

УДК 544.52

А.М. Семеней, Н.Н. Рожицкий

Харьковский национальный университет радиоэлектроники, Харьков

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПЛЕНОК ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ СЕНСОРНЫХ СИСТЕМ

В данной работе проведен анализ влияния модулей сенсорной подсистемы электрохимической системы экспресс анализа на уровень аналитического сигнала. Показано, что наибольшее влияние на результат анализа имеют электродные системы. Экспериментальные исследования показали превосходное поведение нанотехнологических электродов с алмазоподобными пленками в водных растворах, в частности, обратимость реакций на тестовых системах свидетельствует о целесообразности их использования в системах экспрессанализа биожидкостей.

Ключевые слова: аналитический сигнал, сенсорная подсистема, алмазоподобные пленки, легирование, экспрессанализ.

Введение

Портативные системы экспресс анализа биопроб, основанные на использовании оптических и электрохимических (ЭХ) методов, зарекомендовали себя как удобный высокотехнологичный инструмент, хотя и не лишенный недостатков. Обычно, анализ в экспресс системе носит качественный характер, ввиду низкого уровня и невысокой точности аналитического сигнала. Стационарные системы анализа могут обладать высокой чувствительностью

и точностью, но при этом требуют высококвалифицированного персонала и высокопрецизионного оборудования.

В связи с этим актуальным является разработка высокоточных, надежных, простых в эксплуатации систем, способных продуцировать и осуществлять обработку таких оптических и ЭХ сигналов, как электрохемилюминесценция, основанных на использовании эффектов люминесценции и электрохимии. Рассмотрим структурную схему такой системы, причем ограничимся только одним токовым ее каналом.

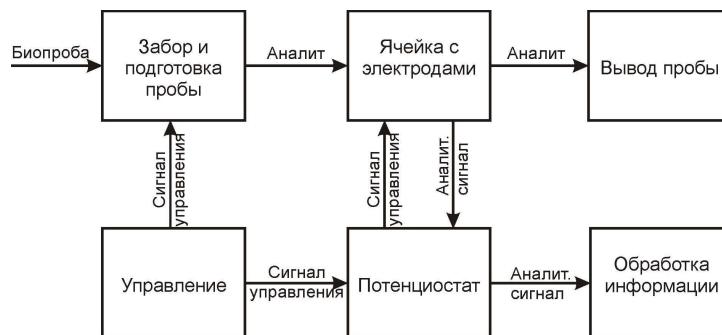


Рис. 1. Структурная схема электрохимической системы экспресс анализа биопроб

Исходя из структурной схемы (рис. 1) можно сделать вывод, что на величину аналитического сигнала наибольшее влияние имеют: блок подготовки пробы, электроды, блок потенциостатирования и блок обработки информации. Блоки управления и отвода отработанной пробы имеют значительно меньшее влияние. Рассмотрим, как может повлиять каждый блок в отдельности на аналитический сигнал.

1) Забор и подготовка пробы. Для повышения уровня полезного сигнала можно увеличить концентрацию аналита (определяемого компонента) в пробе. Но для этого придется увеличить объем забираемой пробы, а в большинстве случаев это не приемлемо, поскольку большинство проб уникальны и ограничены в объеме.

2) Потенциостат. Увеличение скорости развертки потенциала рабочего электрода ведет к росту уровня выходного сигнала. Сейчас начали в отдельных случаях использовать сверхскоростные потенциостаты [1]. Но их использование в экспресс системах связано с рядом сложностей. Во-первых, легирование микроэлектродов, необходимых для работы сверхскоростных потенциостатов, приводит к тому, что оставшиеся на электроде продукты реакции от предыдущего анализа могут сильно повлиять на результат последующих анализов. Во-вторых, прецизионные высокоскоростные операционные усилители, которые широко применяются в потенциостатах, являются дорогим и довольно дефицитным звеном в системе.

3) Обработка информации. Здесь идет борьба за вычислительные способности систем обработки и за соответствующие алгоритмы. Хотя, несмотря на свою несомненную важность при обработке и расшифровке аналитического сигнала, они работают лишь с результатами анализа и не могут дать достоверную информацию при слишком высоком уровне зашумленности полезного сигнала.

4) Ячейка с электродами. Здесь уровень сигнала зависит от диапазона идеальной поляризуемости электрода, фарадеевских и адсорбционных токов, инертности электрода по отношению к аналиту и т.д. Работа над улучшением этого звена наиболее целесообразна ввиду того, что повышение любого из вышеперечисленных параметров приведет к увеличению уровня полезного сигнала, не говоря уже о потенциальной возможности определения новых веществ в пробе.

Проводящий алмаз как электродный материал

Для построения сенсорных систем анализа биожидкостей на основе электрохимических (ЭХ) и электрохемиллюминесцентных эффектов необходимы новые материалы, которые могли бы похвастаться своей инертностью, низкими адсорбционными токами и широким окном рабочих потенциалов [2].

Алмаз обладает такими преимуществами, как высокая теплопроводность, твердость и инертность. Его активно используют практически во всех областях науки и техники, но по своей природе чистый алмаз – диэлектрик. Наибольший интерес представляет собой возможность легирования алмаза с целью применения его в электроаналитических сен-

сорных системах и системах экспресс анализа. Получение проводящих алмазоподобных пленок (АПП) уже на начальном этапе исследований показало преимущества их использования в качестве электродных материалов по сравнению с традиционными электродами из платины или стеклоуглерода.

Электроды, модифицированные АПП, показали расширение рабочей области потенциалов, резкое уменьшение нефарадеевских (емкостных) токов, улучшение циклических характеристик электрода (долговечности, стабильности поверхности) [3]. Наиболее распространены электроды, легированные бором ввиду простоты производства. Но проблема их утилизации несколько затрудняет их применение в домашних или портативных системах экспресс анализа. Азот же является альтернативой бора, хотя он и более чувствителен к условиям синтеза, но, в отличие от бора, он не требует специальной утилизации или особого обращения.

Синтез пленок

Алмазоподобные пленки получают химическим осаждением из газообразного состояния. Все методики требуют сырья с высоким содержанием углерода для формирования алмаза. Для разложения веществ могут использоваться термические методы или электрический ток. Существуют также другие методы осаждения алмазных пленок, такие как импульсное лазерное осаждение и гидротермальный рост. Однако, для выращивания пленок, легированных азотом без примеси водорода обычно используют осаждение плазмы вакуумно-дугового разряда с графитовым катодом в атмосфере азота. Схема установки для получения АПП представлена на рис. 2 [4].

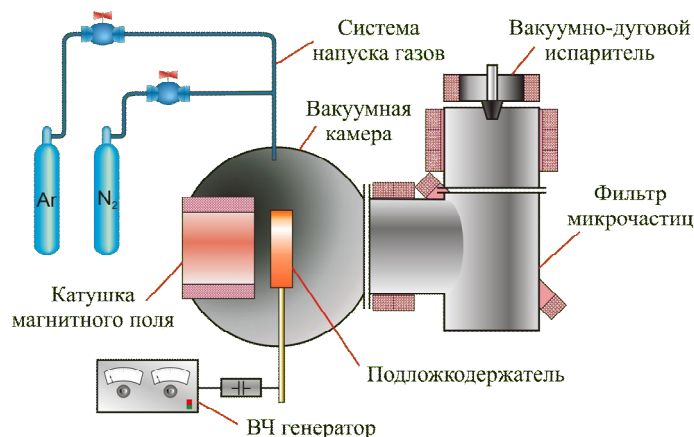


Рис. 2. Схема установки нанесения АПП осаждением из плазмы вакуумно-дугового разряда

Установка состоит из вакуумно-дугового испарителя с графитовым катодом, изготовленного из особо чистого графита. Углерод из катода под действием высокого напряжения создает поток углеродной плазмы. Поток, проходя через фильтр микрочастиц, очищается от незаряженных частиц, которые оседают в фильтре. После этого очищенная

плазма осаждается на охлаждаемую водой подложку. Осаждение проходит под атмосферой азота при пониженном давлении.

Экспериментальные исследования

В предыдущих работах проводился анализ влияния подложки на качество покрытия [5]. В дан-

ной работе использовался лучший из полученных образцов на стеклогуглеродной подложке.

На рис. 3 показана реконструкция поверхности образца с нанесенной пленкой, полученная посредством атомно силовой микроскопии. Рисунок свидетельствует, что образец имеет хорошую равномер-

ность покрытия и отсутствие дефектов на наноуровнях.

Электрохимические исследования АПП, рис. 4, показали широкий диапазон рабочих потенциалов от -1,5 до +1,45 В, что также подтверждает качество покрытия.

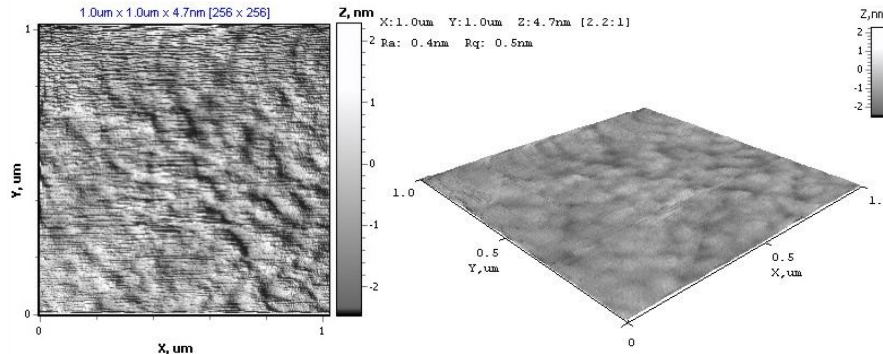


Рис. 3. АСМ изображение поверхности АПП на стеклогуглеродной подложке

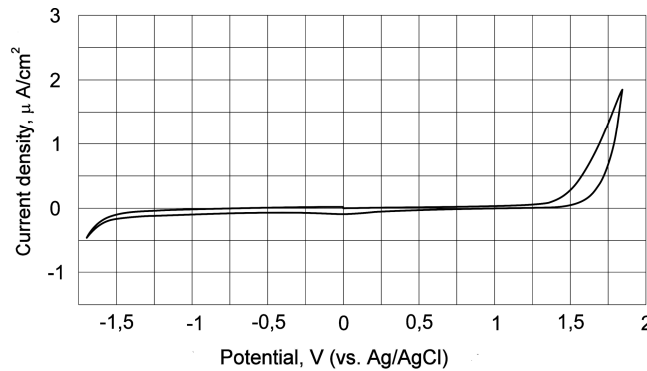


Рис. 4. Циклическая вольтамперограмма 0,1 LiClO₄ в H₂O на стеклогуглеродной подложке с АПП (установка ELAN-3d при развертке 100 мВ/сек)

Для того, чтобы показать падение уровня фоновых и адсорбционных токов, проведем сравнительные исследования степени обратимости электрохимических процессов на традиционном платиновом электроде, стеклогуглеродном электроде и стеклогуглеродном электроде, модифицированном АПП.

Для определения электрохимических свойств модифицированных АПП электродов сенсора необходимо исследовать их электрохимическое поведение в растворе, содержащем хорошо исследованную редокс пару, которая имеет полностью обратимые электрохимические процессы восстановления и окисления [6]. По данным исследований [7], наименьшее влияние материала электродов на возвратность редокс-процесса имеет пара $\{Ru(NH_3)_6\}^{+2} / \{Ru(NH_3)_6\}^{+3}$. Для сравнения были выбраны электроды из платины, стеклогуглерода и стеклогуглерода, модифицированного АПП. Опыты проводились при комнатной температуре в модельном растворе бидистиллированной воды, в котором растворяли 0,1 М фоновой соли NaClO₄ и соответствующие соединения рутения. Результаты сравнительных исследований представлены на рис. 5 – 7.

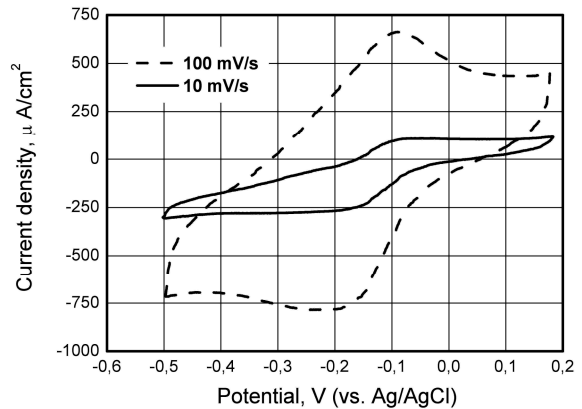


Рис. 5. Циклическая вольтамперограмма редокс-пары 0,94 мМ $\{Ru(NH_3)_6\}^{+2} / 1,04$ мМ $\{Ru(NH_3)_6\}^{+3}$ в H₂O на фоне 0,1 М NaClO₄ на электроде из платины

Исследования редокс-пары на платине показали разность пиков окисления и восстановления ($\Delta\phi$) равную 104 мВ при развертке 10 мВ/с и 133 мВ при скорости развертки 100 мВ/с. Увеличение расстояния между пиками окисления и восстановления, при повышении скорости развертки связаны с электрохимическим затруднением реакций на электроде.

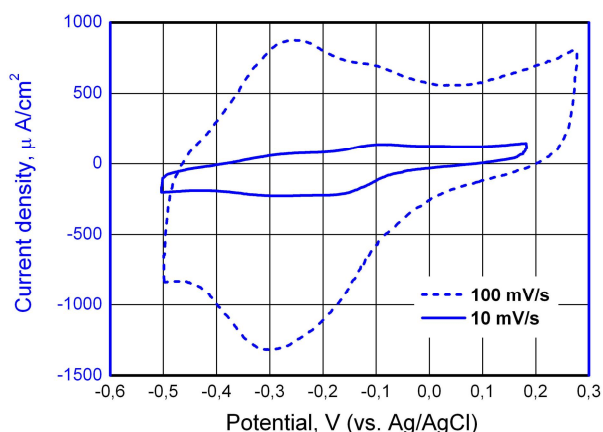


Рис. 6. Циклическая вольтамперограмма редокс-пары 0,94 мМ $\{Ru(NH_3)_6\}^{+2}$ / 1,04 мМ $\{Ru(NH_3)_6\}^{+3}$ в H_2O на фоне 0,1 М $NaClO_4$ на электроде из стеклоглуглерода

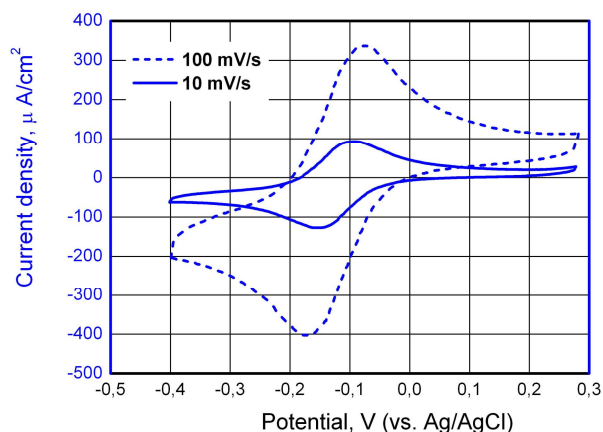


Рис. 7. Циклическая вольтамперограмма редокс-пары 0,94 мМ $\{Ru(NH_3)_6\}^{+2}$ / 1,04 мМ $\{Ru(NH_3)_6\}^{+3}$ в H_2O на фоне 0,1 М $NaClO_4$ на электроде из стеклоглуглерода, модифицированном АПП

Электрохимический процесс на стеклоглуглеродном электроде показал наименее обратимый характер, множество пиков адсорбционных токов восстановления и окисления делают невозможным определить $\Delta\phi$ на скорости развертки потенциала 100 мВ/с. Наиболее любопытными оказались результаты исследования электрода из СУ с АПП (рис. 7).

На стеклоглуглеродном электроде с АПП имеют место существенно меньшие емкостные и адсорбционные токи, которые искажают форму вольтамперо-

грамм на других электродных материалах. Также можно наблюдать, что редокс процесс на электродах из модифицированного АПП, стеклоглуглерода и платины носит обратимый характер, на что указывает высокая симметрия вольтамперограмм и относительно небольшая разница между потенциалами пиков, которая приближается к теоретическому значению 60 мВ [8].

Количественные показатели исследованных редокс-процессов сведены в табл. 1.

Таблица 1

Количественные показатели исследованных редокс-процессов

Скорость развертки, мВ/с	10			100		
	+ $\phi_{\text{пика}}$, В	- $\phi_{\text{пика}}$, В	$\Delta\phi$, мВ	+ $\phi_{\text{пика}}$, В	- $\phi_{\text{пика}}$, В	$\Delta\phi$, мВ
Платина	-0,079	-0,183	104	-0,087	-0,220	133
Стеклоуглерод	-0,092	-0,192	100	-0,113	нельзя определить	нельзя определить
Стеклоуглерод с АПП	-0,094	-0,155	61	-0,074	-0,173	99

Выводы

Проведенный анализ электрохимической системы экспресс анализа биопроб дал возможность оценить степень влияния отдельных блоков системы анализа на величину аналитического сигнала. Наибольшее влияние на величину аналитического сигнала оказывают электроды. Из всех исследованных электродных материалов модифицированный АПП стеклоглуглерод имеет существенные преимущества – низкие адсорбционные и емкостные токи, полностью обратимый характер редокс-процессов, высокую симметрию процессов переноса электрона на и с электрода. Но в отличие от традиционных материалов электрода, таких как платина, электроды с АПП показывают широкий диапазон рабочих потенциалов, высокую стойкость поверхности и не приводят к каталитическим процессам в водных растворах. Свойства, выявленные в результате исследования, показывают хорошие перспективы по-

строения ЭХ сенсорных систем для водных растворов на основе электродов, модифицированных алмазоподобными пленками.

Список литературы

1. Snizhko D. *The Electrochemical Instrumentation for the Ultra-Fast Voltammetry* / D. Snizhko, M. Rozhitskii // *The 63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*, 19-24 August. – Prague, Czech Republic. – 2012.
2. Fujishima A. *Diamond electrochemistry* / A. Fujishima, Y. Einaga, Tata N.Rao, Donald, A. Tryk. – Elsevier. – 2005. – 586 p.
3. Плесков Ю.В. *Электрохимия алмаза* / Ю.В. Плесков. – Рос. акад. наук. Ин-т электрохимии им. А.Н. Фрумкина. – М.: УРСС. – 2003. – 101 с.
4. Аксёнов И.И. *Вакуумно-дуговой синтез алмазоподобного углерода* / И.И. Аксёнов, В.Е. Стрельницкий // *Вопросы атомной науки и техники*. – 2002. – №3. – С. 110-118.
5. Семеней А.М. *Алмазоподобные покрытия в электроаналитике* / А.М. Семеней, Н.Н. Рожницкий // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. – 2009. – 4/10 (40). – С. 21-24.

6. Bard A.J. *Electrochemical methods. Fundamentals and applications* / A.J. Bard, L.R. Faulkner. – N.Y.: John Wiley & Sons, Inc, 1980. – 718 p.

7. Panizza M. *Electrochem. Commun. [Text]* / M. Panizza, P.A. Michaud, G. Cerisola, C. Comninellis. – 2008. – Vol. 3. – P. 336.

8. Рожницький Н.Н. *Электрохимическая люминес-*

ценция: монографія / Н.Н. Рожницький, А.И. Бых, М.А. Красноголовец. – X, 2000. – 320 с.

Поступила в редколлегию 28.06.2013

Рецензент: д-р физ.-мат. наук, проф. А.И. Бых, Харьковский национальный университет радиоэлектроники, Харьков.

ВИКОРИСТАННЯ АЛМАЗОПОДІБНИХ ПЛІВОК ДЛЯ ПОБУДОВИ СЕНСОРНИХ СИСТЕМ

О.М. Семеній, М.М. Рожницький

У даній роботі проведено аналіз впливу модулів сенсорної підсистеми електрохімічної системи експресаналізу біорідин на рівень аналітичного сигналу. Показано, що найбільший вплив на результат аналізу мають електродні системи. Експериментальні дослідження, показали, добру поведінку нанотехнологічних електродів з алмазоподібних плівками у водних розчинах, зокрема зворотність реакції на тестових системах, свідчить про доцільність їх використання в системах експресаналізу біорідин.

Ключові слова: аналітичний сигнал, сенсорна підсистема, алмазоподібні плівки, легування, експресаналіз.

THE USE OF DIAMOND-LIKE FILMS FOR BUILDING SENSOR SYSTEMS

O.M. Semenyi, M.M. Rozhytskii

The impacts of sensor subsystem modules of the electrochemical system express analysis of bioliquids on the analytical signal level were considered. Greatest impact on the result of the analysis is caused by the electrode system, electrode material especially was shown in this work. Experimental studies have shown good behavior of nano diamond-like films plotted on to electrode surfaces in aqueous solutions, express analysis bioliquids including.

Keywords: analytical signal, sensor subsystem, diamond-like films, doping, rapid analysis.