному елементі з АП і без АП для різних типів ЛБ-структур.

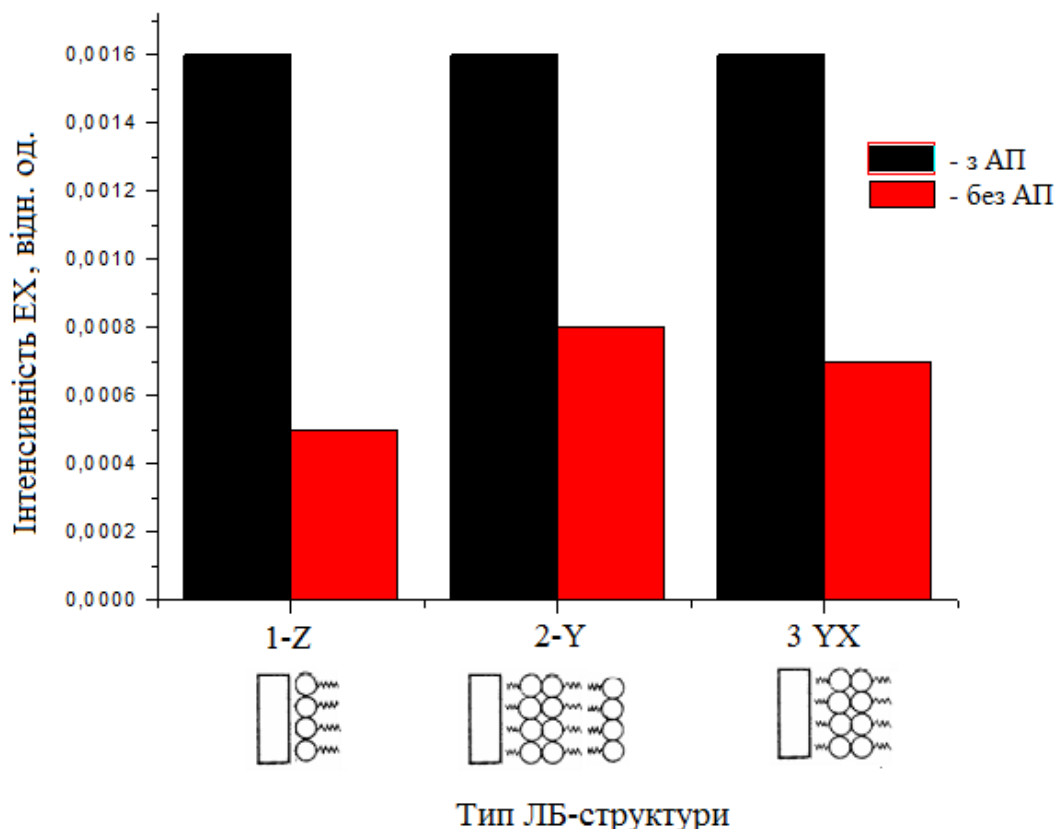


Рисунок 3.19 – Гістограма залежності інтенсивності EX-сигналу на сенсорному елементі з АП і без АП для різних типів ЛБ-структур

Як видно з рис.3.19, інтенсивність фарадеївських струмів на ІТО-електродах, що піддавались попередньому електролізу у анодній області потенціалів, однакова для всіх типів ЛБ-структур і вище втричі, чим на ІТО-електродах без АП. Це можна пояснити тим, що після електролізу, ІТО-покриття набуває, металеву структуру, яка є більш провідною.

Таким чином, підвищення провідності є більш вагомим фактором на зростання інтенсивності EX-сигналу (фарадеївських струмів), чим тип ЛБ-структури (роль орієнтації молекул матриці на локалізацію у ній молекул ПАВ).

Висновки 3.2.6

Вагоми факторам впливу на EXЛ-сигнал сенсорного електроду є:

- наявність попередньої електрохімічної обробки ІТО-електроду;

- тип отримання ЛБ-структур (роль орієнтації молекул матриці на локалізацію у ній молекул ПАВ) і на інтенсивність ЕХЛ.

У свою чергу, вплив цих чинників на ЕХ-сигнал дещо інший.

Вагомість впливу типу отримання ЛБ-структур більш відчутна на сенсорних елементах з ІТО-електродом без АП, коли електрод є менш провідним, чим ІТО-електрод після АП. Однак, оскільки відмінності в інтенсивності фарадеївських струмів для усіх типів ЛБ-структур не значні (навіть, на ІТО-електродах без АП), то можна вважати, що тип ЛБ-структури не є вагомим фактором впливу на інтенсивність ЕХ-сигналу.

Основні результати даного розділу опубліковані у наших працях (див. ДОДАТОК Е).

3.6 Висновки за підрозділом 3.2

У даному розділі було проведено теоретичну та експериментальну верифікацію вихідних положень нового технологічного процесу виробництва ЕХЛ-сенсорного елемента для визначення ПАВів.

Теоретичне дослідження взаємодій між молекулами ПАВ та амфіфільними молекулами дало можливість раціонального вибору молекул матриці для забезпечення ефективної іммобілізації гідрофобних молекул ПАВ на поверхні електроду. Дослідження фізико-хімічних властивостей сенсорних елементів, що містять ПАВ на електродах/субстратах в залежності від матеріалу плівки-матриці, умов отримання плівки, параметрів поверхневої модифікації електроду, дало можливість виявити вагомі фактори впливу на технологію створення сенсорних елементів, які матимуть найбільший аналітичний ефект (інтенсивність аналітичного сигналу) і відтворюваність результатів.

4 АПРОБАЦІЯ СЕНСОРНОГО ЕЛЕМЕНТУ У ЕЛЕКТРОХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНТНОМУ ТВЕРДОФАЗНОМУ ВИЗНАЧЕННІ ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ ПОЛІЦИКЛІЧНИХ АРОМАТИЧНИХ ВУГЛЕВОДНІВ

4.1 Розроблення методики твердофазного визначення поліциклічних ароматичних вуглеводнів з використанням розробленого сенсорного елементу

Запропонований нами підхід до ЕХЛ-детектування люмінесцентних ПАВ полягає в перенесенні ПАВ з об'єму розчину у нанорозмірну плівку ЛБ на поверхні електрода. Цьому етапу передує етап попередньої екстракції ПАВ з водних розчинів.

4.1.1 Розроблення технологія екстракції ПАВ з водних модельних зразків

4.1.1.1 Реактиви та обладнання

В експериментах використовувались модельні ПАВ: ТФА та ДФА. В якості модельного середовища використовувалась дистильована вода. Для виготовлення водного зразка з вмістом модельних поліаценів використовувався розчинник ПАВ диметилформамід (ДМФА), який повністю розчинюється у воді. У якості екстрагентів використовувались летючі розчинники хлороформ і толуол, які не розчинюються у воді.

Для зважування реактивів використовувалися ваги Sartorius з точністю $\pm 0,1$ мг. Для приготування модельних водних зразків з диспергованими нанокристаллами поліаценів використовувались конічні скляні колби об'ємом 1000 мл. Для екстракції водних емульсованих зразків з диспергованими нанокристаллами поліаценів використовувалися круглі скляні мірні колби об'ємом 500 мл з герметичною пробкою.

Для введення і вилучення екстрагента і екстракту використовувалися ручні дозатори необхідного об'єму.

Створення дрібнодисперсної водної емульсії досліджуваних зразків за рахунок ефекту кавітації здійснювалася на приладі УЗДН-А. У цьому приладі

електричні коливання частотою 22 кГц, що генеруються транзисторним генератором блоку живлення, перетворюються п'єзострикційним перетворювачем випромінювача в механічні пружні коливання відповідної частоти, які викликають в рідкому середовищі ефект кавітації.

Диспергатор виконаний у вигляді настільної установки і конструктивно являє собою стійку, в якій розміщені блок живлення і шумозахисна камера, стінки і дверцята якої армовані звукоізоляційним матеріалом. На вертикальній стінці всередині камери закріплені штатив для установки і переміщення робочого п'єзоелектричного випромінювача.

Концентратор випромінювача має вихід під різьбу, що дозволяє встановлювати на нього робочі насадки різної конструкції, якими комплектується диспергатор, забезпечуючи його широке використання.

Диспергатор оснащений таймерним пристроєм з автоматичною витримкою часу диспергування.

4.1.1.2 Синтез нанокристалів модельних поліаценів

Для виготовлення водних зразків з диспергованими нанокристаллами модельних поліаценів використаємо методику, приведену в [122]. У якості розчинника ПАВ ми застосували, як і автори [122] ДМФА. Цей апротонний розчинник гарно розчиняє поліацени і розчиняється у воді в будь якій кількості. Для максимального пришвидшення процесу змішування був застосований ультразвуковий диспергатор УЗДН-А, який створював кавітаційний ефект у рідинах.

Виготовлення водних зразків відбувалося в наступній послідовності. В 20 мл ДМФА було розчинено 7 мкмоль ДФА (концентрація ДФА 0,35мМ). В інших 20 мл ДМФА було розчинено 7 мкмоль ТФА (концентрація ТФА 0,35мМ. Далі 1 мл кожного з цих розчинів було добавлено, відповідно, в дві пробірки з 5 мл чистого толуолу в кожній. Таким чином було отримано два зразкових толуольних розчина з концентрацією ТФА та ДФА в 58,3 мкМ, для

яких були досліджені спектри поглинання (див. рис. 4.1 та 4.2, криві 1) та виміряна екстинкція.

Для виготовлення модельних водних зразків в чотири ідентичні широкогорлі конічні колби об'ємом 750 мл було залито по 500 мл дистильованої води. Для підготовки потрібного об'єму води використовувалась вузькогорла мірна колба на 500 мл, що заповнялась водою точно до мірної риски у вузькому горлі. В одну з конічних колб під час інтенсивного кавітаційного перемішування диспергатором УЗДН-А інжектувався 1 мл розчину ДФА в ДМФА з концентрацією 0,35 мМ. Через п'ять хвилин обробки ультразвуком готовий водний модельний зразок з диспергованими нанокристаллами ДФА відмикався від диспергатора та герметично укупурювався (Зразок №1).

Аналогічним чином в другу конічну колбу за інтенсивного кавітаційного перемішування диспергатором УЗДН-А інжектувався 1 мл розчину ТФА в ДМФА з концентрацією 0,35 мМ. Через п'ять хвилин обробки ультразвуком готовий водний модельний зразок з диспергованими нанокристаллами ТФА відмикався від диспергатора та герметично укупурювався (Зразок 2).

За такою технологією були створені водні зразки №1 та №2 з вмістом 0,35 мкмоль диспергованих нанокристалів відповідних ПАВ.

Дві інші трикутні колби з 500 мл дистильованої води без будь-яких добавок закривали пробками. Таким чином були отримані два холості зразки (зразки №3 та №4 без ПАВ).

Після приготування всі модельні водні зразки без затримки проходили процедуру екстракції.

Попередні досліди з холостими водними розчином №3 довели, що під дією ультразвукового диспергатора типу «УЗДН-А», що працював на потужності в 200 Вт, 10 мл хлороформу формує з 500 мл води стійку емульсію, яка розстоюється більше доби. Але в ході дослідів було з'ясовано, що за рахунок більшої ніж у води щільності, хлороформ збирається на донній частині мірної колби, де його збирання та відбір ускладнені. Крім того хлороформ добре змочує скло мірної колби і вкриває всі її частини невеликими краплями, емульгація та збір

яких ускладнені. Виходячи з отриманого негативного досвіду було вирішено у якості екстрагента використати толуол, який має нижчу за воду щільність.

Проведені з толуолом попередні дослідження довели, що 10 мл толуолу під дією ультразвукового диспергатора створюють стійку емульсію з 500 мл води (проба №4). Через добу приблизно 9 мл толуолу збирається в вузькій частині мірної колби, звідкіля його дуже просто можна відібрати за допомогою дозатору. На підставі цих даних було вирішено для відпрацювання технології екстракції ПАВ застосувати 5 мл толуолу на 500 мл водної проби. Така кількість екстрагента пов'язана з необхідністю отримання не менше 3 мл готового екстракту для вимірювання його спектру поглинання за допомогою спектрофотометру «OceanOptics QE65000» з його стандартною кварцовою кюветою з внутрішніми розмірами $10 \times 10 \times 40$ мм³.

Загальний вміст (концентрація) ПАВ розраховувалась таким чином, щоб в результаті процесу екстракції отримати кількість модельних поліаценів, необхідну для створення моношарової ЛБ-плівки з поверхневою концентрацією поліаценів біля 50% на робочій поверхні ЛБ-ванни LT-101 ($S=305$ см²).

Виходячи з наведеного, процедура екстракції модельних поліаценів відбувалась у наступній послідовності операцій. Зразки №1 та №2 водних розчинів модельних поліаценів (по 500 мл кожного) в трикутних широкогорлих плоскодонних колбах об'ємом по 750 мл по чергово розміщувались на робочому столі ультразвукового диспергатора УЗДН-А. Під час дії ультразвуку в середню частину розчину інжектувалось по 5 мл толуолу. За рахунок кавітації толуол формувал стійку водно-толуольну емульсію (зразок став білого кольору). Після інжекції толуолу розчин оброблявся ультразвуком на протязі 3 хвилин. Після цих процедур емульговані розчини переливались в мірні колби, які герметично закупорювались. Для виключення можливих фотохімічних реакцій з участю поліаценів розстоювання емульсій відбувалось у темряві.

Через добу було отримано біля 4,14 мл кожного з толуольних екстрактів. З цих екстрактів було відібрано по 3 мл для дослідження спектрів поглинання.

Для додаткового контролю відібрані зразки толуольних екстрактів були повернуті назад у мірні колби з відповідними водними розчинами для подальшого розстоювання. Через дванадцять діб витримки в темряві зразки екстрактів, об'єм яких практично не змінився, були повторно досліджені (див. рис. 4.2 криві 2 та 3). Як видно з наведених даних, спектри поглинання екстрактів суттєво не змінились, що вказує на практичне завершення процедури екстракції навіть за одну добу.

4.1.1.3 Дослідження спектральних характеристик розчинів та екстрактів модельних ПАВ

Для проведення достовірного оцінювання ефективності розробленої технології екстракції нанокристалів модельних ПАВ із водної дисперсії (гідрозоля) необхідно визначити концентрацію модельних поліаценів в отриманих екстрактах. Для вирішення цього завдання в роботі проведені спектроскопічні дослідження отриманих в результаті екстракції елюентів, що містять модельні ТФА і ДФА. Крім того, для підвищення достовірності результатів, проведені спектроскопічні дослідження еталонних розчинів модельних ПАВ (порівняння форми спектрів і визначення екстинкції в максимумі поглинання).

Спектроскопічні дослідження проводились на спектрофотометрі модульної конструкції фірми Ocean Optics.

Структурна організація спектрофотометра представлена на рис. 4.1, а назва та призначення елементів наведена в табл. 4.1.

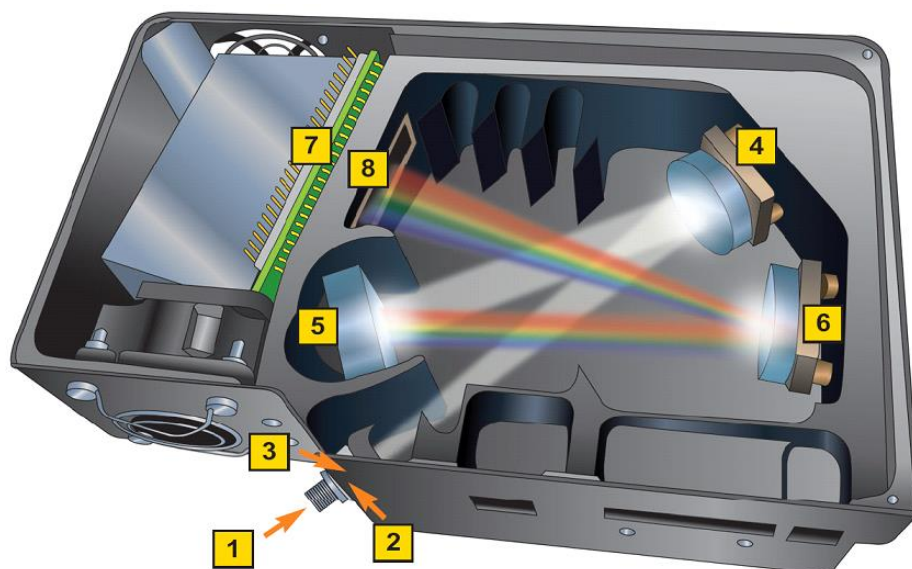


Рисунок 4.1 – Структурна організація спектрофотометра QE 65000

Таблиця 4.1 – Складові елементи спектрофотометра

№	Назва елемента	Опис
1	2	2
1	SMA конектор	Забезпечує підключення волокна до спектрометру. Світло з оптоволокна потрапляє в оптичну систему спектрометра через даний конектор.
2	Вхідна щілина	Наявний ззаду вхідного конектора оптично непрозорий матеріал з вхідним вікном прямокутної апертури. Розмір апертури щілини регулює кількість оптичного випромінювання, що потрапляє в спектрофотометр і визначає спектральну роздільну здатність. Можливе використання QE 65000 без щілини. У даній конфігурації діаметр підключеного до спектрофотометра волокна визначає розмір апертури вхідного сигналу.
3	Фільтр	Опціонально може встановлюється для обмеження робочого спектрального діапазону.
4	Коліматорне дзеркало	Фокусує оптичне випромінювання, що увійшло, на дифракційну решітку спектрометра. Випромінювання, яке увійшло в спектрометр, проходить через SMA конектор, вхідну щілину і вхідний фільтр. Після чого відбиваючись від коліматорного дзеркала потрапляє на решітку.
5	Решітка	Дифракційна решітка переломлює оптичний потік, розкладаючи його на спектральні складові і направляє його на дзеркало, яке його фокусує.

Продовження таблиці 4.1

1	2	3
6	Дзеркало, що фокусує	Фокусує відбите від решітки випромінювання на CCD.
7	Протравлений з заднього боку матричний детектор з термоелементом, що забезпечує охолодження	Містить піксельні детекторні елементи з дев'яностопрцентною квантовою ефективністю, розташовані у вигляді вертикальної колони відповідно до апертури вхідної щілини спектрофотометра. Таке технічне рішення значно покращує співвідношення сигнал-шум.
8	Вхідний фільтр детектора	Використовується для придушення ефектів другого порядку при використанні решітки HC-1 на діапазон 200-950 нм.

4.4.3 Методика вимірювання спектрів поглинання

Спектри поглинання відображають наскільки сильно поглинає світло проба на певній довжині хвилі. Відповідно закону Бера – для більшості проб, поглинання прямо пропорційно концентрації речовини, відповідальної за поглинання. SpectraSuite обчислює коефіцієнт поглинання (A_λ) за наступним виразом

$$A_\lambda = -\log_{10} \left(\frac{S_\lambda - D_\lambda}{R_\lambda - D_\lambda} \right)$$

де:

S_λ – інтенсивність випромінювання з довжиною хвилі λ , що пройшло крізь зразок,

D_λ – темновий рівень сигналу на довжині хвилі λ ,

R_λ – інтенсивність випромінювання опорного джерела на довжині хвилі λ .

Типова схема експериментальної установки зображена на рис. 4.2. Випромінювання від джерела (праворуч на рис.) за допомогою вхідного оптоволокна через тримач кювети (по середині внизу на рис.) проходить крізь пробу та

частково поглинається нею. Та частина випромінювання, що не була поглинута пробою та пройшла крізь неї наскрізь, через відповідні коліматори та вихідне оптоволокно (зліва на рис.) потрапляє з кюветного відділення до спектрометра (зверху по середині на рис.), Підключений до нього (зліва на рис.) персональний комп'ютер обробляє та відображає отримані спектри поглинання.

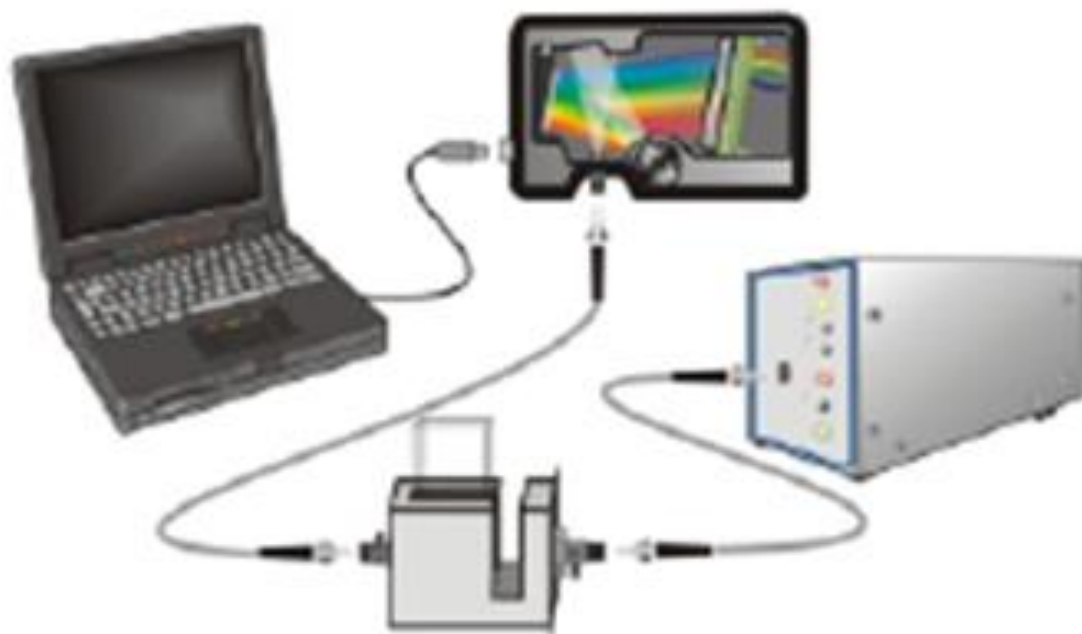



Рисунок 4.2 – Схема проведення досліджень спектрів поглинання

Поглинання пропорційно концентрації речовини (що відповідальна за поглинання) в розчині відповідно до закону Бугера-Ламберта - Бера. Спектри поглинання широко використовуються для визначення концентрації речовин в газових і рідких середовищах.

Розглянемо покрокові дії, які необхідно виконати в середовищі SpectraSuite для проведення досліджень спектрів поглинання:

1. Програма SpectraSuite переводиться в режим вимірювання натисканням кнопки Scope () на панелі інструментів або вибором команди з меню Processing | Processing Mode | Scope.

2. Необхідно переконатись, що опорний сигнал знаходиться в межах динамічного діапазону вимірювання спектрофотометра. Діапазон вимірювань залежить від типу застосовуваного спектрофотометра і регулюється шляхом зміни часу інтегрування до необхідного рівня.

4. Після вибору спектрофотометра, за допомогою якого будуть проведені дослідження (в нашому випадку QE65000), перехід до наступної сторінки майстра здійснюється за допомогою клавіші . Наступне вікно (рис. 4.4) відповідає за юстировку коефіцієнта перетворення шляхом зміни часу інтегрування спектрофотометра.

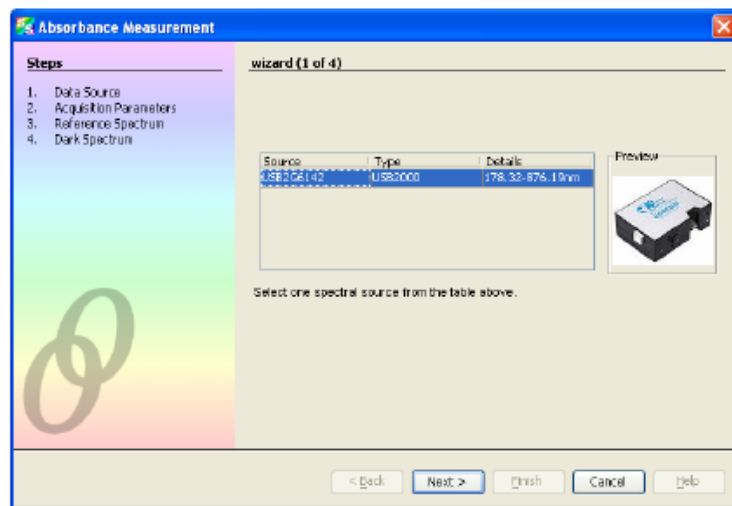


Рисунок 4.3 – Вікно вибору джерела даних.

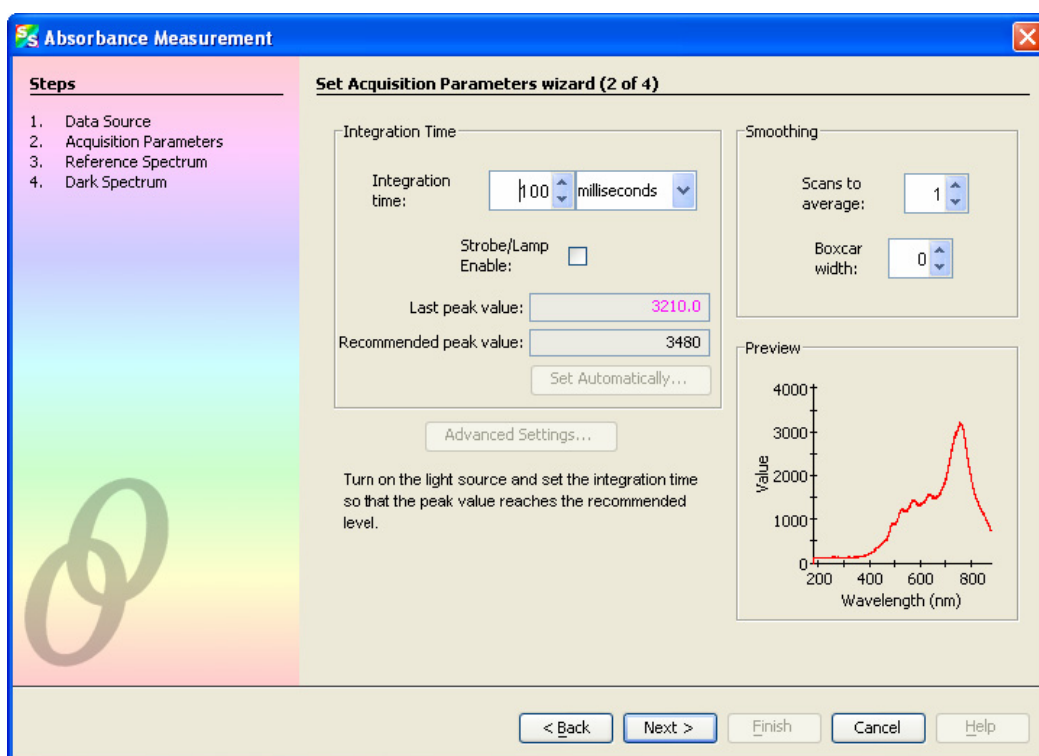
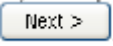




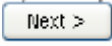
Рисунок 4.4 – Вікно налаштування спектрофотометра.

5. На даному кроці здійснюється включення джерела світла. При цьому здійснюється підбір часу інтегрування для отримання рівня сигналу, що не перевищує динамічний діапазон (рекомендований рівень).

Натисканням клавіші  викликається третя сторінка Майстра (рис. 4.5), на якій проводиться дослідження спектра опорного джерела оптичного випромінювання.

6. Якщо раніше не був проведений аналіз спектра поглинання розчинника, тоді кювету з розчинником необхідно розмістити в тримачі кювети для проведення досліджень спектра опорного сигналу. Спектр опорного сигналу необхідно отримати до проведення досліджень спектра поглинання речовини.

7. Далі отриманий спектр зберігається в пам'яті. Для цього здійснюється виклик команди натисканням клавіші  Save Spectra () на панелі інструментів або вибором команди з меню File | Save | Save Spectra Collection після чого здійснюється збереження в файл інформації про спектр опорного сигналу.

Натисканням клавіші  здійснюється перехід до четвертого вікна майстра.

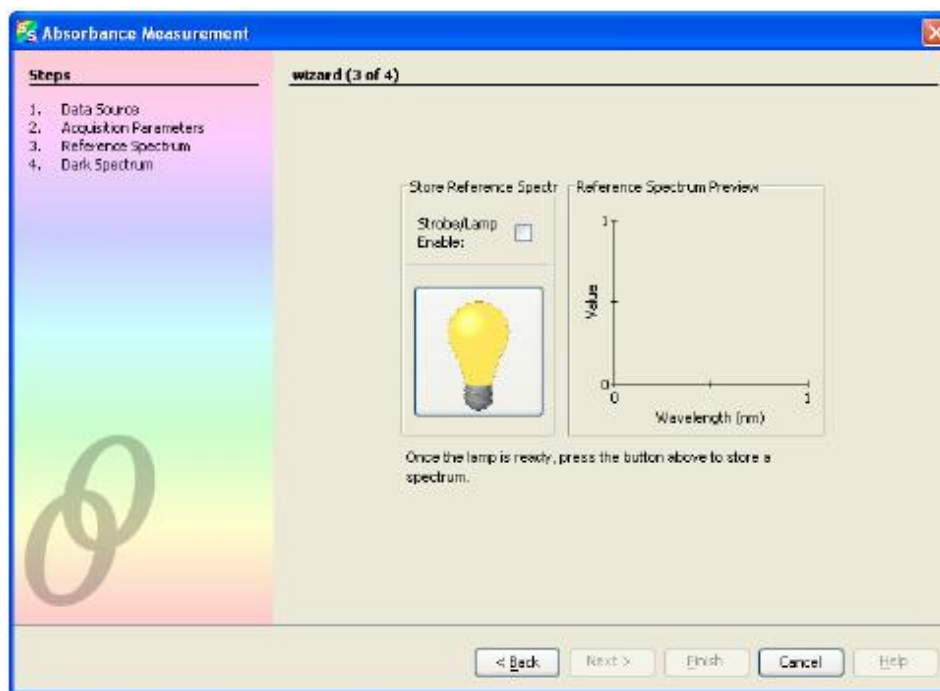

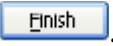


Рисунок 4.5 – Вікно дослідження спектра опорного джерела.

8. Для відключення джерела під час вимірювань в блоці джерела світла панелі управління необхідно відключити стробування джерела світла Strobe / Lamp Enable. Після цього, натисканням клавіші на кнопки, ініціювати вимір спектра темного сигналу. Спектр темного сигналу також повинен бути отриманий до проведення вимірювань спектрів поглинання речовини.

Після цього спектр зберігається в пам'яті, для чого необхідно натиснути кнопку Save Spectra () з панелі інструментів або викликати команду з меню File | Save | Save Spectra Collection для збереження спектра темного сигналу на диск.

9. Після цього можливо розміщення кювети з досліджуваною речовиною в тримачі кювети. Необхідно переконатися в тому, що на оптичній вісі не розташовано сторонніх об'єктів. Далі проводиться натискання клавіші .

Якщо дослідження спектрів поглинання проводяться не одноразово, то для наступних спектрів поглинання майстер виводить вікно (рис.4.6), на якому

необхідно вказати де проводити побудову спектра - вікні наявного графіка, або в новому робочому вікні.

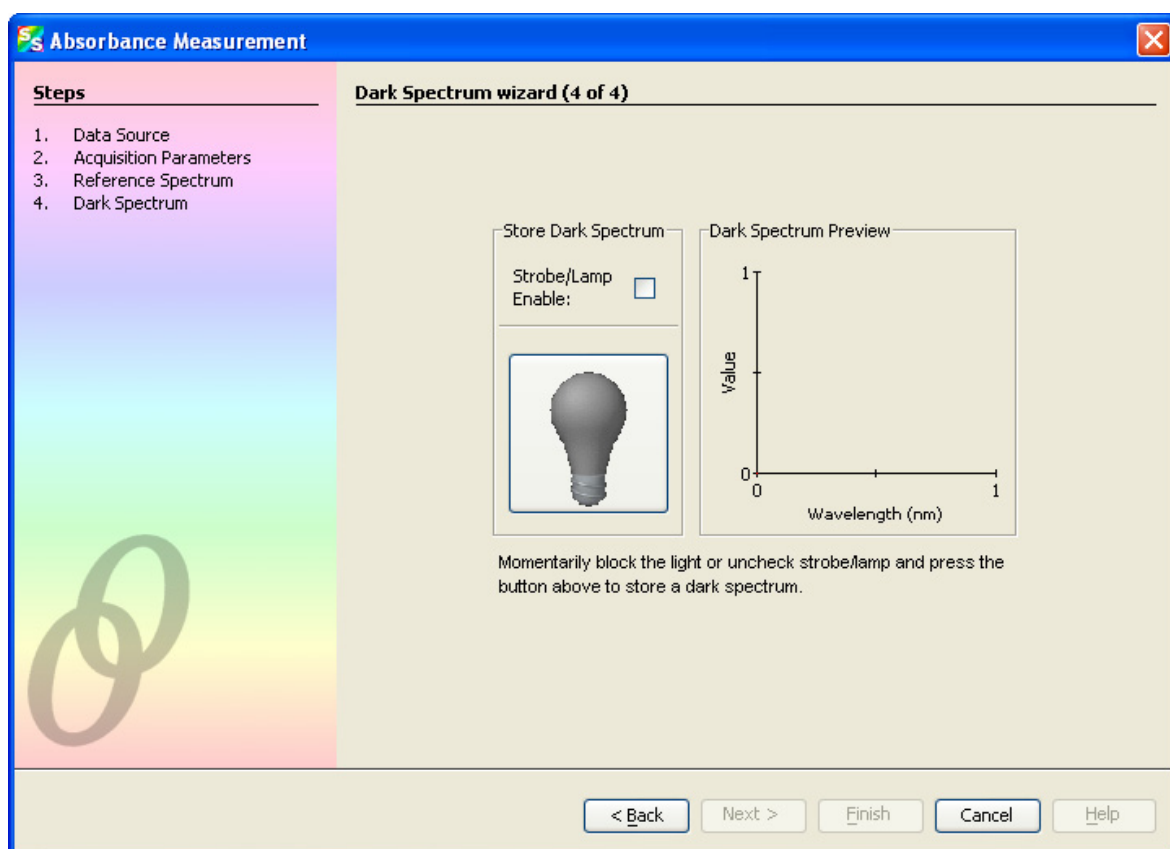



Рисунок 4.6 – Вікно вимірювання спектра темного сигналу

10. Для постійного збереження спектра поглинання на диск необхідно натиснути кнопку Save Spectra () на панелі інструментів.

За допомогою спектрофотометра Ocean Optics QE65000 були досліджені спектри поглинання розчинів модельних ПАВ (ТФА і ДФА). Результати цих досліджень наведені на рис. 4.8 та рис. 4.9.

Порівняння форми спектрів поглинання еталонних розчинів з аналогічними спектрами отриманого в результаті проведення розробленої процедури екстракції толуольного екстракту однозначно свідчить про їх повне співпадіння. Відповідно, це свідчить, що в отриманих екстрактах містяться саме 9,10-дефінілантрацен та рубрен відповідно (див. рис. 4.8, 4.9). Тобто мети екстракції

повністю досягнуто – в толуольних екстрактах містяться саме ті речовини, які потрібно було екстрагувати.

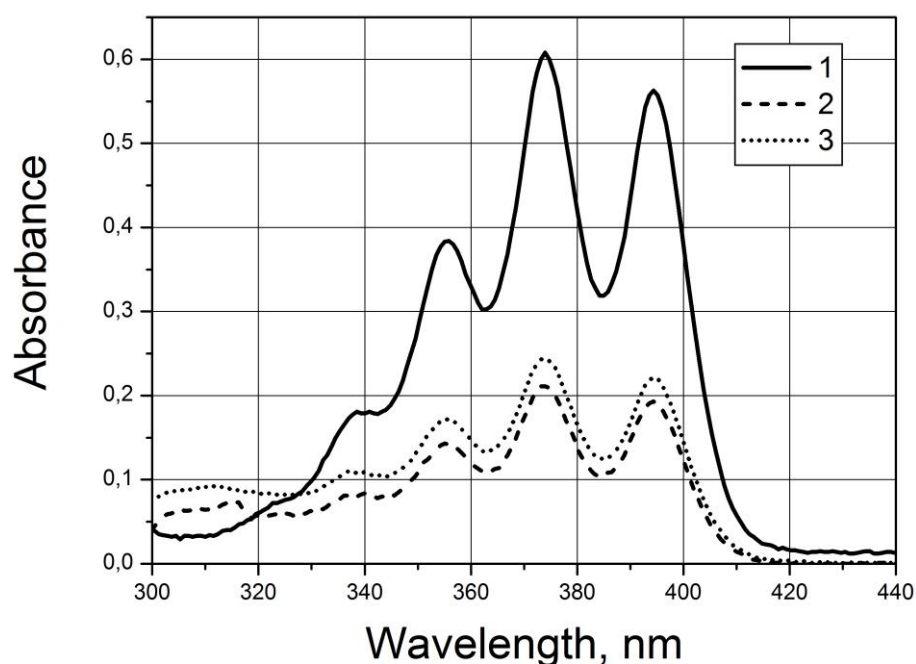


Рисунок 4.8 – Спектри поглинання: зразкового толуольного розчину з концентрацією ДФА в 58,3 мкМ (крива 1); толуольного екстракту, отриманого через добу (крива 2); толуольного екстракту, отриманого через 12 діб (крива 3)

Відсутність додаткових (відмінних від наявних в еталонних розчинах) піків поглинання свідчить про відсутність в екстрактах сторонніх сполук, що мають помітне поглинання в цьому спектральному діапазоні. Це також підтверджує відсутність побічних хімічних перетворень модельних поліаценів в процесі виготовлення водних проб та екстракції.

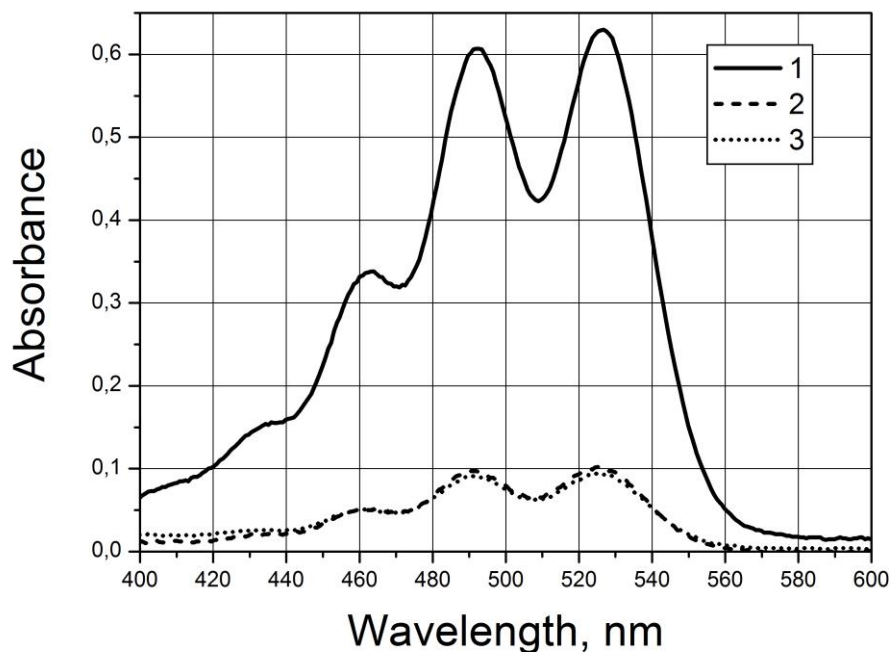


Рисунок 4.9 – Спектри поглинання толуольного розчину з концентрацією ДФА в 58,3 мкМ (крива 1); толуольного екстракту, отриманого через добу (крива 2); толуольного екстракту, отриманого через 12 діб (крива 3)

Виходячи з того, що відповідно до закону Бера, оптична щільність відповідальній за поглинання випромінювання сполуки прямо пропорційна її концентрації у розчині, були проведені розрахунки концентрації екстрагованих сполук у екстракті шляхом порівняння оптичної щільності у максимумі поглинання еталонних розчинів з концентрацією в 58,3 мкМ і оптичною щільністю розчинів відповідних толуольних екстрактів.

Отримано наступні дані: концентрація ДФА в толуольному екстракті, що був отриманий через одну добу розстоювання емульсії, склала 14,46 мкМ (що становить 24,8% від початкового рівня); - концентрація ДФА в толуольному екстракті, що був отриманий через 12 діб розстоювання емульсії, склала 16,48 мкМ; - концентрація ТФА в толуольному екстракті, що був отриманий через одну добу розстоювання емульсії, склала 6,88 мкМ (що становить 14,8% від початкового рівня); концентрація ТФА в толуольному екстракті, що був отриманий через 12 діб розстоювання емульсії, склала 7,64 мкМ.

Отримані данні підтверджують ефективність розробленої технології екстракції модельних ПАВ з водних розчинів за допомогою толуолу – через одну добу було зібрано 24,8% від кількості ДФА, що була введена в водну пробу, та, відповідно, 11,8% для ТФА. Збільшення часу розстоювання емульсій модельних розчинів ПАВ не призводить до суттєвого збільшення концентрації останніх – достатньо однієї доби.

4.2 Розроблення методики чутливого визначення ПАВ з використанням розробленого сенсорного елементу

Як було показано у попередньому розділі максимальна інтенсивність ЕХЛ для бінарних систем ТФА-ПММА досягається за кількості ЛБ-моношарів рівній двом. Однак, з урахуванням того, що кожен додатковий шар вимагає відповідного збільшення кількості ПАВ у пробі, максимальна чутливість аналізу досягається при одному ЛБ-моношарі.

4.2.1 Вибір співреагенту і його оптимальної концентрації

Як зазначалось вище, на відміну від *анігільційної ЕХЛ*, яка в основному досягається в апротонних середовищах, у співреагентній ЕХЛ збуджений стан люмінофору досягається за рахунок реакції між двома різними прекурсорами, емітером (тобто люмінофором) та співреагентом. Тому для забезпечення можливості генерування ЕХЛ у водних розчинах, де електроліз проводиться тільки в анодній області, до складу розчину необхідно вводити співреагент. Головними вимогами до співреагенту, який буде застосовано в аналітичній системі з сенсорним ЕХЛ-елементом, є повна відсутність люмінесценції самого співреагенту та продуктів його електрохімічних та хімічних трансформацій, а також висока ефективність ЕХЛ ПАВ з його участю. Трипропіламін (ТПА) є одним з найбільш всебічно вивчених співреагентів, що використовується в ЕХЛ водних розчинів і задовольняє вищезазначені вимоги.

Для визначення оптимальної концентрації ТПА було досліджено концентраційні залежності аналітичного сигналу ЕХЛ-сенсору на ТФА (рис. 4.5). Максимальний аналітичний сигнал досягається, коли концентрація трипропіламіну в розчині, куди занурюється сенсорний реагент с 10мМ.

Для тестування розробленої ЕХЛ-платформи було створено робочі електроди, модифіковані одним ЛБ-моношаром ПММА з інкорпорованими в різній поверхневій концентрації модельними ПАВми. Ці робочі електроди розміщувались у триелектродній ЕХЛ-платформі. На робочий електрод подавалася циклічна напруга, що змінювалась лінійно зі швидкістю в 100 мВ/с.

На рис. 4.10 наведено калібрувальний графік для розробленого сенсору ПАВ. Поверхнева структура електроду-сенсору – один ЛБ-моношар ПММА/ТФА; активна площа робочого електроду 0,75см²; розчинник – вода; фоновий електроліт – 0,1М NaClO₄; співреагент – 10мМ ТПА.

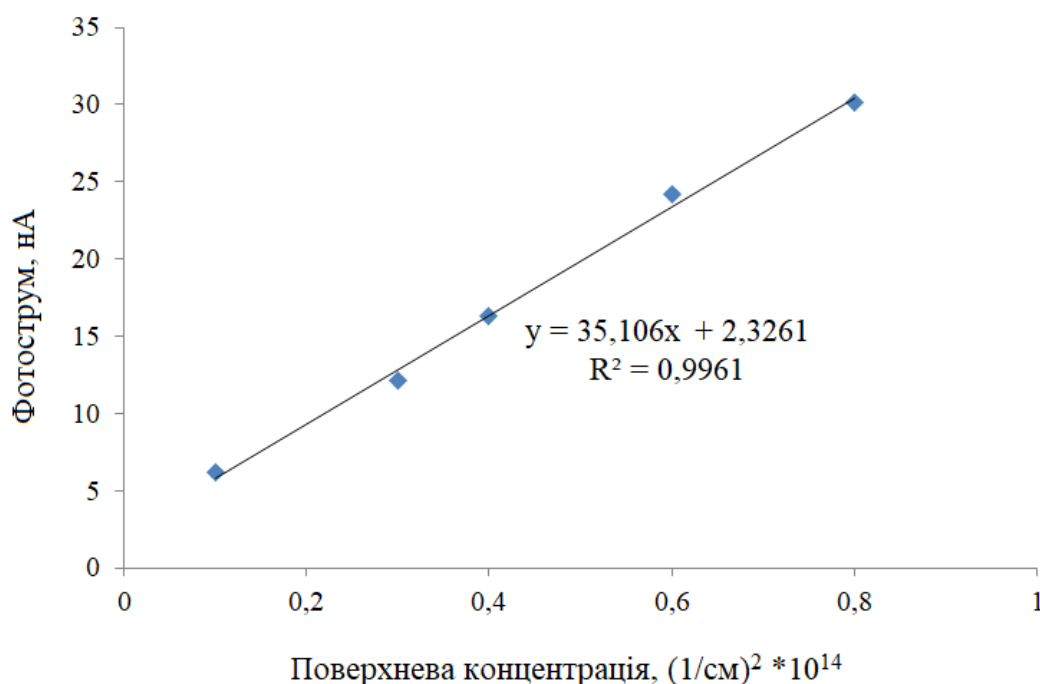


Рисунок 4.10 – Залежність інтенсивності ЕХЛ розробленого сенсору від поверхневої концентрації ТФА

Графік було отримано для максимальних значень інтенсивності ЕХЛ від-

повідних сенсорів. Як видно, з рис. 4.10, калібрувальний графік є достатньо лінійним в дослідженому інтервалі зміни поверхневої концентрації модельних ПАВ. У якості співреагента для молекул ТФА використовувався ТПА з концентрацією 10 мМ.

Лінійний діапазон концентрацій ПАВ становив 10^{-10} – 10^{-13} моль.

4.2 Розроблення методики селективного визначення ПАВ з використанням розробленого сенсорного елементу

Вище було показано, що використання співреагенту ТПА з ТФА, іммобілізованого у плівку ЛБ на поверхні електрода, призводить до емісії ЕХЛ. Однак, ефект емісії ЕХЛ у ЛБ-плівці не спостерігався для молекул ДФА. Це вказує на те, що ТПА, ймовірно, не відповідає термодинамічним вимогам у реакції з ДФА, необхідним для досягнення радикалами ДФА збуджених станів.

Раніше нами було продемонстровано, що аніон тетрафенілборату натрію (Ph_4BNa) може бути використаний як альтернативний співреагент звичайним ЕХЛ співреагентам у анодній області потенціалів [168].

Озброївшись цими даними, було показано, що електрохімічні та ЕХЛ-дослідження проводилися в 0,1 М фосфатному буферному розчині (PBS) з рН = 6,8 з тетрафенілборатом натрію (Ph_4BNa) у концентрації ($c = 3,34 \times 10^{-4}$ М), в якості співреагенту в трьохелектродних електрохімічних комірках, використовуючи метод циклічної вольтамперії зі швидкістю сканування 100 мВ/с. Інтенсивність ЕХЛ вимірювали за допомогою модуля РМТ Hamamatsu H10682, що працює в режимі підрахунку фотонів.

Було показано, що заміна спів реагенту з ТПА на ТФБН призвела до наявності помітного ЕХЛ-відгуку (рис. 4.8). Цей ефект можна пояснити зростанням енергії (і досягненням необхідного для генерування ЕХЛ значення), що виділяється під час реакції відновлення частинок, які утворюються під час взаємодії окислених форм ТПА та катіон-радикалів ДФА [20].

Форма отриманих аналітичних сигналів для відповідних ДФА наведена на

рис. 4.11. За таких умов, аналітичний сигнал (фотострум ЕХЛ) перевищував шум більш ніж на 4 порядки, що дозволяє прогнозувати можливість проведення аналітичних вимірів в пробах з відповідно зменшеним вмістом ПАВ. Поверхнева структура сенсорного елементу – один ЛБ-моношар Z- типу ПММА/ДФА; активна площа робочого електроду $0,75\text{см}^2$; розчинник – фосфатний буфер (0,1 М; рН = 6,85); співреагент – 10мМ Ph_4BNa

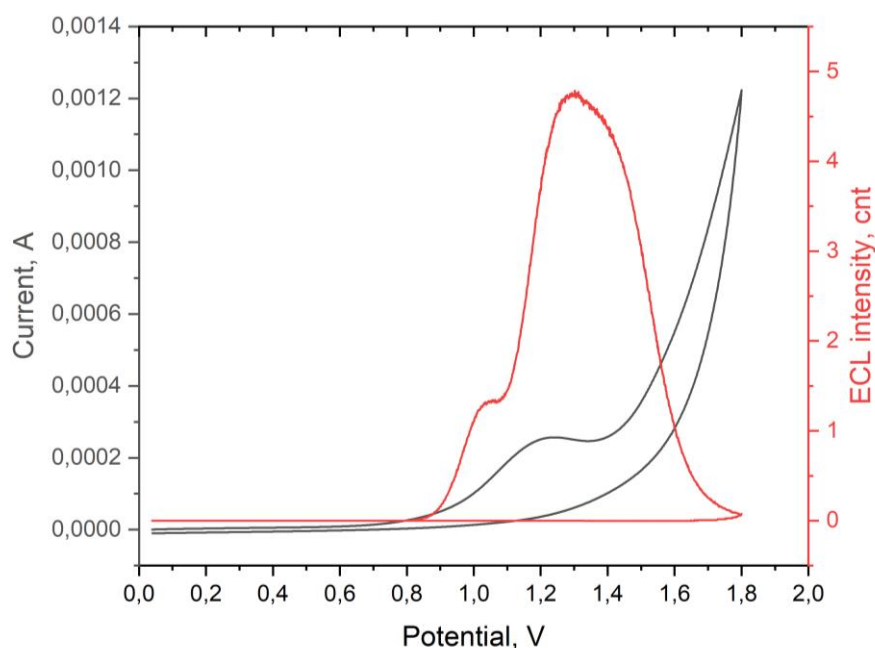


Рисунок 4.11 – Залежність інтенсивності ЕХЛ (фотострум) та ЦВАГ розробленого сенсорного елементу від прикладеного потенціалу

Таким чином, вибір відповідного спів реагенту може бути одним з головних факторів для досягнення термодинамічних вимог до генерування ЕХЛ у видимій частині електромагнітного спектру. Отже, керування ЕХЛ ПАВів за допомогою підбору співреагенту може бути перспективною стратегією для досягнення селективності ЕХЛ-детектування люмінесцентних ПАВ.

Під час дослідження залежності ЕХЛ від кількості циклів електролізу було показано, що з кожним наступним циклом хвиля ЕХЛ з'являлася за більших потенціалах, а її інтенсивність зростає з кожним наступним циклом (див. рис. 4.14).

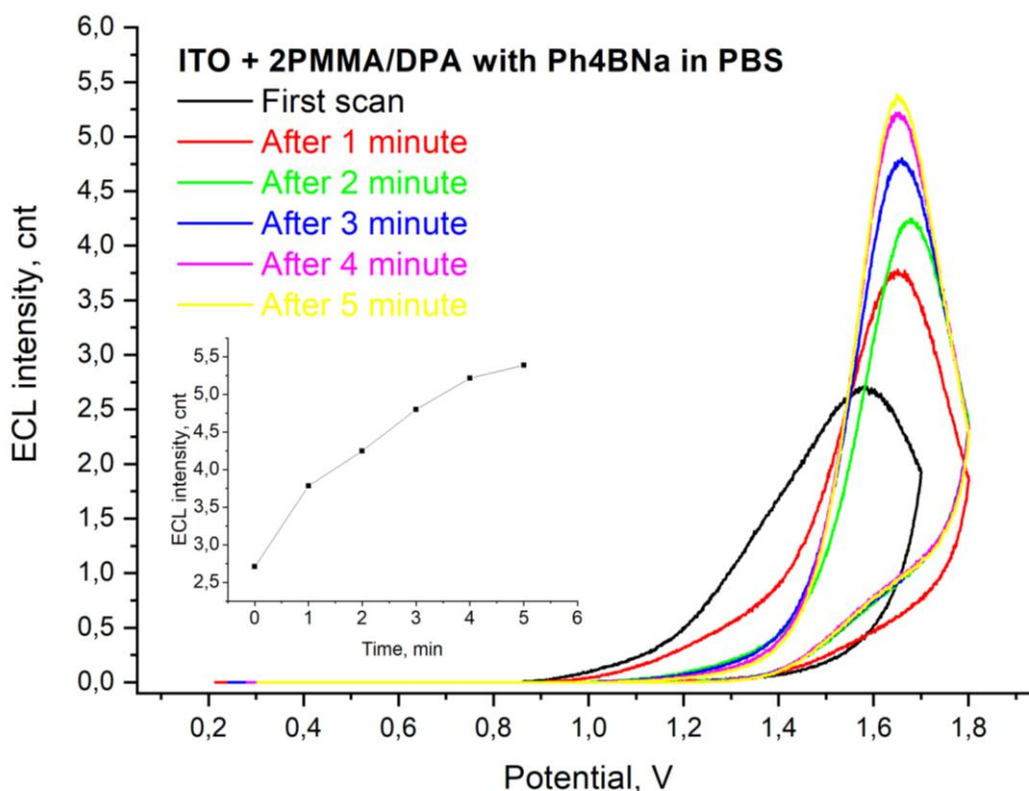


Рисунок 4.12 – Залежність інтенсивності ЕХЛ розробленого сенсорного елемента (ІТО/2 ПММА/ДФА) з активною площею робочого електроду $0,75\text{cm}^2$; у системі – фосфатний буфер (0,1 М; рН = 6,85), співреагент – 10мМ Ph₄BNa від кількості циклів електролізу

При цьому «друга» хвиля ЕХЛ наростала до певної межі і починала поступово зменшуватися. У той же час значення фарадеївського струму поступово зменшувалось (див. рис. 4.13).

ІТО-електроди з плівкою ПММА також проявляли ЕХЛ-активність в розчинах ТФБН. Сигнал також зростав до певної межі і починав зменшуватися. Рівень сигналу значно нижче, ніж для сенсорних елементів (ІТО/2 ПММА/ДФА), але ЕХЛ-сигнал все одно присутній.

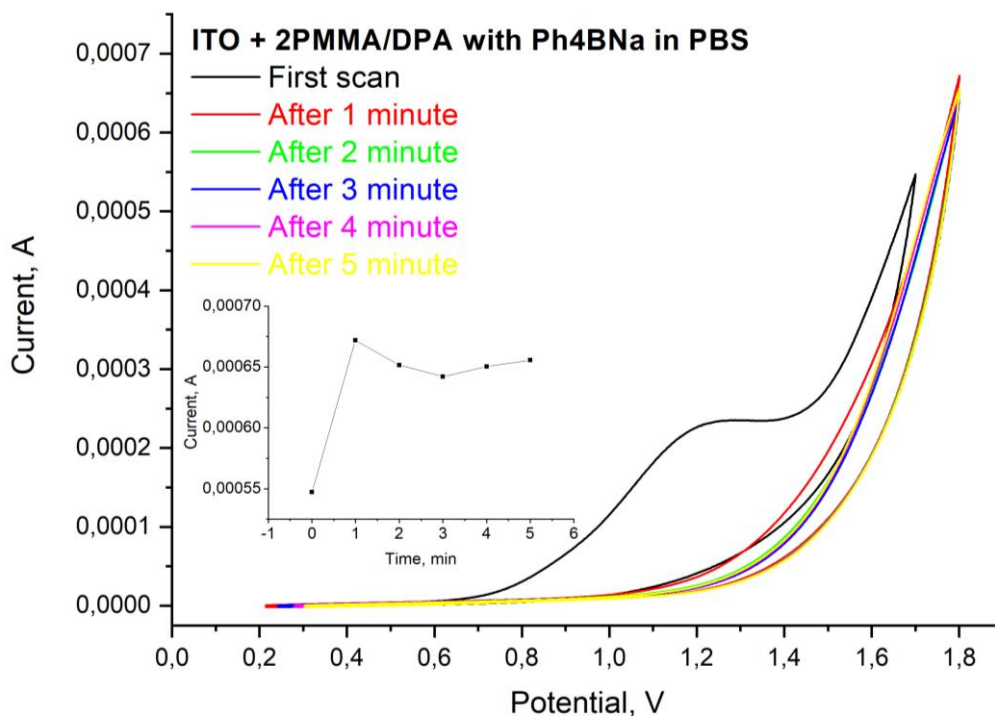


Рисунок 4.13 – Залежність фарадеївського струму розробленого сенсорного елемента (ІТО/2 ПММА/ДФА) з активною площею робочого електроду $0,75\text{см}^2$; у системі – фосфатний буфер (0,1 М; рН = 6,85), співреагент – 10мМ Ph₄BNa від кількості циклів електролізу

Для визначення оптимальної кількості ЛВ-моношарів, використовуючи однакові умови вимірювання, було підготовлено та випробувано дві серії сенсорних електродів, модифікованих 1, 2, 3 моношарами та 2, 4, 6, 8 моношарів ПММА, що включають ДРА з концентрація 10% моляр. Було встановлено, що оптимальна кількість необхідних моношарів становить близько 2.

Максимальну інтенсивність ЕХЛ було досягнуто, коли кількість ЛВ-моношарів було рівним двом (див. рис.4.14).

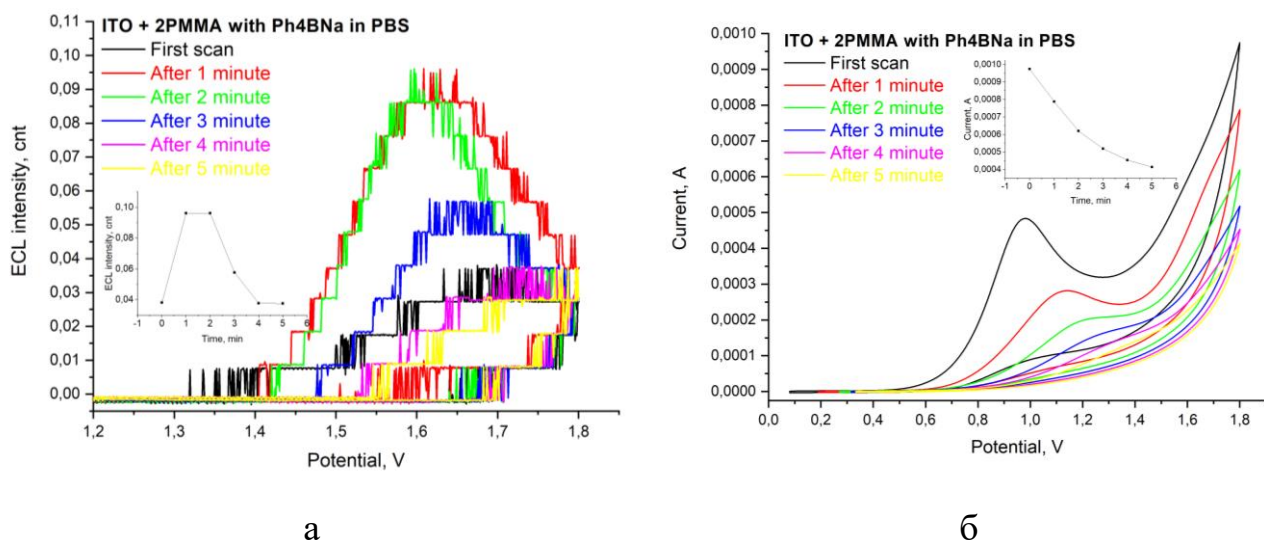


Рисунок 4.14 – Залежність інтенсивності ЕХЛ (фотоструму) (а) та фарадаївського струму (б) ІТО-електроду з ПММА; активна площа робочого електроду $0,75\text{cm}^2$; розчинник – фосфатний буфер (0,1 М; рН = 6,85); співреагент – 10мМ Ph₄BNa

Однак, враховуючи той факт, що кожен додатковий моношар вимагає відповідного збільшення кількості ПАВ в зразку, максимальна чутливість аналізу досягається за одного ЛБ-шару. Така поведінка аналітичного сигналу, ймовірно, пов'язана із збільшенням концентрації радикальних катіонів ДФА у приелектродній зоні при переході від одного до двох моно шарів.

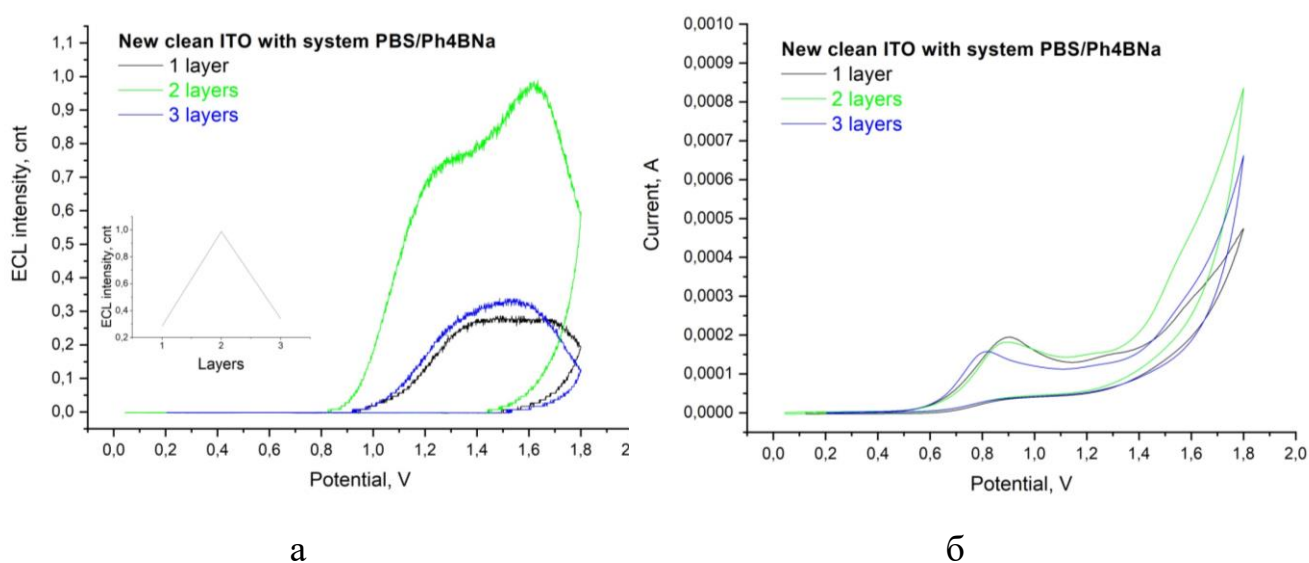


Рисунок 4.15 – Залежність інтенсивності ЕХЛ (а) і фарадеївського струму (б) розробленого сенсорного елемента від прикладеного потенціалу

Поверхнева структура сенсорного елементу – один ЛБ-моношар Z- типу ПММА/ДФА; активна площа робочого електроду $0,75\text{см}^2$; розчинник – фосфатний буфер (0,1 М; рН = 6,85); співреагент – 10мМ Ph_4BNa .

Таким чином, твердофазне ЕХЛ-визначення ДФА є можливим за використання ТФБН в якостіспівреагенту. Крім того, у ході електрохімічних і ЕХЛ-досліджень було виявлено, що під час електролізу розчину з ТФБН утворюються високоенергетичні частки, які призводять до люмінесценції ДФА в плівці ПММА на поверхні ІТО-електроду. На основі цього нами запропоновано стратегію для селективного ЕХЛ виявлення флуоресцентних ПАВ у водному розчині, засновану на зміні співреагентів. Зокрема, для того, щоб розрізнити поліациени ТФА та ДФА, іммобілізованих у ЛБ-плівки на електроді, спочатку необхідно провести ЕХЛ-детектування з використанням з менш енергійного співреагенту (ТПА), після чого змінити робочий розчин на розчин, що містить більш енергійний співреагент, зокрема Ph_4BNa .

Враховуючи, що співреагент може бути обраний серед різних класів хімічних речовин, з розширенням спектру можливих спів реагентів можна збільшувати кількість люмінесцентних речовин (зокрема, ПАВ), які можливо визначати з високою селективністю, шляхом підбору відповідного співреагенту.

4.3 Модель технологічного процесу виготовлення сенсорного елементу

У загальному вигляді розроблено модель технологічного процесу, що пов'язує параметр оптимізації (чутливість ЕХЛ сенсорного елементу) з факторами впливу. Дану модель представлено деякою функцією:

$$K_{EXL} = f(X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6, X_7, X_8, X_9),$$

де K_{EXL} – інтенсивність аналітичного сигналу сенсорного елементу;

X_i – конструкторсько-технологічні чинники (вимірювальні пристрої і технологічна чистота);

X_2 – тип матриці (іммобілізаційна ємність ПММА > СтК)

X_3 – кількість перенесених на підкладку моношарів бінарних систем «ПАВ : матриця»

X_4 – поверхневий тиск, за якого здійснюється перенесення моношарів на підкладку;

X_5 – тип перенесення моношару на підкладку (що визначає характер молекулярної орієнтації в мультишарі);

X_6 – гідрофільність /гідрофобність поверхні перед нанесенням шарів ЛБ;

X_7 – наявність електрохімічної перед обробки електроду (анодним окисленням) перед нанесенням шарів

X_8 – енергія взаємодії в комплексі «ПАВ : амфифільна речовина» (E_{int});

X_9 – тип та концентрація речовини-співреагенту.

1. Перший чинник (X_1)(конструкторсько-технологічний чинник) визначається:

- Вимірювальними пристроями та пристроями переміщення підкладки та бар'єру, що реалізовані у ЛБ-установці. Вимоги, що пред'являються до них при формуванні мультиструктур, такі (відсутність механічних вібрацій; • сталість швидкості переміщення зразка; сталість швидкості переміщення бар'єра,

- підтримкою високого рівня технологічної чистоти забезпечується:

• контролем чистоти вихідних матеріалів (використання дистильованої води в якості основи субфази, приготування розчинів ПАР і електролітів безпосередньо перед їх застосуванням);

• проведенням підготовчих операцій, таких, як травлення і відмивання підкладок;

• попереднім очищенням поверхні субфази;

• створенням в робочій зоні установки квазізамкненого об'єму;

• проведенням всіх робіт в спеціалізованому приміщенні зі штучним кліматом – «чистій кімнаті».

2. Чинники $X_2 - X_8$, є вагомими на етапі створення моношару та його перенесення на тверду підкладку під час створення сенсорного елементу.

3. Чинник X_9 – є вагомим на етапі використання розробленого сенсорного елементу під час визначення ПАВ.

4 Висновки

1. Розроблено методику екстракції модельних ПАВ з водних зразків, яка дала можливість провести попередню прекоцентрацію ПАВ.

2. Завдяки подальшому перенесенню ПАВ у нанорозмірну плівку ЛБ за описаною у попередньому розділі технологією, вдалось отримати аналітичний відгук сенсорного елементу з ПАВ у водній системі з високою чутливістю у лінійному діапазоні концентрацій 10^{-10} – 10^{-13} моль;

3. Розроблений сенсорний елемент за запропонованою технологією продемонстрував можливість селективного визначення ПАВ за рахунок підбору відповідного спів реагенту, який відповідає термодинамічним вимогам генерування ЕХЛ.

4. На прикладі ЕХЛ-твердофазного визначення ТФА і ДФА було показано, що підбором співреагенту, який відповідає термодинамічним вимогам генерування збуджених станів ПАВ з подальшою емісією ЕХЛ у видимій частині електромагнітного спектру, вдалось селективно визначати ТФА і ДФА. Так, твер-дофазне визначення ДФА стало можливим з використанням Rh4BNa в якості співреагенту, а ТФА з використанням ТПА.

4. Подальший раціональний вибір співреагенту (наприклад, персульфат, оксалат, дибутиламиноетанол тощо) дасть можливість розширити спектр сполук (зокрема, ПАВів) придатних до селективного твердо фазного ЕХЛ-детектування.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішене актуальне науково-практичне завдання – розроблено новий технологічний процес, який представлений сукупністю методів і операцій, що забезпечили можливість створення високочутливого та селективного сенсорного елемента для твердофазного ЕХЛ-визначення люмінесцентних ПАВів (на прикладі 5,6,11,12-тетрафенілтетрацена (ТФА) та 9,10-дифенілатрацена (ДФА)) без необхідності додаткового використання дорогих наноматеріалів і нестабільних біоматеріалів.

Основні результати дисертаційної роботи.

1. На основі огляду літератури щодо сучасних досягнень у технологіях виготовлення та аналітичних характеристиках сенсорних елементів для виявлення ПАВ у водних системах, було відмічено, що технології виготовленні передбачали використання наноматеріалів та/або біоматеріалів.

На основі зробленого аналітичного огляду було запропоновано вихідні положення концепції нового технологічного процесу виробництва ЕХЛ-сенсорного елемента для визначення ПАВів. Сформульовано мету та задачі до-слідження.

2. Підтверджено вихідні положення концепції, а саме: (а) забезпечення нанометрової відстані між молекулами ПАВ і електродом, реалізоване за рахунок використання методу ЛБ, дало можливість підвищити чутливість детектування без додаткового застосування наноматеріалів; (б) можливість варіації хімічної природи плівки, за рахунок раціонального вибору молекул-матриці для ПАВ, дало можливість іммобілізувати неленгмюрогенні молекули ПАВ на поверхні електрода, забезпечивши можливість ЕХЛ-визначення водонерозчинних ПАВ у водних розчинах; (в) селективності аналізу було досягнуто не за рахунок додаткового використання біоматеріалів на поверхні сенсорного елемента, а за рахунок підбору відповідного ЕХЛ-співреагенту для молекул люмінесцентних ПАВ, який відповідає термодинамічним вимогам генерування ЕХЛ-сигналу молекулами ПАВ; (г) теоретичне дослідження взаємодій між молекулами ПАВ та амфіфільними молекулами дало можливість раціонального вибору молекул матриці для

забезпечення ефективної іммобілізації гідрофобних молекул ПАВ на поверхні електроду, що було підтверджено експериментальними дослідженнями (порівняльною характеристикою люмінесценції сенсорних елементів з різними молекулами-матрицями для ПАВ).

3. Послідовність теоретичних досліджень (з використанням апарату квантової механіки) проведених у дисертації, становлять новий підхід до раціонального вибору амфіфільної речовини, яка здатна формувати стабільні бінарні ЛБ-системи з молекулами ПАВ.

4. Дослідження фізико-хімічних властивостей сенсорних ЕХЛ-елементів, в залежності від різних чинників, дало можливість виявити вагомі фактори впливу на технологію створення сенсорних елементів, які матимуть найбільший аналітичний ефект (інтенсивність аналітичного сигналу).

5. Селективності розроблених сенсорних елементів щодо вибіркового визначення ПАВів було досягнуто за рахунок розробленої методики зміни співреагенту.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Rhodes G. et al. Analysis of polyaromatic hydrocarbon mixtures with laser ionization gas chromatography/mass spectrometry. *Analytical Chemistry*. 1983. Т. 55, №. 2. С. 280-286.
2. Stevenson P. E. The ultraviolet spectra of aromatic hydrocarbons: Predicting substitution and isomerism changes. *Journal of Chemical Education*. 1964. Т. 41, №. 5. С. 234.
3. Johnsen A. R., Wick L. Y., Harms H. Principles of microbial PAH-degradation in soil. *Environmental pollution*. 2005. Т. 133. №. 1. С. 71-84.
4. Органические полупроводники. /Под ред. Г.Ф. Дворко.М.: Мир, 1965.272 с.
5. Stakhira P. Y., Cherpak V. V., Volynyuk D. Y. Properties of heterojunction based on pentacene and perylene derivatives. *Semiconductors*. 2009. Т. 43. №. 2. С. 192-196.
6. Дезорцев С. В. и др. Связь физико-химических свойств с первым потенциалом ионизации в гомологическом ряду бензол-пентацен. *Башкирский химический журнал*. 2014. Т. 21, №. 4.
7. Ruoff R. S. et al. Relationship between the electron affinities and half-wave reduction potentials of fullerenes, aromatic hydrocarbons, and metal complexes. *The Journal of Physical Chemistry*. 1995. Т. 99, №. 21. С. 8843-8850.
8. Abdel-Shafy H. I., Mansour M. S. M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian journal of petroleum*. 2016. Т. 25, №. 1. С. 107-123.
9. Srogi K. Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. *Environmental Chemistry Letters*. 2007. Т. 5, №. 4. С. 169-195.

10. Boström C. E. et al. Cancer risk assessment, indicators, and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air. *Environmental health perspectives*. 2002. T. 110. №. suppl 3. C. 451-488.
11. Baird W. M., Hooven L. A., Mahadevan B. Carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbon-DNA adducts and mechanism of action. *Environmental and molecular mutagenesis*. 2005. T. 45, №. 2-3. C. 106-114.
12. Slaga T. J. Chapter 7: Multistage skin carcinogenesis: A useful model for the study of the chemoprevention of cancer. *Acta Pharmacologica et Toxicologica*, 1984. T. 55. №. S2. C. 107-124.
13. Xue W., Warshawsky D. Metabolic activation of polycyclic and heterocyclic aromatic hydrocarbons and DNA damage: a review. *Toxicology and applied pharmacology*. 2005. T. 206, №. 1. C. 73-93.
14. Ramesh A. et al. Bioavailability and risk assessment of orally ingested polycyclic aromatic hydrocarbons. *International journal of toxicology*. 2004. T. 23, №. 5. C. 301-333.
15. Kim K. H. et al. A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. *Environment international*. 2013. T. 60. C. 71-80.
16. Dat N. D., Chang M. B. Review on characteristics of PAHs in atmosphere, anthropogenic sources and control technologies. *Science of the total environment*. 2017. T. 609. C. 682-693.
17. Kumar S., Negi S., Maiti P. Biological and analytical techniques used for detection of polyaromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Pollution Research*. 2017. T. 24. №. 33. C. 25810-25827.
18. Bansal V. et al. Review of the quantification techniques for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in food products. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 2017. T. 57. №. 15. C. 3297-3312.
19. Nsibandé S. A., Forbes P. B. C. Development of a turn-on graphene quantum dot-based fluorescent probe for sensing of pyrene in water. *RSC Advances*. 2020. T. 10. №. 21. C. 12119-12128.

20. Pang Y. et al. Synergistical accumulation for electrochemical sensing of 1-hydroxypyrene on electroreduced graphene oxide electrode. *Talanta*. 2019. T. 192. C. 387-394.
21. Mani V. et al. based electrochemiluminescent screening for genotoxic activity in the environment. *Environmental science & technology*. 2013. T. 47. №.4. C. 1937-1944.
22. Nsibande S. A., Montaseri H., Forbes P. B. C. Advances in the application of nanomaterial-based sensors for detection of polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic systems. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2019. T. 115. C. 52-69.
23. Флуоресцентна спектроскопія
24. Costa-Fernandez J. M. Optical sensors based on luminescent quantum dots. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2006. T. 384. №. 1. C. 37-40.
25. Freeman R., Willner I. Optical molecular sensing with semiconductor quantum dots (QDs). *Chemical Society Reviews*. 2012. T. 41, №. 10. C. 4067-4085.
26. Szejtli J. Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry. *Chemical reviews*. 1998. T. 98, №. 5. C. 1743-1754.
27. Li H., Qu F. Selective inclusion of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on calixarene coated silica nanospheres englobed with CdTe nanocrystals. *Journal of Materials Chemistry*. 2007. T. 17. №. 33. C. 3536-3544.
28. Han C. P., Li H. B. Novel β -cyclodextrin modified quantum dots as fluorescent probes for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Chinese Chemical Letters*. 2008. T. 19, №. 2. C. 215-218.
29. Adegoke O., Forbes P. B. C. L-cysteine-capped core/shell/shell quantum dot-graphene oxide nanocomposite fluorescence probe for polycyclic aromatic hydrocarbon detection. *Talanta*. 2016. T. 146. C. 780-788.
30. Wang L. et al. A novel pyrene fluorescent sensor based on the π - π Interaction between pyrene and graphene of graphene-cadmium telluride quantum dot nanocomposites. *Spectroscopy Letters*. 2015. T. 48. №. 10. C. 748-756.
31. Carrillo-Carrión C., Simonet B. M., Valcárcel M. Carbon nanotube-quantum dot nanocomposites as new fluorescence nanoparticles for the determination

of trace levels of PAHs in water. *Analytica chimica acta*. 2009. T. 652. №. 1-2. C. 278-284.

32. Li B. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons adsorption onto graphene: a DFT and AIMD study. *Materials*. 2018. T. 11. №. 5. C. 726.

33. Wang J., Chen Z., Chen B. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by graphene and graphene oxide nanosheets. *Environmental science & technology*. 2014. T. 48. №. 9. C. 4817-4825.

34. Adegoke O. et al. Alloyed quaternary/binary core/shell quantum dot-graphene oxide nanocomposite: Preparation, characterization and application as a fluorescence “switch ON” probe for environmental pollutants. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. T. 720. C. 70-78.

35. Yang L. et al. Sensitive detection of polycyclic aromatic hydrocarbons using CdTe quantum dot-modified TiO₂ nanotube array through fluorescence resonance energy transfer. *Environmental science & technology*. 2010. T. 44. №. 20. C. 7884-7889.

36. Whitcombe M. J., Kirsch N., Nicholls I. A. Molecular imprinting science and technology: a survey of the literature for the years 2004–2011. *Journal of Molecular Recognition*. 2014. T. 27. №. 6. C. 297-401.

37. Tiu B. D. B., Krupadam R. J., Advincula R. C. Pyrene-imprinted polythiophene sensors for detection of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016. T. 228. C. 693-701.

38. Kumar R. et al. 1, 3-Bis (cyanomethoxy) calix [4] arene capped CdSe quantum dots for the fluorogenic sensing of fluorene. *RSC advances*. 2017. T. 7. №. 23. C. 14015-14020.

39. Duong H. D. et al. Amplification of fluorescence emission of CdSe/ZnS QDs entrapped in a sol–gel matrix, a new approach for detection of trace level of PAHs. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2011. T. 157. №. 1. C. 139-145.

40. Walekar L. S. et al. FRET based integrated pyrene-AgNPs system for detection of Hg (II) and pyrene dimer: Applications to environmental analysis. *Spectro-*

chimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2018. T. 198. C. 168-176.

41. Ledesma J. et al. Thymine based copolymers: feasible sensors for the detection of persistent organic pollutants in water. *RSC advances*. 2017. T. 7, №.77. C. 49066-49073.

42. Medina-Castillo A. L. et al. Novel strategy to design magnetic, molecular imprinted polymers with well-controlled structure for the application in optical sensors. *Macromolecules*. 2010. T. 43, №. 1. C. 55-61.

43. Zong C. et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy for bioanalysis: reliability and challenges. *Chemical reviews*. 2018. T. 118. №. 10. C. 4946-4980.

44. Mosier-Boss P. A. Review of SERS substrates for chemical sensing. *Nanomaterials*. 2017. T. 7. №. 6. C. 142.

45. Szlag V. M. et al. Molecular affinity agents for intrinsic surface-enhanced Raman scattering (SERS) sensors. *ACS applied materials & interfaces*. 2018. T. 10. №. 38. C. 31825-31844.

46. Bao L. et al. Surface enhanced Raman spectroscopic detection of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) using a gold nanoparticles-modified alginate gel network. *Analyst*. 2012. T. 137. №. 17. C. 4010-4015.

47. Dribek M. et al. Organometallic nanoprobe to enhance optical response on the polycyclic aromatic hydrocarbon benzo [a] pyrene immunoassay using SERS technology. *Environmental Science and Pollution Research*. 2017. T. 24. №. 35. C. 27070-27076.

48. Ayas S. et al. Label-free nanometer-resolution imaging of biological architectures through surface enhanced Raman scattering. *Scientific reports*. 2013. T. 3. C. 2624.

49. Chen J., Huang Y. W., Zhao Y. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons using Raman and surface-enhanced Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2015. T. 46. №. 1. C. 64-69.

50. Du J., Jing C. Preparation of thiol modified Fe₃O₄@ Ag magnetic SERS probe for PAHs detection and identification. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2011. T. 115, №. 36. C. 17829-17835.

51. Du J. et al. Au nanoparticles grafted on Fe₃O₄ as effective SERS substrates for label-free detection of the 16 EPA priority polycyclic aromatic hydrocarbons. *Analytica Chimica Acta*, 2016, T. 915. C. 81-89.

52. Xie Y. et al. Sensing of polycyclic aromatic hydrocarbons with cyclodextrin inclusion complexes on silver nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering. *Analyst*. 2010. T. 135. №. 6. C. 1389-1394.

53. Xie Y. et al. Selective SERS detection of each polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) in a mixture of five kinds of PAHs. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2011. T. 42, №. 5. C. 945-950.

54. Hahm E. et al. β -CD dimer-immobilized Ag assembly embedded silica nanoparticles for sensitive detection of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Scientific reports*. 2016, T. 6. №. 1. C. 1-7.

55. Tijunelyte I. et al. Diazonium salt-based surface-enhanced Raman spectroscopy nanosensor: Detection and quantitation of aromatic hydrocarbons in water samples. *Sensors*. 2017. T. 17. №. 6. C. 1198.

56. Fu S. et al. Functionalized Au nanoparticles for label-free Raman determination of ppb level benzopyrene in edible oil. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2015, T. 212. C. 200-206.

57. Dribek M. et al. Organometallic nanoprobe to enhance optical response on the polycyclic aromatic hydrocarbon benzo [a] pyrene immunoassay using SERS technology. *Environmental Science and Pollution Research*. 2017. T. 24, №.35. C. 27070-27076.

58. Zengin A., Tamer U., Caykara T. SERS detection of polyaromatic hydrocarbons on a β -cyclodextrin containing polymer brush. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2018. T. 49, №. 3. C. 452-461.

59. Tang S. et al. Efficient enrichment and self-assembly of hybrid nanoparticles into removable and magnetic SERS substrates for sensitive detection of envi-

ronmental pollutants. *ACS applied materials & interfaces*. 2017. T. 9. №. 8. C. 7472-7480.

60. Jing L. et al. Hydrophobic gold nanostructures via electrochemical deposition for sensitive SERS detection of persistent toxic substances. *Rsc Advances*. 2015. T. 5, №. 18. C. 13443-13450.

61. Wang X. et al. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water with gold nanoparticles decorated hydrophobic porous polymer as surface-enhanced Raman spectroscopy substrate. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2015. T. 139. C. 214-221.

62. López-Tocón I. et al. Multicomponent direct detection of polycyclic aromatic hydrocarbons by surface-enhanced Raman spectroscopy using silver nanoparticles functionalized with the viologen host lucigenin. *Analytical chemistry*. 2011. T. 83. №. 7. C. 2518-2525.

63. Zoski C. G. (ed.). Handbook of electrochemistry. Elsevier, 2006.

64. Allen J. B., Larry R. F. Electrochemical methods fundamentals and applications. John Wiley & Sons, 2001.

65. Zhu C. et al. Electrochemical sensors and biosensors based on nanomaterials and nanostructures. *Analytical chemistry*. 2015. T. 87, №. 1. C. 230-249.

66. Zeng Y. et al. Nanomaterial-based electrochemical biosensors for food safety. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2016. T. 781. C. 147-154.

67. Shao Y. et al. Graphene based electrochemical sensors and biosensors: a review. *Electroanalysis*. 2010. T. 22. №. 10. C. 1027-1036.

68. Tovidé O. et al. Graphenated polyaniline-doped tungsten oxide nanocomposite sensor for real time determination of phenanthrene. *Electrochimica Acta*. 2014. T. 128. C. 138-148.

69. Tovidé O. et al. Electro-oxidation of anthracene on polyanilino-graphene composite electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2014. T. 205. C. 184-192.

70. Hamnca S. et al. Development of graphenated polyamic acid sensors for electroanalytical detection of anthracene. *Journal of Nano Research. Trans Tech Publications Ltd*, 2016. T. 43. C. 11-22.

71. Ni Y. et al. Electrochemical detection of benzo (a) pyrene and related DNA damage using DNA/hemin/nafion–graphene biosensor. *Analytica chimica acta*. 2014. T. 821. C. 34-40.

72. Yu X. Y., Liu Z. G., Huang X. J. Nanostructured metal oxides/hydroxides-based electrochemical sensor for monitoring environmental micropollutants. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*. 2014. T. 3. C. 28-35.

73. Shah A. et al. Synthesis, characterization, and application of Au–Ag alloy nanoparticles for the sensing of an environmental toxin, pyrene. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2015. T. 45. №. 5. C. 463-472.

74. Fayemi O. E., Adekunle A. S., Ebenso E. E. Electrochemical detection of phenanthrene using nickel oxide doped PANI nanofiber based modified electrodes. *Journal of Nanomaterials*. 2016. T. 2016.

75. Makelane H. R. et al. Electrochemical interrogation of G3-poly (propylene thiophenoimine) dendritic star polymer in phenanthrene sensing. *Sensors*. 2015. T. 15. №. 9. C. 22343-22363.

76. Makelane H. et al. Phase Selective Alternating Current Voltammetric Signalling Protocol: Application in Dendritic Co-polymer Sensor for Anthracene. *Electroanalysis*. 2017. T. 29. №. 8. C. 1887-1893.

77. Qiao X. et al. One-step electrosynthesis of cadmium/aluminum layered double hydroxides composite as electrochemical probe for voltammetric detection of anthracene. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2018. T. 808. C. 35-40.

78. Sehatnia B. et al. Sensitive molecular determination of polycyclic aromatic hydrocarbons based on thiolated Calix [4] arene and CdSe quantum dots (QDs). *Journal of Applied Electrochemistry*. 2014. T. 44. №. 6. C. 727-733.

79. Liu S. et al. Alizarin red S functionalized mesoporous silica modified glassy carbon electrode for electrochemical determination of anthracene. *Electrochimica Acta*. 2015. T. 160. C. 108-113.

80. Hamnca S. et al. Development of graphenated polyamic acid sensors for electroanalytical detection of anthracene. *Journal of Nano Research*, 2016. T. 43. C. 11-22.

81. Ngema X. T. et al. Spectro-electrochemical of detection anthracene at electrodeposited polyamic acid thin films. *Journal of Nano Research*. Trans Tech Publications Ltd, 2016. T. 44. C. 63-78.

82. Ni Y. et al. Electrochemical detection of benzo (a) pyrene and related DNA damage using DNA/hemin/nafion–graphene biosensor. *Analytica chimica acta*. 2014. T. 821. C. 34-40.

83. Wang C. et al. A dendritic nanosilica-functionalized electrochemical immunosensor with sensitive enhancement for the rapid screening of benzo [a] pyrene. *Electrochimica acta*. 2011. T. 56. №. 5. C. 1988-1994.

84. Lin M. et al. Electrochemical immunoassay of benzo [a] pyrene based on dual amplification strategy of electron-accelerated Fe₃O₄/polyaniline platform and multi-enzyme-functionalized carbon sphere label. *Analytica chimica acta*. 2012. T. 722. C. 100-106.

85. Lin M. et al. Construction of sensitive amperometric immunosensor based on poly (amidoamine) dendrimer and one-step ionic-liquid-assisted graphene/chitosan platform for benzo [a] pyrene detection. *Int. J. Electrochem. Sci*. 2012. T. 7. C. 965-978.

86. Muzyka K. et al. Progress and challenges in electrochemiluminescent aptasensors. *Biosensors and Bioelectronics*. 2017. T. 92. C. 241-258.

87. Li J. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon detection by electrochemiluminescence generating Ag/TiO₂ nanotubes. *Analytical chemistry*. 2010. T. 82. №. 17. C. 7357-7361.

88. Wasalathanthri D. P. et al. High-throughput metabolic genotoxicity screening with a fluidic microwell chip and electrochemiluminescence. *Lab on a Chip*. 2013. T. 13. №. 23. C. 4554-4562.

89. Mani V. et al. based electrochemiluminescent screening for genotoxic activity in the environment. *Environmental science & technology*. 2013. T. 47. №. 4. C. 1937-1944.

90. Yang M., Wang Y., Wang H. β -cyclodextrin functionalized CdTe quantum dots for electrochemiluminescent detection of benzo [a] pyrene. *Electrochimica Acta*. 2015. T. 169. C. 7-12.
91. Hercules, D. M. *Science* 1964, *145*, 808.
92. (3) Visco, R. E.; Chandross, E. A. *J. Am. Chem. Soc.* 1964, *86*, 5350.
93. (4) Santhanam, K. S. V.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1965, *87*, 139.
94. Harvey, N. *J. Phys. Chem.* 1929, *33*, 1456.
95. *Electrogenerated Chemiluminescence*; Bard, A. J., Ed.; Dekker: New York, 2004.
96. Beideman, F. E.; Hercules, D. M. *J. Intense and Tunable Electrochemiluminescence of Corannulene*. *Phys. Chem.* 1979, *83*, 2203.
97. Faulkner, L. R.; Tachikawa, H.; Bard, A. J. Electrogenerated chemiluminescence. VII. Influence of an external magnetic field on luminescence intensity. *J. Am. Chem. Soc.* 1972, *94*, 691-699.
98. Tachikawa, H.; Bard, A. J. Effect of solvent and magnetic field on ECL of rubrene systems. *Chem. Phys. Lett.* 1974, *26*, 246.
99. Pighin, A.; Conway, B. E. *J. Electrochem. Soc.* 1975, *122*, 619.
100. Periasamy, N.; Santhanam, K. S. V. Studies on efficiencies of electrochemiluminescence of rubrene. *Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A* 1974, *80*, P.194-206.
101. Kim, J.; Faulkner, L. R. *J. Am. Chem. Soc.* 1988, *110*, 112.
102. Kapturkiewicz, A. *J. Electroanal. Chem.* 1994, *372*, 101.
103. Fleet, B.; Kirkbright, G. F.; Pickford, C. J. The electrogenerated chemiluminescence of pyrene and some related compounds. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 1971. *30*, P.115-121.
104. Weller, A.; Zachariasse, K. Chemiluminescence from radical ion recombination. Experimental evidence for triplet—triplet annihilation mechanism. *Chem. Phys. Lett.* 1971, *10*, 197-200.
105. Rubinstein, I.; Bard, A. J. Electrogenerated chemiluminescence. 37. Aqueous ecl systems based on tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(2+) and oxalate or organic acids. *J. Am. Chem. Soc.* 1981, *103*, P.512-516.

106. Miao W., Choi J. P., Bard A. J. Electrogenenerated chemiluminescence 69: The Tris (2, 2 '-bipyridine) ruthenium (II),(Ru (bpy) $32+$)/Tri-n-propylamine (TPrA) system revisited A new route involving TPrA $\bullet+$ Cation Radicals. *Journal of the American Chemical Society*. 2002. Т. 124, №. 48. С. 14478-14485.

107. Hanif S. et al. Electrochemiluminescence of luminol-tripropylamine system. *Electrochimica Acta*. 2016. Т. 196. С. 245-251.

108. Richter M. M. Electrochemiluminescence (ecl). *Chemical Reviews*. 2004. Т. 104. №. 6. С. 3003-3036.

109. Miao W. Electrogenenerated chemiluminescence and its biorelated applications. *Chemical reviews*. 2008. Т. 108. №. 7. С. 2506-2553.

110. Музика К. М. Технологія створення електрохемілюмінесцентного мікрофлюїдного пристрою біомедичного призначення : дис. ... канд. техн. наук : 05.27.06 «Технологія, обладнання та виробництво електронної техніки» / К. М. Музика ; М-во освіти і науки України, Харків. нац. ун-т радіоелектроніки. Харків, 2007. 343 с.

111. Osa T., Kuwana T. Non-aqueous electrochemistry using optically transparent electrodes. *J. Electroanal. Chem*. 1969. Т. 22 P. 389-406.

112. Dick J. E., Renault C., Kim B.-K., and Bard A.J. Electrogenenerated Chemiluminescence of Common Organic Luminophores in Water Using an Emulsion System. *Journal of the American Chemical Society*. 2014. Т. 136 (39), P. 13546-13549.

113. Біотехнологія: підручник / В.Г. Герасименко, М.О. Герасименко, М.І. Цвіліховський та ін.. Київ : ІНК ОС, 2006. 648 с.

114. Блинов Л.М. Ленгмюровские пленки. *Успехи физических наук*.1988. Т. 155, №3. С. 443...480.

115. Рожицкий Н.Н., Бых А.И., Красноголовец М. А. Электро-химическая люминесценция: монографія. Харків. ХТУРЕ, 2000. 320 с.

116. Музика К.М., Білаш О.М., Кукоба А.В. Технологія розробки сенсорної зони електрохемілюмінесцентної мікрофлюїдної системи на базі методу Лангмюра-Блоджетт. *Системи обробки інформації*. 2007. С. 64-66.

117. Сушко О. А. Нанопотонний метод та сенсорна система для визначення біологічно активних канцерогенних речовин у рідиннофазних середовищах: дис. канд. техн. наук : 05.11.17. Харків, 2015. 169 с.

118. Жолудов Ю. Т. Многофункциональный электрохемилюминесцентный элемент с пленками Ленгмюра-Блоджетт на электроде: дис. канд. физ.-мат. наук : 01.04.01. Харьков, 2007. 178 с.

119. Кукоба Е.А. Определение полиаценов в воде с использованием Ленгмюр-Блоджеттовской электрохемилюминесцентной технологии. *Восточно-европейский журнал передовых технологий*. 2012. Т. 55, №1/5. С. 28—31.

120. Білаш О.М., Кукоба А.В. Електрохемилюмінесценція у водних розчинах рубрену та 9,10-дифенілантрацену, інкорпорованих в Ленгмюр-Блоджеттівські шари. *Вісник Харківського національного університету*. 2007. Вип. 15(38)., №770 Хімія. С. 56-61.

121. 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, T.546 №2, С. 360–363

122. Omer, Khalid M. Electrogenenerated chemiluminescence of Aromatic Hydrocarbon Nanoparticles in an Aqueous Solution / Khalid M. Omer and Allen J. Bard. *J. Phys. Chem. C* 2009, Vol. 113, No. 27, P. 11575–11578.

123. Mori J., Miyashita Y., Oliveira D.et al. A Fabrication Method of Organic Nanocrystals Using Stabilizer-Free Emulsion. *Cryst. Growth*. 2009, 311, 553.

124. Horn, D., Rieger, J. *Angew Chem., Organic Nanoparticles in the Aqueous Phase-Theory, Experiment, and Use*. 2001, 40, P.4330-4361.

125. Никонова З.И., Карташова Н.А. Экстракция нейтральными органическими соединениями. М.: Атомиздат, 1078. 600 с.: іл.

126. Морозова Э.Я. Коллоидная химия. Конспект лекций. Витебск: ВГМУ, 2003. 86 с.

127. Буркерт У. Молекулярная механика Пер.с англ. / У. Буркерт, Н. Эллинджер. Москва: Мир, 1986. 364 с.

128. Шайтан В. Молекулярная динамика белков и пептидов / В. Шайтан, К. Терёшкина. Москва: Ойкос, 2004. 103 с.
129. 339. Товбин Ю. Метод молекулярной динамики в физической химии / Ю.К. Товбин. Москва: Наука, 1996. 334 с.
130. 340. Haile J. M. Molecular dynamics simulation: elementary methods / J.M. Haile. New York: Wiley, 1997. 489 p.
131. 341. D. Marx, Ab Initio molecular dynamics: basic theory and advanced methods / D. Marx, J. Hutter. Cambridge: Cambridge University Press, 2009. 567 p.
132. Минкин В.И. Теория строения молекул, Ростов на/Д.: Феникс, 1997. 560 с.
133. Warren J. Hehre Ab initio molecular orbital theory / J. Warren. New York: Wiley, 1986. 548 p.
134. Sholl D. Density functional theory: a practical introduction / D. Sholl and J. A Steckel, New York: Wiley, 2009. 252 p.
135. Музика, К. М. Обчислювальний експеримент в обґрунтуванні вибору функціонального мономеру для «штучного рецептора» на меламін. *Сенсорна електроніка та мікросистемні технології*. 2014. Т. 11, № 1. С. 33-41.
136. Muzyka K. Theoretical study of energy characteristics of "artificial receptor" on melamine in pre-polymerization phase. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2015. Vol. 7. Article number 01017.
137. Музика К. Метод теорії функціонала густини у дослідженні псевдо-іммунологічної специфічності штучного рецептора на меламін / К. Музика. *Східно-європейський журнал передових технологій*. 2014. №5(6). С. 22-26.
138. Groom, C. R.; Bruno, I. J.; Lightfoot, M. P.; Ward, S. C. The Cambridge Structural Database. *ActaCryst.*, B72, p. 171–179 (2016).
139. Hohenstein E. G., Chill S. T., Sherrill C. D. Assessment of the performance of the m05-2x and m06-2x exchange correlation functionals for noncovalent interactions in biomolecules. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 4, No. 12, p. 1996–2000 (2008).

140. Boys S. F., Bernardi F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. *Mol. Phys.*, 19, p. 553–566 (1970).

141. Frisch M.J. Gaussian 09, Revision A.01 / M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, and D.J. Fox. Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2009.

142. O. Trott, A. J. Olson. AutoDock Vina: improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization, and multithreading. *Comput. Chem.* 31, pp. 455-461 (2010).

143. E. G. Hohenstein. Assessment of the performance of the M05–2X and M06–2X exchange-correlation functionals for noncovalent interactions in biomolecules. *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2008. Vol.4(12). P. 1996–2000.

144. Simon, S. How does basis set superposition error change the potential surfaces for hydrogen bonded dimers? *J. Chem. Phys.* 1996. Vol.105. P. 11024-11031.

145. Cossi M. Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model. *J. Comp. Chem.* 2003. Vol. 24. P. 669-681.

146. Dennington R. GaussView, Version 5 / R. Dennington, T. Keith, J. Millam, Semichem Inc. Shawnee Mission KS, 2009.

147. Wang Yu, et al. Effect of AC-Powered Water Electrolysis on the Structural and Optical Properties of Indium Tin Oxide Thin Films. *Journal of the American Ceramic Society*. 2005. Vol.88, (4), P.1007-1009.

148-160 (ДОДАТОК Е)

161. Lepikh Y. I., Lavrenova T. I., Sadovaja N. M. Structural-phase and Electrophysical Properties of Nanocomposites Based on the “Glass-Ni₃B” System, Received by the Cathode Beam Annealing. 2017.

162. Lepikh Y. I. et al. Heterojunction photodetector of IR-radiation. 2017 International Conference on Information and Telecommunication Technologies and Radio Electronics (UkrMiCo). IEEE, 2017. С. 1-4.

163. Lepikh Y. I., Lavrenova T. I., Sadovaja N. M. Structural-phase and Electrophysical Properties of Nanocomposites Based on the “Glass-Ni₃B” System, Received by the Cathode Beam Annealing. 2017.

164. Gevelyuk S. A. et al. Photoluminescence of SnO₂ nanoparticle ensemble in porous glass with column structure. 2019 IEEE 8th International Conference on Advanced Optoelectronics and Lasers (CAOL). IEEE, 2019. С. 416-419.

165. Павлов С. В. и др. Проблеми і шляхи створення ефективних оптико-електронних ІС. Оптико-електронні інформаційно-енергетичні технології. № 2: 72-79. 2017.

166. Kozlovska T. I., Pavlov S. V. Optoelectronic means for diagnosing of human pathologies. 2019.

167. Зильгараева А. К., Смайлов Н. К., Павлов С. В. технологии неинвазивных оптических методов определения уровня глюкозы в крови. Оптико-електронні інформаційно-енергетичні технології. 2019. Т. 37. №. 1. С. 55-62.

168. Zholudov, Yu. T. Electrogenerated chemiluminescence in systems with tetraphenylborate anion as a co-reactant / Y.T. Zholudov, O.M. Bilash, A.V. Kukoba, M.M. Rozhitskii. *Analyst* (2011), vol. 136. P. 598-604.

ДОДАТКИ

ДОДАТОК А

Максимуми довжин хвиль поглинання та випромінювання деяких ПАВ

ПАВ	Максимум поглинання, λ_{abs} , нм	Максимум люмінесценції λ_{lum} , нм
Пірен	331	384
Фенантрен	248	365
Флуорантен	284	454
Антрацен	248	395
Хризен	262	377
3,4-бензпірен	378	400
1,2-бензантрацен	284	385
Бензо[<i>c</i>]фенантрен	275	390
Бензо[<i>b</i>]флуорантен	295	426
Бензо[<i>j</i>]флуорантен	313	498
Бензо[<i>g,h,j</i>]перилен	295	415
Метилхолантрен	291	414
Дибенз[<i>a,h</i>]антрацен	280	380

Окислювально-відновний потенціал ПАВ теж корелює з їх розміром.

Таблиця 1.2 – Електродний потенціал молекул ПАВ відносно стандартного водневого електрода [7]

ПАВ	Електродний потенціал (В)
бензен	-3.42
біфеніл	-2.60
нафталін	-2.51
антрацен	-1.96
фенантрен	-2.46
перилен	-1.67
пентацен	-1.35

ДОДАТОК Б

Узагальнені дані щодо матеріалу сенсорного нанокompозиту, ЛДК, МВ, середовища детектування ФЛ-сенсорних елементів для визначення ПАВ

Нанокompозит	Аналіти	ЛДВ, М	МВ, М	Середовище детектування	Пос
1	2	3	4	5	6
L-cys-CdSeTe/ ZnSe/ZnSGO	Фенантрен Антрацен Пірен Нафталін	$0 - 0.5 \times 10^{-6}$	1.07×10^{-9} 1.46×10^{-9} 1.29×10^{-9} 2.02×10^{-9}	Вода Millipore	29
L-cys- CdSeTeS/ZnS- GO	Фенантрен	$0.1 - 0.5 \times 10^{-6}$	2.26×10^{-9}	Вода Millipore	34
GO-CdTe	Пірен	60×10^{-9} $- 2 \times 10^{-6}$	40.2×10^{-9}	Вода	30
CAD@CdSe	Флуорен	$1-10 \times 10^{-9}$	0.8×10^{-9}	Хлороформ	38
β -CD- CdSe/ZnS	Антрацен	$0 - 10 \times 10^{-6}$	16×10^{-9}	-	28
SWCNT-QDs	Пірен Бензпірен Бензантрацен Перилен	$0.0004 - 0.05 \times 10^{-6}$ $0.0007 - 0.05 \times 10^{-6}$ $0.002 - 0.1 \times 10^{-6}$ $0.001 - 0.05 \times 10^{-6}$	0.1×10^{-9} 0.2×10^{-9} 0.7×10^{-6} 0.3×10^{-9}	Річкова вода, водопровідна, мінеральна во- да	31
CdSe/ZnS QDs@ sol-gel matrix	Антрацен Фенантрен Пірен	$0.01 - 0.1 \times 10^{-6}$ $0.01 - 0.1 \times 10^{-6}$ $0.005 - 0.05$ $\times 10^{-6}$	1.518×10^{-9} 5.405×10^{-9} 1.089×10^{-9}	Вода	39
β -CD-CdTe	Фенантрен Аценафтен	$0.5 - 75 \times 10^{-6}$ $1.0 - 25 \times 10^{-6}$	0.5×10^{-6} 0.085×10^{-6}	-	28
CA[n]@SiO ₂ @ CdTe NPs. (n = 4, 7)	Антрацен Пірен	$0.1 - 50 \times 10^{-6}$	24.5×10^{-9} 29.4×10^{-9}	-	27
CdTe- TiO ₂ нанотру- бки	Бензо [a] пі- рен	$400 \times 10^{-9} -$ 40×10^{-12}	15×10^{-12}	Вода з під крану, мінерал- ьна, річкова вода	35
Пірен-AgNPs- Hg	Пірен	$0.494 -$ 2.97×10^{-6}	49.4×10^{-9}		40
Пірен- політі- офен МІП	Пірен	$0.01 - 1.0 \times 10^{-6}$	0.01×10^{-6}		37
МІР (на основі тиміну)	Бензпірен	$0.217 -$ 1.98×10^{-9}	39.6×10^{-12}	DMSO розчинник	41
Fe ₃ O ₄ -МІП	Пірен	$0.124 -$ 0.445×10^{-6}	9.88×10^{-8}	Вода або ацетоніт- рил/вода	42

ДОДАТОК В

Узагальнені дані щодо матеріалу сенсорного наноконструкту, ЛДК, МВ, середовища детектування SERS -сенсорних елементів для визначення ПАВ

Субстрат	Аналіт	ЛДК, М	МВ, М	Середовище	Посил.
Макромолекули					
β -CD димер@Ag @SiO ₂	Перилен	$1 \times 10^{-6} - 10^{-2}$	1×10^{-6}	ДСМ	54
β -CD-Au	Антрацен Пірен	$1 \times 10^{-5} - 7.5 \times 10^{-3}$; $7.5 \times 10^{-6} - 5 \times 10^{-4}$	10×10^{-6} ; 7.5×10^{-6}	Вода	52
β -CD-SH-AuNPs/PGM A- β -CD	Антрацен Пірен	$2.5 - 10 \times 10^{-9}$; $10 - 25 \times 10^{-9}$	0.8×10^{-9} ; 2.4×10^{-9}	-	58
Au НЧ модифіковані альгінатом	Бензо [а] пірен	$1 \times 10^{-9} - 1 \times 10^{-3}$	0.485×10^{-9}	Річкова, мінеральна, водопровідна вода	46
Магнітні наночастки					
Fe ₃ O ₄ @AuN Rs	ПАВ	$1 \times 10^{-10} - 1 \times 10^{-7}$	0.1×10^{-9}		59
Fe ₃ O ₄ @Au	ПАВ	$2 - 1000 \times 10^{-9}$	$100 - 5 \times 10^{-9}$		44
Інші субстрати					
Гідрофобні золоті наноструктури	Флуорантен	$0.02 - 200 \times 10^{-6}$	6.7×10^{-9}	-	60
AuNPs-GMA-EDMA	Антрацен Фенантрен Пірен	$1 \times 10^{-7} - 5 \times 10^{-5}$; $5 \times 10^{-7} - 5 \times 10^{-5}$; $5 \times 10^{-7} - 5 \times 10^{-5}$	0.93×10^{-7} ; 4.5×10^{-7} ; 1.1×10^{-7}		61
Ag НЧ-люцегенін	Антрацен Пірен Бен-зо [с] фенантрен	$1 - 100 \times 10^{-6}$	1×10^{-6} ; 1×10^{-7} ; 1×10^{-7}	-	62

ДОДАТОК Г

Узагальнені дані щодо матеріалу сенсорного нанокompозиту, ЛДК, МВ,
середовища детектування ЕХ -сенсорних елементів для визначення ПАВ

Сенсорний матеріал	ЕХ-метод	ЛДК, М	МВ, М	Середовище	Пос.
Cd/Al-LDHs/GCE	DPV	$0.1 - 100.0 \times 10^{-12}$	0.5×10^{-15}	Розчин електроліту	77
Fe ₃ O ₄ - Калікс [4] арен @ CdSe	SWV	$0.21 - 14 \times 10^{-6}$	0.11×10^{-6}	-	78
ARS-SBA15/GCE	DPV	$1.0 \times 10^{-12} - 10.0 \times 10^{-9}$	0.5×10^{-12}	вода	79
GR-PANI-модифікований GCE	SWV	$0.012 - 1000 \times 10^{-6}$	4.4×10^{-9}	Розчин електроліту	68
Au G3PPT-co-P3HT	PSACV	$3.48 - 56.4 \times 10^{-9}$	2.62×10^{-9}	Забруднена нафтою стічна вода	76
PAA/GO/SPCE GO/SPCE	SWV	$0.375 - 1.25 \times 10^{-6}$ $0.375 - 1.0 \times 10^{-6}$	6.7×10^{-7} 7.42×10^{-7}	Розчин електроліту	80
ІТО/РАА плівки	LSV	$5.15 - 21.5 \times 10^{-3}$	3.79×10^{-6}	Розчин електроліту	81

ДОДАТОК Д

Узагальнені дані щодо матеріалу сенсорного нанокompозиту, ЛДК, МВ, середовища детектування ЕХ -сенсорних елементів на основі біо- та наноматеріалів для визначення поліциклічних ароматичних вуглеводнів

Сенсорний матеріал	ЕХ-метод	ЛДК, М	МВ, М	Середовище	Пос.
1	2	3	4	5	6
Дендритні SiO ₂ НЧ HRP-антитіла	CV	0.01 – 10 × 10 ⁻⁶	8 × 10 ⁻⁹	вода	83
Fe ₃ O ₄ /PANI/Нафіон-імуносенсор	CV	8 × 10 ⁻¹² – 2 × 10 ⁻⁹	4 × 10 ⁻¹²	вода	84
ВаР- Ag/PAMAM/GSC S/GCE імуносенсор	CV	5 × 10 ⁻⁹ – 6 × 10 ⁻⁶	3 × 10 ⁻⁹	вода	85
DNA/гемін/нафіон-графен/GCE	CV	2.0 – 22.00 × 10 ⁻⁸	1.12 × 10 ⁻⁸	вода	82

ДОДАТОК Е

ПЕРЕЛІК ПРАЦЬ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Бани-Халед Г. Ф. Х., Музыка Е. Н. Метод молекулярной механики в обосновании выбора функционального мономера специфического к ванкомицину. *Системи обробки інформації*. 2017. №1. С. 152 - 154.
2. Халед Г. Б. Квантово-хімічні дослідження енергії взаємодії між молекулами рубрену та стеариноювою кислотою та рубреном і метиловим ефіром стеаринової кислоти. *Наукові нотатки*. 2018. Том. 63. С. 230 - 234.
3. Snizhko D., Khaled G. B., Muzyka K., Xu G. Apparatus “Spark” for luminescent and electrochemiluminescent measurements. *Przegląd elektrotechniczny*. 2018. P. 38 - 42.
4. Халед Г. Б., Музыка К. М. Квантово-хімічні дослідження комплексів рубрену зі стеариноювою кислотою і поліметилметакрилатом у прогнозуванні ленгмюрогенності. *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*. 2018. Том.15, № 4. С. 67 - 76.
5. Халед, Г. Б., Кукоба А.В., Білаш О.М., Жолудов Ю.Т., Сніжко Д.В., Музыка К.М. Електрохемілюмінесцентна платформа для твердофазного визначення слідових концентрацій поліциклічних ароматичних вуглеводнів. *Радиотехника*. 2018. Том.192. С. 106-112.
6. Konovalova I. S., Shishkina S. V., Bani-Khaled G., Muzyka E. N., Boyko A. N. Intermolecular interactions in crystals of benzene and its mono- and dinitro derivatives: study from the energetic viewpoint. *CrystEngComm*. 2019. Vol. 21, No 18. P. 2908 - 2919.
7. Халед Г.Ф., Кукоба А.В., Білаш О.М., Музыка К.М. *Прикладна радіоелектроніка. Стан і перспективи розвитку*: матеріали 6-го Міжнародного Радіоелектронного Форуму, м. Харків, 17-19 жовтня 2017 р. Харків, 2017. С.165-166.
8. Халед Г.Ф., Кукоба А.В., Белаш Е.М. Технология Ленгмюра-Блоджетт в электрохемилуминесцентном определении полициклических ароматических углеводородов. *Функциональная база нанoeлектроники: тезисы доклада*

IX Международной научной конф., (г.Одесса, 19-22 сентября 2017 г.). Одесса, 2017. С. 89-90.

9. Халед Г.Ф., Кукоба А.В., Музыка К.М. Електрохемілюмінесцентна платформа для твердофазного визначення слідових концентрацій поліциклічних ароматичних вуглеводнів. *Радиоелектроника и молодежь в XXI веке: тезисы доп. 22-й Международного молодежного форума* (м.Харьков, 2018). Харьков, 2018. С.112-113.

10. Snizhko D., Khaled G., Muzyka K., Xu G. *20th International Symposium on Bioluminescence and Chemiluminescence (20th ISBC): Abstract 180601* (Nantes, France, 28-31 May 2018).

11. Kukoba A.V., Bilash O.M., Muzyka K.M. Nanophotonic solid phase transducer for heterogeneous detection of 5,6,11,12-tetraphenyltetracene. *Функциональная база наноэлектроники: сб. научн. тр. X Международной научной конф.* (м. Одесса, 16-21 сентября 2019 г.), Одесса, 2019. С. 126-129.

12. Muzyka K., Khaled G., Kukoba A., Bilash O., Konovalova I. and Xu G., Nanotechnological Electrochemiluminescent Transducer for Heterogeneous Detection of 5,6,11,12-tetraphenyltetracene, *2019 IEEE 39th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO): Abstract* (Kyiv, Ukraine, 17 April 2019), Kyiv, 2019. pp. 526-529.

13. Muzyka K., Zholudov Y., Kukoba A., Gura V., Khaled G. and Xu G. 9,10-diphenylanthracene/Polyvinylbutyral/Glassy Carbon Based Transducer: from Spin Coater Development to Electrochemiluminescent Applications. *2020 IEEE 40th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO): Abstract* (Kyiv, Ukraine, May 2020), Kyiv, 2020. pp. 552-556.