

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-3-137-143>

УДК 543

ВЛИЯНИЕ МЕРКАПТОПРОПИЛТРИМЕТОКСИСИЛАНА НА ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ МИКРОТРУБОК ЗОЛОТА В ТРЕКОВЫЕ МЕМБРАНЫ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИХ В СЕНСОРИКЕ

А. Х. Шакаева^{1,2*}, И. В. Корольков^{1,2}, Н. Жуманазар¹, Д. Т. Нурпенсова², М. В. Здоровец^{1,2}

¹ РГП «Институт ядерной физики» МЭ РК, Алматы, Казахстан

² Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

* E-mail для контактов: shakayeva19@gmail.com

Диабет является одной из глобальных проблем здравоохранения, требующий создания надежных и точных устройств для мониторинга уровня глюкозы в крови. В данном исследовании был разработан неферментативный сенсор на основе модифицированной полиэтиленерефталатной трековой мембраны (ПЭТФ ТМ) для электрохимического определения глюкозы. Впервые была применена модификация мембраны с использованием меркаптопропилтриметоксисилана (МПТМС) с целью улучшения адгезии микроструктур золота и повышения эффективности процесса химического осаждения. Модификация позволила значительно увеличить площадь поверхности сенсора до $0,91 \pm 0,25$ см². Вольтамперометрические измерения показали линейную зависимость между плотностью тока и концентрацией глюкозы в диапазоне от 0,1 до 16 мМ, предел обнаружения сенсоров Au@ПЭТФ ТМ-МПТМС составил 0,058 мМ. Разработанные сенсоры демонстрируют хорошую чувствительность и высокую стабильность, что расширяет их потенциальное применение в биосенсорике.

Ключевые слова: полиэтиленерефталатная трековая мембрана, темплатный синтез, нанотрубки золота, циклическая вольтамперометрия, квадратно-волновая вольтамперометрия.

ВВЕДЕНИЕ

Сахарный диабет является одним из распространенных хронических заболеваний в мире, которым страдают миллионы людей. Диабет не только снижает качество жизни, но и приводит к серьезным осложнениям, таким как сердечно-сосудистые заболевания, почечная недостаточность, слепота и ампутация конечностей [1]. Для качественной жизни с диабетом необходимы надежные и точные устройства для постоянного мониторинга уровня глюкозы в крови. Разработка и совершенствование сенсоров глюкозы ведется уже пять десятилетий, начиная с работы Кларка в 1962 году, где впервые был представлен ферментативный сенсор [2]. Большинство современных сенсоров основаны на иммобилизации глюкозооксидазы, которые обладают высокой селективностью, чувствительностью, быстротой и обратимостью. Однако основным минусом является их недостаточная стабильность и особые условия хранения [3]. Альтернативным подходом, привлекающим значительное внимание в последние годы, является разработка неферментативных сенсоров глюкозы. В последнее время было разработано множество сенсорных систем с применением различных микро- и наноматериалов, таких как платина, золото, никель, медь, палладий и углерод [4]. Среди них золото является привлекательным металлом, поскольку золотые электроды демонстрируют более высокую электроактивность при окислении глюкозы [5].

Высокая электрокаталитическая активность сенсоров на основе золотых микроструктур привлекает все больше ученых, которые ищут новые методы получения высокочувствительных электрохимических сенсоров для детектирования веществ. Авторами

[6, 7] были получены сенсоры на основе наночастиц золота, полученные методом магнетронного напыления на поливинилиденфторид (ПВДФ) и ПЭТФ ТМ для определения ионов тяжелых металлов в природных объектах. Так, авторами [8] был сконструирован электрохимический сенсор для определения глюкозы в модельных и реальных образцах. Данный сенсор получен на основе ПЭТФ ТМ с предварительной фотоиницированной прививочной полимеризацией 2-гидроксиэтилметакрилата на поверхность ПЭТФ ТМ, с последующей модификацией полиаллимаином и меркаптофенилборной кислотой для улучшения характеристик полученных сенсоров. В качестве электроактивного слоя в работе использовали наночастицы золота, полученные методом магнетронного напыления. Несмотря на хорошие результаты и высокую чувствительность к определяемым ионам, данные сенсоры обладали быстрой деградацией проводящего слоя. Авторами [9] был получен неферментативный сенсор на основе композитов трехмерных конических наноструктур золота на слое MXene. Данные сенсоры имеют широкий линейный диапазон, низкий предел обнаружения и быстрое время отклика. В данной работе [10] авторы создали электрод на основе нанопроволок золота, изготовленных темплатным синтезом, которые были использованы в качестве неферментативного сенсора для глюкозы. Данные сенсоры имели чувствительность до 20 мМ и были изучены методом дифференциальной пульсовой вольтамперометрии. Таким образом, наноструктуры золота имеют перспективное потенциальное применение для неферментативного электрохимического обнаружения глюкозы.

Металлические нанотрубки представляют собой новую категорию одномерных наноструктур, обладающие уникальными магнитными, каталитическими, механическими, оптическими и электрохимическими свойствами [11]. Эти материалы широко применяются в различных областях, включая электрохимическое преобразование энергии, гетерогенный катализ, электрохимию, биоинженерию, медицину, усиленную поверхностно-индуцированную спектроскопию комбинационного рассеивания [12–16]. По сравнению с более традиционными морфологиями, такими как наночастицы, металлические нанотрубки, благодаря полой морфологии обеспечивают дополнительную площадь поверхности, облегчают диффузию реагентов и жидкостный перенос, а также стабильность при электрохимических измерениях [17]. Большинство методов синтеза металлических нанотрубок основывается на использовании шаблонов для формирования трубчатой формы. Использование трековых мембран в качестве шаблона имеет ряд преимуществ, таких как регулирование диаметра, ориентации и плотности получаемых наноструктур [18]. Трековые мембраны (ТМ) – один из наиболее универсальных и интенсивно изучаемых материалов, который используется для фильтрации воды, культивирования клеток и исследования их активности, мембранной дистилляции, производства катализаторов и т.д. [19]. Некоторые полимеры, такие как полиэтилентерефталат (ПЭТФ), поликарбонат (ПК), полиимид (ПИ), полипропилен (ПП) и поливинилденфторид (ПВДФ), широко используются для получения ТМ. Трековые мембраны обладают такими преимуществами, как узкое распределение пор по размерам, небольшая толщина и гибкость, а также химическая и биологическая совместимость [20]. Микро- и нанопоры в мембране улучшают массоперенос и повышают чувствительность сенсора.

В процессе синтеза металлических нанотрубок с использованием шаблонов могут применяться различные методы осаждения, такие как электроосаждение, темплатный синтез или испарение. Среди этих методов темплатный синтез имеет много преимуществ. Этот метод не требует сложного оборудования и совместим со сложными по форме и чувствительными к нагреву шаблонами. Во время осаждения нанотрубок мембрана просто погружается в раствор для осаждения, что делает процесс простым, экономически эффективным и масштабируемым [21–23]. Можно получить четко определенные нанотрубки, состоящие из различных металлов, при этом толщина стенок легко регулируется временем осаждения. Темплатный синтез приводит к равномерному нанесению металла, то есть металлическая пленка непрерывно растет по всей поверхности шаблона. В порах шаблона осаждение металла происходит с высоким соотношением длины к диаметру, когда как метод физического осаждения из паровой фазы обычно приводит к образованию коротких нанотрубок [18].

В нашей работе ПЭТФ ТМ были модифицированы МПТМС, содержащий тиогруппу и изучено влияние модификации на темплатный синтез нанотрубок золота. Полученные металлические мембраны были использованы для обнаружения глюкозы методом квадратно-волновой вольтамперометрии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Реагенты

Меркаптопропилтриметоксисилан (МПТМС) (95%), хлорид олова (II), тетрафторуксусная кислота (99%), нитрат серебра, сульфит натрия, гидроксид натрия, гидрокарбонат натрия, ледяная уксусная кислота, аммиак водный (35%), формальдегид (40%), перекись водорода (30%), этанол (98%), PBS (pH=7), азотная кислота (65%), глюкоза. Деионизированная вода (18,2 МΩ) для промывания образцов и приготовления растворов была получена на установке «Аквилон-D 301» (Россия).

Методы анализа свойств и структуры трековых мембран

Для определения диаметра пор ТМ была использована установка для изучения газопроницаемости мембран. Морфология поверхности образцов и элементный анализ поверхности ТМ были изучены с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Hitachi TM 3030 с системой микроанализа Bruker XFlash MIN SVE. Потенциостат PalmSens EmStat3+ использовали для всех электрохимических измерений.

Подготовка трековых мембран

ПЭТФ ТМ были получены на циклотроне ДЦ-60 (Астанинский филиал Института ядерной физики, Республика Казахстан) путем облучения ПЭТФ пленки с толщиной 12 мкм ионами криптона с энергией 1,75 МэВ/нуклон и плотностью пор $1,12 \cdot 10^8$ ионов/см², с последующей сенсбилизацией образцов под УФ-лампой в течение 30 минут с каждой стороны. Химическое травление облученной пленки было проведено в 2,2 М растворе гидроксида натрия при постоянной температуре (85 ± 1 °С), с последующей нейтрализацией в уксусной кислоте и в воде. После образцы высушивали на воздухе при комнатной температуре. Диаметр использованных ПЭТФ ТМ $\sim 250 \pm 10$ нм.

Модификация ПЭТФ ТМ и темплатный синтез нанотрубок золота

Мембраны размером $5 \times 7,5$ см окисляли при pH = 3 (HCl) в 0,3 М растворе перекиси водорода в течение 90 минут с каждой стороны в УФ-боксе с ртутными лампами 190 Вт. После процесса окисления ТМ промывали в деионизированной воде два раза и сушили на воздухе при комнатной температуре. После полученные образцы вымачивали в 20 мМ спиртовом растворе МПТМС в течение суток при комнатной температуре. Модифицированные образцы промывали в этаноле и воде, высушивали. Нанотрубки золота были получены темплатным методом по методике [24], который состоит из 4 последовательных стадий: сенсбилизация, активация, зародышеобразование и осаждение. Последовательная схема темплатного синтеза нанотрубок золота представлена на рисунке 1.

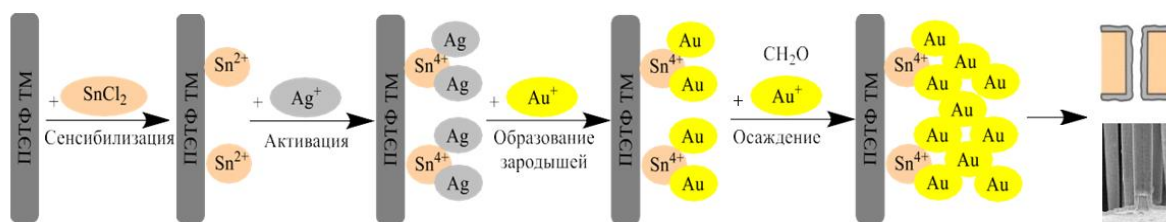


Рисунок 1. Схема получения микротрубок золота внутри пор ТМ

На стадии сенсбилизации образец погружали в водный раствор 0,026 М хлорида олова (II) и 0,07 М тетрафторуксусной кислоты на 45 минут. После мембраны промывали в течение 5 минут в теплой проточной воде и дважды в деионизированной. На второй стадии процесса мембрана была погружена в раствор аммиачного нитрата серебра (0,059 М нитрата серебра и 0,230 М аммиака) на 5 минут, с последующим промыванием в теплой воде. На заключительном этапе ПЭТФ ТМ погружали в раствор золочения, состоящий из 0,127 М сульфата натрия, 0,625 М формальдегида, 0,025 М гидрокарбоната натрия и раствора $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{SO}_3)_2]$ (соотношение 1:10). Осаждение золота проводили при температуре 4–8 °С при $\text{pH} = 10$ в течение 15 часов, после в раствор дополнительно было добавлено 0,03 М формальдегида и осаждение проводили еще в течение 9 часов. Образцы после стадии осаждения промывали в этаноле и в воде дважды в течение 15 минут. Для удаления всех непрореагировавших ионов, ПЭТФ ТМ погружали в 25% раствор азотной кислоты на сутки. После образцы промывали в воде и высушивали.

Конструирование сенсоров и вольтамперометрические измерения

На ПЭТФ ТМ с размером $1 \times 0,5$ см прикрепляли медный провод с помощью серебряной пасты, после чего его изолировали лаком и воском. Все вольтамперометрические измерения проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке. Полученный сенсор использовали в качестве рабочего электрода, платиновый электрод – вспомогательного, а хлорсеребряный (1 М KCl) применялся в качестве электрода сравнения. Растворы глюкозы разных концентраций растворяли в PBS и помещали в вольтамперометрическую ячейку, перемешивали в течение 15 минут. После проводили этап накопления (60 секунд при $-1,2$ В). Диапазон измерений от -1 до $+1$ В при частоте 5 Гц и амплитуде 30 мВ.

Для всех образцов была определена реальная площадь поверхности сенсоров методом циклической вольтамперометрии в 0,1 М серной кислоте. Диапазон измерений от $-0,3$ до $+1,8$ В, скорость 100 мВ/сек. Расчет реальной площади поверхности сенсора вели согласно формуле:

$$S_{\text{реал.}} = \frac{S_{\kappa}}{Q_0^s \cdot \vartheta},$$

где, $S_{\text{реал.}}$ – реальная площадь поверхности сенсора; S_{κ} – площадь под катодным пиком; Q_0^s – заряд, со-

ответствующий монослойной адсорбции кислорода на единице поверхности; ϑ – скорость развертки потенциала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительное окисление мембран приводит к увеличению функциональных (гидроксильных и карбоксильных) групп [25], которые способствуют лучшему закреплению меркаптосилана. Модификация МПТМС проходит за счет образования ковалентных связей с функциональными группами на поверхности ПЭТФ ТМ в результате их гидролиза (Si-O). Поскольку сульфгидрильные группы МПТМС обладают высокой аффинностью к золоту, модификация меркаптосиланами создает идеальные якорные точки для зародышеобразования и в дальнейшем к формированию микротрубок золота [12, 26]. Для подтверждения модификации МПТМС был проведен элементный анализ полученных мембран. Исходя из полученных данных, количество кремния (об. %) составило $0,71 \pm 0,15\%$ и серы $2,0 \pm 0,09\%$.

Согласно источникам, кинетика химического осаждения зависит от изменения концентрации золота, pH и температуры осаждения [27]. Изменение данных параметров позволяет контролировать морфологию, размер и качество микротрубок, что также важно для их дальнейшего применения. Морфологии поверхности полученных после темплатного синтеза мембран представлены на рисунке 2.

На изображениях видно, что наночастицы золота у модифицированной МПТМС ПЭТФ ТМ (Au@ПЭТФ ТМ-МПТМС) равномерные по размеру и форме чем у не модифицированной (Au@ПЭТФ ТМ). Распределение наночастиц вокруг пор мембран более плотное и организованное, что говорит о лучшей адгезии золота к поверхности мембраны благодаря модификации. После темплатного синтеза микротрубок золота наблюдается значительное уменьшение диаметра пор в образце Au@ПЭТФ ТМ-МПТМС до 156 ± 9 нм и в образце Au@ПЭТФ ТМ до 161 ± 5 нм. Также наблюдается тенденция уменьшения наночастиц золота, находящиеся на поверхности ПЭТФ ТМ после модификации. Средний размер наночастиц у образца Au@ПЭТФ ТМ составил $41 \pm 0,52$ нм и у Au@ПЭТФ ТМ-МПТМС $26 \pm 0,3$ нм. Получение наночастиц меньшего размера приводит к увеличению шероховатости и, следовательно, к увеличению электроактивной площади взаимодействия.

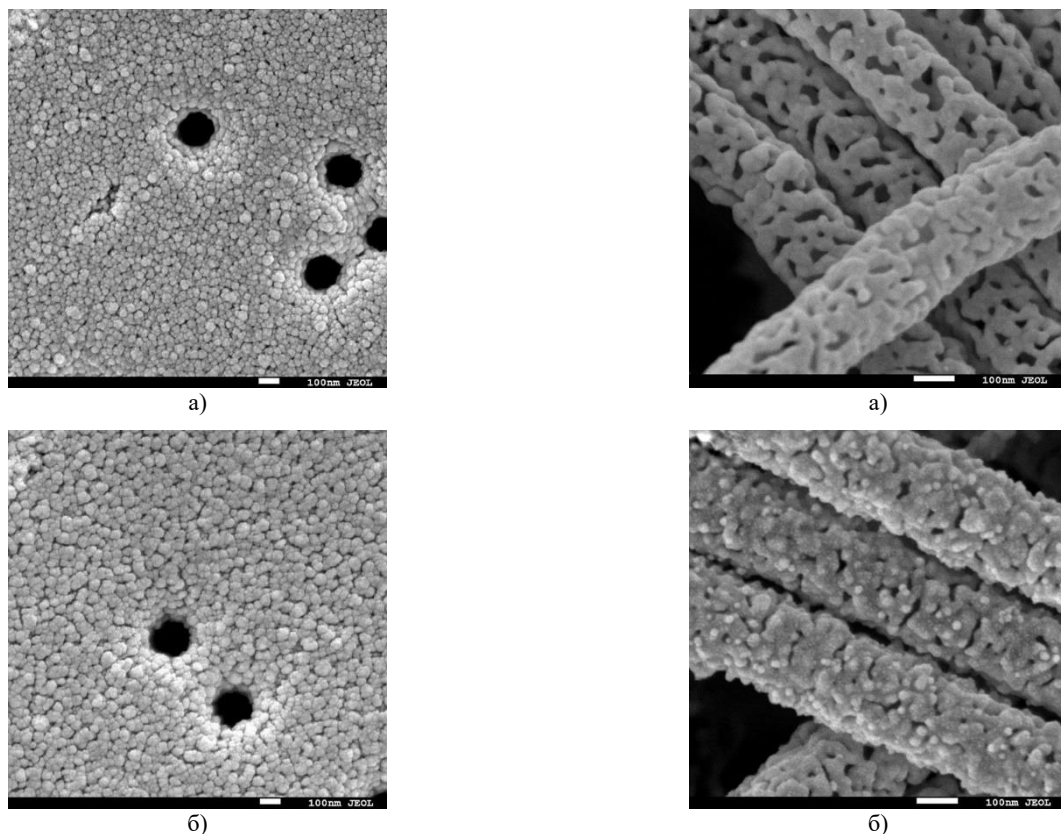


Рисунок 2. Морфология поверхности ПЭТФ ТМ после темплатного синтеза микроотрубок золота не модифицированной (а) и модифицированной МПТМС (б) мембраны

Подтверждение образования микроотрубок золота внутри пор трековой мембраны также было изучено на основе СЭМ изображений, выделенных микроотрубок путем растравливания ПЭТФ ТМ в 8М растворе гидроксида натрия. На рисунке 3 представлены СЭМ-изображения полученных микроотрубок. Наружный диаметр микроотрубок соответствует диаметру исходной ТМ. На представленных изображениях, можно заметить, что не модифицированная мембрана имеет явные пустоты и неоднородности, когда как модификация МПТМС привела к формированию однородных наноструктур.

Сенсоры, модифицированные МПТМС, обладают большой реальной площадью поверхности по сравнению с не модифицированной мембраной, что делает их более эффективными в плане электрохимической активности. Площадь поверхности составила $0,91 \pm 0,25 \text{ см}^2$ для сенсоров Au@ПЭТФ ТМ-МПТМС, тогда как для Au@ПЭТФ ТМ $S_{\text{реал.}} = 0,64 \pm 0,12 \text{ см}^2$ при геометрической площади сенсоров $0,5 \text{ см}^2$. Циклические вольтамперограммы представлены на рисунке 4.

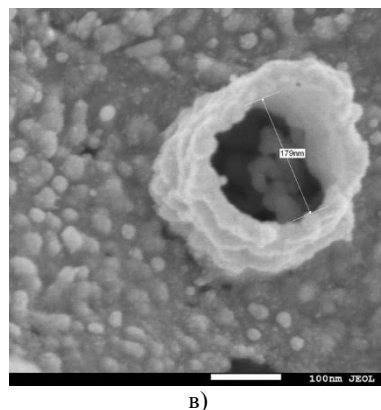
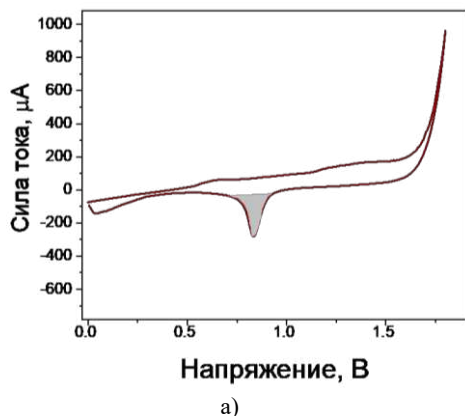


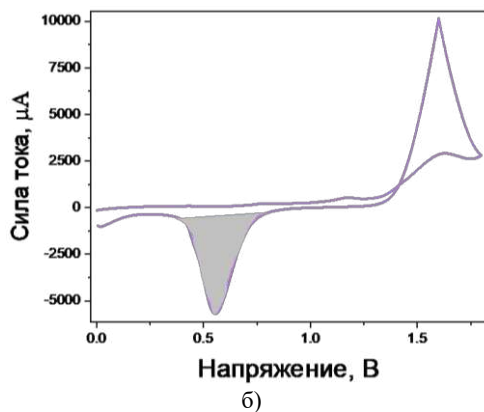
Рисунок 3. СЭМ-изображения не модифицированных (а) и модифицированных МПТМС (б, в) микроотрубок золота

Стабильность полученных сенсоров была изучена методом циклической вольтамперометрии. Оба сенсора показали постепенное снижение активности после многократных циклов, указывающее на деградацию поверхности с течением времени. Однако сенсор, модифицированный МПТМС, показывает более устойчивое снижение активности в течение 200 циклов, тогда как не модифицированный – только 150. Длительное хранение сенсоров не приводит к потере электроактивной способности.

**ВЛИЯНИЕ МЕРКАПТОПРОПИЛТРИМЕТОКСИСИЛАНА НА ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ
МИКРОТРУБОК ЗОЛОТА В ТРЕКОВЫЕ МЕМБРАНЫ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИХ В СЕНСОРИКЕ**



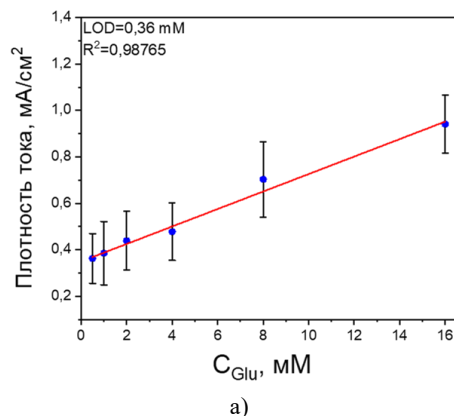
а)



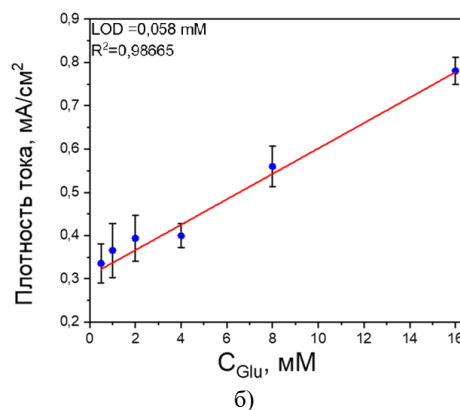
б)

Рисунок 4. Вольтамперограммы измерений в 0,1 М серной кислоте сенсоров Au@ПЭТФ ТМ (а) и Au@ПЭТФ ТМ-МПТМС (б)

Согласно полученным калибровочным графикам (рисунок 5) сенсор, модифицированный МПТМС демонстрирует значительно лучшую чувствительность, что отражается в низком пределе обнаружения (0,058 мМ) по сравнению с не модифицированным сенсором (0,35 мМ). Оба сенсора демонстрируют линейную зависимость плотности тока от концентрации глюкозы в диапазоне от 0,1 мМ до 16 мМ. Данные сенсоры подходят для обнаружения низких концентраций глюкозы, что делает их перспективными для аналитических измерений в биосенсорике.



а)



б)

Рисунок 5. Линейная зависимость между плотностью тока и концентрацией глюкозы сенсоров Au@ПЭТФ ТМ (а) и Au@ПЭТФ ТМ-МПТМС (б)

В таблице представлены результаты сравнения характеристик разработанного сенсора с другими ранее исследованными сенсорами. Согласно полученным данным можно сделать вывод, что разработанный электрохимический сенсор на основе ПЭТФ ТМ с микротрубками золота имеет средний предел обнаружения и широкий линейный диапазон концентраций. Преимуществом разработанного сенсора для обнаружения глюкозы является быстрота подготовки и отличная стабильность. Эти преимущества делают данный вид сенсоров потенциально применимыми в качестве неферментативного сенсора глюкозы.

Таблица. Сравнение неферментативных сенсоров для электрохимического определения глюкозы

№	Сенсор для определения глюкозы	Диапазон концентраций Glu	LOD (µM)	Используемый метод	Ссылка
1	Нанопроволоки Au	1–10 мМ	50	ДПВ	[10]
2	Наноструктуры Au иммобилизованные на МХеpe	0,1 нМ–10 мМ	0,00143	ЦВ, ДПВ	[9]
3	Сплав PtAu	0,01–10 мМ	3	ЦВ	[11]
4	Au/CuO/УЭ	2–397 мкМ	7,24	ЦВ	[28]
5	Модифицированные ПЭТФ ТМ с наночастицами Au	0,1–8 мМ	100	КВВ	[8]
6	Полианилин с наночастицами Au/ MnO ₂	0–50 мМ	—	ЦВ	[29]
7	Модифицированная МПТМС ПЭТФ ТМ с микротрубками золота	0–16 мМ	58	ЦВ	эта статья

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе было изучено влияние модификации МПТМС на темплатный синтез микротрубок золота внутри каналов трековых мембран. Модификация меркаптосилоаном привела к образованию микротрубок с минимальным количеством дефектов, что было подтверждено изображениями СЭМ. Также поверхность ПЭТФ ТМ демонстрирует более плотное и равномерное покрытие наночастицами золота малого размера, что привело к увеличению реальной площади поверхности сенсоров. Сенсоры продемонстрировали высокую чувствительность к глюкозе и хорошую стабильность в ходе многократных циклов электрохимических измерений. Данные сенсоры могут быть использованы для применения в биосенсорах и электрохимических устройствах, где требуется высокая точность и надежность. Модификация меркаптосилоанами помогает расширить область потенциальной возможности практического применения сенсоров.

Данное исследование финансировалось Министерством энергетики Республики Казахстан (BR23891691).

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Hassan M.H., Vyas C., Grieve B. Recent advances in enzymatic and non-enzymatic electrochemical glucose sensing // *Sensors*. – 2021. – Vol. 21. – No. 4672. – P. 1–26.
2. Clark L.C., Lyons C. Electrode systems for continuous monitoring in cardiovascular surgery // *Annals of the New York Academy of Sciences*. – 1962. – Vol. 102. – No. 12. – P. 29–45.
3. Sehit E., Altintas Z. Significance of nanomaterials in electrochemical glucose sensors: An updated review (2016-2020) // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2020. – Vol. 159. – No. 112165. – P. 1–18.
4. Patle S., Rotake D. Recent advances, technological challenges and requirements to predict the future trends in wearable sweat sensors: A critical review // *Microchemical Journal*. – Elsevier Inc., 2024. – Vol. 200.
5. Gonzalez-Rodríguez R. et al. Gold Nanoparticles in Porous Silicon Nanotubes for Glucose Detection // *Chemosensors*. – Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), 2024. – Vol. 12. – No. 4. – P. 63.
6. Bessbousse H. et al. Functionalized Nanoporous Track-Etched b-PVDF Membrane Electrodes for Heavy Metal Determination by Square-Wave Anodic Stripping Voltammetry.
7. Zhumanazar N. et al. Electrochemical detection of lead and cadmium ions in water by sensors based on modified track-etched membranes // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2022. – Vol. 76. – No. 9. – P. 114094–114112.
8. Shakayeva A.K. et al. Electrochemical sensors based on modified track-etched membrane for non-enzymatic glucose determination // *Microchemical Journal*. – Elsevier, 2023. – Vol. 193. – P. 109003.
9. Bian X. et al. High electrochemical performance of glucose detection based on tapered gold nanostructures and MXene layers // *Sensors and Actuators Reports*. – Elsevier, 2024. – Vol. 8. – P. 100232.
10. Cherevko S., Chung C.H. Gold nanowire array electrode for non-enzymatic voltammetric and amperometric glucose detection // *Sensors and Actuators, B: Chemical*. – 2009. – Vol. 142. – No. 1. – P. 216–223.
11. Muench F. et al. Templated synthesis of pure and bimetallic gold/platinum nanotubes using complementary seeding and plating reactions // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – Elsevier B.V., 2016. – Vol. 508. – P. 197–204.
12. Wang S. et al. Hierarchical metal-dielectric-metal nanostructures as SERS sensors for sensitive detection of polycyclic aromatic hydrocarbons // *Applied Surface Science*. – North-Holland, 2024. – Vol. 646. – P. 158926.
13. Sharma S., Kumar R., Yadav R.M. Polyacrylonitrile as a versatile matrix for gold nanoparticle-based SERS substrates // *Nanoscale Advances*. – Royal Society of Chemistry, 2024. – Vol. 6. – No. 4. – P. 1065–1073.
14. Zhumanazar N. et al. Electrochemical detection of lead and cadmium ions in water by sensors based on modified track-etched membranes // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2023. – Vol. 354.
15. Badoni A., Prakash J. Noble metal nanoparticles and graphene oxide based hybrid nanostructures for antibacterial applications: Recent advances, synergistic antibacterial activities, and mechanistic approaches // *Micro and Nano Engineering*. – Elsevier, 2024. – Vol. 22. – P. 100239.
16. Hormozi Jangi S., Khoobi A. Detection of cadmium heavy metal ions using a nanostructured green sensor in food, biological and environmental samples // *Food Chemistry*. – Elsevier, 2024. – Vol. 458. – P. 140307.
17. Vellemana L., Shapter J.G., Losic D. Gold nanotube membranes functionalised with fluorinated thiols for selective molecular transport // *Journal of Membrane Science*. – Elsevier, 2009. – Vol. 328. – No. 1–2. – P. 121–126.
18. Muench F. Electroless Plating of Metal Nanomaterials // *ChemElectroChem*. – 2021. – Vol. 8. – No. 16. – P. 2993–3012.
19. Mashentseva A.A. et al. Composite Track-Etched Membranes: Synthesis and Multifaced Applications // *Polymers* 2024, Vol. 16, Page 2616. – Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2024. – Vol. 16. – No. 18. – P. 2616.
20. Kozlovskiy A. et al. PET ion-track membranes: Formation features and basic applications // *Springer Proceedings in Physics*. – Springer Science and Business Media, LLC, 2019. – Vol. 221. – P. 461–479.
21. Yang M. et al. Highly ordered gold-nanotube films for flow-injection amperometric glucose biosensors // *RSC Advances*. – Royal Society of Chemistry, 2014. – Vol. 4. – No. 76. – P. 40286–40291.
22. Galbiati S., Morin A., Pauc N. Nanotubes array electrodes by Pt evaporation: Half-cell characterization and PEM fuel cell demonstration // *Applied Catalysis B: Environmental*. – Elsevier, 2015. – Vol. 165. – P. 149–157.
23. Shao P., Ji G., Chen P. Gold nanotube membranes: Preparation, characterization and application for enantioseparation. – 2005. – Vol. 255. – P. 1–11.
24. Menon V.P., Martin C.R. Fabrication and Evaluation of Nanoelectrode Ensembles. – 1995. – Vol. 67. – No. 13. – P. 1920–1928.
25. Korolkov I. V. et al. The effect of oxidizing agents/systems on the properties of track-etched PET membranes //

- Polymer Degradation and Stability. – Elsevier, 2014. – Vol. 107. – P. 150–157.
26. Xue Y. et al. Quantifying thiol–gold interactions towards the efficient strength control // Nature Communications 2014 5:1. – Nature Publishing Group, 2014. – Vol. 5. – No. 1. – P. 1–9.
27. Velleman L., Shapter J.G. Gold nanotube membranes // Materials. – 2013. – Vol. 7. – No. 4. – P. 1–27.
28. Ali M.Y. et al. Green synthesized gold nanoparticles and CuO-based nonenzymatic sensor for saliva glucose monitoring // RSC Advances. – The Royal Society of Chemistry, 2024. – Vol. 14. – No. 1. – P. 577–588.
29. Okamoto K. et al. Gold/MnO₂ particles decorated on electrodeposited polyaniline toward non-enzymatic electrochemical sensor for glucose // Micro and Nano Engineering. – Elsevier, 2023. – Vol. 18. – P. 100175.

МЕРКАПТОПРОПИЛТРИМЕТОКСИСИЛАНАНЫҢ ТРЕКТІ МЕМБРАНАЛАРЫНА АЛТЫН МИКРОТҮТІКТЕРДІҢ ХИМИЯЛЫҚ ТҮНДІРУ ПРОЦЕСІНЕ ӘСЕРІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ СЕНСОРЛЫҚ ЖҮЙЕЛЕРДЕ ҚОЛДАНЫЛУЫ

А. Х. Шакаева^{1,2*}, И. В. Корольков^{1,2}, Н. Жуманазар¹, Д. Т. Нурпеисова², М. В. Здоровец^{1,2}

¹ ҚР ЭМ «Ядролық физика институты» РМК, Алматы, Қазақстан

² Л. Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан

* Байланыс үшін E-mail: shakayeva19@gmail.com

Қант диабеті – қандағы глюкоза деңгейін бақылауға арналған сенімді және дәл құрылғыларды жасауды қажет ететін денсаулық сақтау саласындағы маңызды мәселелердің бірі. Бұл зерттеуде глюкозаны электрохимиялық анықтауға арналған модификацияланған полиэтилентерефталатты тректі мембраналар (ПЭТФ ТМ) негізінде ферментсіз сенсор жасалды. Мембрананы алтын нанокұрылымдарының адгезиясын жақсарту және алтынды химиялық түндыру процесінің тиімділігін арттыру мақсатында меркаптопропилтриметоксисиланмен (МПТМС) модификациялау қолданылды. Модификация сенсордың бетінің ауданын 0,91±0,25 см²-ге дейін айтарлықтай арттырды. Вольтамперометриялық өлшеулер ток тығыздығы мен глюкоза концентрациясы арасындағы сызықтық тәуелділікті 0,1-ден 16 мМ-ге дейін көрсетті, ал Au@ПЭТФ ТМ/МПТМС сенсорларының анықтау шегі 0,058 мМ құрады. Жасалған сенсорлар жоғары сезімталдық пен тұрақтылықты көрсетеді, бұл олардың биосенсорикада қолданылу мүмкіндігін кеңейтеді.

Түйін сөздер: полиэтилентерефталатты тректі мембрана, темплатты синтез, алтын микротүтіктер, циклдік вольтамперометрия, квадрат-толқынды вольтамперометрия.

INFLUENCE OF MERCAPTOPROPYLTRIMETHOXYSILANE ON THE CHEMICAL DEPOSITION OF GOLD MICROTUBES IN TRACK-ETCHED MEMBRANES AND THEIR APPLICATION IN SENSOR TECHNOLOGY

A. Kh. Shakayeva^{1,2*}, I. V. Korolkov^{1,2}, N. Zhumanazar¹, D. T. Nurpeisova², M. V. Zdorovets^{1,2}

¹ RSE “Institute of Nuclear Physics” ME RK, Almaty, Kazakhstan

² L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

* E-mail for contacts: shakayeva19@gmail.com

Diabetes is one of the global healthcare problems requiring the development of reliable and accurate devices for monitoring blood glucose levels. In this study, a non-enzymatic sensor based on a modified poly (ethylene terephthalate) track-etched membrane (PET TeMs) was developed for the electrochemical detection of glucose. For the first time, membrane modification using mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTMS) was applied to improve the adhesion of gold nanostructures and enhance the efficiency of the gold electroless deposition process. The modification significantly increased the sensor real surface area to 0.91±0.25 cm². Voltammetric measurements showed a linear dependence between the current density and glucose concentration in the range of 0.1 to 16 mM, with a detection limit of 0.058 mM for Au@PET TeMs/MPTMS sensors. The developed sensors demonstrate good sensitivity and high stability, broadening their potential application in biosensing.

Keywords: poly (ethylene terephthalate) track-etched membrane, template synthesis, gold microtubes, cyclic voltammetry, square-wave voltammetry.