Carboxylate antifreeze agents (G12) contains corrosion inhibitors based on salts of higher carboxylic acids (carboxylates). Carboxylate antifreezes obtain the longest operating life of up to 5 years.

When conducting operational tests of various types of antifreeze agents for compliance with the requirements of National State Standard 28084-89 (СТ СЭВ 2130-80), 'Low-freezing cooling liquids. General technical specifications' it was found that carboxylate antifreezes are inert to products (automobile radiators) made of aluminum and aluminum alloys, while traditional and hybrid antifreezes have a corrosive effect on aluminum and its alloys.

An urgent task in the study of cooling fluids for motor vehicles is the establishment of the nature of additives.

For the identification of carboxylate additives in antifreeze agents, it has been proposed to use the method of molecular spectroscopy in the infrared region of the spectrum. For the study, evaporated samples of antifreeze agents are used. Carboxylate additives are characterized by the presence of absorption bands caused by vibrations of carboxyl groups (COOH) at 1560 cm^{-1} to 1580 cm^{-1}. The abovementioned absorption bands are not typical for traditional (G11) and hybrid (G11+) antifreeze agents and can be used to identify carboxylate additives in the composition of cooling liquids. This makes it possible to differentiate antifreeze agents by species.

Key words: automobile antifreeze, operational properties, identification, spectral method.

DOI: https://doi.org/10.33994/kndise.2019.64.47
УДК 343.98

П. О. Теселько
кандидат фізико-математичних наук,
старший судовий експерт

Київський науково-дослідний інститут судових експертиз
Міністерства юстиції України

В. Б. Шевченко
кандидат фізико-математичних наук,
асистент кафедри

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

МЕТОДИКА ДЕТЕКТУВАННЯ БІОМОЛЕКУЛ ДЛЯ СТВОРЕННЯ СЕНСОРІВ НА ОСНОВІ НАНОСТРУКТУРОВАНОГО Si.

У роботі досліджувалася модифікація спектрів фотолюмінесценції при обробці пористого кремнію у водних розчинах з різним вмістом кисню та водних розчинах амінокислот з метою створити в подальшому сенсор, чутливий до хімічно активного кисню поблизу поверхні пористого кремнію в присутності різних амінокислот. Виявлено зростання інтенсивності фотолюмінесценції при обробці пористого кремнію у дистильованій воді та

чутливості інтенсивності фотолюмінесценції до вмісту у воді кисню. Запропоновано використовувати зміну інтенсивності люмінесценції для дослідження властивостей біомолекул, а саме визначення кількості хімічно активного кисню поблизу поверхні пористого кремнію в присутності різних амінокислот.

Ключові слова: *фотолюмінесценція, наноструктурований пористий кремній, біосенсори.*

Проведені нещодавно дослідження показали, що наноструктурований пористий Si може виступати як біоактивний або біодеградуючий матеріал. Завдяки таким його властивостям, а також біосумісності пористого кремнію (ПК) вивчаються перспективи його застосування в біології та медицині. Значний інтерес представляє використання ПК як матеріалу підкладинок для біомолекул. Велика питома площа поверхні (до 1000 $м^2/см^3$) та можливість формування пор різної конфігурації роблять його зручним для іммобілізації біологічних об'єктів.

Біомедичні напрямки використання ПК вимагають його контакту з водними розчинами. У результаті взаємодії пористого кремнію з водними розчинами можуть відбуватися десорбція з поверхні компоненту травника (включаючи водень), а також формування окислу кремнію на кремнієвій поверхні та травлення ПК з утворенням кремнієвої кислоти [1, 2, 3]. Поряд із молекулами води в окисленні ПК бере участь розчинений в ній кисень [2]. Результатом взаємодії поверхні ПК з водою є перетворення, що суттєво впливають на властивості ПК, в тому числі, на його люмінесценцію [3]. Отже в даній роботі розглянуті зміни в спектрах фотолюмінесценції (ФЛ) ПК, що відбуваються в процесі його обробки у водних розчинах з різним вмістом кисню.

Чутливість оптичних та електричних властивостей ПК до оточуючого середовища можна використовувати для характеристики сорбованих на його поверхні об'єктів, у тому числі, біооб'єктів. Це робить ПК матеріалом, перспективним для створення сенсорів. Так, зміна показника заломлення ПК ефективно використовується в оптичному інтерференційному біосенсорі для детектування різних біомолекулярних комплексів [4]. В нашій роботі запропоновано використовувати зміну інтенсивності люмінесценції для дослідження властивостей розчинених у воді біомолекул, а саме визначення кількості хімічно активного кисню поблизу поверхні пористого кремнію в присутності різних амінокислот.

Методика експерименту

Зразки ПК формувалися методом електрохімічного анодування у суміші 48% водного розчину плавикової кислоти та ізопропилового спирту у співвідношенні 1:1. Для виготовлення ПК використовувалися пластини орієнтації (100) та (111) *р*-кремнію марки КДБ-10. Густина струму анодного травлення була 10 $мА/см^2$, час травлення – 5 хвилин. Щойно виготовлені зразки зберігалися на повітрі протягом 30 діб.

Отриманий таким чином пористий кремній складався із кремнієвих фрагментів розміром 2-5 нм, поверхня яких була пасивована переважно воднем [5,6]. Для нього спостерігалася ФЛ в червоній області спектру. Спектри фотолюмінесценції зразків реєструвалися при кімнатній

температурі, для збудження використовувався імпульсний азотний лазер ИЛГИ-503 з довжиною хвилі лінії генерації 337 нм.

Як показано в роботах [3, 6], інтенсивність ФЛ ПК корелює зі ступенем його окислення активними формами кисню. Існування такої кореляції дозволяє використовувати цей матеріал для визначення кількості активного кисню у водних розчинах, а також для виявлення здатності речовин різної природи, розчинених у воді, індукувати утворення активних форм кисню.

Отже, на наступному етапі здійснювалися обробка ПК у дистильованій воді з різним вмістом кисню, а також нанесення на його поверхню водних розчинів б-амінокислот: гліцину, аланіну та фенілаланіну. Кількість кисню в воді зменшувалася шляхом багатократних нагрівів та збільшувалася шляхом барботування кисню. При дослідженні взаємодії ПК з водними розчинами ми змінювали вміст кисню взагалі, вважаючи, що кількість активного кисню пропорційна загальній кількості кисню. В експерименті з амінокислотами вміст кисню в воді, в якій розчинялися амінокислоти, був однаковий. б-амінокислоти, які були вибрані для експерименту, мали однакові хімічні властивості, але доля кисню, що переходить в хімічно активний стан в присутності кожної з них, була різною. Розчини амінокислот (0,5 мг/мл) наносилися на поверхню ПК у вигляді краплини, після чого зразки зберігалися при кімнатних умовах до повного висихання поверхні.

Результати та їх обговорення

З метою вибрати оптимальні для наших дослідів зразки ми провели дослідження методом АСМ морфології поверхні зразків ПК, вирощених на різних пластинах. При виконанні роботи використовувалися два типи зразків, перший – виготовлений на пластинах кремнію з орієнтацією (111), другий – на пластинах з орієнтацією (100). Вибір пластин був обумовлений тим, що при формуванні ПК швидкість травлення залежить від напрямку, що впливає на морфологію ПК. Для застосувань в біосесориці бажано мати більш розвинену поверхню – з великою площею поверхні, що забезпечує більший контакт досліджуваної речовини та ПК.

На Рис. 1 та Рис. 2 наведені дво- та тривимірні зображення поверхні зразків першого та другого типу, їх профілі та гістограми. Для зразків другого типу досліджені як щойно виготовлені зразки, так і окислені зразки (Рис. 2). В таблиці 1 надані характеристики поверхні цих зразків.

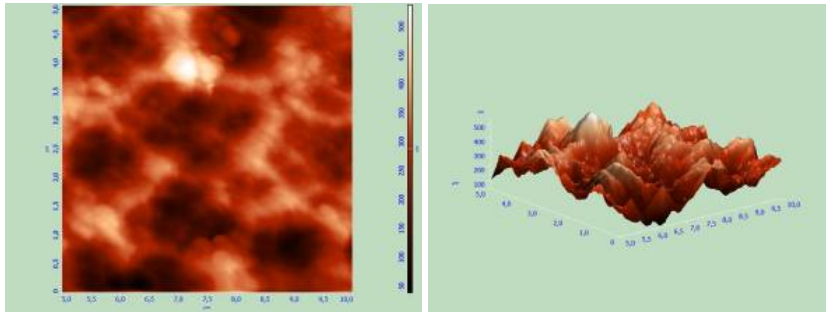

Рис. 1. АСМ зображення поверхні щойно анодованих зразків, виготовлених на пластинах кремнію з орієнтацією (111)

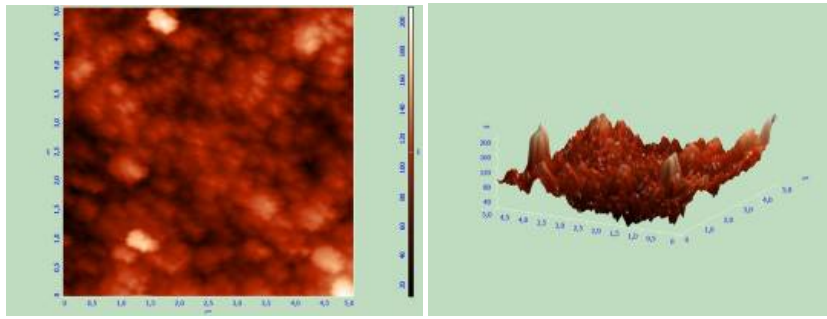

Рис.2. АСМ зображення поверхні зразків, виготовлених на пластинах кремнію з орієнтацією (100)

Видно, що поверхня щойно анодованих зразків, виготовлених на пластинах кремнію з орієнтацією (111) є більш шорсткою ніж зразків, виготовлених на пластинах кремнію з орієнтацією (100). Для зразків першого типу спостерігаються пори різних розмірів (до 1000 нм), в той час як для зразків другого типу спостерігаються заглиблення на АСМ зображеннях, розміри яких є менші. На поверхні пагорбів великих розмірів для зразків першого типу спостерігаються нерівності малих розмірів.

Як видно, окислення ПК також призводить до зміни морфології поверхні. Профіль поверхні виглядає більш розмитим, хоча розміри пагорбів зростають. Шорсткість поверхні цих зразків також зростає.

Таблиця 1

Зразок	Відст. між піками, нм	Сер. висота, нм	Сер. шорсткість, нм
Щойно виготовл. на (111)	756,953	405,524	102,193
Щойно виготовл. на (100)	346,076	145,584	46,3218
Окислений на (100)	621,271	212,134	73,8575

Відомо, що переважним напрямком електрохімічного травлення ПК є (100). І хоча шорсткість поверхні зразків, виготовлених на пластинах кремнію з орієнтацією (111) є більшою, будова зразків, виготовлених на пластинах кремнію з орієнтацією (100), що показана на рис. є зручною завдяки більш регулярній структурі з порами перпендикулярними поверхні.

На рис. 3 показано як змінюється ФЛ ПК у дистильованій воді з різним вмістом кисню. Видно, що в процесі витримки ПК у воді відбувається зростання інтенсивності ФЛ, причому воно є тим більшим чим більше вміст кисню.

Спектри фотолюмінесценції вихідного зразка, що зберігався на повітрі 50 діб (1), та зразків ПК, що додатково протягом 2.5 годин витримувалися у дистильованій воді, кількість кисню в якій було

зменшено шляхом багатократних нагрівів (2), не змінювалась (3) та було збільшено шляхом барботування кисню (4).

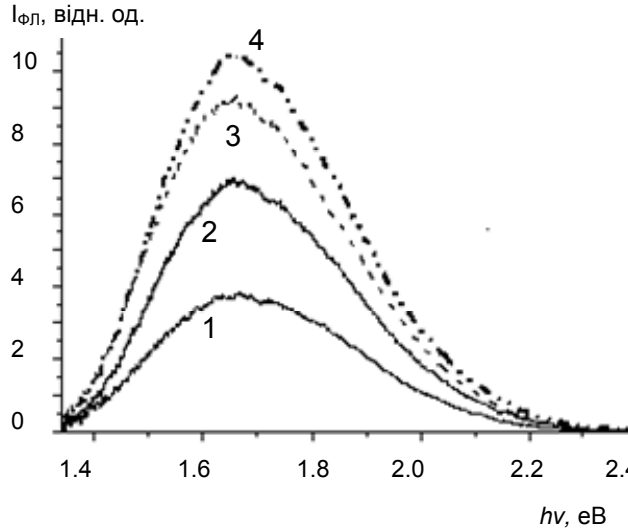

Рис. 3. Зміна фотолюмінесценції ПК у дистильованій воді з різним вмістом кисню

Реакції, що відбуваються з ПК у водних розчинах [3, 4], призводять до модифікації його структури та зміни фотолюмінесценції. Згідно з даними цих робіт, за рахунок процесів розчинення та окислення кремнієвого скелету відбувається зменшення розмірів нанокристалітів. Одним із факторів, що впливає на швидкість цих процесів, є лужність водного середовища [3, 4], іншим, − як видно з результатів цієї роботи, вміст кисню в ньому. Кисень, ймовірно, бере участь у процесі окислення ПК.

Якщо розглядати наші результати в термінах квантово-розмірної моделі ФЛ [4, 5], згідно з якою причиною зростання інтенсивності ФЛ є збільшення ймовірності випромінювальних переходів зі зменшенням діаметру нанокристалітів, то саме зменшення розмірів нанокристалітів і є основною причиною зростання інтенсивності ФЛ при обробці ПК у водних розчинах.

Наступним кроком нашого дослідження було встановити, чи є інтенсивність ФЛ чутливою до властивостей розчинених у воді біомолекул. Після нанесення на поверхню зразків ПК водних розчинів гліцину, аланіну, фенілаланіну інтенсивність ФЛ зростає для всіх зразків, але для системи гліцин-ПК в більшій мірі (Рис. 4). Ймовірно, причиною такого зростання інтенсивності ФЛ є окислення ПК хімічно активним киснем, кількість якого в присутності гліцину збільшується.

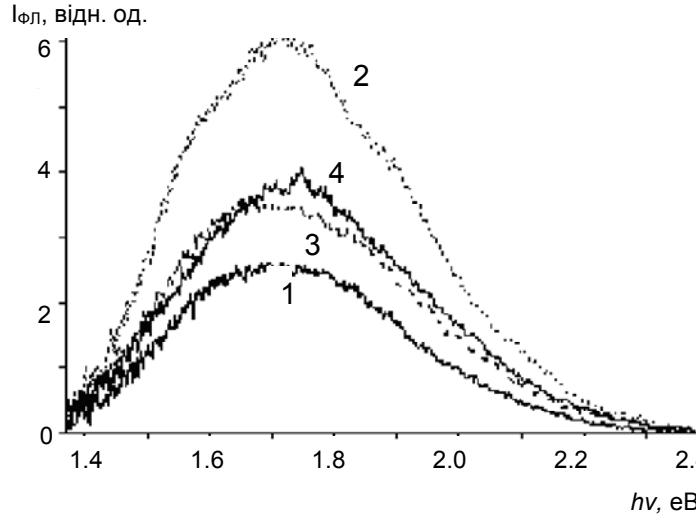

Рис. 4. Спектри фотолюмінесценції ПК: 1 – вихідного зразка, 2 – після нанесення гліцину, 3 – після нанесення аланіну, 4 – після нанесення фенілаланіну

У результаті проведених досліджень, виявлено зростання інтенсивності ФЛ при обробці ПК у дистильованій воді та чутливість інтенсивності ФЛ до вмісту у ній кисню. Методом люмінесценції показано, що при додаванні у водний розчин гліцину пористий кремній більш ефективно окислюється, в той час як додавання аланіну та фенілаланіну на швидкість окислення ПК у водному розчині майже не впливають. Це пояснюється тим, що кількість хімічно активного кисню поблизу поверхні пористого кремнію в присутності гліцину збільшується.

Перелік посилань

1. *Джумаев Б. Р.* Обратимые и необратимые изменения спектров фотолюминесценции пористого кремния при выдерживании в воде. *ФТП*. 1999. Т. 33. № 11. С. 1379–1383.

2. *Тутов Е. А., Павленко М. Н., Протасова И. В., Кашкаров В. М.* Взаимодействие пористого кремния с водой: хемографический эффект. *Письма в ЖТФ*. 2002. Т. 28, № 17. С.45–50.

References

1. *Dzhumaev, B. R.* (1999). Obratimye i neobratimye izmeneniia spektrov fotoliuminestsentsii poricto go kremniia pri vyderzhivanii v vode. [Reversible and irreversible changes in the photoluminescence spectra of porous silicon when kept in water]. *FTP* T. 33. № 11. pp. 1379–1383. [in Russian].

2. *Tutov, E. A., Pavlenko, M. N., Protasova, I.V., Kashkarov, V. M.* (2002). Vzaimodeistvie poristogo kremniia s vodoi: khemograficheskii effect. [The interaction of porous silicon with water]. *Pisma v ZhTF.* T. 28, No 17. pp.45–50. [in Russian].

3. *Shevchenko V. B., Makara V.A. Dacenko O.I., Veblaya T.S.* Evolution of photoluminescence and chemical composition of the nanostructured silicon in water solutions. *Phys. stat. sol*. (c). 2008. Vol. 5, № 12. P. 3818–3821.

4. *Steinem C., Janshoff A., Lin V. S.-Y.* DNA hybridization-enhanced porous silicon corrosion: mechanistic investigations and prospect for optical interferometric biosensing. *Tetrahedron*. 2004, Vol. 60, P. 11259–11267.

5. *Cullis A.G., Canham L.T., Calcott P.D.J.* The structural and luminescence properties of porous silicon. *J.Appl.Phys*. 1997. Vol. 82, № 3. P. 909–965.

6. *Maruyama T.*, *Ohtani S.* Photoluminescence of porous silicon exposed to ambient air. *Appl.Phys.Lett*. 1994. Vol. 65, № 11. P.1346–1348.

3. *Shevchenko, V. B., Makara, V. A. Dacenko, O. I., Veblaya T. S.* (2008). Evolution of photoluminescence and chemical composition of the nanostructured silicon in water solutions. *Phys. stat. sol*. (c). Vol. 5, No. 12. pp. 3818–3821.

4. *Steinem C., Janshoff A., Lin V. S.-Y.* (2004). DNA hybridization-enhanced porous silicon corrosion: mechanistic investigations and prospect for optical interferometric biosensing. *Tetrahedron*. Vol. 60, pp. 11259–11267.

5. *Cullis A.G., Canham L.T., Calcott P.D.J.* (1997). The structural and luminescence properties of porous silicon. *J.Appl.Phys*. Vol. 82, No 3. P. 909–965.

6. *Maruyama T.*, (1994). *Ohtani S.* Photoluminescence of porous silicon exposed to ambient air. *Appl.Phys.Lett*, Vol. 65, No 11. P.1346–1348.

МЕТОДИКА ДЕТЕКТИРОВАНИЯ БИОМОЛЕКУЛ ДЛЯ СОЗДАНИЯ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ Si.

П. О. Теселько
В. Б. Шевченко

В работе изучалась модификация спектров фотолюминесценции при обработке пористого кремния в водных растворах с различным содержанием кислорода и водных растворах аминокислот с целью в дальнейшем создать сенсор, чувствительный к химически активному кислороду вблизи поверхности пористого кремния в присутствии различных аминокислот. Выявлен рост интенсивности фотолюминесценции при обработке пористого кремния в дистиллированной воде и чувствительности интенсивности фотолюминесценции к содержанию в воде кислорода. Предложено использовать изменение интенсивности люминесценции для исследования свойств биомолекул, а именно определение количества химически активного кислорода вблизи поверхности пористого кремния в присутствии различных аминокислот.

Изменение размеров нанокристалитов является основной причиной возрастания интенсивности фотолюминесценции при обработке пористого кремния в водных растворах. После нанесения на поверхность образцов пористого кремния водных растворов глицина, аланина, фенилаланина интенсивность фотолюминесценции изменяется для всех образцов. Методом люминесценции показано, что при добавлении в водный раствор глицина пористый кремний более эффективно окисляется, в то время как добавление аланина и фенилаланина на скорость окисления пористого кремния в водном растворе почти не влияют. Это объясняется тем, что количество химически активного кислорода вблизи поверхности пористого кремния в присутствии глицина увеличивается.

Ключевые слова: фотолюминесценция, наноструктурированные пористый кремний, биосенсоры.

THE METHOD OF DETECTION OF BIOMOLECULES FOR THE CREATION OF SENSORS BASED ON NANO-STRUCTURED Si.

P. Teselko
V. Shevchenko

In the work, the modification of photoluminescence spectra in the processing of porous silicon in aqueous solutions with different oxygen contents and aqueous solutions of amino acids was studied in order to further create a sensor sensitive to chemically active oxygen near the surface of porous silicon in the presence of various amino acids. he growth of the photoluminescence intensity at the processing of porous silicon in distilled water and the sensitivity of the intensity of photoluminescence to the oxygen content in water are revealed. It is proposed to use a change in the intensity of luminescence to study the properties of biomolecules, namely the determination of the amount of chemically active oxygen near the surface of porous silicon in the presence of various amino acids.

Changing the sizes of nanocrystals is the main reason for increasing the intensity of photoluminescence when processing porous silicon in aqueous solutions. After applying to the surface of samples of porous silicon aqueous solutions of glycine, alanine, phenylalanine, the intensity of photoluminescence varies for all samples. Changing the sizes of nanocrystals is the main reason for increasing the intensity of photoluminescence when processing porous silicon in aqueous solutions. After applying to the surface of samples of porous silicon aqueous solutions of glycine, alanine, phenylalanine, the intensity of photoluminescence varies for all samples.

Key words: photoluminescence, nanostructured porous silicon, biosensors.

DOI: https://doi.org/10.33994/kndise.2019.64.48
УДК 615.076

И. Е. Герасимова
Руководитель судебно-биологического отделения

Институт судебных экспертиз по Северо-Казахстанской области
РГКП «Центр судебных экспертиз МЮ РК»

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОНОКЛОНАЛЬНЫХ РЕАГЕНТОВ В СУДЕБНО-БИОЛОГИЧЕСКОЙ ПРАКТИКЕ

Моноклональные антитела анти-А и анти-В (МКА) могут использоваться при исследовании жидкой крови, пятен крови и слюны для выявления групповых антигенов А и В, используя общепринятые методы исследования. Применение МКА и изогемаглютининов анти-А и анти-В в реакции абсорбции-элюции при экспертизе следов слюны увеличивает возможность установления её происхождения от невыделителя.

Ключевые слова: *моноклональные антитела (МКА), групповые антигены, методы исследования, жидкая кровь, пятна крови, слюны.*