

**КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА**

**РОЖАНЧУК ТЕТЯНА СЕРГІЇВНА**

УДК 543.55:543.62:543.63:543.94

**КОМПОЗИТНІ СИЛКАТНІ ПЛІВКИ ЯК МОДИФІКАТОРИ  
ВУГЛЕЦЕВИХ ЕЛЕКТРОДІВ ДЛЯ ВОЛЬТАММЕТРИЧНОГО  
ВИЗНАЧЕННЯ ДЕЯКИХ АМІНІВ, КИСНЮ І МОЛІБДЕНУ(VI)**

02.00.02 – аналітична хімія

**АВТОРЕФЕРАТ**  
дисертації на здобуття наукового ступеню  
кандидата хімічних наук

**Київ – 2010**

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі аналітичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка

**Науковий керівник** – кандидат хімічних наук, доцент  
**Тананайко Оксана Юріївна,**  
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, доцент кафедри аналітичної хімії

**Офіційні опоненти:** доктор хімічних наук, професор  
**Логінова Лідія Павлівна,**  
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, м. Харків,  
завідувач кафедри хімічної метрології

кандидат хімічних наук, доцент  
**Кормош Жолт Олександрович,**  
Волинський національний університет імені Лесі Українки, м. Луцьк,  
завідувач кафедри аналітичної хімії

Захист відбудеться “31” травня 2010 р. о 14<sup>00</sup> год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.001.03 Київського національного університету імені Тараса Шевченка за адресою: 01601, м. Київ, вул. Володимирська, 64, хімічний факультет, Велика хімічна аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці ім. М. Максимовича Київського національного університету імені Тараса Шевченка (Київ, вул. Володимирська, 58)

Автореферат розісланий “\_\_\_\_\_” квітня 2010 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради  
доктор хімічних наук,  
професор

О.В. Іщенко

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Розробка амперометричних сенсорів на основі модифікованих вуглецевих електродів для визначення біологічно-активних речовин без застосування ртуті – важливе аналітичне завдання. Використання таких електродів покращує експресність, екобезпечність аналізу, дає можливість проведення визначень на місці відбору проби або у живих організмах. Актуальною аналітичною задачею є розробка чутливого елементу амперометричного сенсору для селективного визначення біологічно активного металу молібдену. Зазвичай вольтамметрично  $\text{Mo(VI)}$  визначають на ртутних електродах у вигляді комплексів з електрохімічно-активними лігандами. Біогенні аміни також потребують експресних та селективних методик визначення. Так, складова нуклеїнових кислот – пуринова основа аденін є одним з маркерів при контролі депуринізації ДНК. Розробка сенсорних елементів для експресного визначення аденіну є важливим завданням, зокрема, при непрямому визначенні мутагенних речовин у біологічних об'єктах. Контроль вмісту аміносполук, які входять до складу антивірусних препаратів і не є електроактивними, зокрема (1-(1-адамантил)етиламіну) – римантадину, потребує розробки швидких, надійних і простих методів їх визначення в біологічних рідинах хворих. Цікавим підходом для вирішення даної задачі є використання сенсорів з іммобілізованими гемпротеїнами, оскільки органічні аміни впливають на здатність цих білків зв'язувати субстрати.

Перспективними модифікаторами твердих електродів є одержані за низькотемпературним золь-гель синтезом плівки на основі діоксиду силіцію ( $\text{SiO}_2$ ). Золь-гель матриця є оптимальною для іммобілізації органічних молекул, а також біомолекул, зокрема ферментів. Введення в золі поліелектролітів підвищує електропровідність плівок та може покращити їх адгезію до поверхні вуглецевих електродів. Поліелектроліти надають поверхні іонообмінних властивостей, що сприяє концентруванню протилежно заряджених аналітів перед їх визначенням. Використання підходів темплатного синтезу дозволяє одержувати мезоструктуровані, механічно стійкі плівки з оптимальними сорбційними характеристиками та покращеною афінністю до аналіту. Перспективним напрямком розробки електрохімічних біосенсорів є введення в  $\text{SiO}_2$  плівку, разом з молекулами білку, наночастинок металів, які забезпечують ефективну передачу електронів від активних центрів біомолекул до поверхні електроду. Разом з цим, узагальнюючі рекомендації щодо вибору умов та способу модифікування електродів плівками на основі  $\text{SiO}_2$  у літературі відсутні.

Розробка чутливих елементів амперометричних сенсорів на основі золь-гель модифікованих електродів потребує дослідження впливу всіх зазначених компонентів на вольтамперометричні характеристики вуглецевих електродів, модифікованих композитними плівками на основі  $\text{SiO}_2$  та високомолекулярних органічних сполук, зокрема поліелектролітів і білків.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконана відповідно з Координаційними планами НДР кафедри аналітичної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка «Комбіновані та гібридні методи аналізу із застосуванням адсорбентів, композиційних матеріалів та міцелярних екстрагентів» № 06БФ037-06.

**Мета і завдання дослідження.** Мета роботи – розробити чутливі елементи електрохімічних сенсорів на основі вуглецевих електродів, модифікованих плівками  $\text{SiO}_2$ , для безруттного вольтамметричного визначення пуринової основи аденіну, амінопохідного адамантану та  $\text{Mo(VI)}$ .

Для досягнення поставленої мети необхідно було розв'язати наступні *задачі*:

- розробити методологію отримання стійких плівкових покриттів на основі діоксиду силіцію, що характеризуються: гомогенністю структури, покращеною афінністю до досліджених аналітів, електропровідністю, адгезією до поверхні електродів та прийнятним діапазоном електрохімічної стабільності;

- для покращення стабільності, сорбційних властивостей плівок  $\text{SiO}_2$  та вольтамперометричних характеристик електродів, модифікованих розробленими плівками, дослідити вплив поліелектролітів, що містять четвертинний атом нітрогену або сульфогрупи у своїй структурі за модельними сполуками: гексаціанофератом (III) калію, люмогаліоном, аденіном; на прикладі гемоглобіну дослідити можливість застосування гемпротеїнів для одержання плівок, що надають вуглецевим електродам біокаталітичних властивостей;

- для покращення сорбційних характеристик і спорідненості плівкових покриттів по відношенню до модельних аналітів гексаціаноферату(III) калію, люмогаліону і аденіну застосувати підходи темплатного синтезу за участю неіоногенних поверхнево-активних речовин або молекул аналіту;

- розробити одностадійну процедуру модифікування вуглецевих електродів біокомпозитними плівками на основі  $\text{SiO}_2$  і гемоглобіну; дослідити вплив добавок катіонних і неіоногенних ПАР та колоїдного золота на біокаталітичну активність і стабільність білку, іммобілізованого на поверхні електродів;

- оптимізувати умови використання вуглецевих електродів, модифікованих композитними плівками, для вольтамметричного визначення аденіну, неелектроактивних металів на прикладі молібдену(VI), кисню і речовин, що зменшують електрокаталітичну активність гемоглобіну на прикладі противірусного препарату римантадину; застосувати розроблені методики в аналізі вод, фармацевтичних та біологічних об'єктів.

*Об'єкт дослідження:* закономірності утворення композитних плівок на основі діоксиду силіцію та органічних поліелектролітів та нанесення їх на поверхню вуглецевих електродів для подальшого застосування таких модифікованих електродів в вольтамметричному аналізі.

*Предмет дослідження:* вольтамперометричні характеристики електродів з вуглецевих матеріалів, модифікованих композитними плівками на основі діоксиду силіцію та органічних поліелектролітів, одержаних золь-гель синтезом.

*Методи дослідження:* вольтамперія; спектрофотометрія; титриметрія; атомно-силова мікроскопія, скануюча електрохімічна мікроскопія; високоефективна рідинна хроматографія з мас-спектрометричним детектуванням.

#### **Наукова новизна одержаних результатів**

- Показано, що при синтезі плівкових покриттів на основі  $\text{SiO}_2$  і аніонообмінних поліелектролітів (ПЕ) – полідиметилдіаліламоній хлориду (ПДМДА) та олігоуретансемикарбазиду (ОУТС), як модифікаторів вуглецевих електродів, доцільним є

використання суміші ПЕ у співвідношенні ПДМДА:ОУТС = 8:1, а також введення в золь нПАР розгалуженої структури на основі ефірів сорбітану Tween 20 на рівні 1,8-2,5 ККМ<sub>1</sub>, що забезпечує найбільш стабільні і відтворювані вольтамперометричні характеристики модифікованих електродів і максимальний струм відновлення модельних сполук:  $K_3[Fe(CN)_6]$ , люмогаліону та його комплексу з Мо(VI).

– Показано, що при синтезі плівкових покриттів на основі  $SiO_2$  і катіонообмінних ПЕ – полівінілсульфо кислоти (ПВСК) та полістиролсульфо кислоти (ПССК), як модифікаторів вуглецевих електродів, чутливих до аденіну, доцільним є використання суміші ПЕ з більшим вмістом ПССК, мономерна ланка якого більш гідрофобна. Молярне співвідношенні ПВСК: ПССК= 1:3 у золі забезпечує максимальний та стабільний струм модифікованих електродів. Введення аденіну як темплату на стадії синтезу плівкового покриття  $SiO_2$ -ПЕ дозволяє збільшити чутливість його вольтамперметричного визначення у 3 рази.

– Виявлено синергетичний вплив добавок кПАР цетилтриметиламоній броміду та колоїдного золота в біокомпозитну плівку  $SiO_2$ -гемоглобін на електрокаталітичні властивості капсульованого гемоглобіну, що забезпечує стабільність каталітичного струму відновлення кисню на поверхні електроду, модифікованого біокомпозитною плівкою, протягом більш, ніж 30 циклів вимірювань, збільшує потенціал електрокаталітичного відновлення кисню на 0,2 В, а також дозволяє одержати найбільш рівномірні плівки з максимальною кількістю електроактивного білку.

– Розроблено одностадійну швидку процедуру модифікування вуглеситалового електроду біокомпозитною плівкою  $SiO_2$ -гемоглобін-Au за методом осадження з використанням електрогенерованого каталізатора; модифікований біокомпозитною плівкою електрод має стабільні відтворювані хіміко-аналітичні характеристики.

### **Практичне значення одержаних результатів**

– Розроблено умови одержання плівкових покриттів на основі  $SiO_2$  і ПЕ (ПДМДА, ОУТС, ПВСК, ПССК) на поверхні вуглецевих електродів шляхом нанесення золю при обертанні, що забезпечує утворення стабільних плівок, придатних для сорбційного концентрування та подальшого вольтамперметричного визначення аналітів: Мо(VI) і аденіну. Розроблено умови одержання біокомпозитних плівок  $SiO_2$ -Hb за методом осадження із використанням електрогенерованого каталізатора, що забезпечує утворення тонкого рівномірного шару плівки, в якому досягається кращий контакт білкових молекул з поверхнею електроду.

– Запропоновано методику вольтамперметричного визначення аденіну за допомогою скловуглецевого електроду, модифікованого плівками  $SiO_2$ -катіонообмінний поліелектроліт з межею виявлення аденіну  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л, що не поступається методикам з використанням електроду, модифікованого шаром Hg; визначенню не заважають еквімолярні кількості гуаніну, а також ряд амінокислот, білків, водорозчинних вітамінів на рівні їх вмісту у крові людини.

– Розроблено методики вольтамперметричного визначення розчиненого у воді кисню та римантадину з використанням електроду, модифікованого біокомпозитною плівкою  $SiO_2$ -гемоглобін-Au, у природних водах та біологічних рідинах з межею виявлення 0,1 і 0,4 мг/л відповідно; перевагами розроблених методик є швидкість

аналізу, простота виконання і можливість багаторазового використання модифікованого електроду.

– Продемонстровано можливість використання електроду, модифікованого плівкою  $\text{SiO}_2$ -аніонообмінний поліелектроліт-люмогаліон, для вольтамперметричного визначення  $\text{Mo(VI)}$ . Градувальний графік лінійний в діапазоні  $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л  $\text{Mo(VI)}$ ; визначенню не заважають еквімолярні кількості  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Al(III)}$ ,  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Fe(II, III)}$ .

**Особистий внесок здобувача** полягає в аналізі даних літератури, постановці та проведенні експериментальних досліджень та розробці аналітичних методик. Постановка проблеми, визначення задач досліджень здійснювались науковим керівником к.х.н., доцентом О. Ю. Тананайко за участю дисертанта. Обговорення одержаних результатів та їх узагальнення, формулювання загальних висновків виконувались здобувачем спільно з науковим керівником.

Результати досліджень методами скануючої електрохімічної мікроскопії і атомно-силової мікроскопії були одержані співробітниками лабораторії «Фізичної хімії та мікробіології» університету Анрі Пуанкаре, Нансі, Франція, і обговорені спільно з керівником лабораторії А. Валькаріусом і науковим співробітником М. Етіенном. Обговорення результатів досліджень з наночастинками золота і електродами, модифікованими плівками  $\text{SiO}_2$ - $\text{PE}^+$ , проводили спільно з зав. кафедрою аналітичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка, д.х.н. В.М. Зайцевим. Поліелектроліт ОУТС одержано в лабораторії д.х.н. В.В. Шевченка, Інститут хімії ВМС НАН України, Київ. Ряд досліджень вуглеситалового електроду, модифікованого плівкою  $\text{SiO}_2$ - $\text{Hb}$ , були проведені разом з магістром Є.О. Мазуренком. Визначення римантадину методом вискоэффективної рідинної хроматографії проводилось у співпраці з зав. лабораторії ВЕЖХ-МС О.А. Єгоровим, хімічна компанія «Сполука», Київ. Спектрофотометричні дослідження плівок на основі  $\text{SiO}_2$ , синтезованих в присутності аденіну, були проведені разом з магістром М.Ю. Тітовим.

**Апробація результатів дисертації.** Результати дисертаційної роботи були оприлюднені на VII Всеукраїнській конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2006, робота відзначена дипломом першого ступеню), Міжнародній науковій конференції і XX Українському семінарі «Мембранні та сорбційні процеси і технології» (Київ, 2007 і 2009), X Міжнародному Аналітичному Російсько-Германсько-Українському Симпозіумі «АРГУС'2007–Наноаналітика» (Саратов, Росія, 2007), 74-ій науковій конференції молодих вчених, аспірантів і студентів «Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI ст.» (Київ, 2008), VIII Українській конференції з аналітичної хімії з міжнародною участю «УКАХ-08» (Одеса, 2008), Науково-практичному семінарі студентів, аспірантів і молодих учених «Прикладні аспекти електрохімічного аналізу» (Львів, 2008), Всеукраїнській конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2009» (Харків, 2009, робота відзначена дипломом першого ступеню), П'ятій міжнародній науковій конференції з хімії «Київ–Тулуза» (Київ, 2009).

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 3 статті у наукових фахових виданнях та 10 тез доповідей на конференціях.

**Обсяг і структура дисертації.** Дисертаційна робота викладена на 171 сторінках машинописного тексту, включає 28 таблиць, 57 рисунків; складається із вступу, 6 розділів, загальних висновків та 4 додатків. Список цитованої літератури включає 200 посилань.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету та задачі дослідження, зазначено наукову новизну і практичне значення одержаних результатів.

У **першому розділі** проаналізовано дані літератури та продемонстровано перспективу застосування золь-гель синтезу для розробки модифікуючих покриттів твердих електродів. Виявлено способи покращення хіміко-аналітичних властивостей золь-гель покриттів, а саме: введення поверхнево-активних речовин (ПАР) або молекул аналіту як темплату для покращення сорбційних характеристик; введення поліелектролітів (ПЕ) для забезпечення електропровідних та іонообмінних властивостей, а також покращення адгезії до поверхні; іммобілізація білкових молекул для забезпечення каталітичних властивостей і введення наночастинок металів для покращення електропровідності біокомполімерних матеріалів. Виділено перспективні напрямки використання електродів, модифікованих золь-гель плівками, в аналізі: визначення електрохімічно неактивних металів з використанням електродів з закріпленими органічними реагентами; розробка електродів для селективного визначення окремих органічних молекул в складних сумішах; створення чутливих елементів біосенсорів з стабільним відтворюваним відгуком.

У **другому розділі** обґрунтовано вибір реагентів та методик для проведення експериментів; охарактеризовано об'єкти дослідження. Описано методики отримання плівок за процедурою золь-гель синтезу на основі  $\text{SiO}_2$  і органічних поліелектролітів: аніонообмінних ПЕ – полідиметилдіаліламоній хлориду (ПДМДА, М.м. 100000) та олігоуретансемикарбазиду розгалуженої структури (ОУТС, М.м. 4060) – плівки  $\text{SiO}_2\text{-PE}^+$ ; катіонообмінних ПЕ – полівінілсульфокислоти (ПВСК) і полістиролсульфокислоти (ПССК, М.м. 70000) – плівки  $\text{SiO}_2\text{-PE}^-$ ; плівок, одержаних в присутності аденіну як темплату –  $\text{SiO}_2\text{-PE}^-$ -аден; а також гемпротеїну, гемоглобіну (Hb) – плівка  $\text{SiO}_2\text{-Hb}$ . Золь-гель синтез проводили кислотним гідролізом тетраетоксисилану (ТЕОС). Як структуруючі добавки використовували катіонну ПАР цетилтриметиламоній бромід (ЦТАБ) і 2 типи неіонних ПАР (нПАР): лінійної будови Triton X 100 (клас поліоксietильованих етерів) і розгалуженої будови Tween 20 на основі етерів сорбітану. Одержані в роботі плівки були використані для модифікування поверхонь скелець, вуглесталових (ВЕ) та скловуглецевих електродів (СЕ) за методами нанесення при обертанні і осадження з використанням електрогенерованого каталізатору. Перед використанням плівки  $\text{SiO}_2\text{-PE}^+$ ,  $\text{SiO}_2\text{-PE}^-$  і  $\text{SiO}_2\text{-PE}^-$ -аден обробляли 0,1 моль/л NaCl для видалення ПАР та покращення їх електропровідності, або 70 %  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  для видалення темплату аденіну. Вольтамперометричні вимірювання проводили на аналітичному вольтамперметрі АВА-2 (м. Санкт-Петербург, Росія) в триелектродній електрохімічній комірці: індикаторний електрод – ВЕ або СЕ, немодифіковані або модифіковані плівками на основі  $\text{SiO}_2$ ; електрод порівняння – хлорид-срібний; протиелектрод Pt.

**Третій розділ** присвячено дослідженню вольтамперометричних характеристик ВЕ, модифікованих композитними плівками  $\text{SiO}_2$  та аніонним азобарвником. За струмом відновлення ( $I_k$ ) модельної сполуки  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  оптимізовано склад плівки-модифікатора, що має забезпечувати високий і стабільний електрохімічний відгук модифікованого електроду. На вольтамперограмах всіх досліджених електродів: ВЕ, ВЕ  $\text{SiO}_2$  і ВЕ  $\text{SiO}_2\text{-PE}^+$ , після контакту з розчином модельної сполуки з'являється пік відновлення  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  при  $E_{\text{п}} = +0,10$  В. Найбільший  $I_k$  спостерігається на ВЕ  $\text{SiO}_2\text{-PE}^+$ . При збільшенні концентрації ПДМДА в золі пік відновлення  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  продовжує зростати, проте стійкість таких плівок на поверхні є невисокою. Для підвищення стійкості плівок, при збереженні їх аніонообмінних властивостей, було використано аніонообмінний олігомер ОУТС. Мономерна ланка олігомеру містить, крім четвертинного нітрогену, також вторинну аміно- і карбонільну групи, які можуть утворювати водневі зв'язки з матрицею  $\text{SiO}_2$ . Максимальний і стабільний  $I_k$

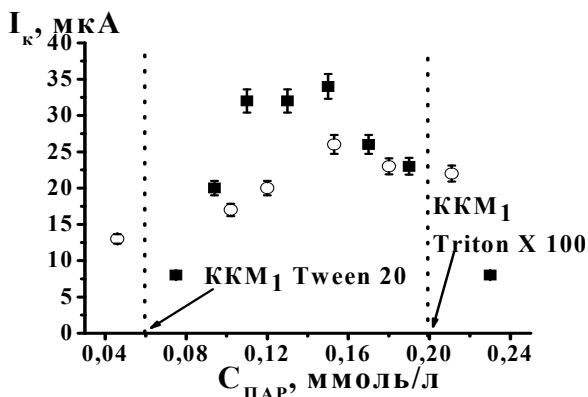


Рис. 1. Залежність струму відновлення  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  ( $E_{\text{п}}=0,10$  В,  $C=1 \cdot 10^{-3}$  моль/л) на ВЕ  $\text{SiO}_2\text{-PE}^+$ , від концентрації нПАР в золі: ■—Tween 20, ○—Triton X 100

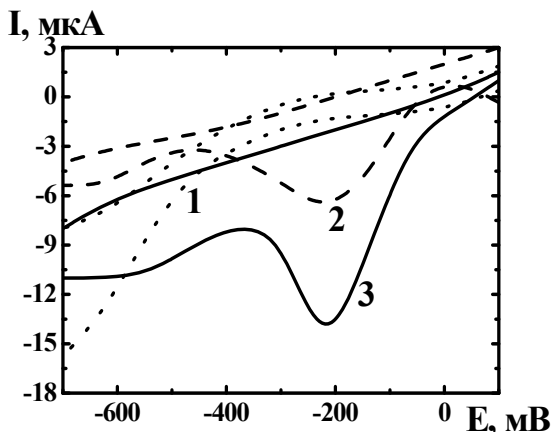


Рис. 2. Циклічні вольтамперограми, зареєстровані на немодифікованому ВЕ (1) та ВЕ, модифікованому Hg (2), в розчині ЛГ і на ВЕ  $\text{SiO}_2\text{-PE}^+\text{-ЛГ}$  (3) в фоновому розчині.  $C_{\text{ЛГ}}=5 \cdot 10^{-4}$  моль/л, фон — 0,01 моль/л HCl,  $v=100$  мВ/с.  $t_{\text{сорб}}=10$  хв,  $t_{\text{накоп Hg}}=60$  с

досягається при використанні суміші  $\text{PE}^+$  в золі  $\text{SiO}_2$ , в об'ємному співвідношенні ПДМДА:ОУТС = 8:1. За цих умов на поверхні ВЕ утворюється стабільне модифікуюче покриття. Одержані дані свідчать, що  $\text{PE}^+$  в плівці забезпечує концентрування електроактивної речовини. Введення ОУТС в золь забезпечує кращу адгезію плівок до поверхні електроду.

Збільшення  $I_k$   $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  на ВЕ  $\text{SiO}_2\text{-PE}^+$  спостерігається при використанні неіонних ПАР Tween 20 і Triton X 100 як структуруючих агентів під час синтезу плівок при їх концентраціях в золі 1,8–2,5 і 0,8–1 ККМ<sub>1</sub> відповідно (рис. 1). При використанні Tween 20 величина  $I_k$  є більшою, ніж при введенні Triton X 100, ймовірно, завдяки утворенню пор більшого розміру при використанні нПАР більш розгалуженої будови. Отже, для одержання стійких плівок  $\text{SiO}_2\text{-PE}^+$  з відтворюваними вольтамперними характеристиками доцільно використовувати суміш  $\text{PE}$  різної будови мономерних ланок і нПАР розгалуженої структури.

Люмогаліон (ЛГ) використовують для селективного визначення Mo(VI) на ртутних електродах у вигляді електроактивного комплексу. Для розробки безртутного методу визначення Mo було досліджено сорбцію ЛГ на поверхні ВЕ



$\text{SiO}_2\text{-PE}^+$ . ЛГ активно сорбується поверхнею електроду і стає електрохімічно активним аналогічно до ВЕ, модифікованого шаром Hg (рис. 2, криві 2 і 3). Пік при  $E_p = -0,20$  В на вольтамперограмі ВЕ  $\text{SiO}_2\text{-PE}^+$  після сорбції ЛГ ( $\text{SiO}_2\text{-PE}^+\text{-ЛГ}$ ) (рис. 2, крива 3) можна віднести до відновлення азогрупи ЛГ, згідно даних літератури.

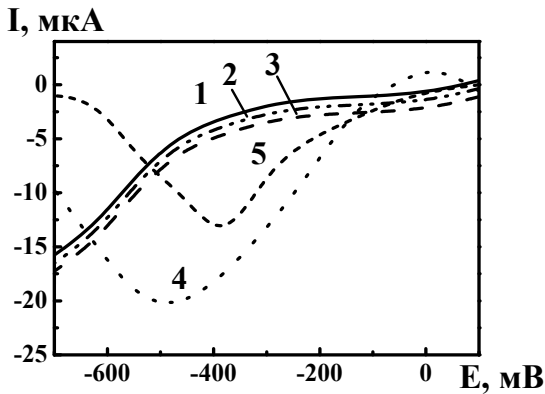


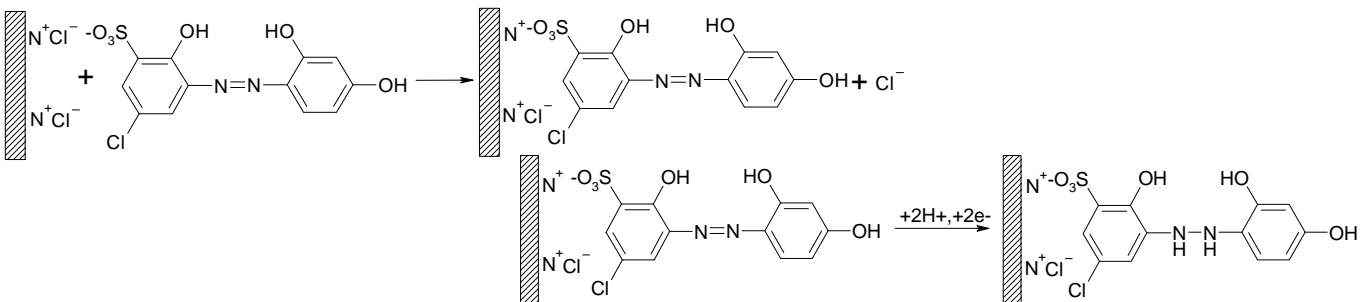
Рис. 3. Катодні вольтамперні криві, зареєстровані на немодифікованому ВЕ (1) та ВЕ, модифікованому Hg (2, 4),  $\text{SiO}_2\text{-PE}^+$  (3) і  $\text{SiO}_2\text{-PE}^+\text{-ЛГ}$  (5), в присутності  $\text{Mo(VI)}$  (1-3,5) і комплексу  $\text{Mo(VI)-ЛГ}$  (4) в розчині.  $C_{\text{ЛГ}} = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л (3),  $C_{\text{Mo}} = 2 \cdot 10^{-5}$  (5) і  $5 \cdot 10^{-5}$  (4) моль/л, фон – 0,01 моль/л  $\text{HCl}$ ,  $\nu = 100$  мВ/с

модифікованому шаром Hg (рис. 3, крива 4).

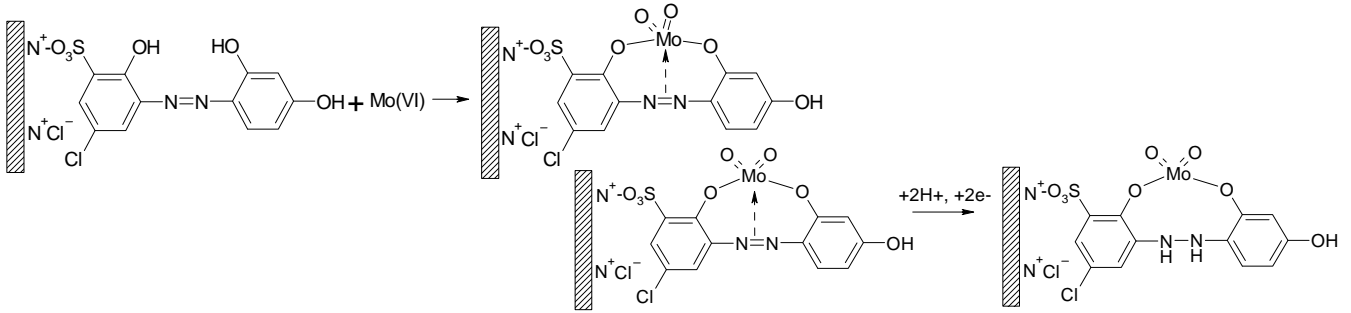
Аналіз спектрів поглинання плівок  $\text{SiO}_2\text{-PE}^+\text{-ЛГ}$  показав, що при рН 1,0–4,0 на поверхні превалує однозарядний аніон ЛГ. Після контакту таких плівок з розчином  $\text{Mo(VI)}$  при рН 2,0 на поверхні утворюється комплекс  $\text{Mo(VI)-ЛГ}$  (1:1), аналогічно до комплексоутворення у водних розчинах. Аналіз вольтамперограм ВЕ  $\text{SiO}_2\text{-PE}^+\text{-ЛГ}$  після контакту з іонами  $\text{Mo(VI)}$  показав, що електрохімічний процес контролюється адсорбцією. Відновлення комплексу на поверхні відбувається за участю протонів, що корелює з даними літератури про відновлення азосполук та їх комплексів з металами на ртутних електродах. На основі отриманих даних запропоновано схему найпростіших перетворень ЛГ та комплексу  $\text{Mo(VI)-ЛГ}$  на поверхні ВЕ  $\text{SiO}_2\text{-PE}^+$ .

Величина  $I_k$  ВЕ  $\text{SiO}_2\text{-PE}^+\text{-ЛГ}$  пропорційна концентрації  $\text{Mo(VI)}$  у розчині в межах  $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Показано можливість регенерації ВЕ  $\text{SiO}_2\text{-PE}^+\text{-ЛГ}$  0,1 моль/л  $\text{NaCl}$  та повторного використання електроду для визначення  $\text{Mo(VI)}$ , що вирішує поставлену задачу розробки чутливого елементу амперметричного сенсору на  $\text{Mo(VI)}$ .

#### Сорбція і електрохімічне відновлення ЛГ:



### Сорбція $\text{Mo(VI)}$ і електрохімічне відновлення $\text{Mo(VI)}$ -ЛГ:



**Четвертий розділ** присвячено одержанню композитних плівок на основі  $\text{SiO}_2$  для сорбції пуринової основи, аденіну, і дослідженню вольтамперометричних характеристик СЕ, модифікованих такими плівками. Спектрофотометричним методом встановлено, що максимальна сорбція аденіну відбувається при рН 2,0-4,0 на плівці, яка містить катіонообмінні поліелектроліти ( $\text{SiO}_2\text{-PE}^-$ ). За цих умов аденін знаходиться у розчині у вигляді однозарядного катіону.

Молекула аденіну має плоску жорстку структуру, отже, його використання в ролі темплату при синтезі плівок може позитивно позначитися на їх спорідненості до аналіту. Перед дослідженнями аденін вимивали з синтезованих плівок 70%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

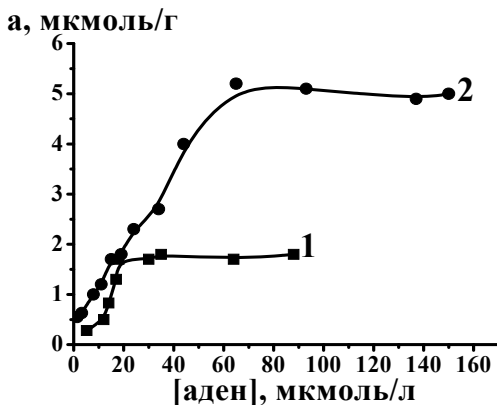


Рис. 4. Ізотерми сорбції аденіну композитними плівками  $\text{SiO}_2\text{-PE}^-$ , синтезованими у відсутності (1) і в присутності (2) аденіну. рН 3,0,  $V=20,0$  мл,  $m=0,12$  г,  $t_{\text{сорбції}} = 90$  хв

Ізотерма сорбції аденіну плівками  $\text{SiO}_2\text{-PE}^-$ , одержаними без введення аденіну, належить до S-типу (рис. 4, крива 1). Ізотерма сорбції аденіну плівками  $\text{SiO}_2\text{-PE}^-$ -аден належить до L4-типу (рис. 4, крива 2), що підтверджує більшу спорідненість даної композитної плівки до аденіну, порівняно з попередньою. Характер ізотерми (крива 2) можна пояснити поступовим заповненням більш доступних пор на поверхні плівки, а потім тих, що розташовані в глибинних шарах. Сорбційна ємність плівок за аденіном становить: для  $\text{SiO}_2\text{-PE}^-$   $a_{\text{max}} = 1,8 \cdot 10^{-6}$  моль/г, для  $\text{SiO}_2\text{-PE}^-$ -аден  $5,1 \cdot 10^{-6}$  моль/г. Отже, плівки  $\text{SiO}_2\text{-PE}^-$ , що були одержані у присутності аденіну, після його видалення мають більшу спорідненість і сорбційну ємність до аденіну, ніж плівки, синтезовані без пуринової основи. Одержані результати можуть свідчити що аденін відіграє роль темплату під час синтезу плівок.

Після контакту з водним розчином аденіну електродів, модифікованих плівками  $\text{SiO}_2\text{-PE}^-$  і  $\text{SiO}_2\text{-PE}^-$ -аден, на вольтамперограмі спостерігається пік окиснення аденіну ( $E_{\text{п}} = +1,60$  В), аналогічно до електроду модифікованого Hg (рис. 5). Струм окиснення аденіну ( $I_a$ ) на СЕ  $\text{SiO}_2\text{-PE}^-$ -аден вищий за аналогічний сигнал для СЕ  $\text{SiO}_2\text{-PE}^-$  (рис.5, криві 4 і 5,), що свідчить про концентрування більшої кількості аденіну на СЕ  $\text{SiO}_2\text{-PE}^-$ -аден. Оптимізацію умов одержання плівки на поверхні СЕ проводили за струмом окиснення сорбованого аденіну ( $I_a$ ). Досліджено

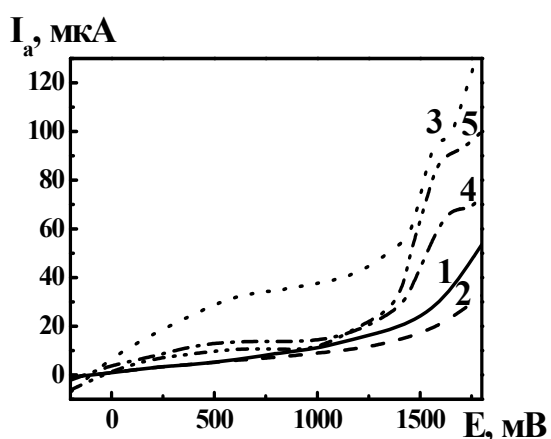


Рис. 5. Анодні вольтамперні криві, зареєстровані на немодифікованому СЕ (1, 2) та СЕ, модифікованому Нг (3) і плівками  $\text{SiO}_2\text{-PE}^-$  (4) і  $\text{SiO}_2\text{-PE}^-$ -аден (5).  $C_{\text{аден}}=1\cdot 10^{-4}$  моль/л (2-5);  $t_{\text{конт}}=15$  хв (4, 5), фоновий електроліт 0,005 моль/л фосфатний буфер рН 3,0,  $\nu=100$  мВ/с

збільшенні рН розчину від 3,0 до 6,0, що корелює з даними літератури для скловуглецевих електродів. Окиснення аденіну на таких електродах відбувається з відщепленням двох протонів і утворенням оксо-груп в 2 і 8 положенні молекули аденіну.

Із збільшенням концентрації аденіну в розчині в межах  $1,0\cdot 10^{-5}$ - $1,0\cdot 10^{-4}$  моль/л при рН 3,5  $I_a$  на СЕ  $\text{SiO}_2\text{-PE}^-$ -аден пропорційно зростає. СЕ  $\text{SiO}_2\text{-PE}^-$ -аден можна регенерувати 70% розчином  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  і багаторазово використовувати. Пуринова основа гуанін на дослідженому електроді окиснюється при потенціалі +1,15 В, проте величина  $I_a$  є значно меншою, ніж для аденіну, при еквімолярному вмісті основ в розчині. Отже, можна очікувати, що гуанін не заважатиме визначенню аденіну.

**П'ятий розділ** присвячено дослідженню вольтамперометричних характеристик ВЕ, модифікованих композитними плівками на основі  $\text{SiO}_2$  і Нб. Електроди, модифіковані Нб, здатні каталітично відновлювати розчинений кисень, що можна використати для розробки чутливих елементів біосенсорів на кисень, а також для визначення речовин, які впливають на електрокаталітичну активність гемпротейнів.

Встановлено, що нанесення плівки  $\text{SiO}_2\text{-Нб}$  за методом осадження з електрогенерованим каталізатором є більш перспективним, порівняно з нанесенням при обертанні. Розроблено одностадійну просту процедуру модифікування ВЕ плівками  $\text{SiO}_2\text{-Нб}$ . Хвилі на циклічній вольтамперограмі ВЕ  $\text{SiO}_2\text{-Нб}$ , одержаній в анаеробних умовах, при  $E = -0,20$  В та  $-0,06$  В (рис. 6-а, крива 3) відповідають електрохімічній парі  $\text{Fe(III)/Fe(II)}$  порфіринового комплексу Нб.

В присутності розчиненого кисню у фоновому розчині катодний пік ВЕ  $\text{SiO}_2\text{-Нб}$  різко зростає (рис. 6-б, крива 3), а його потенціал зсувається до  $-0,3$  В, що відповідає каталітичному відновленню кисню на поверхні електроду. Дані свідчать, що білок на поверхні ВЕ електроактивний та має електрокаталітичні властивості без додаткового введення електромедіаторів.

вплив катіонообмінних поліелектролітів в плівці, що характеризуються різною гідрофобністю мономерних ланок, а саме: ПССК і ПВСК, на  $I_a$  аденіну на СЕ  $\text{SiO}_2\text{-PE}^-$ -аден. Максимальний і стабільний  $I_a$  досягається при введенні в плівку суміші поліелектролітів з більшим вмістом більш гідрофобного поліелектроліту ПССК. Оптимальне співвідношення в золі ПССК:ПВСК=3:1. Оптимальний вміст темплату складає 2,6% від кількості ТЕОС в гідролізуючій суміші. Введення нПАР Tween 20 в золь  $\text{SiO}_2$  разом з аденіном не покращує характеристик СЕ  $\text{SiO}_2\text{-PE}^-$ -аден.

Аналіз вольтамперограм СЕ  $\text{SiO}_2\text{-PE}^-$ -аден після контакту з розчином аденіну показав, що електрохімічний процес контролюється адсорбцією, оскільки  $I_a$  лінійно залежить від  $\nu$  в межах 50-200 мВ/с. Потенціал піку окиснення зменшується від +1,60 В до +1,05 В при

Стабільність каталітичного струму відновлення  $O_2$  ( $I_{кат}$ ) на ВЕ  $SiO_2-Hb$  є невисокою,  $I_{кат}$  зникає після накладання 14 розгортки потенціалу. Досліджено вплив добавок ПАР і колоїдного золота ( $Au_{кол}$ ) в золь  $SiO_2-Hb$  на вольтамперометричні характеристики ВЕ, модифікованих біо-композитними плівками. Введення кПАР ЦТАБ на рівні 20-50 ККМ<sub>1</sub> в золь  $SiO_2-Hb$  сприяє покращенню стабільності  $I_{кат}$  на ВЕ  $SiO_2-Hb$  і протіканню електрокаталітичних процесів при більш позитивних потенціалах, ніж за відсутності ЦТАБ. Даний ефект можна пояснити більш рівномірним розподілом білкових молекул на поверхні електроду, очевидно, за рахунок їх солубілізації міцелами кПАР. Залежність  $I_{кат}$  від концентрації  $Hb$  в золі проходить через максимум (оптимальне мольне співвідношення  $Hb:ЦТАБ=0,002:1$ ), що свідчить про необхідність певної структурної відповідності міцел кПАР і молекул  $Hb$ .

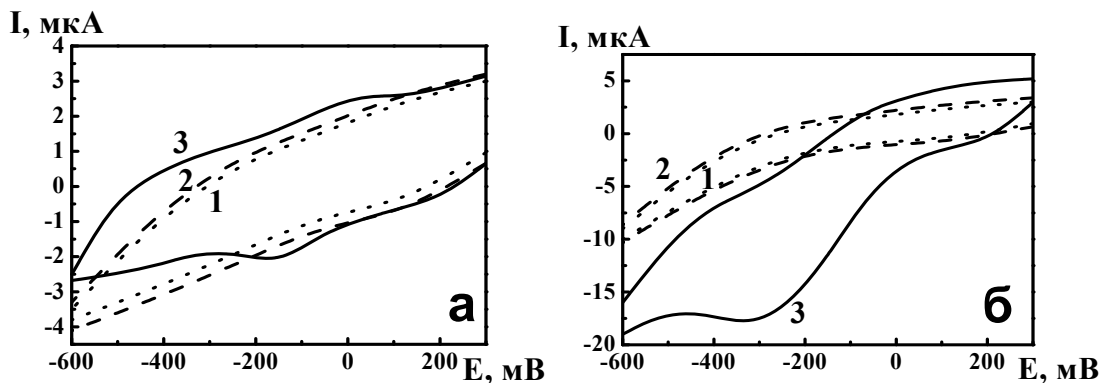


Рис. 6. Циклічні вольтамперограми немодифікованого ВЕ (1) і ВЕ, модифікованому плівкою  $SiO_2-Hb$  за методом нанесення при обертанні (2) та осадження з використанням електрогенерованого каталізатора (3) (умови генерування каталізатора –  $t=7$  с,  $E=-1,20$  В) у розчині фосфатного буферу,  $pH=6,0$  у відсутності (а) та у присутності (б) кисню в розчині.  $v=100$  мВ/с,  $T=20$  °С

Введення  $Au_{кол}$  значно підвищує стабільність  $I_{кат}$  на  $SiO_2-Hb-Au$ . Методом скануючої електрохімічної спектроскопії показано, що введення  $Au_{кол}$  в біокомпозитну плівку значно покращує її електропровідні властивості. Методом АСМ показано, що плівки  $SiO_2-Hb-ЦТАБ$ ,  $SiO_2-Hb-Au$  і  $SiO_2-Hb-ЦТАБ-Au$  є рівномірними, при чому введення ЦТАБ зменшує шорхуватість поверхні. Шорхуватість досліджених плівок становила 4,6 нм ( $SiO_2-Hb-Au$ ), 3,7 нм ( $SiO_2-Hb-ЦТАБ$ ) та 2,8 нм ( $SiO_2-Hb-ЦТАБ-Au$ ).

В таблиці 1 наведено порівняльні характеристики електродів, модифікованих біокомпозитними плівками різного складу. Показано синергетичний вплив добавок ЦТАБ і  $Au_{кол}$  на вольтамперометричні характеристики модифікованого електроду. Одночасне введення ЦТАБ і  $Au_{кол}$  дозволяє отримати модифікований електрод з найкращими характеристиками: найвищий потенціал каталітичного відновлення кисню, найбільша кількість електроактивного білку на поверхні, ширші робочі інтервали рН і температур, а також найвищу стабільність каталітичного струму в порівнянні з іншими типами плівок.

Величина  $I_{кат}$  на ВЕ  $SiO_2-Hb-ЦТАБ-Au$  зростає пропорційно концентрації кисню в розчині. Залежність має лінійний характер в діапазоні концентрацій 0,6–9,0 мг $O_2$ /л. Каталітичний струм відновлення кисню для серії електродів є

відтворюваним, отже запропонований електрод, модифікований композитною плівкою  $\text{SiO}_2\text{-Nb-Au-ЦТАБ}$ , можна використовувати для аналізу кисню в розчинах.

Таблиця 1

### Порівняння деяких характеристик ВЕ, модифікованих плівками різних типів

Тип плівки	$I_{\text{кат}}/ I_{\text{некат}}$	$\Delta I^{30}$ , %	$E_p$ , В	$pH_{\text{оптим}}$	$T$ , °С	$\Gamma^*$ , $10^{-11}$ моль/см <sup>2</sup>	$k_s^{**}$ , с <sup>-1</sup>
$\text{SiO}_2\text{-Nb}$	8,6	100	-0,30	5,9-6,1	20-25	$2,8 \pm 0,6$	
$\text{SiO}_2\text{-Nb-ЦТАБ}$	11,9	60	-0,15	6,0-6,5	20-25	$3,5 \pm 0,7$	$0,58 \pm 0,09$
$\text{SiO}_2\text{-Nb-Au}$	12,0	20	-0,22	5,0-7,0	20-30	$2,2 \pm 0,6$	
$\text{SiO}_2\text{-Nb-ЦТАБ-Au}$	11,9	20	-0,09	5,0-7,0	15-32	$3,8 \pm 0,9$	$0,50 \pm 0,07$

Примітки: \*  $\Gamma$  – кількість електроактивних молекул на одиницю площі поверхні електроду;  
\*\*  $k_s$  – константа швидкості переносу електрону.

Досліджено вплив фенолів і нітроген-вмісних органічних речовин на  $I_{\text{кат}} \text{O}_2$  на ВЕ  $\text{SiO}_2\text{-Nb-Au-ЦТАБ}$ . Фенол, резорцин, амінобензойна кислота практично не впливають на  $I_{\text{кат}}$  при  $pH$  6,0. У присутності  $2,5 \cdot 10^{-6}$  моль/л нітрогенвмісних сполук спостерігається зменшення  $I_{\text{кат}}$  на ВЕ  $\text{SiO}_2\text{-Nb-Au-ЦТАБ}$ . Тетраметиламоній бромід, етилендіамін і анілін необоротно зменшують  $I_{\text{кат}}$  на 67, 57 і 50 % відповідно. Аміни більш розгалуженої будови: дифеніламін, трибензиламін, 1-(1-адамантил)етиламін (римантадин), зменшують  $I_{\text{кат}}$  на 27, 26 і 10 % відповідно. В той же час,  $I_{\text{кат}}$  на ВЕ  $\text{SiO}_2\text{-Nb-Au-ЦТАБ}$  після контакту з даними сполуками відновлюється в розчині фонового електроліту. На приладі римантадину, який є діючою речовиною протівірусних препаратів, показано, що зменшення  $I_{\text{кат}}$  лінійно залежить від концентрації аміносполуки в розчині в межах 0,4-2,0 мг/л. На дослідженому електроді римантадин не є електроактивним. Одержані дані свідчать про перспективність використання ВЕ  $\text{SiO}_2\text{-Nb-Au-ЦТАБ}$  для розробки чутливого елемента амперметричного сенсору для визначення аміносполук, що оборотно зменшують електрокаталітичну активність Nb.

У шостому розділі розроблено вольтамметричні методики визначення  $\text{Mo(VI)}$ ,  $\text{O}_2$  та деяких азотовмісних біологічно-активних сполук з використанням вуглецевих електродів, модифікованих композитними плівками на основі  $\text{SiO}_2$  і високомолекулярних органічних сполук.

Запропоновано методику вольтамметричного визначення  $\text{Mo(VI)}$  в розчині з використанням ВЕ  $\text{SiO}_2\text{-ПЕ}^+\text{-ЛГ}$ . Градувальний графік лінійний в діапазоні концентрацій  $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л:  $I_k(\text{мкА}) = (3,1 \pm 1,6) + (8,2 \pm 0,3) \times C_{\text{Mo}}$  ( $10^{-5}$  моль/л), межа виявлення (МВ) за 3S критерієм становить  $6,0 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Результати визначення  $\text{Mo(VI)}$  в вітамінних препаратах і добавок  $\text{Mo(VI)}$  в сироватці крові за розробленою методикою характеризуються задовільною точністю і відтворюваністю (табл. 2).

В присутності 0,001 моль/л тіосечовини визначенню  $\text{Mo(VI)}$  в розчині не заважають 100-кратні кількості  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Al(III)}$ ,  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Fe(II/III)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ . Перевагами розробленої методики є можливість визначення  $\text{Mo(VI)}$  в складних за хімічним складом матрицях без додаткового введення аналітичного реагенту в розчин, а також екобезпечність.

**Визначення Mo(VI) з використанням BE SiO<sub>2</sub>-ПЕ<sup>+</sup>-ЛГ у вітамінних препаратах і сироватці крові. V<sub>проби</sub> = 15 мл. P=0,95, n=3**

Проба	Об'єкт	Заявлений вміст Mo(VI), мкг в таблетці*	Mo(VI), мкг		S <sub>r</sub>
			Введено	Знайдено $\bar{X} \pm \Delta x$	
1	Vitrum	25	0	18±2	0,04
			20	40±3	0,04
2	Теравіт Тонік	75	0	71±6	0,03
			60	134±10	0,03
3	Кальцемін	0	0	0	---
			40	45±2	0,01
4	Сироватка крові	0	0	0	---
			26	24±1	0,01

Примітка. Вміст інших мікроелементів у вітамінних препаратах у перерахунку на таблетку: Cu(II), мг – 2 (1), 0,5 (2), 1 (3); Fe(II), мг – 18 (1), 10 (2), 0 (3); Zn(II), мг – 15 (1), 0,75 (2), 7,5 (3); Mn(II), мг – 2,5 (1), 0,5 (2), 1,5 (3); Вітамін С, мг – 60 (1), 120 (2), 0 (3).

Розроблено методику вольтамперметричного визначення аденіну з використанням CE SiO<sub>2</sub>-ПЕ<sup>-</sup>-аден. Градувальний графік лінійний в межах концентрацій аденіну 1·10<sup>-5</sup>-1·10<sup>-4</sup> моль/л: I<sub>a</sub>(мкА)=(6,5±1,4)+(3,6±0,1)×C<sub>аден</sub> (10<sup>-5</sup> моль/л); МВ за 3S критерієм становить 1,2·10<sup>-5</sup> моль/л. Визначенню аденіну не заважають: ряд водорозчинних вітамінів (С, В1, В2, РР, В5, В6, В7, В9, В12), амінокислоти (аланін, метіонін, лейцин, фенілаланін, лізин, глутамін, цистеїн, аспаргін, гліцин), білки – альбумін, гемоглобін, глюкоза, NaCl, у кількостях на рівні їх вмісту в плазмі крові людини (таблиця 3). Сечовина заважає визначенню.

Таблиця 3

**Результати визначення 5,0·10<sup>-5</sup> моль/л аденіну з використанням SiO<sub>2</sub>-ПЕ<sup>-</sup>-аден в модельних розчинах, які містять заважаючі компоненти. рН 3,5, P=0,95, n=3**

Модельний розчин	С, ммоль/л (або %)	Вміст в крові, ммоль/л (або %)	Знайдено аденіну, 10 <sup>-5</sup> моль/л
Суміш амінокислот	0,3	0,03–0,60	5,1±0,2
Білки	1%	6–8%	5,2±0,2
Вітаміни	0,0009 - 6,8		5,5±0,3
NaCl	0,9%	0,9–1,0 %	5,0±0,3
Сечовина	2	2,5–8,3	4,0±0,3
Глюкоза	5	4,4–6,6	5,1±0,1
Аскорбінова кислота	0,1	0,04–0,15	5,1±0,2

Оскільки альбумін та гемоглобін, що мають позитивний заряд при рН 3,5, не заважають визначенню аденіну, отже, композитні плівки SiO<sub>2</sub>-ПЕ<sup>-</sup>-аден мають певну селективність до молекул невеликого розміру. Правильність результатів визначення аденіну за розробленою методикою перевірена методом «введено-знайдено» на розчині АТФ для ін'єкцій (Дарниця) після його гідролізу. Введено у гідролізат: 0 і 3,0·10<sup>-5</sup> моль/л аденіну, знайдено: 2,2±0,2 (S<sub>r</sub>=0,04) і 4,8±0,4 (S<sub>r</sub>=0,03) 10<sup>-5</sup> моль/л

аденіну відповідно. Розрахований вміст аденіну в гідролізаті за даними, що заявлені виробником –  $2,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Перевагами розробленої методики з використанням СЕ  $\text{SiO}_2$ -ПЕ<sup>-</sup>-аден є висока селективність визначення аденіну в присутності інших компонентів біологічних рідин. Поверхню електроду можна легко регенерувати водно-етанольним розчином протягом 30 хв.

Розроблено методику вольтамперметричного визначення розчиненого кисню з використанням ВЕ  $\text{SiO}_2$ -Нб-ЦТАБ-Ау. Градувальний графік лінійний в діапазоні концентрацій  $0,6$ – $9,0$  мг $\text{O}_2$ /л:  $\Delta I(\text{мкА}) = (-0,10 \pm 0,06) + (1,53 \pm 0,02) \times C_{\text{O}_2}$  (мг/л), МВ становить  $0,1$  мг/л. Визначенню кисню за розробленою методикою не заважають неорганічні сульфіді, нітрати, фосфати, фенол,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$  на рівні їх ГДК в природних водах. Результати визначення розчиненого  $\text{O}_2$  у зразках природних вод характеризуються задовільною точністю і відтворюваністю (табл. 4). Перевагами запропонованого методу є експресність аналізу (1–2 хв), відсутність потреби введення додаткових реагентів в пробу, відсутність заважаючого впливу сульфідів в порівнянні з комерційними сенсорами на основі електроду Кларка.

Таблиця 4

**Результати визначення концентрації розчиненого кисню у водопровідній (1), бюветній\* (2) та озерній\* (3) водах за розробленою методикою і за стандартним методом Вінклера.  $T = 20$  °С,  $n=3$ ,  $P=0,95$**

Зразок	ВА метод з використанням ВЕ $\text{SiO}_2$ -Нб-ЦТАБ-Ау		Метод Вінклера	
	$C_{\text{O}_2}$ , мг/л $\bar{X} \pm \Delta x$	$S_r$	$C_{\text{O}_2}$ , мг/л $\bar{X} \pm \Delta x$	$S_r$
1	$7,1 \pm 0,6$	0,03	$6,8 \pm 0,2$	0,02
2	$2,7 \pm 0,5$	0,04	$2,1 \pm 0,3$	0,04
3	$8,3 \pm 0,8$	0,04	$7,7 \pm 0,6$	0,02

Примітка. \* – Оболонський район, м. Київ.

Розроблено методику вольтамперметричного визначення противірусного препарату римантадину в біологічних рідинах з використанням ВЕ  $\text{SiO}_2$ -Нб-ЦТАБ-Ау. Градувальний графік лінійний в діапазоні концентрацій  $0,4$ – $2,0$  мг/л:  $\Delta I_{\text{кат}}(\text{мкА}) = (1,42 \pm 0,35) + (2,89 \pm 0,27) \times C_{\text{рим}}$  (мг/л), МВ за  $3S$  критерієм становить  $0,4$  мг/л. Результати визначення добавок римантадину в зразках біологічних рідин за розробленою методикою характеризуються задовільною точністю і відтворюваністю і корелюють з результатами хроматографічного визначення (табл. 5).

Таблиця 5

**Результати визначення добавок римантадину в сироватці крові (1) і слині (2) за розробленою методикою і методом ВЕРХ-МС.  $t = 20$  °С,  $n=3$ ,  $P=0,95$**

Зразок	Введено, мг/л	Знайдено, мг/л			
		ВА з ВЕ $\text{SiO}_2$ -Нб-ЦТАБ-Ау		ВЕРХ-МС	
		$\bar{X} \pm \Delta x$	$S_r$	$\bar{X} \pm \Delta x$	$S_r$
1	0,50	$0,50 \pm 0,05$	0,04	$0,52 \pm 0,03$	0,02
	0,70	$0,80 \pm 0,04$	0,02	$0,73 \pm 0,03$	0,02
2	0,50	$0,50 \pm 0,05$	0,04	$0,51 \pm 0,01$	0,008
	0,70	$0,70 \pm 0,06$	0,03	$0,71 \pm 0,02$	0,01

Перевагами запропонованого методу є відносно проста процедура пробопідготовки і малий час аналізу (15 хв, включаючи процедуру одержання сироватки крові). Згідно даним фармакокінетики, концентрація римантадину в крові людини після разового вживання препарату становить 0,6–1,0 мкг/мл. Отже, дану методику можна використовувати для визначення римантадину без попереднього концентрування.

## ВИСНОВКИ

1. Розроблено умови одержання стійких композитних плівок на основі  $\text{SiO}_2$  та органічних поліелектролітів (полідиметилдіаліламоній хлориду, олігоуретансемикарбазиду, полівінілсульфофосфатної та полістирол сульфосполучення) на поверхні вуглецевих електродів і встановлено, що на електропровідність плівок, їх адгезію до поверхні електроду, стабільність вольтамперометричних характеристик та афінність до аналітів значний вплив мають співвідношення ПЕ в золі  $\text{SiO}_2$ , введення молекул-темплатів під час синтезу плівок, спосіб нанесення плівок на поверхню електродів.

2. Встановлено, що введення ПЕ підвищує адгезію плівок до поверхні електродів, а також сприяє сорбційному концентруванню протилежно-заряджених аналітів. Доцільним є використання сумішей ПЕ, які відрізняються за структурою мономерних ланок. На прикладі модельних систем  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  і аденіну встановлено, що оптимальними є об'ємні співвідношення ПДМДА:ОУТС= 8:1 і ПССК:ПВСК= 3:1 для аніонообмінних та катіонообмінних поліелектролітів відповідно.

3. Показано, що у випадку електродів, модифікованих композитними плівками  $\text{SiO}_2$ -аніонообмінний ПЕ, введення в золь нПАР розгалуженої структури Tween 20 на рівні 1,8-2,5 ККМ<sub>1</sub> сприяє збільшенню струму відновлення електрохімічно-активної сполуки. Для плівок, що містять електроактивні білкові молекули гемоглобіну, введення в золь катіонної ПАР цетилтриметиламоній броміду на рівні 20-50 ККМ<sub>1</sub> сприяє зростанню кількості електроактивних молекул білку на поверхні і стабілізації електрокаталітичного струму модифікованого електроду.

4. Введення аденіну як темплату під час синтезу плівкових покриттів на основі  $\text{SiO}_2$  сприяє підвищенню сорбційної ємності плівок у 3 рази. Найбільша величина струму окиснення аденіну на електроді, модифікованому такою плівкою, досягається при молярному співвідношенні мономеру ТЕОС до темплату 1:0,028.

5. Виявлено синергетичний вплив добавок кПАР і колоїдного золота в біокомпозитну плівку  $\text{SiO}_2$ -гемоглобін на характеристики електроду, модифікованого такою плівкою: одночасне введення даних компонентів забезпечує високу стабільність каталітичного струму відновлення кисню протягом більш, ніж 30 циклів вимірювань, збільшує величину потенціалу електрокаталітичного відновлення кисню на 0,2 В, а також дозволяє одержувати рівномірні плівки з максимальною кількістю електроактивного білку.

6. Модифіковані електроди, одержані шляхом нанесення композитних плівок при обертанні, характеризуються високим та стабільним електрохімічним відгуком при сорбційному концентруванні електроактивних аналітів. У випадку одержання



біокомпозитних плівок доцільним є застосування методу осадження із використанням електрогенерованого каталізатора, що забезпечує утворення, тонкого рівномірного шару плівки, в якому білкові молекули мають кращий контакт з поверхнею електроду.

7. Розроблено експресну методику визначення розчиненого кисню в природних водах з використанням електроду, модифікованого біокомпозитною плівкою  $\text{SiO}_2\text{-Nb}$ , межа виявлення: 0,1 мг/л. На прикладі римантадину показано, що модифікований електрод також придатний для визначення речовин, що оборотно зменшують електрокаталітичну активність білку на поверхні електроду. Межа виявлення римантадину становить 0,4 мг/л.

8. Розроблено методики вольтамперометричного визначення аденіну і молібдену(VI) з використанням вуглецевих електродів, модифікованих плівками  $\text{SiO}_2$ -поліелектроліт без використання ртуті та попереднього електрохімічного накопичення з межею виявлення  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л і  $6 \cdot 10^{-6}$  моль/л відповідно. Правильність і відтворюваність методик перевірено при аналізі модельних розчинів, вітамінних добавок і біологічних об'єктів.

### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Рожанчук Т. Модифікування вуглеситалового електроду плівкою на основі оксиду силіцію та гемоглобіну методом електроосадження / Т. Рожанчук, Є. Мазуренко, О. Наджафова // Вісн. Київ. нац. ун-ту. Сер. "Хімія". – 2007. – Вип. 45. – С. 35–37. (*Особистий внесок автора*: розробка процедури модифікування вуглеситалового електроду біо-композитною плівкою, методом осадження з використанням електрогенерованого каталізатора; дослідження впливу умов модифікування на вольтамперометричні характеристики електроду).

2. Вольтамперометрическое определение  $\text{Mo(VI)}$  с помощью модифицированного углеситаллового электрода / О. Ю. Наджафова, Т. С. Рожанчук, В. Н. Зайцев [та ін.] // Укр. хим. журн. – 2008. – Т. 74, № 1–2. – С. 59–64. (*Особистий внесок автора*: дослідження впливу концентрації нПАР і поліелектролітів на струм відновлення модельної сполуки  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  на поверхні електроду, модифікованого композитною плівкою на основі  $\text{SiO}_2$  і поліелектролітів; вивчення електрохімічної поведінки азо-барвника люмогаліону і його комплексу з  $\text{Mo(VI)}$  на поверхні модифікованого електроду, розробка вольтамперметричної методики визначення молібдену з використанням модифікованого електроду)

3. Electroanalytical properties of haemoglobin in silica-nanocomposite films electrogenerated on pyrolytic graphite electrode / Т. Rozhanchuk, О. Tananaiko, I. Mazurenko [et al.] // J. Electroanal. Chem. – 2009. – Vol. 625. – P. 33–39. (*Особистий внесок автора*: дослідження впливу введення добавок ПАР і колоїдного золота на електрокаталітичний струм відновлення розчиненого кисню на вуглеситаловому електроді, модифікованому біо-композитною плівкою на основі діоксиду силіцію і гемоглобіну; вивчення вольтамперометричних характеристик електроду в залежності від складу біо-композитної плівки; дослідження електрохімічної поведінки модифікованого електроду в присутності розчиненого кисню і противірусного препарату римантадину).

4. Рожанчук Т. С. Застосування вуглеситалового електроду, модифікованого за золь-гель технологією, для вольтамперометричного визначення мікрокількостей молібдену / Т. С. Рожанчук, О. Ю. Наджафова // VII Всеукр. конф. студ. та аспірантів [«Сучасні проблеми хімії»]. – К., 2006. – С. 259.

5. Рожанчук Т. С. Одержання та каталітичні властивості плівкових покриттів на основі оксиду силіцію та молекул білків / Т. С. Рожанчук, О. Ю. Наджафова // Міжнар. наук. конф. [«Мембранні та сорбційні процеси і технології»]. – К., 2007. – С. 73.

6. Rozhanchuk T. S. Analytical Application of Glassy-Carbon Electrode Modified with Haemoglobin and Gold Nanoparticles Using Method of Electrodeposition / T. S. Rozhanchuk, O. Yu. Nadzhafova // X Міжнар. Аналітичний Російсько-Германсько-Український Симпозіум [«АРГУС'2007–Наноаналітика»] – Саратов, 2007. – Р. 119–121.

7. Рожанчук Т. С. Вольтамперометричне визначення кисню в питних водах з використанням вуглеситалового електроду, модифікованого гемоглобіном / Т. С. Рожанчук, О. Ю. Наджафова // 74-а наук. конф. молодих вчених, аспірантів і студ. [«Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI ст.»]. – К., 2008. – С. 124.

8. Рожанчук Т. С. Гемопротейни, капсульовані в плівці оксиду силіцію, – перспективні чутливі елементи безмедіаторних біосенсорів / Т. С. Рожанчук, О. Ю. Тананайко // VIII Українська конф. з аналітичної хімії з міжнар. участю («УКАХ-08»). – Одеса, 2008. – С. 131.

9. Рожанчук Т. С. Визначення Mo(VI) з використанням золь-гель модифікованого вуглеситалового електроду / Т. С. Рожанчук, О. Ю. Тананайко // Науково-практичний семінар студентів, аспірантів і молодих учених [«Прикладні аспекти електрохімічного аналізу»]. – Львів, 2008. – С.15.

10. Рожанчук Т. С. Композитна плівка, одержана методом темплатного синтезу, як модифікатор вуглеситалового електроду для вольтамперометричного визначення аденіну / Т. С. Рожанчук, М. Ю. Тітов, О. Ю. Тананайко // XX Український семінар [«Мембранні та сорбційні процеси і технології»]. – К., 2009. – С. 42.

11. Рожанчук Т. С. Застосування електродів, модифікованих плівками SiO<sub>2</sub>-органічний полімер, для визначення біологічно-активних речовин / Т. С. Рожанчук, О. Ю. Тананайко // Всеукр. конф. студ. та аспірантів [«Хімічні Каразінські читання – 2009»]. – Харків, 2009. – С. 88–89.

12. Тананайко О. Ю. Золь-гель капсульовані біомолекули як активні елементи електрохімічних сенсорів / О. Ю. Тананайко, Т. С. Рожанчук, Є. О. Мазуренко [та ін.] // Тези доповідей річної сесії Наукової ради з проблеми [«Аналітична хімія»] Національної академії наук України. – Новий Світ, 2009. – С. 48.

13. Rozhanchuk T. Voltammetric Determination of Antiviral Drug Rimantadine in Biological Liquids / T. Rozhanchuk, O. Tananaiko // П'ята міжнар. наук. конф. з хімії [«Київ–Тулуза»]. – К., 2009. – С. 91.

## АНОТАЦІЯ

**Рожанчук Т. С. Композитні силікатні плівки як модифікатори вуглецевих електродів для вольтамперометричного визначення деяких амінів, кисню і молібдену(VI). – Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.02. – аналітична хімія. – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 2010.

Дисертаційна робота присвячена розробці плівок на основі  $\text{SiO}_2$ , органічних поліелектролітів та білків для модифікування вуглецевих електродів і розробці на їх основі методик вольтамперметричного визначення  $\text{Mo(VI)}$ , розчиненого кисню і деяких біогенних амінів. Встановлено, що максимальний і стабільний струм окиснення/відновлення аналітів на модифікованих електродах досягається при введенні в плівку  $\text{SiO}_2$  суміші поліелектролітів, що різняться за будовою мономерної ланки. Досліджено вплив темплатів: неіонних поверхнево-активних речовин (Triton X 100 і Tween 20), а також аденіну на вольтамперметричні характеристики модифікованих електродів.

Розроблено швидкою одностадійну процедуру модифікування вуглесталового електроду плівкою  $\text{SiO}_2$ -гемоглобін за методом осадження з використанням електрогенерованого каталізатора. Виявлено синергетичний вплив добавок кПАР і колоїдного золота в біокомпозитну плівку  $\text{SiO}_2$ -гемоглобін на електрокаталітичний струм відновлення кисню. Модифікований електрод також придатний для визначення амінів, що оборотно зменшують електрокаталітичну активність білку.

Розроблено експресні, селективні, прості, екобезпечні методики вольтамперметричного визначення аденіну,  $\text{Mo(VI)}$  у вітамінних препаратах і сироватці крові, розчиненого кисню в природних водах і римантадину в біологічних рідинах.

Ключові слова: вольтамперетрія, діоксид силіцію, золь-гель синтез, модифіковані вуглецеві електроди, розчинений кисень, аденін, римантадин, молібден (VI).

### АННОТАЦИЯ

**Рожанчук Т. С. Композитные силикатные пленки в качестве модификаторов углеродных электродов для вольтамперметрического определения некоторых аминов, кислорода и молибдена(VI). – Рукопись.**

Дисертація на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02. – аналитическая химия. – Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, 2010.

Дисертація посвящена разработке новых пленочных покрытий на основе диоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ), органических полиэлектролитов и белков для модифицирования угольных электродов и созданию на их основе экспресных, простых и экологически безопасных методик вольтамперметрического определения  $\text{Mo(VI)}$ , аденина, растворенного кислорода и противовирусного препарата римантадина. Показано, что введение смесей полиэлектролитов с различной структурой мономерного звена (анионообменных– полидиметилдиалиламмоний хлорида и олигоуретансемикарбазида, или катионообменных– поливинилсульфоукислоты и полистиролсульфоукислоты) улучшает электропроводность, адгезию пленок к поверхности электрода и обеспечивает концентрирование противоположно заряженных аналитов. Введение в золь  $\text{SiO}_2$  добавок темплатов неионных поверхностно-активных веществ Triton X 100 или Tween 20 на уровне 1 и 2 ККМ<sub>1</sub> соответственно способствует увеличению и стабилизации тока восстановления модельных аналитов ( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и люмогаллиона) на модифицированном угольном электроде. На примере аденина продемонстрировано, что введение аналита в

качестве темплата при синтезе композитных пленок  $\text{SiO}_2$ –катионообменный полиэлектролит способствует увеличению сорбционной емкости пленок и тока окисления аденина на электроде, модифицированном такой пленкой.

Разработана одностадийная процедура модифицирования углеситаллового электрода пленкой  $\text{SiO}_2$ -гемоглобин методом осаждения с использованием электрогенерированного катализатора. Продемонстрировано синергетическое влияние коллоидного золота и катионного поверхностно-активного вещества цетилтриметиламмоний бромида в золе на вольтамперометрические характеристики модифицированного электрода. На примере римантадина показано, что модифицированный электрод также можно использовать для определения аминов, которые обратимо уменьшают электрокаталитическую активность белка на поверхности электрода.

Разработаны экспрессные, селективные, простые, экобезопасные методики вольтамперометрического определения микроколичеств аденина, молибдена(VI) в витаминных препаратах и сыворотке крови, растворенного кислорода в природных водах и римантадина в биологических жидкостях.

Ключевые слова: вольтамметрия, диоксид кремния, золь-гель синтез, модифицированные углеродные электроды, растворенный кислород, аденин, римантадин, молибден(VI).

### SUMMARY

**Rozhanchuk T. S. Composite silica films as carbon electrode modifiers for voltammetric determination of some amines, oxygen and Mo(VI).** – Manuscript.

Thesis for a candidate degree in speciality 02.00.02 – analytical chemistry. – Kyiv National Taras Shevchenko University, Kyiv, 2010.

The thesis is devoted to the design of new film coatings on the base of silica and polyelectrolytes or proteins for modification of carbon electrodes and further development methods of voltammetric determination of Mo(VI), adenine, dissolved oxygen and antiviral drug rimantadine. It was shown that the highest and the most stable oxidation/reduction current for the analytes on the modified electrodes is obtained for the silica films containing the mixture of polyelectrolytes with different structure of monomeric unit (anion exchange–polydimethyldiallylammonium bromide and olygourethansemicarbaside, cation exchange–polystirolsulfonic and polyvinylsulphonic acids). It was investigated the influence of doping of nonionic surfactants (Triton X 100 and Tween 20) and adenine on the voltammetric characteristics of the modified electrodes.

It was developed a new express procedure for modification of the carbon electrode with  $\text{SiO}_2$ -haemoglobin film using the method of electro-assisted deposition. The synergetic effect of doping of cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide and colloidal gold to the bio-composite film  $\text{SiO}_2$ -haemoglobin on the electrocatalytic reduction current of oxygen was demonstrated. The modified electrode was also suitable for the determination of amines which can reversible reduce electrocatalytic activity of the protein on the electrode surface.

The new express, selective, simple, environment friendly methods of voltammetric determination of adenine, Mo(VI) in vitamins and blood serum, dissolved oxygen in natural water and rimantadine in biological liquids were developed.

Key words: voltammetry, silica, sol-gel synthesis, modified carbon electrodes, dissolved oxygen, adenine, rimantadine, molybdenum (VI).

---

Підписано до друку 16.04.2010 р. Формат 60х90/16.  
Ум. друк. арк. 0,9. Обл.-вид. арк. 0,9.  
Тираж 100. Зам. 19.

---

«Видавництво “Науковий світ”»<sup>®</sup>  
Свідоцтво ДК № 249 від 16.11.2000 р.  
м. Київ, вул. Боженка, 17, оф. 414.  
200-87-13, 200-87-15, 8-050-525-88-77