

ХАРАКТЕРИСТИКА БІЕНЗИМНИХ КОМПОЗИТНИХ ПЛІВОК НА ОСНОВІ $\text{SiO}_2\text{-MnO}_2$ ТА $\text{SiO}_2\text{-CuO}$ НА ПОВЕРХНІ ПЛАНАРНИХ ЕЛЕКТРОДІВ

Корній А.А., Тананайко О.Ю., Саська В.В.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13

korniiianastasiiia@ukr.net

Гідроген пероксид є продуктом багатьох ферментативних реакцій, тому його детектування є актуальною задачею. Проблемаю є невисока чутливість і низька селективність розроблених вольтамперометричних методик визначення H_2O_2 . Наночастинки MnO_2 є одними з перспективних та доступних модифікаторів поверхні електродів, що проявляє електрокаталітичні властивості по відношенню до H_2O_2 і дає можливість здійснити швидкий транспорт електронів від молекули аналіту до поверхні електрода. Це дозволяє істотно підвищити чутливість і селективність визначення аналіту. Перспективним методом синтезу частинок MnO_2 є їх електрохімічне осадження з водних розчинів солей мангану(II). Перевагами запропонованого методу є простота, швидкість, екологічність, можливість контролювати розмір часток і щільність покриття на поверхні електрода.

Частинки CuO також є відомими каталізаторами окиснення-відновлення гідроген пероксиду. Визначення концентрації аналіту проводять за збільшенням струму відновлення, Cu(II)/Cu(I) , що може значно покращити селективність вольтамперометричної методики визначення H_2O_2 .

Плівкові покриття на основі оксиду силіцію, одержані за допомогою золь-гель методу, є перспективними матрицями для інкапсулювання ферментів на поверхні електродів. Адже вони є біосумісні та мають велику поруватість. Серед способів отримання таких матеріалів метод електроосадження є новим та перспективним, завдяки можливості легко модифікувати та контролювати товщину покриття на поверхні будь-якого електрода на нано-рівні. Планарні вугільні наноструктуровані електроди є перспективною платформою для створення чутливого елементу електрохімічного біосенсору.

Метою роботи була модифікація поверхні планарного наноструктурованого вугільного електроду (наноПВЕ), частинками оксидів перехідних металів (MnO_2 або CuO), та композитною біензимною SiO_2 - плівкою глюкозооксидаза-інвертаза або глюкозооксидаза – мальтаза, для визначення сахарози та мальтози у продуктах харчування (мед, пиво).

Частинки MnO_2 одержували методом електрохімічного осадження з водного розчину солей MnSO_4 на поверхні планарного електроду. Для покращення аналітичних характеристик наноПВЕ- MnO_2 та попередження вимивання модифікатора з поверхні, електрод покривали плівкою SiO_2 . Кремнеземну плівку отримували методом електроосадження за оптимальних умов : потенціал -0,8 В, час накладання потенціалу - 10 секунд.

Частинки CuO синтезували методом гідротермального синтезу. Для модифікації поверхні електроду частинками CuO , готували суспензію та проводили інкапсуляцію у плівці SiO_2 . Морфологію отриманих оксидних частинок досліджували методом

скануючої електронної мікроскопії. Частинки MnO_2 та CuO мали сферичну форму а їх середній розмір становив 50-90 нм та 100-150 нм відповідно. Хімічний склад отриманих часточок було підтверджено методом EDX.

Електрохімічні характеристики модифікованих електродів досліджували методом циклічної вольтамперометрії (ЦВА). Наявність частинок MnO_2 на поверхні наноПВЕ- MnO_2 електроду підтверджується появою окисно- відновного піку при +0,5 і 0,25 В відповідно у розчині фонового електроліту, $\text{pH}=7,0$. В присутності гідроген пероксиду, струм окиснення збільшується пропорційно зростанню концентрації аналіту, що свідчить про каталітичну природу піку.

Придатними для селективного визначення сахарози є амперометричні біосенсиори на основі ферментів- глюкозооксидази та сахарази. Молекула сахарози гідролізує під дією інвертази на глюкозу та фруктозу. Продуктами взаємодії глюкози та глюкозооксидази є глюконолактон та гідроген пероксид. Кількість утвореного гідроген пероксиду прямопропорційна концентрації сахарози у розчині аналіту. З метою створення біензимного сенсора - наноПВЕ- MnO_2 -ГО-Інвертаза- SiO_2 , ферменти глюкозооксидаза та інвертаза ,було інкапсульовано у плівку SiO_2 . На ЦВА наноПВЕ- MnO_2 -ГО-Інвертаза- SiO_2 у фоновому розчині електроліту при pH 7 відстежуються окисно-відновні піки при 0.5В та 0.15В відповідно. В присутності сахарози струм окиснення зростає пропорційно концентрації цукру. Розроблена методика визначення сахарози характеризується лінійним діапазоном: 0,05-1 мМ, межею виявлення – 0,02 мМ.

Модифікація поверхні наноПВЕ електроду частинками CuO (нано ПВЕ- CuO - SiO_2) підтверджує наявність окисно-відновних піків у розчині фонового електроліту pH 6,8 при -0,3 В та -0,5 В відповідно. При додаванні гідроген пероксиду катодний пік -0,5 В значно збільшується, однак, анодний пік трохи зменшується. Для визначення мальтози, було створено біензимний сенсор на основі комбінації ферментів – глюкозооксидази та мальтази. Мальтоза гідролізує під дією мальтази з утворенням глюкози, яка взаємодіє з глюкозооксидазою. Продуктом взаємодії останніх є гідроген пероксид. Для створення наноПВЕ- CuO -ГО-Мальтаза- SiO_2 електроду, ферменти мальтоза і глюкозооксидаза, та частинки CuO було інкапсульовано у плівку SiO_2 . На ЦВА наноПВЕ- CuO -ГО-Мальтаза- SiO_2 фонового електроліту спостерігаються піки окиснення та відновлення при -0,2 В та -0,5 В відповідно. При додаванні мальтози пік відновлення значно збільшується. Розроблена методика визначення мальтози характеризується лінійним діапазоном: 0,01-0,1 мМ, межею виявлення 0,005 мМ.

Для вивчення селективності вольтамперометричних методик з використанням наноПВЕ- MnO_2 -ГО-Інвертаза- SiO_2 та наноПВЕ- CuO -ГО-Мальтаза- SiO_2 електродів було перевірено вплив аскорбінової кислоти, фруктози та глюкозину аналітичний відгук сахарози та мальтози відповідно. Еквімолярні кількості досліджених компонентів не заважають визначенню мальтози. П'ятикратний надлишок фруктози та глюкози не впливає на величину аналітичного відгука сахарози. Модифіковані електроди характеризується стабільним значенням аналітичного відгуку протягом місяця. Обидві методики було успішно застосовано для визначення сахарози у зразках меду та мальтози у зразках пива. Правильність визначення було перевірено методом введено- знайдено та підтверджено методом ВЕРХ.