

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНІ СЕНСОРИ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНИХ ХІТОЗАНОМ СКЛОВУГЛЕЦЕВИХ ЕЛЕКТРОДІВ

Ossowski Tadeusz

Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry,

University of Gdansk, Wita Stwosza 63,

80-308 Gdansk, Poland;

tadeusz.ossowski@ug.edu.pl

Бохан Юлія,

кафедра природничих наук,

хімії, географії та методик їхнього навчання;

Центральноукраїнський педагогічний університет

імені Володимира Винниченка, м. Кропивницький, Україна;

lyuliya.bohan@gmail.com

В роботі представлений аспект систематичного дослідження природного полімеру, хітозану, як конструкційного матеріалу для проектування функціонального шару мембрани на поверхні електроду, що використовується у вольтамперометричних дослідженнях. Хітозан є N-деацетильованим похідним хітину, біополімеру, що зустрічається в природі у екзоскелеті ракоподібних, у клітинних стінках грибів та іншому біологічному матеріалі. Хітозан є природним матеріалом з різною довжиною ланцюга і ступенем деацилування. Він складається з глюкозамінових одиниць. Цей полімер має лінійну та зшиту форму. Перехресне зшивання хітозану робить його нерозчинним у воді. Нами було обрано хітозан через поєднання його надзвичайних властивостей, до яких можна віднести відмінну мембраноутворюючу здатність, високу водопроникність, добру адгезію, біосумісність, нетоксичність, високу механічну міцність і схильність до хімічних модифікацій через наявність реакційноздатних аміно- та гідроксильних функціональних груп. Шари хітозану можуть бути зшиті різноманітними функціональними органічними або неорганічними структурами. Застосування його у вигляді гелю дозволяє одержати мембрани, які не розчиняються у воді, створюючи стійку плівку на поверхні електрода, яка контролює та забезпечує вільний доступ іонних частинок до поверхні електрода.

У нашому дослідженні було обрано два типи крос-лінкінгу хітозану. У першому способі в якості зшиваючого агента був обраний альдегід глутаровий і вуглекислий газ в іншому. Метод поперечного зшивання вуглекислим газом був розроблений доктором Робертом Тайлінго (Гданський технологічний університет, кафедра харчової хімії та технології) і дозволяє отримувати полімери з більш впорядкованою та щільною органічною структурою. Як зразки, зшиті вугільною кислотою, використовували гелі з вмістом хітозану 1% і 0,5%. У другому способі було одержано шість різних гелів для отримання плівки хітозану, зшитого глутаровим альдегідом з різною концентрацією хітозану та молярним відношенням хітозану до зшиваючого агента. Синтез проводили разом з доктором Юстиною Савицькою (Гданський університет, кафедра біомедичної хімії). Одержано два типи хітозанових плівок: (1) плівки модифікованого хітозану, виготовленого із використанням методу поперечного зшивання за допомогою CO₂, який є одним із передових екологічних методів, оскільки включає процеси, які не вимагають застосування кислоти чи шкідливого розчинника та використовує тільки

воду та CO₂ під час приготування (CHIT-CO₂), (2) плівки модифікованого хітозану, зшитого глутаровим діальдегідом (CHIT-GDA) [1]. Іонотранспортні та іонообмінні властивості таких плівок досліджували аніонною системою [Fe(CN)₆]^{3-/4-} в 0,1 М Na₂SO₄ за допомогою електрохімічних методів (методи циклічної вольтамперометрії та імпедансної техніки).

Модифікування поверхні скловуглецевого дискового електрода радіусом 3 мм проводили шляхом нанесення контрольної кількості гелю мікропіпеткою 10-30 мкл на підготовлену поверхню електрода краплинним методом та подальшим висушуванням при постійній температурі протягом 10 хв., потім 20 хвилин під струменем азоту та реєстрували вольтамперограми. Введення шару хітозану на поверхню електрода призвело до сильного посилення сигналу модельної системи [Fe(CN)₆]^{3-/4-}. Такий сильний ефект (від 3,3 10⁻⁵ А до 1,6 10⁻⁴ А) спостерігається рідко у дослідженнях електрохімічної поведінки модифікованих електродів. Зазвичай ми спостерігаємо гасіння сигналу, що пов'язано з підвищенням опору електродного шару та гальмування дифузійних процесів. Незалежно від використовуваного типу модифікованого хітозану, або зшивання глутаровим альдегідом або вуглекислим газом, спостерігалось збільшення поточних сигналів модельної системи [Fe(CN)₆]^{3-/4-} (Рис.1).

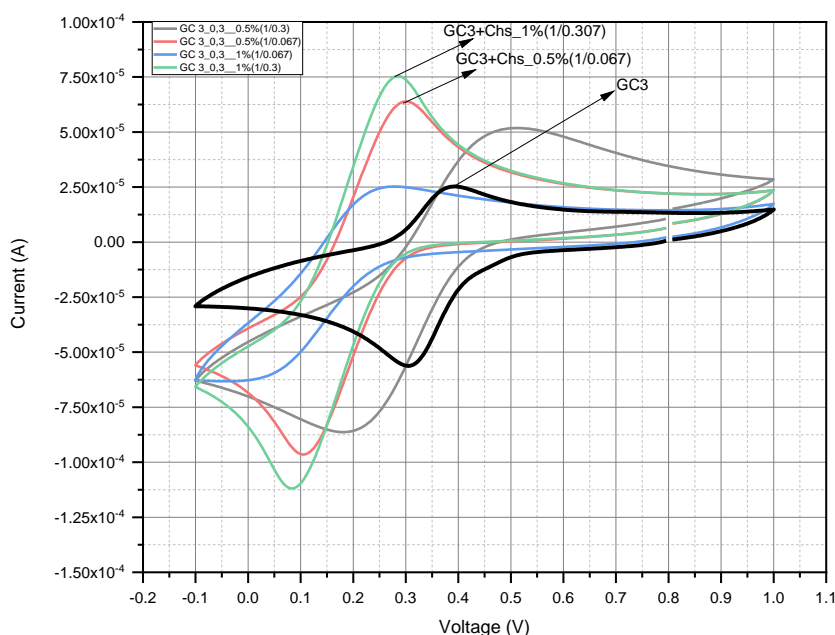


Рис. 1. Циклічні вольтамперограми 5.0 мМ розчину редокс-пари [Fe(CN)₆]^{3-/4-} на різних електродах (1 – CHIT; 2 – CHIT-GDA (0,5%); 3 – CHIT-GDA (1,0%);) на фоні 0,1 М Na₂SO₄ та фосфатного буферу (рН=6,8) при швидкості розгортки потенціалу 0,1 В/с.

Концентрація хітозану на поверхні електроду і ступінь зшивання має значний вплив на отримане значення струму. У ряді перевірених зшитих гелів з використанням глутарового альдегіду, як модифікуючого агента, характеризується найбільшим посиленням вольтамперометричних сигналів модельних розчинів гелів з низьким вмістом хітозану (0,5-1%) і високим ступенем зшивання (1:0,307). Зшиті зразки з

вуглекислим газом також показали більш інтенсивні сигнали при низькій концентрації хітозану (0,5%).

Досліджено вплив товщини отриманих шарів хітозану на поточні значення струму модельної окислювально-відновної системи. Зі збільшенням товщини шарів висота сигналу струму $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ зменшується. Товщину отриманого шару оцінювали від $0,0028 \text{ мг/мм}^2$ для нанесеного шару 10 мкл до $0,0084 \text{ мг/мм}^2$ для 30 мкл чистого хітозану на поверхні електроду.

Запропоновані методи одержання хітозанової поверхневої плівки позитивно впливають на вольтамперометричні характеристики досліджуваного скловуглецевого електроду та характеризуються доброю відтворюваністю результатів. Отриманий хітозановий гель при зберіганні в холодильнику стабільний протягом 4-6 тижнів. Структури, що утворюються на поверхні електрода СНІТ-GDA були стабільними в часі і демонстрували не більше ніж приблизно 10% зміни катодного та анодного струму протягом 1-2 годин. Методами імпедансної спектроскопії визначено опори переносу заряду R_{ct} через шар хітозану. Дослідження свідчать про значне збільшення інтенсивності катодних і анодних струмів на шарах хітозану, що пов'язано зі зниженням опору електронного переходу.

На даному етапі дослідження можна зробити висновок, що хітозанова поверхнева плівка перспективна як матеріал для електродної модифікації та конструкції вольтамперометричних сенсорів, що відкриває великі можливості для їх практичного використання.

Література

1. E. Mirzaei B. , A. Ramazani S. A. , M. Shafiee & M. Danaei Studies on Glutaraldehyde Crosslinked Chitosan Hydrogel Properties for Drug Delivery Systems, International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 62:11, 605-611, DOI:10.1080/00914037.2013.769165// International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials – 2013. – N° 62. – С. 605–611.