

SENSOR MATERIALS

МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ

УДК: 544.52 : 541.138: 546.21

ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МУЛЬТИСЕНСОРА СЕЛЕНА И КИСЛОРОДА

Г. Я. Колбасов, В. С. Воробец, С. В. Карпенко, В. В. Алонцева, С. Я. Обловатная

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины,
Киев-142, проспект Академика Палладина, 32/34, тел.424-2280, факс 424-3070
e-mail: kolbasov@ionc.kiev.ua, vorobetsvs@i.ua

ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МУЛЬТИСЕНСОРА СЕЛЕНА И КИСЛОРОДА

Г. Я. Колбасов, В. С. Воробец, С. В. Карпенко, В. В. Алонцева, С. Я. Обловатная

Аннотация. Разработаны электроды для электрохимического мультисенсора селена и кислорода, чувствительным элементом которых являются пленки диоксида титана, модифицированного оксидом цинка и наночастицами золота. Определены эксплуатационные характеристики электродов при совместном определении кислорода и селена в жидких средах (рН=3÷4): потенциал полуволны восстановления O_2 $E_{1/2} = -0,25$ В, ширина «электрохимического окна» $\Delta E = 400$ мВ, потенциал электроокисления селена (Se^0) $E_{Se} = +0,8$ В. Максимальная чувствительность электродов к растворенному кислороду в физиологическом растворе NaCl, растворах лимонной и хлорной кислот составляла $(8-12) \cdot 10^{-8}$ моль·л⁻¹; чувствительность к селену $(5-7) \cdot 10^{-7}$ моль·л⁻¹. Точность измерения концентрации O_2 – 5-8%, быстродействие – 5-7 с.

Ключевые слова: электрохимический мультисенсор селена и кислорода, инверсионная вольтамперометрия

ЕЛЕКТРОДИ ДЛЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО МУЛЬТИСЕНСОРА СЕЛЕНУ І КИСНЮ

Г. Я. Колбасов, В. С. Воробець, С. В. Карпенко, В. В. Алонцева, С. Я. Обловатна

Анотація. Розроблено електроди для електрохімічного мультисенсора селену і кисню, чутливим елементом яких є плівки діоксиду титану, модифікованого оксидом цинку та наночастинками золота. Визначено експлуатаційні характеристики електродів при спільному визначенні кисню та селену в рідких середовищах (рН=3÷4): потенціал напівхвилі відновлення O_2 $E_{1/2} = -0,25$ В,

ширина «электрохимического окна» $\Delta E=400$ мВ, потенциал электроокисления селену (Se^0) $E_{\text{Se}} = +0,8$ В. Максимальная чувствительность электродов до розчищеного кисню у фізіологічному розчині NaCl, розчинах лимонної та хлорної кислот становила $(8-12) \cdot 10^{-8}$ моль·л⁻¹, чувствительность до селену $(5-7) \cdot 10^{-6}$ моль·л⁻¹. Точність вимірювання концентрації O_2 – 5-8%, швидкодія – 5-7 с.

Ключові слова: електрохімічний мультисенсор селену і кисню, інверсійна вольтамперометрія

ELECTRODES FOR ELECTROCHEMICAL MULTISENSOR OF SELENIUM AND OXYGEN

G. Ya. Kolbasov, V. S. Vorobets, S. V. Karpenko, V. V. Alontseva, S. Ya. Oblovatna

Abstract. Electrodes for electrochemical multisensor of selenium and oxygen, the sensitive element of which are films of titanium dioxide modified by zinc oxide and Au nanoparticles, have been developed. Operating characteristics of electrodes at combined determination of oxygen and selenium in liquids (pH=3÷4) are defined: half-wave potential of O_2 electroreduction $E_{1/2} = -0,25$ V, width of an «electrochemical window» $\Delta E=400$ mV, potential of electrooxidation of selenium (Se^0) $E_{\text{Se}} = +0,8$ В. The maximum sensitivity of electrodes to the dissolved oxygen in physiological solution NaCl, solutions of lemon and chloric acids was equal $(8-12) \cdot 10^{-8}$ mol·l⁻¹, sensitivity to selenium $(5-7) \cdot 10^{-6}$ mol·l⁻¹. The precision of O_2 concentration measurement - 5-8 %, response time is 5-7 sec.

Keywords: Electrochemical multisensor of selenium and oxygen, stripping voltammetry

Кроме определения концентрации кислорода, который играет важную роль в окислительно-восстановительных процессах, актуальной задачей во многих случаях является также одновременное с ним определение содержания токсичных элементов в жидких средах. Поэтому разработка электрохимических мультисенсоров для комплексного экспрессного определения содержания кислорода и токсичных элементов в жидких средах является актуальной проблемой. Необходимость разработки таких сенсоров обусловлена тем, что:

1. В медицине, при лечении острых отравлений токсичными элементами (Pb, Se, Cd, Hg, Cr, и др.), необходимо проводить быстрый анализ их содержания в крови и определять в ней концентрацию кислорода. Это связано с тем, что вызванная этими элементами гипоксия, развивающаяся в тканях вследствие нарушения способности клеток поглощать кислород, уменьшает эффективность биологического окисления и может очень быстро привести к летальному исходу, если не принять срочных мер по ее устранению.

2. Токсичные элементы представляют большую опасность для водных организмов. Их глобальное распространение в гидросфере и

высокая токсичность для живых организмов, в частности, рыб, делают определения этих веществ особенно актуальным. При анализе их влияния, кроме определения концентраций, необходимо одновременно контролировать процесс биологического потребления кислорода в водной среде, поскольку эти вещества тормозят утилизацию кислорода.

3. Совместные измерения концентрации кислорода и токсичных элементов в жидких средах востребованы также во многих областях промышленности – химической, нефтехимической, фармацевтической, пищевой и др. Применение многих биотехнологий невозможно без знания концентраций этих компонент. Сенсоры такого типа необходимы как для контроля процессов очистки жидких сред от токсичных примесей, так и для оптимизации окислительно-восстановительных реакций в технологических процессах.

Поскольку селен является одним из жизненно важных микроэлементов (выполняет роль сильного естественного антиоксиданта, предупреждает возникновение и развитие многих заболеваний, поддерживает иммунологический статус организма, является составной частью большого количества белков,

липосахаридов и ферментов), то важной задачей является разработка электродов и мультисенсора на их основе для одновременного селективного определения концентрации кислорода и селена.

Для определения концентрации растворенного кислорода используют электрохимические сенсоры, в которых активным слоем рабочего электрода служат благородные металлы или инертный углерод [1,2]. Главные их недостатки – небольшой диапазон потенциалов, при которых возможно измерение концентрации кислорода («электрохимическое окно» потенциалов), что может привести к протеканию побочных реакций в биологических жидкостях и, в результате этого, неверных показаний; низкая стабильность вследствие образования и активации поверхностных углеродных активных групп, что приводит к погрешности измерений; а также наличие усложняющей конструкцию тефлоновой мембраны, сквозь которую диффундирует кислород. Такие конструкции непригодны для мультисенсоров кислорода и селена. Для решения поставленной задачи в данной работе использованы разработанные нами новые безмембранные сенсоры и электродные материалы к ним [3].

Одним из методов определения селена в жидких средах является метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ). Применяют два ее варианта: анодную и катодную инверсионную вольтамперометрию, используя в качестве аналитически активной формы Se(IV) . Метод катодной ИВ обладает более высокой чувствительностью, имея предел обнаружения $0,002 \dots 0,01$ мкг/л. Недостатком большинства методик катодного вольтамперометрического определения селена является мешающее влияние кислорода и необходимость его удаления из раствора при анализе, а также использование токсичных ртутных электродов.

Указанных недостатков лишен метод анодной ИВ с применением золотых индикаторных электродов. Однако недостатками этого способа являются сложность изготовления золотых электродов и их короткий срок службы вследствие влияния хлоридов, образующих с золотом прочные комплексы и сдвигающих потенциал его растворения в катодную область [4, 5], что мешает проведению анализа, при этом маскируя ток анодного пика селена.

Общим недостатком способов [1,2,4,5], является невозможность их использования для совместного измерения содержания кислорода и селена в жидких средах, что обусловлено низкой каталитической активностью используемых электродов и их нестабильностью при общих измерениях концентрации этих веществ.

Для совместного определения содержания кислорода и селена в жидкостях в данной работе использован инверсионный электрохимический метод, согласно которому в катодной области потенциалов проводится концентрирование селена и одновременно с ним определяется содержание кислорода (эти процессы разделены по потенциалу), а в анодной области по значению тока электроокисления селена (Se^0) определяется содержание селена. В качестве индикаторного электрода были исследованы электродные материалы на основе пористых пленок диоксида титана и углеродных нанотрубок.

Индикаторные электроды на основе пористых пленок диоксида титана и углеродных нанотрубок для их использования в электрохимическом мультисенсоре кислорода и селена должны обладать:

- минимальным перенапряжением восстановления кислорода в катодной области потенциалов для исключения побочных электрохимических реакций в жидкостях;
- минимальными значениями остаточных токов в анодной области потенциалов для измерения низких концентраций селена;
- высокой чувствительностью к O_2 и Se и стабильностью электродов в процессе эксплуатации.

Экспериментальная часть

Электрокаталитическую активность синтезированных нами электродов в процессе электровосстановления кислорода определяли с помощью вольт-амперных измерений. Электрохимические измерения проводили в ячейке с разделенным катодным и анодным пространствами. В качестве рабочего электрода были изучены нанесенные на титановую подложку пленки на основе наночастиц диоксида титана, модифицированного оксидами вольфрама, цинка и наночастицами золота

(TiO₂, TiO₂-WO₃ и TiO₂-ZnO-Au), как описано в работах [6,7], нанотрубок диоксида титана (НТ TiO₂, НТ TiO₂+Nd)[8], а также многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) (количество слоев 8-10) и стеклоуглерода. В качестве вспомогательного электрода использовали платину, электродом сравнения служил хлор-серебряный электрод (х.с.э.). Измерения проводили в растворах 0,9% NaCl, 0,003 М лимонной (H₃Cit) и хлорной (HClO₄) кислот.

Результаты и обсуждение

Для анализа концентрации кислорода важными характеристиками электродов являются потенциал полуволны восстановления O₂, E_{1/2}, на катодной поляризационной характеристике, значение которого должно быть минимальным для исключения протекания побочных электрохимических реакций, а также ширина “электрохимического окна”, ΔE (динамическая область потенциалов, при которых наблюдается предельный ток восстановления O₂), значение которой должно быть максимальным для достижения высокой чувствительности электрода и точности измерений. Концентрацию растворенного O₂ в жидкостях определяли по величине предельного тока в диапазоне потенциалов „электрохимического окна”.

Установлено, что полученные нами пленки каталитически активны в процессе электровосстановления кислорода и могут быть использованы для определения его концентрации. Наиболее высокой электрокаталитической активностью обладали электроды на основе пленок TiO₂, модифицированного ZnO и Au, поскольку для них характерны одно из наименьших (среди исследованных электродов) значений E_{1/2} и наибольшее значение ΔE (табл.1, образец 2).

Максимальная чувствительность этих электродов к растворенному кислороду в физиологическом растворе NaCl, растворах лимонной и хлорной кислот составляла (6-9)·10⁻⁸ моль·л⁻¹. Точность измерения концентрации O₂ – 5-8%, быстродействие – 5-7 с.

Установлено также, что все полученные нами электродные материалы на основе диоксида титана могут быть использованы для определения низкой концентрации селена в жидкостях, поскольку для них характерны низкие значения остаточных токов в анодной области потенциалов (E=0,5...1,0 В отн. х.с.э.) (табл.1, образцы 1-5), где проявляется аналитический сигнал Se(IV). Материалы на основе углеродных нанотрубок и стеклоуглерода, а также нанотрубок TiO₂, имеющие более высокие значения токов в этой области (табл.1, об-

Таблица 1

Значения потенциала полуволны восстановления кислорода E_{1/2}, „ширины электрохимического окна” ΔE и плотности тока I при потенциале +0,80 В (отн.х.с.э.) для электродов на основе диоксида титана и углеродных нанотрубок

№ п/п	Электроды	E _{1/2} , В	ΔE, В	I, мА·см ⁻² при E=0,8В в растворе 0,003М H ₃ Cit	I, мА·см ⁻² при E=0,8В в растворе 0,9 % NaCl
1	НЧ TiO ₂	-0,62	0,30	2,8·10 ⁻³	1,6·10 ⁻³
2	TiO ₂ - ZnO-Au	-0,45	0,45	1,34·10 ⁻³	4,7·10 ⁻³
3	НТ TiO ₂	-0,54	0,31	3,9·10 ⁻³	8,5·10 ⁻²
4	НТ TiO ₂ +Nd	-0,44	0,42	3,5·10 ⁻³	2,5·10 ⁻²
5	TiO ₂ -WO ₃	-0,70	0,28	1,28·10 ⁻³	1,8·10 ⁻³
6	Углеродные НТ	-0,65	0,30	3,2·10 ⁻¹	6,1·10 ⁻¹
7	Стеклоуглерод	-0,40	0,18	2,6·10 ⁻²	7,8·10 ⁻²

НЧ – наночастицы, НТ – нанотрубки

разцы 6,7,3,4), могут быть использованы для определения высоких концентраций селена.

Для дальнейших исследований нами выбраны электроды на основе диоксида титана, модифицированного оксидом цинка и наночастицами золота (табл.1, образец 2), поскольку для них характерны оптимальные значения токов в анодной области потенциалов, где проявляется аналитический сигнал Se(IV), а также они наиболее каталитически активны в процессе электровосстановления кислорода.

Особенности получения аналитического сигнала селена (IV) на $\text{TiO}_2\text{-ZnO-Au}$ электродах изучали с помощью анодных вольтамперограмм, на которых в растворах, содержащих селен, наблюдалась волна тока при потенциалах $\sim +0,8$ В (отн. х.с.э.) (рис. 1).

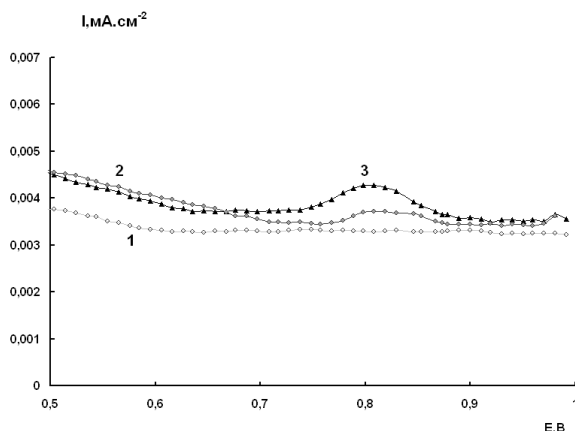
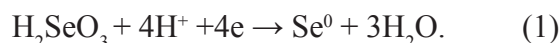


Рис. 1 Анодные вольтамперограммы электрода $\text{TiO}_2\text{-ZnO-Au}$ в растворах: 1 – фоновый раствор $0,003$ моль·л⁻¹ H_3Cit ; 2 - лимонной кислоты ($0,003$ моль·л⁻¹ H_3Cit + $0,001$ моль·л⁻¹ KCl + 1 мг·л⁻¹ H_2SeO_3); 3 - хлорной кислоты ($0,001$ моль·л⁻¹ HClO_4 + $0,001$ моль·л⁻¹ KCl + 1 мг·л⁻¹ H_2SeO_3). Скорость развертки потенциала 20 мВ·сек⁻¹.

Регистрацию вольтамперограмм проводили следующим образом. Задавали потенциал (E_3) индикаторного электрода и проводили электролиз на протяжении $t_3=1\text{...}3$ мин. при перемешивании раствора. Потенциал, подаваемый на электрод, варьировали в диапазоне $-(0,80\text{...}1,5)$ В (отн. х.с.э.). Вольтамперную зависимость анодного электроокисления селена, полученного при электролизе, регистрировали при изменении потенциала от 0,0 до +1,0

В с скоростью $10\div 50$ мВ·с⁻¹.

Наличие волны тока на анодной вольтамперограмме в растворе, содержащем селен (IV), можно объяснить следующими электрохимическими процессами, протекающими на поверхности электрода. При электроконцентрировании происходит восстановление селенит-ионов [9]:



При регистрации анодных вольтамперограмм наличие волны тока при потенциале $0,80 \pm 0,03$ В обусловлено процессом окисления Se^0 , образующегося на катоде:



Обнаружено, что использование в качестве фонового электролита хлорной кислоты вместо лимонной, а также дополнительное введение в фоновый электролит незначительного количества хлоридов (на уровне $1 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹), улучшает воспроизводимость аналитического сигнала Se (IV), повышая чувствительность и стабильность электродов при определении селена этим методом. При этом аналитический сигнал селена (IV) в растворе $3 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ лимонной кислоты меньше аналогичного сигнала, полученного с использованием $1 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ хлорной кислоты. Значения pH указанных растворов кислот приблизительно одинаковы: pH = 3,25 – для лимонной кислоты и pH = 3,25 – для хлорной кислоты.

Обнаружено, что, высота пика тока на анодных кривых при потенциале $E = +0,8$ В (отн. х.с.э.) была пропорциональна содержанию селена (IV) (рис. 2).

Следовательно, $\text{TiO}_2\text{-ZnO-Au}$ электроды могут быть использованы в качестве индикаторных электродов при определении селена методом анодной инверсионной вольтамперометрии.

Определены эксплуатационные характеристики $\text{TiO}_2\text{-ZnO-Au}$ электродов при совместном определении кислорода и селена в жидких средах (pH=3÷4): потенциал полуволны восстановления O_2 $E_{1/2} = -0,25$ В (отн. х.с.э.), ширина «электрохимического окна» $\Delta E=400$ мВ, потенциал электроокисления селена (Se^0) $E_{\text{Se}^0} = +0,8$ В (отн. х.с.э.); чувствительность к селену $(5\text{-}7) \cdot 10^{-7}$ моль·л⁻¹.

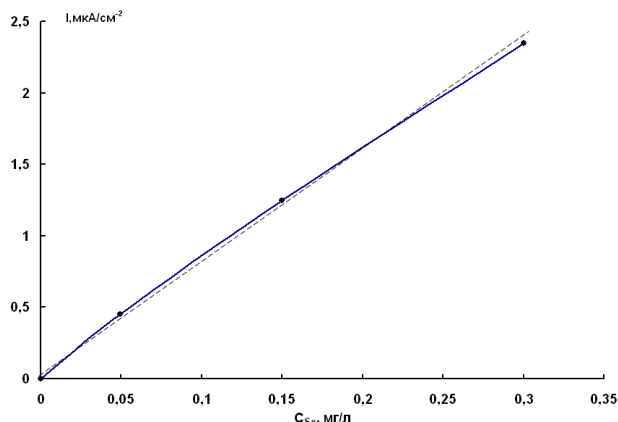


Рис. 2 Зависимость плотности тока электроокисления селена от концентрации Se(IV) на TiO_2 -Au электродах в растворе $0,001 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{HClO}_4 + 0,001 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{KCl}$ ($E_3 = -1,2 \text{ В}$; $t_3 = 120 \text{ с}$); ΔI – значения тока электроокисления селена с учетом анодного тока в фоновом электролите.

Таким образом, электродные материалы на основе TiO_2 -ZnO-Au перспективны для использования в качестве индикаторного электрода электрохимического мультисенсора для совместного определения концентрации селена и растворенного кислорода в жидких средах.

Список использованной литературы

- [1]. Patent USA 4620918. Selective sensor construction. / Bukamier, Gary L., Rupert, Steven L. – publ. 11.04.1986.
- [2]. Patent USA 5376244. Electrochemical determination of oxygen concentration. / Walter Preidel. – publ. 12.27.1994.
- [3]. Kolbasov G. Ya., Vorobets V. S., Blinkova L.V., Karpenko S.V., Oblovatna S.Ya. Electrodes based on TiO_2 nanotubes for electrochemical

sensor of dissolved oxygen // *Sensor electronics and microsystem technologies.*– 2012. –V3(9), N2 – P.39-42.

[4]. Zakharova E.A., Filichkina O.G., Pikula N.P. Novaya metodika opredeleniya selena v vodah metodom anodnoj inversionnoj voltamperometrii/ *Zavodskaja laboratorija.* – 1999. –V. 65. – N 2. – P. 3–6.

[5]. Pereira C.F., Gonzaga F.B., et al. Determination of Se(IV) by anodic stripping voltammetry using gold electrodes made from recordable CDs // *Talanta.* – 2006. – V. 69. – P. 877–881.

[6]. Krasnov Yu.S., Volkov S.V., Kolbasov G.Ya. Optical and kinetic properties of cathodically deposited amorphous tungsten oxide films// *Journal of Non-Crystalline Solids* – 2006. –V.352. – P. 3995-4002.

[7]. Vorobets V. S., Manuylov E.V., Smirnova N.P., Kolbasov G. Ya., Eryomenko G.M. Photoelectrokhimichni vlastyvoli elektrodov na osnovi mezoporuvatyh pkivok TiO_2 -ZnO-Au. Tezy dopovidej vseukrajinskoji konferentsii z mizhn. uchastiu „Khimija, fizyka ta tehnologija modyfikuvannia poverhni”, Kyiv, (20-22).05.09 r. S.121.

[8]. Vorobets V. S., Blinkova L.V., Kuchirka V.I. Vosstanovlenie kisloroda na elektrodah na osnove TiO_2 , modifitsirovannogo Nd/ *Voprosy khimiji i khimicheskoi tehnologii* . -2011. – №4(1). – S.71-73.

[9]. Andrews R.W., Johnson D.C. Voltammetric deposition and stripping of selenium (IV) at a rotating gold disk electrode in 0.1 M perchloric acid// *Analytical chemistry.* – 1975. – V. 47. – N2. – P.294–299.

Стаття надійшла до редакції 02.10.2014 р.