

УДК 54.07

Модифицирование поверхности для улучшения работы химических сенсоров

Н.С. Петров

*Студент, кафедра «Плазменные энергетические установки»
МГТУ им. Н. Э. Баумана, г. Москва, Россия*

*Научный руководитель: Богословский С. Ю., к.х.н., доцент кафедры «Химия»
МГТУ им. Н.Э. Баумана*

МГТУ им. Н.Э. Баумана
Nekich93@yandex.ru

Введение.

Из курса химии, а также из повседневной жизни известно, что на поверхности раздела двух сред (например, твердого тела и газа или жидкости) протекает ряд процессов: растворение веществ, в том числе металлов, обжиг сульфидов, взаимодействие оксидов и карбонатов с кислотами, коррозия металлов.

Во многих процессах большую роль играют характеристики поверхностей: площадь поверхности раздела сред, смачиваемость, реагирование с солнечным (УФ) излучением и т.д. Благодаря этим качествам, в современной науке физико-химические особенности поверхностей используют в различных областях передовых технологий, в технике, в медицине. Создание особой поверхности металлов против ржавчины, антибликовая поверхность стёкол, специальные поверхности для самозатачивания лезвий, светочувствительная пленка – вот неполный список использования свойств поверхностей. Особое значение для различных областей имеет такое приложение химии поверхности как создание сенсоров. Не случайно этому разделу посвящено большое число книг [1,2,3,4]

Медицина – это бескрайняя область для создания технических средств и медикаментов с наиболее полным использованием физико-химических свойств поверхностей и оболочек. Применение этих качеств способствует не только созданию прогрессивных лекарственных форм и технологий их применения, но и облегчает использование новейших методик медикам и пациентам. Рассмотрим несколько методов

создания поверхностей с новейшими методологическими разработками и с различным спектром применения.

1.1 Самоочищающиеся участки для анализа биологических жидкостей.

Из медицинских источников известно, что на 2011 год в мире сахарным диабетом страдают более 347 миллионов человек (это около 5 % всего населения Земли) и эта ужасающая цифра растет год от года. Человек с таким заболеванием вынужден измерять уровень сахара крови от 3 до 8 раз в сутки в зависимости от показаний медиков. Пациент при этом каждый раз использует новую тест-полоску для глюкометра. Таким образом, только за один месяц больной вынужден использовать от ста до двухсот пятидесяти таких полосок. Это очень затратно для медицинских учреждений и самих пациентов. Понятно, что прогрессивные идеи должны улучшать качество жизни больных людей. Совершенствование сенсоров, применяемых для этих целей, идёт постоянно [5]. Конечно, нужно искать выход, приемлемый для обеих сторон. Один из вариантов - это создание многоразовой тестовой полоски со специальной самоочищающейся поверхностью. Такое новшество в гематологии и в функциональной медицине сделает возможным использование несколько раз одной тест-полоски, уменьшив затраты пациента, медицинских учреждений и эндокринологических центров на закупку таких средств для тестов. Причем это не повлияет на условия закупок глюкометров от различных фирм их изготовителей, т.е. производители тестовых полосок не зависят от производителей самих глюкометров.

Такую высокоэффективную тест-полоску можно получить, модифицируя ее поверхность, которую можно получить с помощью человеческого или бычьего сывороточного альбумина. Основные принципы такой модификации изложены в [6] и состоят в следующем.

Альбумину необходима предварительная специальная обработка. Технологию обработки альбумина можно поделить на три этапа:

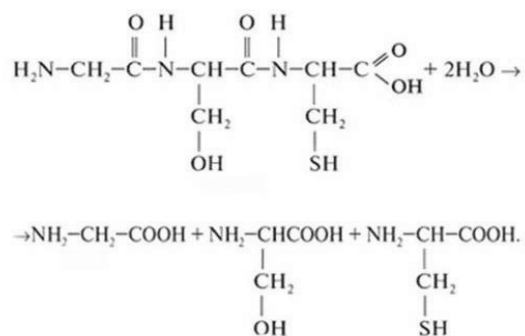


Рис. 1. Гидролиз белка

1) В сосуде с водой растворяем альбумин. Фосфатным буфером можно регулировать необходимый pH (в нашем случае pH смеси должен быть максимально приближен к человеческому); после чего обрабатываем данную смесь ультразвуком, чтобы повысить сорбционную активность. Особенности воздействия ультразвука на белки крови рассмотрены, например, в [7]. В результате этой обработки ослабевают межмолекулярные силы притяжения, и вследствие чего молекулы разделяются друг от друга и лучше распределяются в растворе.

2) Сорбция на поверхности.

В нашем случае белком является альбумин. Он необходим для придания будущей поверхности самоочищающихся свойств. Альбумин необходимо соединить с поверхностью тест-полоски с помощью сшивающего агента – альдегида. Присоединить белок к сшивающему агенту можно несколькими путями:

I. Реакция ацилирования амиогрупп фермента, где в качестве ацилирующих агентов можно использовать:

- i. ангидриды,
- ii. хлорангидриды карбоновых кислот,
- iii. активированные эфиры;

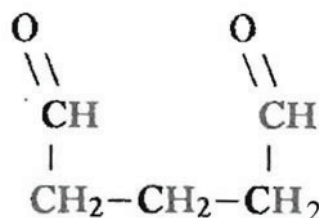


Рис. 2. Звено альдегида

- II. Метод с использованием изоцианов (RNCO), которые способны взаимодействовать с различными функциональными группами белков.
- III. Но в нашем случае мы будем использовать более эффективный метод, используя глутаровый альдегид. Глутаровый альдегид – это органическое вещество, обладающее стерилизующими и дезинфицирующими свойствами. Метод химической модификации и сшивки белковых молекул *глутаровым альдегидом* (диальдегидом) C₅H₈O₂ более результативен, т.к. данная реакция протекает в водных

растворах при комнатной температуре. При этом происходит образование азометиновых связей (см. рис. 3).

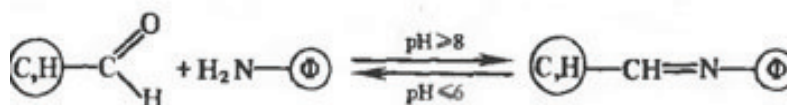


Рис. 3. Реакция белка с альдегидом:
 Φ – белок, C_9H – сшивающий агент

3) Сшивка глутаровым альдегидом.

После сшивания глутаровым альдегидом и восстановления полученных связей алюмогидридом лития, мы получим поверхность, обладающую самоочищающимися свойствами. Также сшивка повышает устойчивость альбумина к биодegradации, позволяя применять полоску в течение нескольких дней.

Конечно, по понятным причинам необходимо обусловить, что такая тестовая полоска должна быть многократно использована только одним пациентом без передачи даже во временное пользование другому лицу. Затраты пациента обязаны значительно сократиться в несколько раз.

1.2 Разработка сенсоров с бифункциональной поверхностью.

В наш век высоких технологий в СМИ много размышлений о главных проблемах, связанных с негативной стороной применения значимых разработок в промышленности и в быту. Имея ввиду все, что угрожает жизни и здоровью человека, а также загрязнение окружающей среды и заражение ее объектов болезнетворными бактериями и вирусами, нельзя не сказать о методах выявления источников радиации, о защите от повышенных доз излучений, о способах борьбы и противостояния с вредоносными носителями эпидемий, о целесообразности таких мер и снижении их себестоимости для каждого человека и для государства в целом. Это актуальная проблема на сегодняшний день, так как речь идет о защите человека от его же прогрессивных технологий и возможных тяжелых последствий для всего мира.

Обнаружение вредных веществ в воде и в воздухе, опасных газов в вентиляционных шахтах, регистрирование особо опасных вирусов в биологических лабораториях, выявление недопустимых источников радиации – все это удобно регистрировать химическими сенсорами.

Так, в 2011 году был разработан встраиваемый в смартфон химический датчик, который позволил спецструктурам, службам МЧС и полиции и даже обычным гражданам

выявлять присутствие опасных элементов и вовремя сообщать информацию для предотвращения несчастных случаев[8].

Однако у химических датчиков, как и у любого другого оборудования, есть строго определенный срок эксплуатации, по истечении которого сенсор перестает работать в нужном режиме. Встает вопрос о необходимости продления периода непрерывной работы всей системы и о способах увеличения срока службы подобных датчиков.

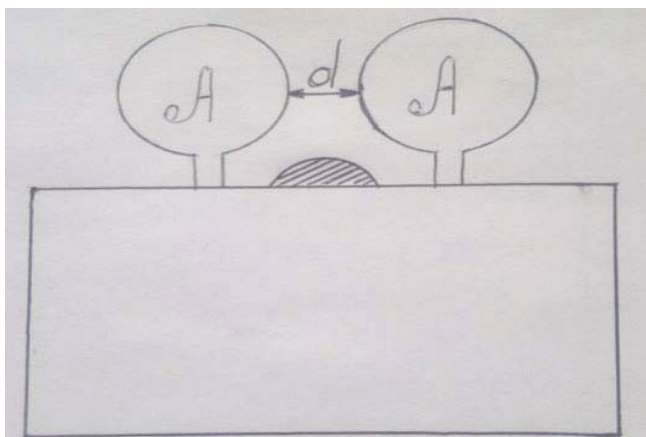


Рис. 4. Принципиальное изображение самоочищающейся поверхности и химического сенсора; А – альбумин, d – расстояние между краями молекул альбумина,  - сенсорный участок

Необходимо отметить, что за счет различных видов загрязнений могут происходить серьезные изменения параметров сенсоров, определенных при калибровке, ведущих к искажению и трансформации данных. Это накладывает определенного рода осложнения на предоставленную информацию и уже не может быть эталоном для определения негативных явлений.

Например, загрязнения пор пленочных детекторов, модификация чувствительных поверхностей, таких как кремний в циркониевых датчиках (который создает не удаляемую пленку), в детекторах каталитического типа - кремний и тетраэтилсвинец, осаждаясь на поверхности чувствительных элементов, замедляют процесс окисления углеводородов - что ведет к занижению показаний.

Механические загрязнения датчиков на основе поверхностных акустических волн (ПАВ) также ведут к изменению данных. Они приводят к необратимому изменению массы измеряемого объекта, а, следовательно, и уходу от калибровочных параметров.

Чтобы продлить срок работы химических сенсоров, можно сочетать самоочищающиеся участки поверхности, которые были рассмотрены выше в п.1.1, с

химическими датчиками. Различные методы химического модифицирования поверхностей на основе оксида кремния рассмотрены в [9].

Предлагается расположить самоочищающиеся участки (например, из политетрафторэтилена ПТФЭ) на полупроводнике (см. рис. 4), на поверхности которого сформирован полупроводниковый химический датчик. Современные подходы и методы формирования таких полупроводниковых датчиков, предназначенных для различных целей, описаны, например, в [10]. Такой датчик чувствителен к малейшим изменениям электропроводности, работы выхода электрона и термоЭДС. Расстояние между микрочастицами ПТФЭ должно быть меньше размера частиц загрязнителя, чтобы он не контактировал с сенсором, и в то же время расстояние должно быть больше молекулы детектируемого вещества. Тогда сенсорный участок будет реагировать только с «нужным» соединением.

В результате получается сенсор с бифункциональной поверхностью. Это высокоточный прибор со значительно увеличенным сроком службы. Теоретически длительность эксплуатации такого сенсора уже больше зависит от субъективных причин, т.е. от пользователей, и от внешней среды.

Можно смело говорить не только об увеличении периода использования необходимых измерителей системы, но и о качественном подходе к замерам данных нужного объекта.

2. Определение качества топлива с помощью гидрофильной поверхности.

С изобретением в конце XIX века двигателя внутреннего сгорания, работающего на продуктах переработки нефти, производителей автомобилей, а также простых автолюбителей волнует вопрос качества топлива. Ни для кого не секрет, что наличие различных примесей в бензине серьезно ухудшает работу двигателя, а при постоянном употреблении топлива плохого качества может вызвать тяжелую поломку двигателя. Например, наличие в топливе менее 1 % воды от всего его объема уже может вызвать серьезные нарушения в работе двигателя. Вода, в частности, может попасть в топливо при транспортировке, поэтому необходимо брать анализ топлива сразу по окончании бункеровки. Конденсат в зимнее время также влечет за собой массу проблем для автомобилиста. Это и коррозия всех элементов топливной системы, и обледенение карбюратора в зимнее время, и ухудшение распыления топлива, и понижение теплоты его сгорания, и т.д.

Таким образом, одним из критериев качества топлива, а именно авиационного и автомобильного бензина, является содержание различных примесей, в том числе воды.

Оперативно определить процентное содержание воды в топливе можно с помощью датчиков с бифункциональной поверхностью. Датчики могут располагаться внутри трубопроводов или ёмкостей для хранения топлива. Увеличение степени гидрофильности поверхности достигается созданием монослоя, состоящего из триола. Прививка соответствующего модификатора рассмотрена, например, в [9].

Мы выбрали этот метод гидрофилизации поверхности, т.к. модифицирование поверхности датчика полярными молекулами этаноламина увеличивает адсорбцию воды и снижает адсорбцию неполярных органических молекул (нефти).

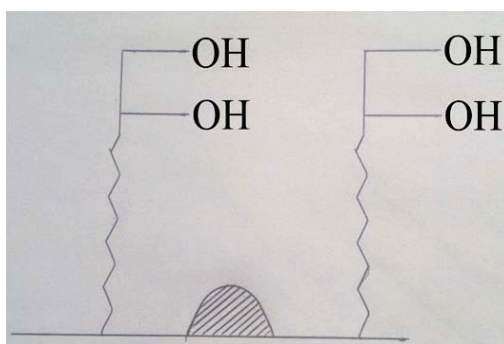


Рис. 5.  - химический датчик

На гидрофильной поверхности между молекулами ОН групп должен находиться сенсор (см. рис. 5), так же как и в случае с сенсорами биофункциональной поверхности, рассмотренные выше в п. 1.2.

Принцип работы данной поверхности заключается в том, чтобы с сенсором, благодаря гидрофильным свойствам поверхности, контактировала преимущественно вода. Тогда, анализируя ее количество, можно будет сделать вывод о качестве топлива. Датчики могут быть изготовлены и на основе стеклянного электрода с модифицированной поверхностью. Известен метод модифицирования углеродными нанотрубками [11]. Такая поверхность при определённом расстоянии между привитыми нанотрубками, по нашему мнению также может рассматриваться как бифункциональная, однако стоимость подобной модификации высока, потому представляется более перспективным осуществлять модифицирование более дешёвыми модификаторами, описанными в данной статье.

3. Регистрирование загрязнений воды с помощью модифицированной поверхности кремнезема.

Вода всегда занимала главное место в жизни человека. В современном мире экологическая проблема выявления загрязнений воды, ее очистка и рациональное использование опять выходят на передний план в развитии экономики большинства стран мира. Озеро Байкал, Волга, Москва-река – далеко неполный список проблематичных водных ресурсов нашей страны. Изучение их водного баланса, а более всего уровня загрязнения опасными веществами – глобальная задача нашей страны. Встает вопрос о ранней регистрации допустимого уровня опасных веществ до того, как вода дойдет до потребителя.

Наиболее подходящим вариантом регистрации опасных веществ – это регистрация их с помощью химических датчиков. Например, с развитием промышленности в мире увеличилось количество выброса катехина (побочный продукт в результате промышленного использования катехола). Данное вещество крайне опасно для здоровья человека. Однако, катехин удалось легко зарегистрировать с помощью оптического химического датчика. Но химические датчики имеют ограниченный срок эксплуатации. И, как было написано ранее, одним из способов увеличения времени их работы было использование сенсоров с биофункциональной поверхностью с целью сокращения времени их контакта с загрязнённой водой до необходимого для проведения исследования. Решением этой проблемы достигается использованием датчика с бифункциональной поверхностью в режиме переменного давления в измерительном трубопроводе.

Гидрофобную поверхность можно получить путем модифицирования, например, активированного кремнезема или активированной поверхности стеклянной трубки.

При химической прививке соединений R_nSiX_{4-n} стехиометрия реакции зависит от n и может быть выражена фактором F (отношением числа молей, прореагировавших ОН-групп к числу молей вступившего в реакцию модификатора). Фактор F для модификаторов, содержащих две или три группы X , находятся в пределах от двух до одного и никогда не бывает равен трем, т.к. это невозможно по стерическим соображениям (см. рис. 6).

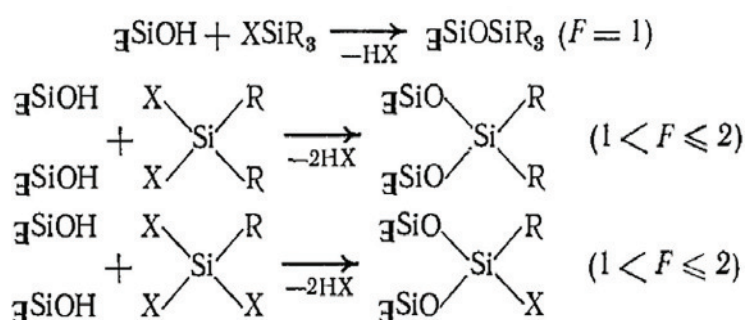


Рис. 6. Обработка хлорированных поверхностей аминами

Гидрофобность будут обеспечивать алкильные группы, т.к. такое покрытие отличается относительной дешевизной и прочностью [9].

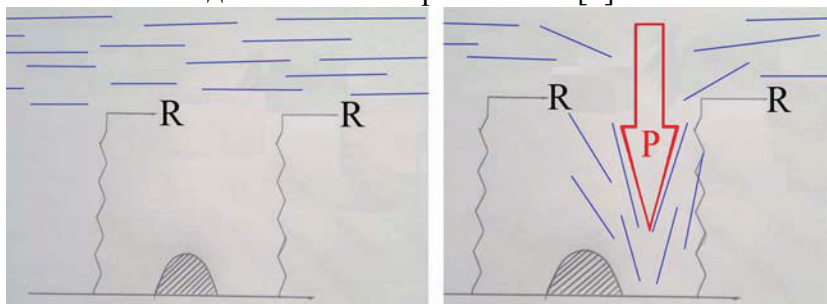


Рис. 7. Слева: поверхность и вода в обычном режиме в трубе;
Справа: поверхность и вода при увеличенном давлении (контакт с сенсором)

Между функциональными группами на внутренней поверхности трубы будет установлен химический сенсор, регистрирующий соединения, опасные и угрожающие здоровью и жизни человека.

Благодаря гидрофобной поверхности химический датчик не будет иметь контакта с водой (см. рис. 7). Однако, увеличив давление в трубе (например, закрыв вентиль на небольшой промежуток времени) молекулы воды будут контактировать с сенсором, который, в свою очередь, будет регистрировать присутствие опасных веществ. В случае их отсутствия можно автоматически продолжить подачу воды в трубе. Давление воды уменьшится, и сенсор опять прекратит контактировать с водой.

В нашем случае мы выбрали именно кремнезем, так как кремнезем с поверхностными SiCl – группами способен взаимодействовать не только со спиртами, но и с большим числом других органических реагентов.

В качестве одного из главных элементов создания гидрофильной поверхности мы использовали C8 , но возможно использование NH_2 или C16 .

Выводы:

- I. Использование биофункциональной поверхности позволяет продлить срок эксплуатации химического сенсора без изменения эксплуатационных характеристик.
- II. Выше рассмотренный способ (п.2) повышает точность определения содержания примесей в случае анализа смесей двойственной природы (вода в топливе).

Список литературы

1. Каттралл Роберт В. Химические сенсоры. – М.: Научный мир, 2000.
2. Б. Эггинс Химические и биологические сенсоры. Издательство «Техносфера», 2005. С. 195-197.
3. Волоконно – оптические датчики / под редакцией Э. Удда. Издательство «Техносфера», 2008. 520с.
4. Нанотехнология в ближайшее десятилетие. Прогноз направления исследований. Под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильса, П. Аливасатова. Пер. с англ. М.: Мир, 2002.
5. Mehmet Senel, Cevdet Nergiz, Emre Cevik. Novel reagentless glucose biosensor based on ferrocene cored asymmetric PAMAM dendrimers *Sensors and Actuators B* 176 (2013) 299– 306
6. Богословский С.Ю. и др. Способ получения сорбента для разделения биологических жидкостей. Патент СССР №1788461 ,1993 г.
7. В. Б. Акопян, Ю. А. Ершов Основы взаимодействия ультразвука с биологическими объектами. Москва, издательство МГТУ имени Н. Э. Баумана, 2005.
8. Оптические химические сенсоры и датчик на бутиламин / И. Болдов [и др.], научно – технический журнал «Фотоника», выпуск #2/2011.
9. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Г. В. Лисичкин [и др.], издательство «Химия», 1986. С 38-42.
10. Accepted Manuscript. Synthesis, optical properties, and chemical-biological sensing applications of one-dimensional inorganic semiconductor nanowires. *Progress in Materials Science*, January 2013. S0079-6425(13)00002-9;DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.01.001>
11. Megan Coates, Tebello Nyokong. Characterization of glassy carbon electrodes modified with carbon nanotubes and iron phthalocyanine through grafting and click chemistry. *Electrochimica Acta* 91 (2013) 158– 165.