

УДК 541.138

ГРАФИТОВЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ: ПРИМЕНЕНИЕ В АНАЛИЗЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2015 г. А. В. Шабалина¹, И. Н. Лапин, К. А. Белова, В. А. Светличный

Томский государственный университет, Сибирский физико-технический институт

934050, просп. Ленина, 36, Томск, Россия

Поступила в редакцию 08.04.2014 г.

Проведено модифицирование поверхности импрегнированных графитовых электродов наночастицами металлов (Au, Pt, Pd, Ni, Cu) из спиртовых дисперсий, полученных методом лазерной абляции металлических мишеней в жидкости в отсутствие стабилизаторов. Изучено электрохимическое поведение полученных модифицированных электродов с использованием вольтамперометрии. Оценена возможность их применения в определении органических соединений на примере распространенных модельных аналитов: аскорбиновой кислоты, дофамина, адреналина, глюкозы и гидрохинона.

Ключевые слова: модифицированные электроды, наночастицы металлов, вольтамперометрия, определение органических соединений

DOI: 10.7868/S042485701504012X

ВВЕДЕНИЕ

Введение модификаторов на поверхность электродов способствует повышению чувствительности, селективности и воспроизводимости метода вольтамперометрии. Несмотря на довольно интенсивное расширение круга материалов, применяемых для модифицирования электродной поверхности, золото и металлы платиновой группы остаются универсальными катализаторами для многих электрохимических реакций [1–3]. Установлено, что каталитические свойства частиц металла на поверхности электродов во многом определяются их размером, формой, степенью дисперсности, природой носителя, природой прекурсора (формой существования иона металла), состоянием поверхности и способом нанесения модификатора на поверхность электрода [4].

Довольно широкое распространение получил способ модифицирования, основанный на электрохимическом восстановлении металлов-модификаторов из растворов их солей на поверхности электродов. В этом случае размер частиц и степень заполнения поверхности регулируются временем проведения электрохимического осаждения.

Однако нанесение на поверхность электрода предварительно сформированных частиц является более привлекательным с практической точки зрения. В этом случае размер частиц модификатора

определен заранее, заполнение поверхности имеет более равномерный характер, так как неэлектрохимическое осаждение происходит не только на дефектах поверхности. Данный способ предполагает большую воспроизводимость структуры и состава поверхности индикаторного электрода и, соответственно, его свойств.

Как отмечено в работе [5], модифицирование электродов готовыми наночастицами, полученными методом химического восстановления, позволяет лучше контролировать размер и структуру частиц модификатора. Авторы [6] предложили нанесение наночастиц золота из их золя на поверхность графитового электрода проводить электрохимическим накоплением. В работах [7, 8] предлагается использовать наночастицы золота, закрепленные на поверхности электродов с помощью связующего агента органической природы. Авторы работы [9] изучали электроды, модифицированные наночастицами золота с органическим стабилизатором на поверхности, который удалялся термообработкой после нанесения наночастиц на электрод.

Во всех случаях, где при модифицировании электрода используются органические соединения, может происходить изменение электрохимического отклика как наночастиц модификатора, так и основного материала электрода [5]. Поэтому разработка способов приготовления графитовых электродов, модифицированных наночастицами металлов в отсутствие органических стабилизато-

¹ Адрес автора для переписки: shabalinaav@gmail. com (А.В. Шабалина).

ров и “закрепителей” является актуальной задачей. Один из перспективных методов получения устойчивых дисперсий наночастиц, которые можно эффективно использовать для модифицирования — лазерная абляция объемных металлических мишеней в чистых растворителях [10]. Необходимая седиментативная устойчивость дисперсий в этом случае достигается за счет физических механизмов, например зарядовой стабилизации [11].

В настоящей работе исследовались импрегнированные графитовые электроды, модифицированные наночастицами металлов (Au, Pt, Pd, Ni, Cu) из спиртовых дисперсий, приготовленных методом лазерной абляции металлических мишеней в жидкостях в отсутствие каких-либо стабилизаторов. Оценивалась возможность их применения в анализе органических соединений на примере таких важных в жизнедеятельности человека, биологически активных и широко распространенных модельных аналитов, как аскорбиновая кислота, дофамин, адреналин, глюкоза и гидрохинон.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение металлических наночастиц

Синтез дисперсий наночастиц проводился методом лазерной абляции объемных мишеней в жидкости на установке, приведенной в [10]. Абляция металлических мишеней золота, платины, палладия, никеля и меди (содержание основного металла не менее 99.95%) проводилась в этиловом спирте при воздействии излучением основной гармоникой Nd:YAG лазера (1064 нм, 7 нс, 100 мДж, 15 Гц). Концентрация наночастиц в дисперсии, зависящая от времени абляции, определялась по потере массы мишени. В данной работе использовались дисперсии с концентрацией, равной 0.1 г/л.

Подготовка графитовых электродов

Графитовые электроды готовились из стержней спектрально чистого графита ($d = 5$ мм) импрегнированием смесью парафина и полиэтилена. Боковая поверхность закрывалась стеклянным корпусом. Рабочая поверхность подготавливалась шлифовкой и полировкой с использованием абразивных материалов и бумаги.

Модифицирование электродов

Введение модификаторов проводилось выдерживанием электродов в спиртовых дисперсиях наночастиц металлов в течение 10 мин с последующим высушиванием на воздухе при комнатной температуре и промывкой в дистиллированной воде. Для активирования электродов проводилось однократное сканирование потенциалов в фоновом электролите в области от -1.5 до $+2.5$ В со скоро-

стью 30 мВ/с. Немодифицированный электрод обозначался ГЭ, модифицированные соответственно ГЭ-Au, ГЭ-Pt, ГЭ-Pd, ГЭ-Ni и ГЭ-Cu.

Реальная площадь поверхности чистого ГЭ и модифицированных электродов определялась с использованием процесса восстановления Pb^{2+} из 0.001 М раствора $Pb(NO_3)_2$ в 0.1 М NaOH. $S_{ист}$ рассчитывалась по площади под пиком на вольтамперограмме указанного процесса.

Модельные растворы аналитов

Для приготовления растворов использовалась дистиллированная вода. Гидрохинон применялся в виде реактива по ГОСТ 19627-74, остальные реактивы имели квалификацию ч. д. а. и дополнительной очистке не подвергались. Фоновые электролиты отдельно не подбирались и использовались известные из литературных данных [4, 8, 9]. Изучение электрохимических превращений на модифицированных электродах проводилось в модельных растворах следующих концентраций: аскорбиновая кислота — 1×10^{-4} – 1×10^{-2} М в 0.1 М H_2SO_4 ; гидрохинон — 5×10^{-3} М в 0.1 М H_2SO_4 ; дофамин — 5×10^{-3} М в 0.1 М H_2SO_4 ; адреналин — 5×10^{-4} М в 0.1 М H_2SO_4 ; глюкоза — 5×10^{-3} М в 0.1 М NaOH.

Приборы и методы исследования

Микрофотографии наночастиц металлов были получены на просвечивающем электронном микроскопе CM 12 (Philips), ускоряющее напряжение 120 кВ. Пробоподготовка заключалась в нанесении частиц из дисперсии на медную сетку для микроскопии с углеродной пленкой на поверхности. Электрохимические исследования проводились на потенциостате-гальваностате IPC-Pro MF (ООО НТФ “Вольта”). Использовалась трехэлектродная ячейка, электродом сравнения служил хлоридсеребряный (ХСЭ) с насыщенным раствором KCl, в качестве вспомогательного электрода применялась платиновая пластина. Запись вольтамперограмм и циклических вольтамперограмм (ЦВА) проводилась в отсутствие перемешивания (нестационарное состояние диффузного слоя).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Металлические наночастицы

Микрофотографии частиц, полученных при абляции металлических мишеней в спирте, приведены на рис. 1. В дисперсиях в основном присутствуют наночастицы размером от 2–3 до 10–20 нм, однако встречаются и крупные частицы, например, до 70 нм для палладия и до 180 нм для меди. Наночастицы Au, Pt, Pd и Ni имеют сферическую

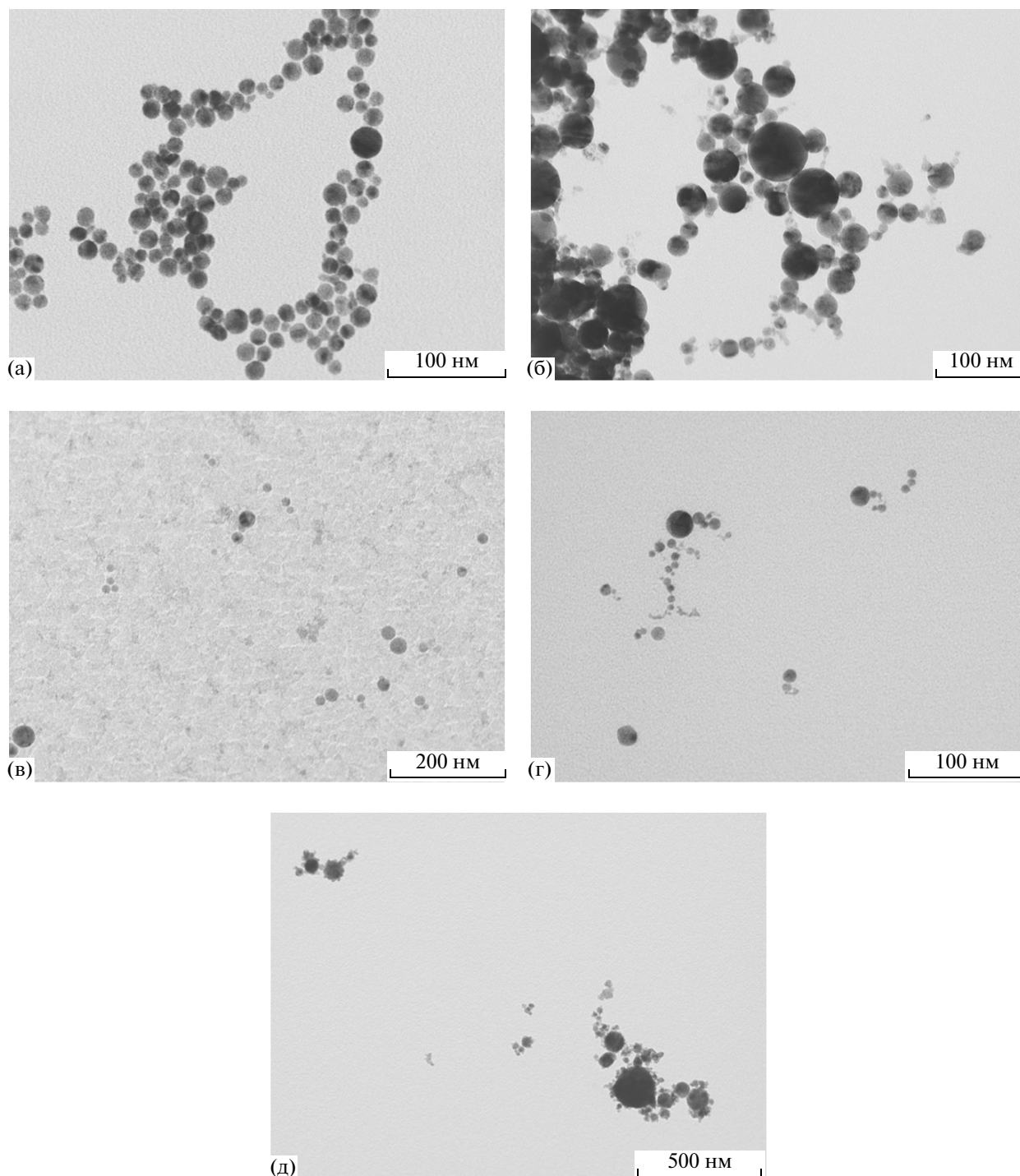


Рис. 1. ПЭМ-изображения наночастиц металлов из дисперсий, приготовленных методом лазерной абляции: а – Au, б – Pd, в – Ni, г – Pt, д – Cu.

форму, а в случае меди форма более мелких частиц несколько искажена. Это может быть связано с частичным окислением металлической меди в процессе получения, модифицирования и последующего хранения.

Все полученные наночастицы присутствуют в дисперсиях в виде однослойных агломератов, ко-

торые способны закрепляться на поверхности в исходном виде. Это является позитивным моментом, поскольку монослойное покрытие способно обеспечить максимально благоприятные условия для переноса электрона, так как известно [12], что для таких покрытий характерна высокая степень энергетической эквивалентности.

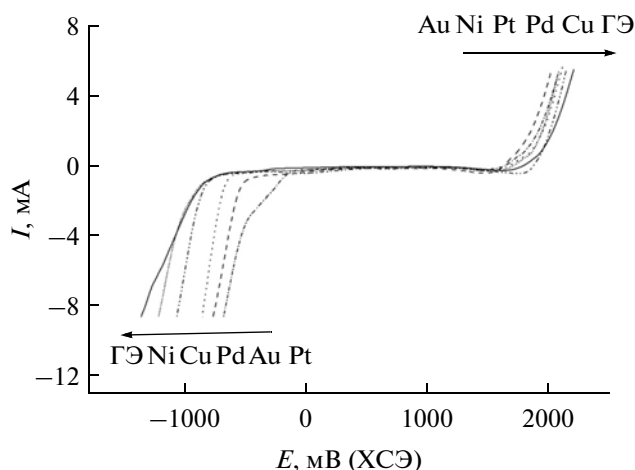


Рис. 2. Вольтамперограммы чистого ГЭ и ГЭ с металлическими наночастицами на поверхности в 0.1 М H_2SO_4 .

Электрохимическое поведение графитовых электродов с металлическими наночастицами на поверхности

Немодифицированные графитовые электроды и электроды с наночастицами металлов на поверхности после нанесения подвергались процедуре сканирования потенциала в фоновом электролите в области от -1.5 до $+2.5$ В с целью активации поверхности электродов.

Металлы-модификаторы способны претерпевать электрохимические превращения на поверхности электрода, о которых можно судить по наличию соответствующих пиков. Например, в [13] отмечено, что наночастицы золота на стеклоглеродном электроде на фоне 0.1 М H_2SO_4 дают пик на анодной ветви при потенциале 1.1 В (отн. ХСЭ), соответствующий реакции:



Пик обратного процесса — восстановления — на катодной ветви наблюдается при 0.8 В.

На рис. 2 приведены вольтамперограммы, полученные в фоновом электролите, для чистых и модифицированных графитовых электродов. Для модифицированных ГЭ на вольтамперограммах не наблюдается появления пиков, что обусловлено отсутствием электрохимических превращений в исследуемом диапазоне потенциалов, в данном случае — окисления—восстановления модификаторов. Здесь наиболее вероятны две причины отсутствия сигнала электрохимического процесса в фоновом электролите. Первая — металлы-модификаторы присутствуют на электроде в электрохимически неактивной форме и, возможно, в данных условиях не проявят каталитической активности в вольтамперометрическом анализе органических веществ, вторая — малое количество металлов на поверхности, что обуславливает низ-

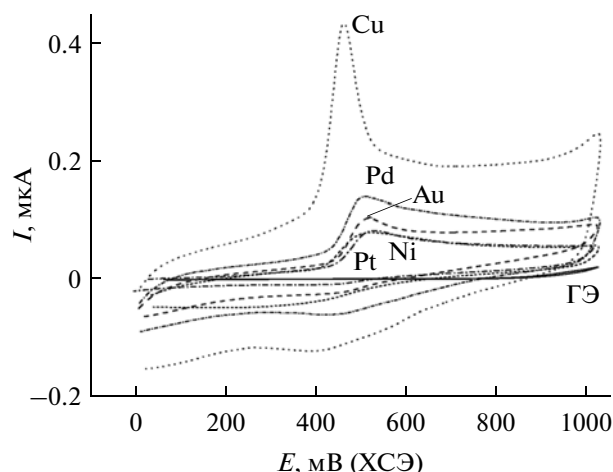


Рис. 3 ЦВА электродов в 1×10^{-3} М растворе аскорбиновой кислоты на фоне 0.1 М H_2SO_4 .

кие значения токов их окисления—восстановления. Данные о величинах площади истинной поверхности чистого и модифицированных электродов, рассчитанные с использованием площади под пиком восстановления ионов Pb^{2+} , показали, что при осаждении наночастиц на поверхности ГЭ не происходит сколько-нибудь заметного роста $S_{\text{ист}}$, что также указывает на относительно малое количество модификатора на поверхности.

Из кривых, приведенных на рис. 2, можно отметить, что введение наночастиц на поверхность электродов приводит к незначительному сужению рабочей области потенциалов по сравнению с исходным ГЭ. Самая узкая область наблюдается у электрода, модифицированного платиной.

Окисление аскорбиновой кислоты на модифицированных электродах

На рис. 3 представлены циклические вольтамперограммы (ЦВА), полученные для чистого графитового электрода и для электродов, модифицированных наночастицами металлов, в 1×10^{-3} М растворе аскорбиновой кислоты на фоне 0.1 М H_2SO_4 . Для всех исследованных металлов модификаторов заметно появление пика в области ~ 500 мВ, отсутствующего на чистом графитовом электроде, который можно отнести к процессу анодного окисления аскорбиновой кислоты [4]. Было показано, что величина данного пика пропорциональна концентрации аскорбиновой кислоты (например, для ГЭ–Au — рис. 4а). На примере графитового электрода, модифицированного золотыми наночастицами, показана градуированная зависимость тока данного пика от концентрации аналита в диапазоне от 1×10^{-4} до 1×10^{-2} М, представленная на рис. 4б. Видно, что в исследуе-

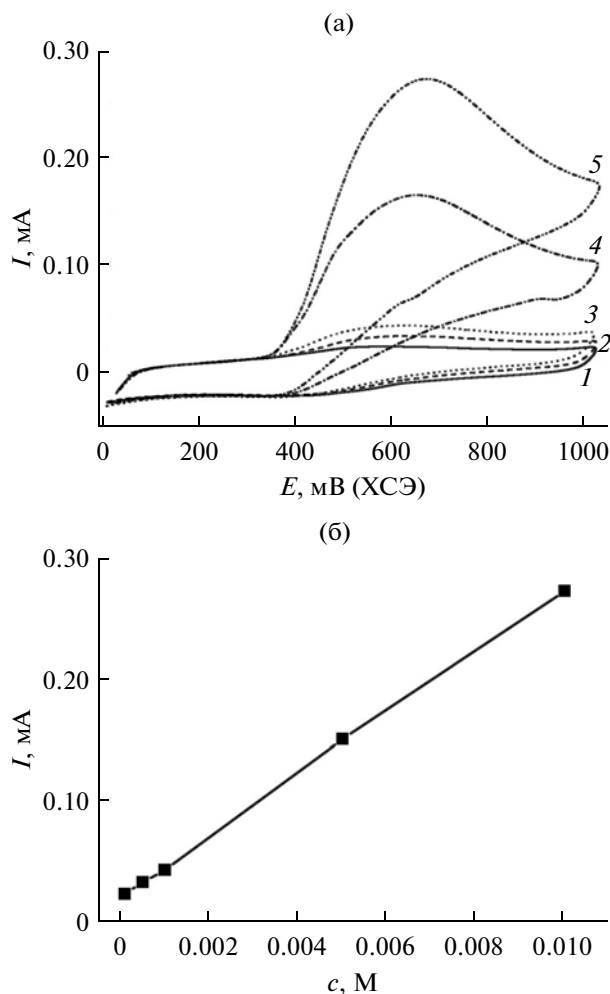


Рис. 4. Данные о зависимости величины тока пика окисления аскорбиновой кислоты от ее концентрации в растворе на ГЭ-Au: а – ЦВА графитового электрода, модифицированного наночастицами золота, в растворах аскорбиновой кислоты на фоне 0.1 М H_2SO_4 концентрация аскорбиновой кислоты, М: 1 – 1×10^{-4} ; 2 – 5×10^{-4} ; 3 – 1×10^{-3} ; 4 – 5×10^{-3} ; 5 – 1×10^{-2} ; б – градуированная зависимость, $R = 0.999$.

мом диапазоне зависимость линейна, коэффициент корреляции составляет 0.999.

Стабильность работы модифицированного электрода (на примере ГЭ-Au) исследовалась последовательным получением ЦВА для свежеприготовленных растворов аскорбиновой кислоты (5×10^{-3} М в 0.1 М H_2SO_4) несколько раз в день в течение 2 недель с использованием одного и того же модифицированного электрода. В промежутках между анализами электроды хранились на воздухе при комнатной температуре. Было показано, что для 50-го, 100-го и 200-го циклов не происходит снижение тока пика (0.15–0.16 мА) и смещение его потенциала. Другими словами, графитовый электрод, модифицированный наночастицами золота, показывает стабильный резуль-

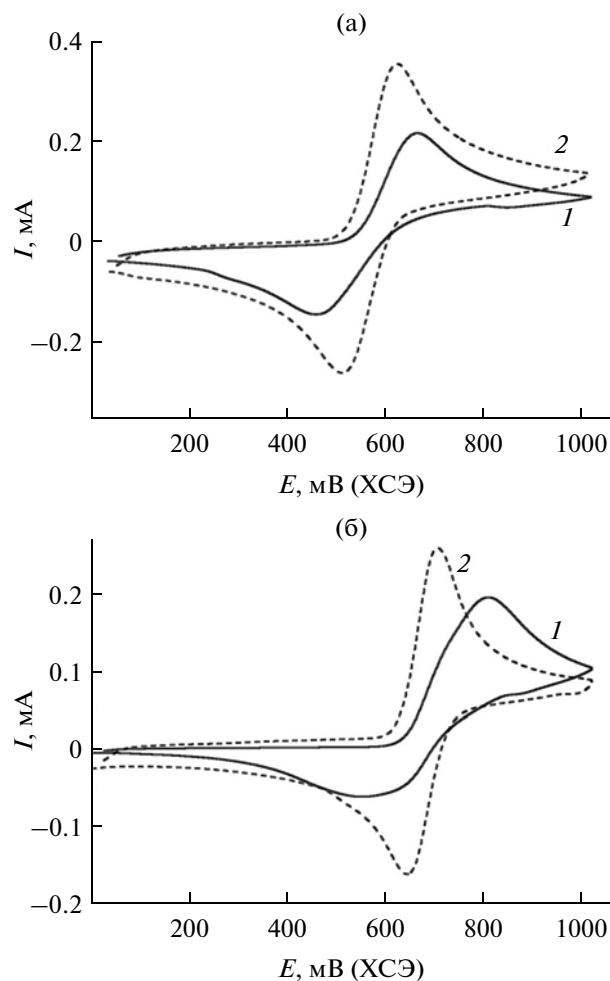


Рис. 5. ЦВА электроокисления на фоне 0.1 М серной кислоты: а – гидрохинона на ГЭ (1) и ГЭ-Ni (2); б – дофамина на ГЭ (1) и ГЭ-Pd (2).

тат в течение не менее 200 циклов работы, при этом время хранения без изменения характеристик составляет не менее 14 дней.

Оценка возможности определения различных органических соединений с использованием модифицированных графитовых электродов

Для оценки возможности использования графитовых электродов, модифицированных наночастицами металлов, полученными методом лазерной абляции, при определении различных органических соединений были получены ЦВА для чистых и модифицированных электродов в отсутствие и в присутствии модельных аналитов.

Известно, что дофамин и гидрохинон имеют схожий характер электрохимических превращений на графитовом электроде [4]. Оба соединения дают пару анодно-катодных пиков, растянутых, не имеющих достаточно четкой формы (рис. 5а и 5б, кривые 1). В то же время для ГЭ-Ni

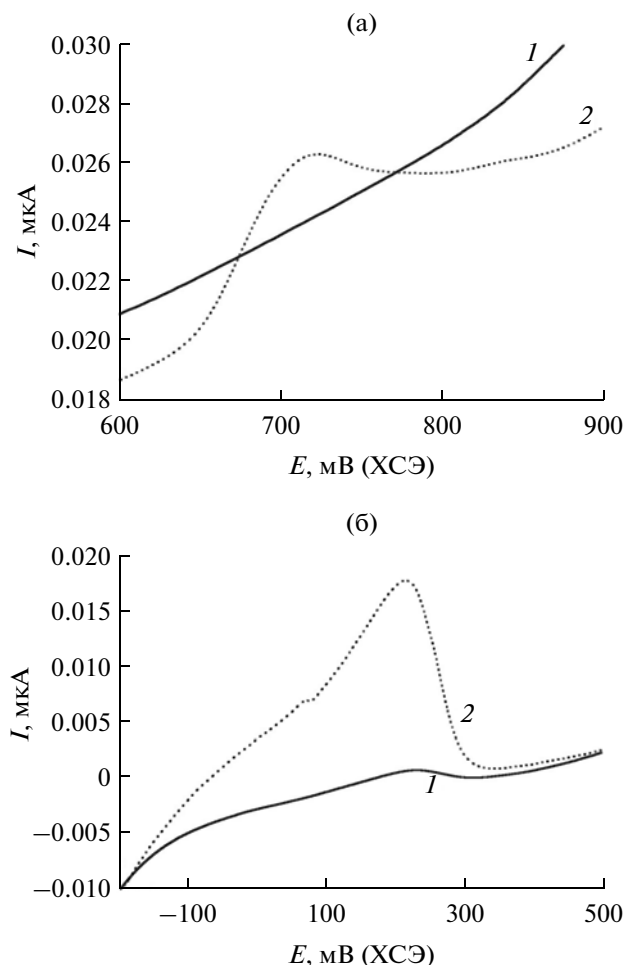


Рис. 6. Участки ЦВА для ГЭ (1) и ГЭ-Au (2) в растворах: а — 5×10^{-4} М адреналина в 0.1 М серной кислоте и б — 5×10^{-3} М глюкозы в 0.1 М гидроксиде натрия.

заметно смещение пиков превращений гидрохинона и возрастание их токов по сравнению с чистым ГЭ (рис. 5а). В случае дофамина наилучший результат показал графитовый электрод, модифицированный наночастицами палладия (рис. 5б). Таким образом, применение наночастиц никеля и палладия в качестве модификаторов ГЭ приводят к улучшению формы пиков, уменьшению разности потенциалов анодного и катодного пиков и к увеличению токов, что повышает точность анализа растворов данных аналитов методом циклической вольтамперометрии.

На рис. 6 приведены участки ЦВА для чистого и модифицированного золотыми наночастицами графитового электрода, полученные со скоростью 20 мВ/с для 5×10^{-4} М раствора адреналина в 0.1 М серной кислоте и 5×10^{-3} М раствора глюкозы в 0.1 М гидроксиде натрия. Отмечено появление пиков редокс-превращений данных аналитов на модифицированных электродах, что указывает на каталитический характер данных процессов.

ВЫВОДЫ

Приготовлены графитовые электроды, модифицированные наночастицами металлов, полученными методом лазерной абляции. Присутствие наночастиц металлов на поверхности ГЭ не приводит к заметному росту ее площади.

Появление пиков превращений аскорбиновой кислоты, адреналина и глюкозы на модифицированных электродах или же смещение пиков окисления—восстановления аналитов и увеличение их токов в случае гидрохинона и дофамина в присутствии наночастиц никеля и палладия указывает на каталитическую активность наночастиц металлов в процессе электрохимического окисления данных органических соединений.

Полученные результаты показывают, что применение изученных модификаторов и способа модификации перспективно для проведения анализа указанных органических веществ методом вольтамперометрии с использованием графитовых электродов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (Задание № 2014/223, код проекта № 1347).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Багоцкий В.С. Основы электрохимии. М.: Химия, 1988. 400 с.
2. Mayer P., Holze R. // J. of Solid State Electrochem. 2001. V. 5. P. 402.
3. Шайдарова Л.Г., Челнокова И.А., Гедмина А.В., Будников Г.К. // Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64. С. 43.
4. Шайдарова Л.Г. Дис. на соиск. уч. ст. докт. хим. наук. Казань, 2008. 360 с.
5. Wang Y., Ward K.R., Laborda E., Salter C., Crossley A., Jacobs R.M.J., Compton R.G. // Small. 2013. V. 9. P. 478.
6. Перевезенцева Д.О., Миронец Е.В., Горчаков Э.В. Пат. 2463587 (Россия). 2011.
7. Lahav M., Shipway A.N., Willner I. // J. Chem. Soc. 1999. V. 2. P. 1925.
8. Raj C.R., Okajima T., Ohsaka T. // J. Electroanal. Chem. 2003. V. 543. P. 127.
9. Tominaga M., Shimazoe T., Nagashima M., Taniguchi I. // Electrochem. Com. 2005. V. 7. P. 189.
10. Светличный В.А., Изаак Т.И., Бабкина О.В., Шабалина А.В. // Изв. вузов. Физика. 2009. № 12/2. С. 110.
11. Mahfouz R., Cadete Santos Aires F.J., Brenier A., Jacquier B., Bertolini J.C. // Appl. Surf. Sci. 2008. V. 254. P. 5181.
12. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Муринов Ю.И. Вольтамперометрия с модифицированными и ультрамикрореэлектродами. М.: Наука, 1994. 240 с.
13. Шайдарова Л.Г., Романова Е.И., Челнокова И.А., Гедмина А.В., Будников Г.К. // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2010. Т. 52. Кн. 1. С. 71.