

БІОСЕНСОРИ

BIOSENSORS

УДК: 544.52 : 541.138

СЕНСОР КИСНЮ ДЛЯ БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ РІДИН

Г. Я. Колбасов¹, В. С. Воробець¹, І. Г. Колбасова², О. В. Лінючева²

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
03142 Київ, просп. Паладіна, 32/34,
тел.: 8(044)424-22-80, e-mail: kolbasov@ionc.kiev.ua,

²Національний технічний університет України "КПІ", 03056 Київ, просп. Перемоги, 37,
тел.: 8(044)241-76-06, e-mail: kolbasova@bk.ru,

Анотація

СЕНСОР КИСНЮ ДЛЯ БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ РІДИН

Г. Я. Колбасов, В. С. Воробець, І. Г. Колбасова, О. В. Лінючева

Розроблено електрохімічний сенсор для визначення концентрації кисню, розчиненого у біологічно активних рідинах. В якості чутливого елемента використано каталітично активні електроди на основі дисперсних оксидів титану та цинку. Максимальна чутливість сенсора до кисню досягала при катодних потенціалах $-0,45 \div -0,85$ В (відн. хлор-срібного електроду) і мала значення $3 \cdot 10^{-6}$ г/л. Точність відтворення показань струму при цих потенціалах $\pm 3\%$. Швидкодія сенсора — 4-7 с.

Ключові слова: електрохімічний сенсор розчиненого кисню, дисперсні оксиди титану та цинку

Abstract

SENSOR OF OXYGEN FOR BIOLOGICALLY ACTIVE LIQUIDS

G. Ya. Kolbasov, V. S. Vorobets, I. G. Kolbasova, O. V. Linyucheva

The electrochemical sensor for determination of oxygen concentration dissolved in biologically active liquids is developed. Catalytically active electrodes based on disperse titanium and zinc oxides are used as a sensitive element. The maximum sensor sensitivity to oxygen was attained at cathodic potentials $-0,45 \div -0,85$ V (vs. Ag/AgCl electrode) and it was equal $3 \cdot 10^{-6}$ g/l. Reproduction accuracy of current indications at these potentials was $\pm 3\%$. Response time of sensor is 4-7 sec.

Keywords: electrochemical sensor of dissolved oxygen, disperse titanium and zinc oxides

Аннотация

СЕНСОР КИСЛОРОДА ДЛЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Г. Я. Колбасов, В. С. Воробец, И. Г. Колбасова, О. В. Линючева

Разработан электрохимический сенсор для определения концентрации кислорода, растворенного в биологически активных жидкостях. В качестве чувствительного элемента использованы каталитически активные электроды на основе дисперсных оксидов титана и цинка. Максимальная чувствительность сенсора к кислороду достигалась при катодных потенциалах $-0,45 \div -0,85$ В (отн. хлорсеребряного электрода) и имела значение $3 \cdot 10^{-6}$ г/л. Точность воспроизведения показаний тока при этих потенциалах $\pm 3\%$. Быстродействие сенсора — 4-7 с.

Ключевые слова: электрохимический сенсор растворенного кислорода, дисперсные оксиды титана и цинка

Кисень, розчинений у біологічно активних рідинах, відіграє важливу роль в окислювально-відновних процесах, при цьому його концентрація може служити індикатором стану біологічних об'єктів та живих організмів. Для визначення концентрації розчиненого кисню перспективними є електрохімічні сенсори завдяки їх високій чутливості та селективності, в основі роботи яких лежить процес електровідновлення кисню. В існуючих на даний час сенсорах кисню є ряд недоліків. Так, як активний електрод тут використовується платина, яка адсорбує кисень та інші розчинені речовини, що приводить до нестабільності вимірів в процесі аналізу розчиненого кисню. Для запобігання цих процесів в конструкцію сенсора вводиться тефлонова мембрана, через яку дифундує кисень, що обмежує швидкодію сенсора [1,2]. Такі сенсори мають громіздку конструкцію, яку не можна використовувати для аналізу концентрації O_2 у малому об'ємі, наприклад, безпосередньо у кровоносному руслі та створювати на їх основі мікросенсорні системи.

Важливою характеристикою електродів для аналізу концентрації розчиненого кисню є потенціал відновлення кисню, або потенціал напівхвилі струму відновлення $E_{1/2}$ на катодній поляризаційній характеристиці, значення якого повинно бути мінімальним для виключення протікання побічних електрохімічних реакцій при вимірюванні концентрації O_2 . Крім того, електроди повинні бути стабільними в процесі численних вимірів. Для виконання зазначених вимог нами розроблено електрохімічний сенсор для визначення концентрації кисню, розчиненого у біологічно активних рідинах, таких, як

ізотонічний (фізіологічний) та гіпертонічний (7,5%) розчини NaCl, замінники плазми крові (сорбілакт та інш.), у якому в якості чутливого елемента використано каталітично активні електроди на основі нанодисперсних оксидів титану та цинку, для яких характерна висока стабільність та відтворюваність характеристик при довготривалому циклюванні.

Для одержання електродів проводилось модифікування TiO_2 -плівок наночастинками оксиду цинку, використовувались також електроди на основі плівок ZnO, які модифікувались барвником еозином Н. Плівки на основі наночастинок TiO_2 на Ti- основі одержували золь-гель методом із $TiCl_4$, який включав одержання золю аморфного пероксиду титану із гідроксиду титану і його наступну термічну обробку при $430-500^\circ C$ [3-5]. Наночастинки ZnO наносили хімічним та електрохімічним методами на плівки на основі наночастинок TiO_2 . Хімічний метод одержання плівок ZnO включав осадження наночастинок ZnO на підкладку із їх колоїду в етанолі, який синтезували аналогічно [6] при взаємодії $Zn(CH_3COO)_2$ і NaOH при $0-5^\circ C$. Електрохімічне катодне осадження плівок ZnO на титанову підкладку (чи на плівку TiO_2) проводилось в потенціостатичному режимі з електроліту, що містив $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; KNO_3 та ПАВ (натрій лаурил сульфат) при потенціалі $E_i = -1.0$ В (відн. х.с.е.); $T = 70^\circ C$; $t = 20$ хв. Нами проводилось також спільне електрохімічне осадження плівок оксиду цинку з барвником еозином Н. Як протиелектрод у сенсорі використовувався графітовий електрод, як електрод порівняння — хлорсрібний електрод, зв'язаний з катодним вимірювальним простором тонким

скляним капіляром, заповненим NaCl. Для визначення залежності електрохімічного струму від концентрації кисню у досліджуваних розчинах нами використовувались деаеровані розчини NaCl. Деаерування розчину проводили шляхом його продування аргоном протягом 2-3 годин. Цей розчин змішували в певній пропорції з робочим розчином NaCl, у якому містився розчинений кисень; для цих цілей використовували бокс, заповнений Ar.

Як видно з рисунків 1 і 2, на поляризаційних залежностях катодного процесу на цих електродах спостерігається добре виражений граничний дифузійний струм, який відповідає струму відновлення кисню. Підтвердженням цьому служить той факт, що залежність цього струму від швидкості накладання потенціалу v була близькою до прямолінійної в координатах $I \sim \sqrt{v}$ (Рис.3), згідно з теорією дифузійної кінетики на електродах [7]. Крім цього, величина струму також була прямо пропорційна концентрації кисню у розчинах $I \sim C_{O_2}$. Одержані нами значення $E_{1/2}$ для плівок на основі наночастинок ZnO-TiO₂ (рис. 1, крива 1; таблиця 1) на ~150 мВ менше, ніж, наприклад, для плівок на основі наночастинок оксиду Ti і на ~300 мВ менше, ніж для плівок на основі наночастинок оксиду W [8], що є важливою особливістю цих плівок при їх використанні в електрохімічному сенсорі кисню. На цих електродах також спостерігався добре виражений граничний дифузійний струм, на відміну, наприклад, від TiO₂ електродів, модифікованих Pt та оксидом вольфраму [8], що сприяє точності виміру концентрації кисню.

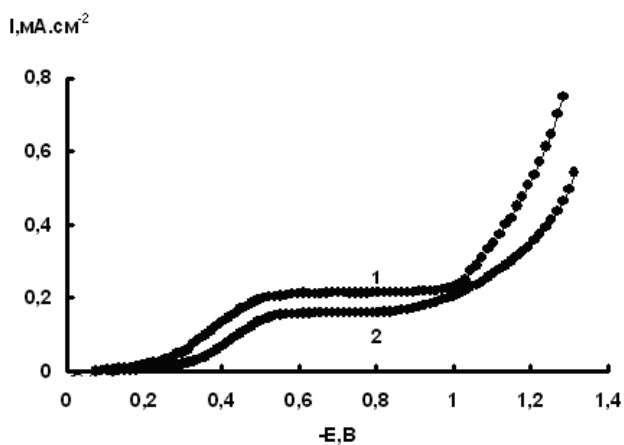


Рис.1 Поляризаційні криві відновлення кисню у ізотонічному розчині NaCl: 1- на TiO₂-електродах, модифікованих наночастинами ZnO; 2- на ZnO-електродах, одержаних хімічним методом

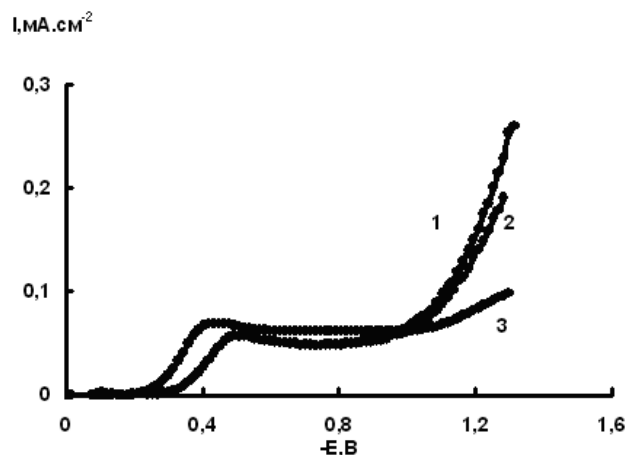


Рис.2 Поляризаційні криві електровідновлення кисню у розчині 7,5% NaCl на електродах на основі наночастинок ZnO (1,2) де (1)- перший цикл, (2)- 3-10-ий цикли, і на ZnO-електродах, модифікованих еозином Н (3)

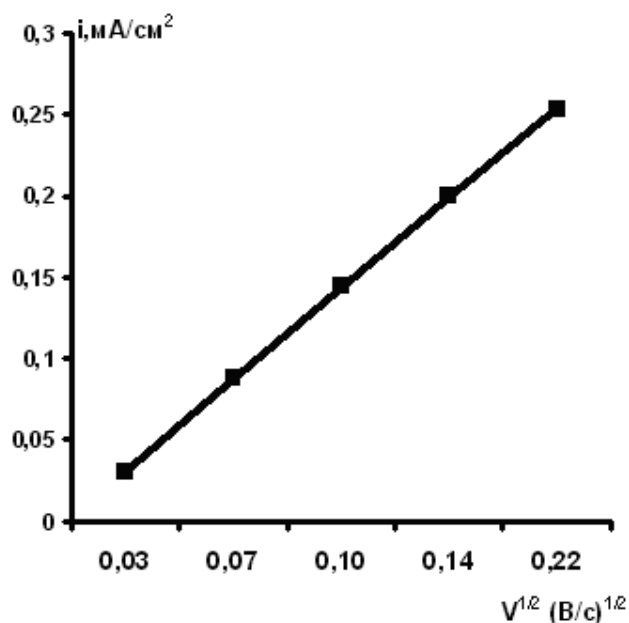


Рис.3 Залежність струму від швидкості накладання потенціалу в координатах $I = f(\sqrt{v})$ у розчині 7,5% NaCl

Електроди на основі наночастинок ZnO, нанесених хімічним методом на Ti-основу, теж відзначаються високою каталітичною активністю у процесі відновлення кисню: потенціал напівхвилі $E_{1/2} = -0,45 \text{В}$ (рис.1, крива 2), хоча ширина “електрохімічного вікна” на цих електродах дещо нижча, ніж на TiO₂-ZnO- електродах (таблиця 1).

На поляризаційних кривих відновлення кисню на електродах на основі ZnO, одержаних електрохімічним методом, спостерігали одну

полярографічну хвилю струму при потенціалах $-0,45 \div -0,9$ В (відн. х.с.е.) (рис.2, крива 1), як і у випадку ZnO та ZnO-TiO₂-електродів, одержаних хімічним методом.

Таблиця 1

Значення потенціалу напівхвилі відновлення кисню $E_{1/2}$ та ширини “електрохімічного вікна” електродів на основі оксидів Ti та Zn у ізотонічному розчині NaCl. Потенціали приведені відносно Ag/AgCl — електроду

№ п/п	Зразок	$E_{1/2}$, В	Ширина “електрохімічного вікна”, В
1	ZnO _{хім.}	-0,45	0,38
2	ZnO _{е.хім. без відпалу}	-0,36	0,30
3	ZnO _{е.хім. з відпалом}	-0,40	0,35
4	TiO ₂ - ZnO	-0,37	0,45
5	ZnO+ еозин Н	-0,33	0,40
6	ZnO+ еозин Н після освітлення	-0,30	0,61

Нами було досліджено вплив температури відпалу на електрокаталітичні властивості ZnO-електродів. Встановлено, що оптимальною температурою відпалу є $T=600^{\circ}\text{C}$. При цій температурі потенціал напівхвилі відновлення кисню максимально зміщений в анодну сторону.

При потенціалах $E < -1,1$ В на всіх плівках протікала реакція виділення водню. Цей процес значно підсилювався при високих катодних потенціалах.

Слід відмітити, що такі характеристики досліджених електродів, як значення $E_{1/2}$ та величини граничного струму не змінювались в залежності від складу досліджених розчинів (концентрації NaCl від 0,9% до 7,5 % та в розчинах сорбілакту).

Модифікування нанодисперсних плівок оксиду цинку барвником еозином Н в процесі їх спільного електрохімічного осадження підвищувало електрокаталітичну активність плівок ZnO у процесі електровідновлення кисню, що проявлялось у зсуві потенціалу напівхвилі струму відновлення $E_{1/2}$ в анодну сторону на 30-70 мВ (рис.2, крива 3; табл.1). Нами одержано, що досліджені ZnO-електроди мають хорошу стабільність при багаторазовому циклюванні потенціалу, про що свідчить незмінність їх вольтамперних характеристик вже після 3-го циклу (рис.2, крива 2).

Процес електровідновлення кисню може протікати за 2-х та за 4-х електронним меха-

нізмом, при цьому чутливість сенсора кисню тим вища, чим меншою є загальна кількість електронів n , що беруть участь у реакції. На напівпровідникових електродах величина n може змінюватись від $n=2$ до $n=4$ [9,10]. Одна полярографічна хвиля струму відновлення кисню, яку ми спостерігаємо на нанодисперсних ZnO та TiO₂-ZnO-електродах може відповідати загальному 2-х електронному процесу відновлення кисню без утворення перекису водню [11]. Механізм відновлення кисню на досліджуваних електродах визначається змішаною кінетикою. Нами встановлено, що в області потенціалів до граничного струму поляризаційна крива відновлення кисню описувалась рівнянням Тафеля, з якого знайдено, що для стадії розряду кількість електронів у реакції відновлення кисню $n=1$. Встановлено, що електрохімічні властивості досліджуваних напівпровідникових плівок в реакції відновлення кисню аналогічні металічним електродам, у яких потенціал, що прикладається, падає в іонному подвійному шарі. Така поведінка цих плівок пов'язана з тим, що відновлення кисню відбувається при катодних потенціалах в області сильного збагачення поверхні електронами, де вони суттєво екранують заряд в приповерхневій області напівпровідника (ОПЗ). При цьому досліджені електроди мають суттєві переваги як перед металічними (Au, Pt, Ag), так і перед полікристалічними напівпровідниковими електродами [9-11] внаслідок високої стабільності та відносно малих значень $E_{1/2}$.

Нами також було виявлено вплив освітлення на електрокаталітичні властивості ZnO-електродів, модифікованих еозином Н (ефект пам'яті). Отримано, що освітлення цих електродів видимим світлом великої потужності ($P=300-400$ мВт/см²) приводило до зсуву потенціалу напівхвилі відновлення кисню в анодну сторону на 50-70 мВ протягом тривалого часу (близько 500-600 годин), що свідчить про підвищення каталітичної активності цих електродів і може бути зв'язане з перезарядкою під дією світла глибоких поверхневих електронних станів з великим часом релаксації захопленого заряду, що викликають ефект пам'яті [12]. Крім цього, на таких електродах відбувалось зміщення в катодну сторону потенціалу виділення водню, що приводило до розширення області потенціалів, при яких можна аналізувати вміст кисню у розчині. Так, якщо “електрохімічне ві-

кно” електровідновлення кисню до освітлення видимим світлом складало 400 мВ і потенціал напівхвилі $E_{1/2} = -0.33$ В, то після освітлення видимим світлом “електрохімічне вікно” збільшилось до 610 мВ, а потенціал напівхвилі мав значення $E_{1/2} = -0.30$ В (таблиця 1).

Із вимірів електрохімічного шуму нами показано, що чутливість вивчених електродів до кисню складала $(2-3) \cdot 10^{-6}$ г/л, що можна порівняти з чутливістю Pt-електродів, які застосовуються в електрохімічних сенсорах кисню, у той же час стабільність електродів на основі наночастинок ZnO та TiO_2 -ZnO була вища, ніж у Pt-електродів [8] або у електродів на основі TiO_2 [10].

Нами був виготовлений експериментальний зразок електрохімічного сенсора на основі ZnO, призначений для визначення концентрації кисню, розчиненого у біологічно активних рідинах. Розміри робочого електроду $20,0 \times 10,0 \times 0,3$ мм. Протиелектрод виготовлено у формі паралелепіпеда з вуглецевого матеріалу, загальна площа якого на порядок більша за площу робочого електроду. Максимальна чутливість електрохімічного сенсора до розчиненого кисню досяглась при катодних потенціалах $-0,45 \div -0,85$ В (відн. хлорсрібного електроду), де спостерігався максимальний струм відновлення кисню і мала значення $3 \cdot 10^{-6}$ г/л. Точність відтворення показань струму при цих потенціалах становила $\pm 3\%$. Швидкодія сенсора складала 4-7 с.

Література

1. Feng Chang-Dong. Amperometric sensor for low level dissolved oxygen with self-depleting sensor design . US Patent 6602401, 2003. US Class: 204/415; 205/783.
2. Bukamier Gary L., Rupert Steven L. Selective sensor construction. US Patent 4620918, 1986. US Class: 204/403.02.
3. Kolbasov G.Ya., Vorobets V.S., Linyucheva at al. Photoelectrocatalytic properties of electrodes on the basis of ZnO and TiO_2 -ZrO₂ nanoparticles // 8th International Conference on Solar Energy and Applied Photochemistry, Luxor, Egypt. — 2005. — Book of Abstracts. — P. 82.
4. E. Manuilov, V. Vorobets, Yu. Gnatyuk, N. Smirnova, G. Kolbasov, A. Eremenko. Synthesis, photoelectrochemical and photocatalytic properties of mesoporous TiO_2 films modified with silver nanoparticles. // XI Polish-Ukrainian Symposium “Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications”, Lublin. — 2007. — Abstract. — P. 92.
5. Seok Sang Il, Kim Mi Sun, Suh Tae Soo. Photoluminescence probing of the formation of sols from a titanium peroxide solution // J. Amer. Ceram. Soc. — 2002. — V.85, N 7. — P.1888-1890.
6. Bahnemann D.W., Kormann C., Hoffmann M.R. Preparation and characterization of quantum size zinc oxide: A Detailed Spectroscopic Study// J.Phys. Chem. — 1987. — V.91, N 14. — P. 3789-3798.
7. Антропов Л.И.. Теоретическая электрохимия. — М: Высшая школа, 1984. — 519 с.
8. Г.Я. Колбасов, В.С. Воробець, А.М. Кордубан, А.П. Шпак, М.М. Медведский, И.Г. Колбасова, О.В. Линючева. Электроды на основе нанодисперсных оксидов титана и вольфрама для сенсора растворенного кислорода. // Журн. Прикл. Химии. — 2006. — Т.79, № 4. — С.605-700.
9. Francisco M.S.P., Cardoso W.S., Gushikem Y. Carbon paste electrodes of the mixed oxide SiO_2/Nb_2O_5 // J. Electroanalyt. Chem. — 2005. — V. 574, N 2. — P. 291-297.
10. Mentus S.V. Oxygen reduction on anodically formed titanium dioxide. // Electrochimica Acta. — 2004. — V. 62, N 2-3. — P. 27-32.
11. Delahay P. A Polarographic Method for the indirect determination of polarization curves for oxygen reduction on various metals //J. Electrochem. Society. — 1950. — V. 97, N 6. — P. 198-212.
12. Г.Я. Колбасов, А.В. Городыский. Процессы фотостимулированного переноса заряда в системе полупроводник- электролит. — Киев, Наукова думка, 1993. — 192 с.