

БЮСЕНСОРИ

BIOSENSORS

УДК: 544.52 : 541.138

ЗАСТОСУВАННЯ МОДИФІКОВАНОГО ПЛАТИНОЮ TiO₂-МІКРОЕЛЕКТРОДУ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ КИСНЮ В ПЛАЗМІ КРОВІ (За матеріалами доповіді на конференції СЕМСТ-2)

Г. Я. Колбасов, В. С. Воробець

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України
03680, Київ-142, просп. Паладіна, 32/34,
тел. 424-22-80, e-mail: kolbasov @ ionc.kar.net

Анотація

ЗАСТОСУВАННЯ МОДИФІКОВАНОГО ПЛАТИНОЮ TiO₂-МІКРОЕЛЕКТРОДУ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ КИСНЮ В ПЛАЗМІ КРОВІ

Г. Я. Колбасов, В. С. Воробець

Розроблено мікроелектрод для визначення концентрації кисню в біологічно активних середовищах електрохімічним методом, чутливим елементом якого є модифікований платиною дисперсний оксид титану. Досліджено кінетику електровідновлення кисню на модифікованих TiO₂- електродах в плазмі крові і в сорбілакті. Знайдено, що при катодних потенціалах -0,5 ÷ -1,0 В (відн. Х.С.Е.) залежність струму відновлення O₂ від концентрації кисню в діапазоні C_{O₂} = (0,9÷4,6)·10⁻² г·л⁻¹ була прямолінійною і проходила через початок координат. Встановлено, що кількість електронів на стадії розряду в реакції відновлення кисню n=1, а загальна кількість електронів в реакції n_s≈2. Показано, що досліджені електроди стабільні при довготривалому циклюванні і перспективні для використання в електрохімічних сенсорах кисню для біологічно активних рідин.

Ключові слова: електрохімічний сенсор кисню, нанодисперсний діоксид титану

Аннотация

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПЛАТИНОЙ TiO₂-МИКРОЭЛЕКТРОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДА В ПЛАЗМЕ КРОВИ

Г. Я. Колбасов, В. С. Воробець

Разработан микроэлектрод для определения концентрации кислорода в биологически активных жидкостях электрохимическим методом, чувствительным элементом которого является модифицированный платиной дисперсный оксид титана. Исследована кинетика электровосстановления кислорода на TiO₂- электродах в плазме крови и сорбилакте. Найденно, что при катодных потенциалах -0,5 ÷ -1,0 В (отн. Х.С.Э.) зависимость тока восстановления O₂ от концентрации кислорода в диапазоне C_{O₂} = (0,9÷4,6)·10⁻² г·л⁻¹ была прямо-

линейной и проходила через начало координат. Установлено, что количество электронов на стадии разряда в реакции восстановления кислорода $n=1$, а суммарное количество электронов в реакции $n_s \approx 2$. Показано, что исследованные электроды стабильны при долговременном циклировании и перспективны для использования в электрохимических сенсорах кислорода для биологически активных жидкостей.

Ключевые слова: электрохимический сенсор кислорода, нанодисперсный диоксид титана

Summary

USE OF PLATINUM MODIFIED TiO_2 MICROELECTRODE FOR THE DETERMINATION OF OXYGEN CONCENTRATION IN BLOOD PLASMA

G. Ya. Kolbasov, V. S. Vorobets

A microelectrode for the determination of oxygen dissolved in biologically active liquids by an electrochemical method has been developed, the sensitive material of which is nanodispersed titanium oxide, modified by Pt.

The kinetics of oxygen electroreduction at TiO_2 electrodes in blood plasma and sorbilactum solution have been investigated. It has been found that at cathodic potentials of -0.5 to -1.0 V (with respect to silver-chloride electrode) dependence of oxygen reduction current on concentration of oxygen in the range $C_{\text{O}_2} = (0,9 \div 4,6) \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ was linear and passed through the beginning of coordinates. It has been shown that the number of electrons at the discharge stage in the oxygen reduction reaction is $n=1$, and that the total number of electrons in the reaction is $n_s \approx 2$.

The electrodes investigated were distinguished by a high reproducibility of characteristics in long-time cycling and promise much for use in oxygen electrochemical sensors for biologically active liquids.

Keywords: electrochemical oxygen sensors, nanodispersed titanium dioxide

В існуючих сенсорах розчиненого кисню як катод використовується Pt, при цьому кисень з розчину, що аналізується, надходить до електрохімічної комірки через тефлонову мембрану для виключення впливу інших компонентів на показання сенсора. Використання таких сенсорів у медичній практиці, коли моніторинг рівня кисню необхідно проводити у малому об'ємі, наприклад, у кровоносному руслі, неможливе внаслідок громіздкості їх конструкції. Для цього необхідні більш стабільні мікроелектроди, які можна вводити безпосередньо у рідину, що аналізується.

Головною метою даної роботи було створення мікроелектроду для визначення концентрації кисню в біологічно активних середовищах електрохімічним методом з використанням якості чутливого елемента плівки дисперсного оксиду титану TiO_2 , модифікованого платиною. В основі роботи мікроелектроду лежить процес електровідновлення кисню [1].

Нами досліджені електрокаталітичні влас-

тливості модифікованого платиною TiO_2 —мікроелектроду при електровідновленні кисню, розчиненого у плазмі крові та її замірнику — сорбілакті. Частинки TiO_2 наносили на Ti-підкладку золь-гель методом із розчинів тетрахлориду і тетраізопропоксиду титану [2,3]. Мікроелектроди відпалювались на повітрі при 450-550° С. Частинки Pt наносили на шар TiO_2 методом електроосадження з електроліту на основі платинохлористоводневої кислоти в умовах сильного освітлення електроду в області фундаментального поглинання світла напівпровідником [4]. Середній розмір частинок TiO_2 та Pt мав значення 3-7 нм, сумарна товщина нанесених шарів складала 300-500 нм, діаметр мікроелектроду мав значення 0,2-0,3 мм. Розчини з різною концентрацією кисню одержували, змішуючи у певному співвідношенні деаерований розчин сорбілакту з робочим розчином, що містив розчинений кисень. Барботацією аргону на протязі 2-3 годин одержували деаерований розчин. Процес проводили в боксі, заповненому Ar.

Результати досліджень та їх обговорення

При використанні електрохімічних сенсорів кисню, крім підвищення стабільності електродів, виникає потреба зменшення перенапруги відновлення кисню для виключення побічних електрохімічних реакцій у біологічно активних рідинах.

На поляризаційних кривих відновлення кисню в плазмі крові на електродах на основі TiO_2 , а також TiO_2 , модифікованих Pt (рис.1), спостерігалась одна хвиля струму при потенціалах $-0,5 \div -1,1$ В (відносно хлор-срібного електроду порівняння). При потенціалах $E < -1,3$ В проявлялась реакція виділення водню. Висока каталітична активність TiO_2 до процесу електровідновлення O_2 може бути пов'язана з поверхневими дефектами, які звичайно присутні на TiO_2 [5], а також з підвищеними каталітичними властивостями наночастинок напівпровідника [6,7].

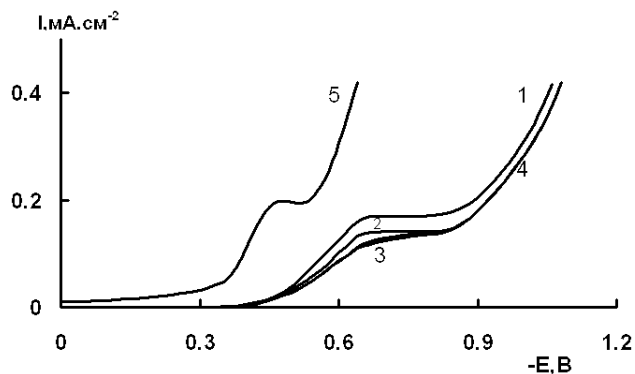


Рис. 1. Вольт-амперні криві відновлення кисню в залежності від номера циклу: 1-4- на електродах TiO_2/Ti ; 5 — на електродах TiO_2/Ti , модифікованих наночастинами Pt у сорбілакті. Швидкість розгортки потенціалу $v=10$ мВ/с.

Для зменшення потенціалу відновлення O_2 ми модифікували плівки TiO_2 наночастинами Pt, оскільки відновлення O_2 на Pt-електроді відбувається при більш анодних потенціалах, ніж на TiO_2 [8]. Для TiO_2 -електродів висока відновлюваність характеристик мала місце уже після 3 циклу (рис.1, криві 1-4). Потенціал відновлення кисню на модифікованих платиною мікроелектродах був на 0,15 В більш анодний, ніж на не модифікованих, що є важливим фактором при аналізі концентрації кисню у плазмі крові та кровоносному руслі. Слід відмітити, що при значному покритті поверхні TiO_2 -електродів частинками Pt відновлюваність вольт-

амперних характеристик електродів в процесі циклювання була дещо нижчою.

Залежність стаціонарного струму відновлення кисню від його концентрації в діапазоні $C_{\text{O}_2} = (0,9 \div 4,6) \cdot 10^{-2}$ г·л⁻¹, досліджена при потенціалах $-0,5 \div -1,0$ В (відн. Х.С.Е.), була прямолінійною і проходила через початок координат (рис.2-а), (граничний струм прямо пропорційний концентрації розчиненого кисню), що свідчить про те, що в дослідженому діапазоні концентрацій процес селективний до кисню. Максимальна чутливість електродних матеріалів на основі оксиду Ті до розчиненого кисню була визначена за методикою електрохімічного шуму [9] і складала $(2-4) \cdot 10^{-6}$ г/л, що близько до чутливості Pt-електродів.

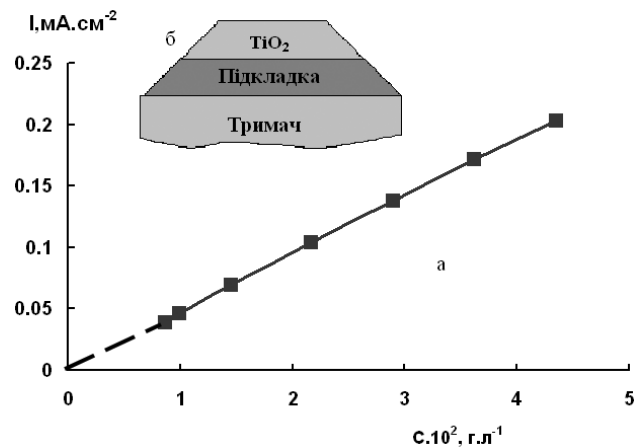


Рис. 2 а — Залежність струму відновлення кисню від концентрації кисню в сорбілакті; б — схематичне зображення мікроелектроду для електрохімічного сенсора кисню.

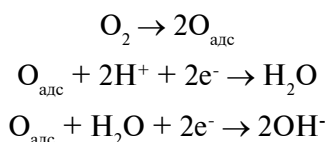
Реакція відновлення кисню на досліджених електродах визначається змішаною кінетикою. Нами показано, що граничний струм відновлення кисню для досліджених напівпровідникових електродів є граничним дифузійним струмом. Для доведення цього була досліджена залежність максимуму граничного струму при потенціалах в області граничного струму від швидкості розгортки потенціалу v . Отримано, що ця залежність прямолінійна в координатах $i_d = f(\sqrt{v})$, що підтверджує дифузійний контроль процесу відновлення кисню в цій області [10]. В області потенціалів до граничного струму поляризаційна крива відновлення кисню описувалась рівнянням Тафеля $\eta_k = a_k + b_k \lg i$ [6], де η — перенапруга реакції, a_k — постійна Тафеля $b_k = 0,059/\alpha n$, α — коефіцієнт переносу ($\alpha = 0,5$ [10]). Одержано, що $\alpha n = 0,5$, тобто, для

стадії розряду кількість електронів в реакції відновлення кисню дорівнює $n=1$. Зазначимо, що в [1,8,11] були відмічені значення $n=1$ для платини і срібла в кислих середовищах і $n=2$ для лужних розчинів; крім того, $n=1$ для ряду інших металів [8]. Отримані дані для електродів, одержаних із тетраізопропоксиду титану (TiO_2 -1) та тетрахло-риду титану (TiO_2 -2), приведені в таблиці 1.

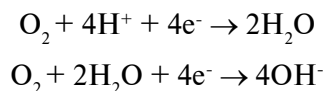
Таблиця 1
Кінетичні характеристики реакції відновлення кисню на TiO_2 — електродах.

Зразок	$-E_{1/2}, \text{В}$	$-b, \text{В}$	n , при $\alpha=0,5$	n_s
TiO_2 -1	0,520	0,10	1	1,97
TiO_2 -2	0,515	0,10	1	1,7

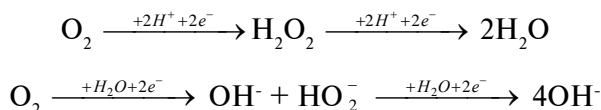
Процес електровідновлення кисню може протікати за участю 2-х:



або 4-х електронів:



Останній може здійснюватись через проміжну стадію утворення перекису водню з її наступним електровідновленням:



З використанням результатів, приведених на рис.2-а, було визначено загальну кількість електронів n_s , що приймають участь в реакції відновлення кисню. Для цього вимірювали залежність струму робочого електроду від часу проведення електролізу в потенціостатичному режимі при потенціалі в області дифузійного струму відновлення кисню. Загальну кількість електронів визначали за формулою:

$$n = (Q_{\text{заг}} \cdot M) / (m \cdot F),$$

де $Q_{\text{заг}}$ — пропущений заряд; M — молекулярна маса молекули кисню, m — маса відновленого кисню; F — число Фарадея. Величину $Q_{\text{заг}}$ визначали за формулою:

$$Q_{\text{заг}} = \sum_{i=1}^n I_{\text{сеп.}} \cdot \Delta\tau_i,$$

де τ — час проведення електролізу.

Для визначення концентрації кисню, що виробляється в процесі електролізу, на контрольному TiO_2 -електроді вимірювали величину граничного дифузійного струму на початку проведення експерименту і після його закінчення, що пропорційний концентрації розчиненого кисню в досліджуваному розчині, а різниця початкової і кінцевої концентрації відповідає виробленій концентрації кисню в процесі електролізу. Одержано, що в сорбілакті $n_s \approx 2$ (табл.1), що відповідає процесу, при якому відсутня стадія електрохімічного відновлення перекису водню, оскільки, як слідує з рис.3, перекис водню відновлюється на електродах на основі оксиду Ti у тому ж діапазоні потенціалів, що і кисень.

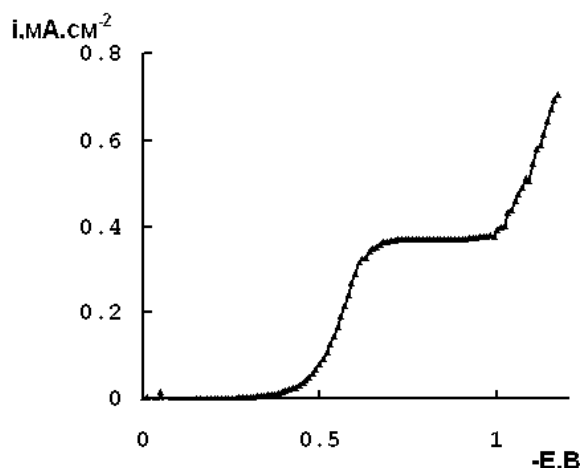


Рис. 3. Поляризаційна крива для TiO_2 — електроду у розчині, що містить 0,9% NaCl та $3,2 \cdot 10^{-1}$ г/л H_2O_2 .

Таким чином, одержано, що електроди на основі TiO_2 , модифікованого платиною, стабільні та чутливі при вимірюванні концентрації кисню і перспективні для використання в електрохімічних сенсорах кисню для біологічно активного середовища. Конструкція робочого мікроелектроду такого сенсора, що схематично зображена на рис. 2-б, включає тонкий шар наночастинок TiO_2 , нанесених на Ti -підкладку, до якої приєднується тримач-струмопідвід. Товщина мікроелектроду — 0,2-0,3 мм. Сенсор на його основі призначений для вимірювання концентрації розчиненого кисню в біологічно активних рідинах. Області застосування:

— в медицині для моніторингу рівня кисню в кровеносному руслі при лікуванні ряду захворювань органів дихання, серцево-судинної системи, кишково-шлункового тракту, онкологічних захворювань і т.п.;

– у виробництві та зберіганні біологічно активних рідин (фізіологічні розчини, плазма крові та ін.);

– на підприємствах по очистці та переробці біологічних відходів при здійсненні контролю за біологічними процесами;

– в лабораторній практиці при виконанні аналізів на вміст розчиненого у рідинах кисню.

Висновки

1. З використанням золь-гель методу одержані електроди на основі нанодисперсних плівок TiO_2 . Досліджено вплив модифікування оксиду титану наночастинками платини на кінетику процесу електровідновлення кисню у плазмі крові і сорбілакті.

2. Встановлено, що максимальна чутливість електродів на основі TiO_2 до розчиненого кисню досягалась при катодних потенціалах $-0,5 \div -1,0$ В (відн. Х.С.Е.). Залежність стаціонарного струму відновлення кисню від його концентрації в діапазоні $C_{\text{O}_2} = (0,9 \div 4,6) \cdot 10^{-2}$ г·л⁻¹ була прямолінійною. Із залежності величини струму від швидкості розгортки потенціалу показано, що стадією, яка лімітує процес відновлення O_2 , є дифузія кисню до поверхні електроду.

3. Встановлено, що для TiO_2 -електродів кількість електронів в реакції відновлення кисню на стадії розряду дорівнює 1 при $\alpha=0,5$. Визначено сумарну кількість електронів в реакції відновлення кисню $n_3 \approx 2$.

4. Досліджено стабільність модифікованих TiO_2 -електродів у процесі відновлення кисню. Показано, ці електроди відрізняються високою стабільністю характеристик при довготривалому циклюванні і перспективні для використання в електрохімічних сенсорах кисню для біологічно активного середовища.

Література

1. Феттер К. Электрохимическая кинетика. — М.: Химия, 1967. — 856 с.
2. Воробець В.С., Колбасов Г.Я., Карпушин Н.А., Обловатна С.Я.С.Я. Електрокаталітичні властивості дисперсного TiO_2 — електроду // Вісник Харківського національного університету. 2005. — Хімія, Вип.. 12(35), № 648, — С.137 — 140.
3. Гнатюк Ю.И., Смирнова Н.П., Еременко А.М., Воробець В.С., Колбасова И.Г., Линючева О.В. Электрохимические и фотокаталитические свойства ZrO_2 — TiO_2 — электродов // Вісник Харківського національного університету. 2005. — Хімія, Вип.. 12(35), № 648, — С.144 — 147.
4. Kolbasov G.Ya., Volkov S.V., Vorobets V.S, Ruset-skii I.A. Modified InP microelectrode for the determination of dissolved oxygen concentration. // 55th ISE Annual Meeting. — Book of Abstracts I. — Thessaloniki, Greece. — 2004. — P. 381.
5. Debold U. The surface science of titanium dioxide // Surf. Sci. Reports, 2003. — V. 48, N 5-8. — P. 53-229.
6. Hagfeld A., Grätzel M. Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems // Chem. Rev. — 1995. — V. 95, N 1- P. 49-68.
7. Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W. Environmental application of semiconductor photocatalysis // Chem. Rev. — 1995. — 95, N 1. — P. 69-96.
8. Delahay P. A Polarographic Method for the Indirect Determination of Polarization Curves for Oxygen Reduction on Various Metal // J. Electrochem. Society, 1950. — V. 97, N 6. — P. 198-212.
9. Колбасов Г.Я., Городыский А.В. Процессы фотостимулированного переноса заряда в системе полупроводник — электролит. — К.: Наук. думка, 1993. — 192с.
10. Антропов Л.И.. Теоретическая электрохимия. М: Высшая школа, 1984. — 519 с.
11. Современные проблемы электрохимии / Под ред. Д.М. Бокриса. — М.: Мир, 1971. — 450 с.