

POVRCHOVÁ MODIFIKÁCIA SÚBOROV MIKROELEKTRÓD S INTERAGUJÚCIMI DIFÚZNymi VRSTVAMI

PETER TOMČÍK^a, DUŠAN BUSTIN^a
a IVAN NOVOTNÝ^b

^aKatedra analytickej chémie, Chemickotechnologická fakulta, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, e-mail: tomcik@cvt.stuba.sk, ^bKatedra mikroelektroniky, Elektrotechnická fakulta, Slovenská technická univerzita, Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava, Slovenská republika

Došlo dňa 13.VII.2000

Kľúčové slová: interdigitovaný súbor mikroelektrod, chemická modifikácia, konduktometria, biosenzor

Obsah

1. Úvod
2. Chemická modifikácia IDA mikroelektrod
 - 2.1. Konduktometrické senzory
 - 2.2. Konduktometrické enzýmové biosenzory
 - 2.3. Meranie elektrónového difúzneho koeficientu chemických modifikátorov
3. Záver

1. Úvod

Efekty vyplývajúce s prekryvu difúzných vrstiev¹ pri interdigitovaných súboroch (IDA) mikroelektrod možno využiť v elektroanalytickej chémii na stanovenie elektrochemicky reverzibilných látok voltampérometricky², alebo elektroinaktívnych látok titráciou v difúznej vrstve podobne ako pri rotačnej diskovej elektróde s prstencom³.

Zistilo sa, že IDA mikroelektrody sa dajú modifikovať rozličnými polymérnymi filmami. Vodivosť týchto filmov závisí od prítomnosti určitých látok v roztoku. Na takomto princípe pracuje množstvo konduktometrických senzorov na báze tuhých polymérnych filmov.

Ďalším významným pozitívom chemickej modifikácie IDA mikroelektrod je schopnosť imobilizácie enzýmov, alebo receptorových bielkovín priamo do polymérneho filmu, alebo do membrány. Produkty enzýmovej reakcie sú obvykle nabitie častice a spôsobujú nárast vodivosti roztoku.

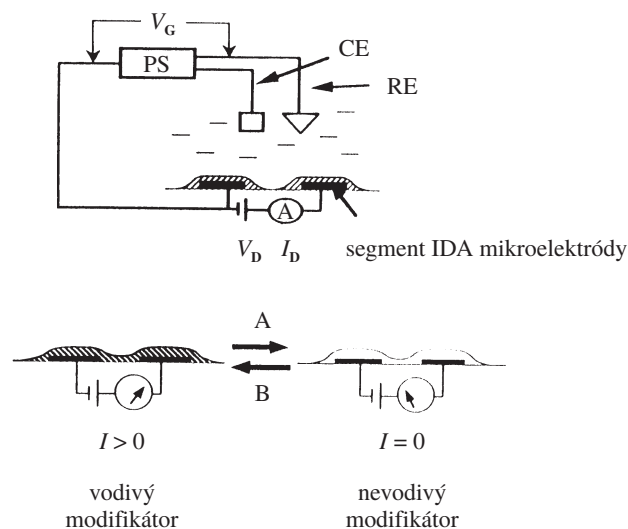
Toto bezosporu otvára nové možnosti analytického uplatnenia IDA mikroelektrod, najmä pri bioelektrochemických aplikáciách. Pri nedeštruktívnosti týchto metód spolu s vysokou citlivosťou a selektivitou zabezpečenou modifikátorom môžu byť IDA mikroelektrody vhodným nástrojom pri monitoringu látok, ktoré zohrávajú dôležitú úlohu v biochemických procesoch.

2. Chemická modifikácia IDA mikroelektrod

2.1. Konduktometrické senzory

Ukázalo sa, že mikrovrstvé a IDA mikroelektrody⁴⁻⁹ sa dajú pokryť rôznymi vodivými filmami napr. polypyrólom^{10,11} polyvinylferocénom¹², polyanilínom¹³ a poly(3-metyltiofénom)¹⁴. Z anorganických látok sa ako chemický modifikátor povrchu IDA mikroelektrod uplatnili nerozpustné komplexy železa¹⁵⁻¹⁹. Najčastejším zástupcom tejto skupiny látok je Berlínska modra^{20,21}.

Takto chemicky modifikované IDA mikroelektrody²²⁻²⁸ sa správajú ako chemirezistory, ktoré sú citlivé na prítomnosť určitých látok v roztoku. Princíp takéhoto chemirezistora opisuje obr. 1. Stanovovaná látka ovplyvňuje vodivosť polyméru ukotveného na mikroelektrode a v závislosti od jej koncentrácie sa mení ohmický prúd I_D , pretekajúci medzi dvomi nezávisle polarizovateľnými segmentami IDA mikroelektrody spojenými polymérom (medzi ne sa vkladá malé napätie V_D). Vodivosť polyméru veľmi ovplyvňujú redox látky. Ako príklad môže slúžiť redoxný prepínač na báze polyanilínu, ktorého vodivosť stúpa s prídavkom 10 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (prepínač sa „zapne“) a po prídavku $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ rovnakej koncentrácie vodivosť klesne prakticky na nulu (prepínač sa „vypne“)²⁷. O tom či daný prepínač bude fungovať, závisí od polyméru a interakcií, ktoré medzi ním a látkou nastávajú. Ak je polymérom polypyról, redoxný prepínač sa aktivizuje nielen $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, ale aj kyselinou antrachinón-2-sulfónovou. Pri zmene modifikátora za kopolymér pyrrol-*N*-metylpyrrol prepínač nereaguje na kyselinu antrachinón-2-sulfónovú.



Obr. 1. Princíp konduktometrického senzora s IDA mikroelektrodou^{29,30,41,43}: PS – potenciostat, CE – pomocná elektróda, RE – referenčná elektróda, V_G – vstupné napätie, V_D – napätie medzi dvomi IDA segmentami skratovanými modifikátorom, I_D – prúd medzi dvomi IDA segmentami (výstupný prúd), A – látka, ktorá znižuje vodivosť povrchového filmu resp. B ju zvyšuje

IDA mikroelektrody s elektroimobilizovaným filmom Berlínskej modrej možno využiť na stanovenie alkalických kovov²⁹. Z posunu konduktometrických charakteristík (I_D vs. V_G) možno zistiť, že ovplyvňovanie vodivosti závisí od konkrétneho alkalického kovu. Zistila sa selektivita v poradí $Cs > Rb > K > Na > Li$. Pre tieto elektrody sa získal bez optimalizácie podmienok detekčný limit okolo 10^{-4} mol.dm⁻³.

Na podobnom princípe pracujú aj senzory na meranie vlhkosti^{30,31} a na toxické plyny³² ako sú NO_2 a SO_2 . V prípade NO_2 sa využíva interakcia analytu s filmom ftalocyanínu mednatého a detekčný limit je na úrovni ppb³³. Niektoré špeciálne konduktometrické aplikácie IDA mikroelektrod sú zamerané na meranie dielektrických vlastností termosetových polymérov³⁴ a na priame monitorovanie kvality motorového oleja³⁵. Senzory s filmami polymerizovanými plazmou sa využili na stanovenie podielov H_2O v oleji^{36,37}.

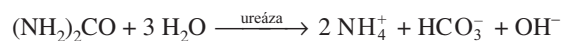
2.2. Konduktometrické enzýmové biosenzory

Elektropolymerizácia pyroly je veľmi výhodná pri enzýmových konduktometrických biosenzoroch^{38–40}. Ak je v roztoku prítomný enzým, zabudováva sa do štruktúry polypyrolového filmu a tak dochádza k jeho imobilizácii. Nanášanie polypyrolového filmu sa prevádza zväčša pomocou bipotenciostatu anodickou polarizáciou segmentov IDA mikroelektrody (650 resp. 670 mV vs. SCE z roztoku, ktorý obsahuje 0,1 M pyrol a 0,1 M- KNO_3). Hrúbka filmu narastá až napokon dôjde k skratovaniu oboch segmentov. Okamih skratovania sa prejaví tak, že oba segmenty vykazujú číselne rovnaký prúd, avšak polarita je opačná. Skratovanie segmentov možno presne určiť s chronoampérogramu potenciostatickej polymerizácie. Aby mal polypyrolový film elektrochemicky nanesený na IDA mikroelektrode hladký povrch a pravidelnú štruktúru, je dôležité, aby sa nanášal na hydrofóbny povrch. Hydrofóbnosť povrchu sa dosiahne silanizáciou roztokom 20 mM oktaedecyl-trietoxysilánom v benzéne²⁸.

Reverzibilná deprotonizácia väzby N–H v polypyrole je príčinou, že vodivosť polypyrolu závisí od pH roztoku⁴¹. Pri znížení pH roztoku na hodnotu 3 vodivosť polypyrolu stúpne asi 100 krát v porovnaní s vodivosťou pri pH 11. Polypyrolové filmy sa teda môžu správať ako pH senzitivné mediátory enzýmových biosenzorov⁴².

Ako príklad môže slúžiť biosenzor na penicilín⁴³, ktorý pozostáva s IDA mikroelektrody pokrytej polypyroлом a membránou s penicilinázou. Penicilináza katalyzuje hydrolyzu penicilínu na kyselinu penicilínovú, čo sa prejaví zmenou vodivosti polypyrolu.

Vyvinulo sa množstvo enzýmových biosenzorov, ktoré vykazujú odozvu na zvýšenie vodivosti roztoku produktami enzýmových reakcií^{44–49}, tak ako v prípade biosenzora na stanovenie močoviny⁵⁰, ktorá sa enzýmom ureázou inkorporovanou do gélovej membrány rozkladá podľa rovnice:



Výsledkom rozkladu sú nabité častice, čo sa prejaví veľkým nárastom vodivosti⁵¹.

Kalibrácia (nájdenie vzťahu medzi vodivosťou a koncentráciou stanovovanej látky) konduktometrických senzorov na

báze planárnych IDA mikroelektrod je zväčša empirická, ale pribúdajú aj teoretické štúdie^{52–55}.

2.3. Meranie elektrónového difúzneho koeficientu chemických modifikátorov

Je dôležité poznať aké bude mať vlastnosti film ukotvený na IDA mikroelektrode. Elektroaktívne materiály môžu byť charakterizované jednosmernou elektrónovou konduktivitou s_e (S.cm⁻¹), alebo elektrónovým difúznym koeficientom⁵⁶ D_e (cm².s⁻¹). Určenie týchto veličín nie je jednoduché vzhľadom na geometriu IDA mikroelektrody^{57–63}.

Bol publikovaný teoretický model, pomocou ktorého sa dajú vypočítať dané veličiny zo znalosti limitného prúdu medzi dvoma paralelnými platňami, oddelenými od seba vzdialenosťou d a z hrúbky polyméru t . Tento model umožňuje vypočítať D_e bez merania plochy mikroelektrody a koncentrácie elektroaktívneho materiálu⁶⁴.

Pre každú dvojsegmentovú časť IDA systému s deponovaným filmom platí rovnica pre limitný prúd elektrónov⁴:

$$(I_L)_{\text{segm}} = zFltD_e c_s / d \quad (1)$$

kde $(I_L)_{\text{segm}}$ – limitný difúzny prúd elektrónov na každom „dvojprstovom“ segmente IDA, z – nábojové číslo elektrodovej reakcie, F – Faradayova konštanta, l – dĺžka dvoch „segmentov“, medzi ktorými je imobilizovaný vodivý polymér s hrúbkou t , c_s – koncentrácia látky v roztoku, z ktorej bude vytvorený film, d – šírka medzery medzi dvoma segmentami. D_e je difúzny elektrónový koeficient, ktorý sa vypočíta podľa vzťahu:

$$D_e = \frac{I_L dp}{Q} \frac{N}{N-1} \quad (2)$$

kde N je počet segmentov IDA mikroelektrody, p je vzdialenosť ich stredov, I_L je celkový elektrónový limitný prúd a Q je celkový náboj.

Pomer $N/(N-1)$ je korekčný faktor, ktorý zohľadňuje fakt, že najvzdialenejšie segmenty sa nezúčastňujú elektrónovej kondukcie. Jeho hodnota je významná len pri IDA mikroelektrodách s malým počtom segmentov.

Z toho⁶⁵ pre hrúbku filmu deponovanom na IDA mikroelektrode platí:

$$t = Q/(zFC_s lpN) \quad (3)$$

Rovnica (3) je jednoduchá, pre veľký počet segmentov je korekčný faktor rovný jednotke. Veľký počet segmentov zvyšuje hodnoty I_L a Q , čo uľahčuje meranie. Dĺžka segmentov l tam nie je zastúpená, rovnako ako koncentrácia látky a hrúbka filmu, čo je výhodné pri meraní^{66–68} D_e .

Hodnota D_e Berlínskej modrej stanovná chronoampérometricky, je 5.10^{-9} resp. $2.7.10^{-9}$ cm².s⁻¹ pre redukciu resp. oxidáciu a je v dobrej zhode s literatúrou⁶⁹. Zistila sa však, rozdielnosť D_e v duálnom móde oproti jednoduchému, čo sa zdôvodňuje interakciami „film 1–film 2“ a neekvivalentnosťou povrchu oboch filmov⁴.

4. Záver

Ďalšie zlepšenie vlastností IDA mikroelektrod možno dosiahnuť modifikáciou ich povrchu polymérnymi filmami. Pokrytie sa najčastejšie realizuje elektrochemicky a to za potenciostatických podmienok. IDA mikroelektrody pokryté Berlínskou modrou možno považovať za selektívne chemirezistory, ktorých vodivosť závisí od koncentrácie alkalického kovu v roztoku. IDA mikroelektrody pokryté polypyrólom detegujú zmeny pH roztoku a tak môžu byť efektívne pri stanovení látok, ktoré chemickou reakciou poskytujú kyslé alebo zásadité produkty. Interakcia stanovovanej látky s filmom na mikroelektrode je pomerne špecifická, čo je významné pri jej stanovení v zložitej vzorke. Možnosť imobilizácie enzýmov priamo do filmu, alebo do membrány značne rozširuje použitie IDA systémov na konduktometrické a voltampérometrické stanovenia látok s rôznymi oblasťami analytickej chémie.

Táto práca bola podporená Grantovou agentúrou Slovenskej republiky, VEGA (Grant č. 1/6103/99).

LITERATÚRA

- Tomčík P., Jursa S., Bustin D., Tvarožek V.: Chem. Listy 92, 626 (1998).
- Tomčík P., Bustin D., Tvarožek V.: Chem. Listy 93, 678 (1999).
- Tomčík P., Bustin D., Novotný I.: Chem. Listy 95, 18 (2001).
- Chidsey C. E., Feldman B. J., Lungren C., Murray R. W.: Anal. Chem. 58, 601 (1986).
- Chidsey C. E., Murray R. W.: Science 231, 25 (1986).
- Feldman B. J., Murray R. W.: Science 231, 103 (1986).
- Niwa O., Morita M., Tabei H.: J. Electroanal. Chem. 267, 269 (1988).
- Barger W. R., Wohltjen H., Snow A. W.: Proc. Int. Conf. on Sensors and Actuators-Transducers. Philadelphia 1985.
- Wohltjen H., Barger W., Snow A., Jarris N. L.: IEEE Trans. Electron Devices ED-32, 7 (1985); Chem. Abstr. 103, 114190 (1985).
- White H. S., Kittleson G. P., Wrighton M. S.: J. Am. Chem. Soc. 106, 5375 (1984).
- Kittleson G. P., White H. S., Wrighton M. S.: J. Am. Chem. Soc. 106, 7389 (1984).
- Kittleson G. P., White H. S., Wrighton M. S.: J. Am. Chem. Soc. 107, 7373 (1985).
- Paul E. W., Ricco A. J., Wrighton M. S.: J. Phys. Chem. 89, 1441 (1985).
- Thackeray J. W., White H. S., Wrighton M. S.: J. Phys. Chem. 89, 5133 (1985).
- Itaya K., Ataka T., Toshima S.: J. Am. Chem. Soc. 104, 4767 (1982).
- Ross P. H., Jr.: J. Electrochem. Soc. 126, 67 (1979).
- Bocarsly A. B., Sinha S.: J. Electroanal. Chem. 137, 157 (1982).
- Crumbly A. L., Lugg P. G., Morosoff N.: Inorg. Chem. 24, 3044 (1985).
- Schneemeyer L. F., Spengler S. E., Murphy D. W.: Inorg. Chem. 24, 3044 (1985).
- Neff V. D.: J. Electrochem. Soc. 125, 886 (1978).
- Busev H. J., Schwartzbach D., Petter W., Ludi A.: Inorg. Chem. 16, 2704 (1977).
- Hartmann M., Grabner E. W., Bergweld P.: Sens. Actuators, B 4, 333 (1991).
- McKinnon W. R., Haering J. W.: Mod. Aspects Electrochem. 15, 235 (1983); Chem. Abstr. 100, 54426v (1984).
- Engel D., Grabner E. W.: J. Phys. Chem. N. F. 160, 151 (1988).
- Matsue T., Nishizawa M., Sawaguchi T., Uchida I. J.: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 123, 1029 (1991).
- Aoki A., Matsue T., Uchida I.: Anal. Chem. 62, 2206 (1990).
- Nishizawa M., Sawaguchi T., Matsue T., Uchida I.: Synth. Met. 45, 241 (1991).
- Nishizawa M., Shibuya M., Sawaguchi T., Matsue T., Uchida I.: J. Phys. Chem. 95, 9042 (1991).
- Hartmann M., Grabner E. W., Bergweld P.: Anal. Chim. Acta 242, 249 (1991).
- Hamman C., Kampfrath G., Mueller M.: Sens. Actuators, B 1, 142 (1990).
- Bolthausen T., Baltes H.: Sens. Actuators, A 26, 509 (1991).
- Endres H. R., Prost S.: Sens. Actuators, B 4, 95 (1991).
- Kolesar E. S. Jr, Wiseman J. M.: Anal. Chem. 61, 2355 (1989).
- Sheppard N. F., Day D. R., Lee H. L., Senturia S. D.: Sens. Actuators, B 2, 263 (1982).
- Lee H. S., Wang S. S., Smolenski D. J., Viola M. B., Klusendorf E. E.: Sens. Actuators, B 20, 49 (1994).
- Zaretsky M. C., Melcher J. R., Cooke C. M.: IEEE Trans. Electr. Insul. 24, 1167 (1989); Chem. Abstr. 112, 160959d (1990).
- Zhou G., Kowel S. T., Srinivasan M. P.: IEEE Trans. Compon. Hybrids. Manuf. Technol. 11, 184 (1988); Chem. Abstr. 109, 103048 (1988).
- Foulds N. C., Lowe C. R.: J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 82, 1259 (1986).
- Umaña M., Waller J.: Anal. Chem. 58, 2979 (1986).
- Matsue T., Kasai N., Narumi M., Nishizawa M., Yamada H.: J. Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem. 300, 111 (1991).
- Matsue T.: Trends Anal. Chem. 12, 100 (1993).
- Nishizawa M., Osawa M., Matsue T., Uchida I.: Denki Kagaku 60, 1195 (1992).
- Nishizawa M., Matsue T., Uchida I.: Anal. Chem. 64, 2642 (1992).
- Valdes J. J., Wall J. G. Jr., Chambers J. P., Eldefrawi M. E.: John's Hopkins Apl. Tech. Dig. 9, 4 (1988); Chem. Abstr. 109, 166556e (1988).
- Taylor R. F., Marenchic I. G., Cook E. J.: Anal. Chim. Acta 213, 131 (1988).
- Thompson M., Krull U. J.: Anal. Chem. 63, 393A (1991).
- Wang J.: Anal. Chem. 63, 235 R (1991).
- Janata J.: Anal. Chem. 62, 33 R (1990).
- Wollenberger U., Paeschke M., Hintsche R.: Analyst 119, 1245 (1994).
- Watson L. D., Maynard P., Cullen D. C., Sethi R. S., Brettell J., Love C. R.: Biosensors 3, 101 (1988).
- Cullen D. C., Sethi R. S., Lowe C. R.: Anal. Chim. Acta 231, 33 (1990).

52. Fouke J. M., Wolin A. D., Saunders K. G., Neuman M. R., McFadden E. R.: IEEE Trans. Biomed. Eng. 35, 877 (1988); Chem. Abstr. 108, 107777 (1988).
53. Zaretsky M. C., Mouyad L., Melcher J. R.: IEEE Trans. Electr. Insul. 23, 897 (1988); Chem. Abstr. 110, 134312 (1989).
54. Zaretsky M. C., Li P., Melcher J. R.: IEEE Trans. Electr. Insul. 24, 1159 (1989); Chem. Abstr. 110, 164381 (1989).
55. Sheppard N. F., Tucker R. C., Wu C.: Anal. Chem. 65, 1199 (1993).
56. Chidsey C. E., Murray R. W.: J. Phys. Chem. 90, 1479 (1986).
57. Roston D. A., Kissinger P. T.: Anal. Chem. 54, 429 (1982).
58. Rajan K. P., Neff V. D.: J. Phys. Chem. 86, 4361 (1982).
59. Mayer G. S., Shoup R. E.: J. Chromatogr. 255, 533 (1983).
60. Bond A. M., Fleischmann M., Rolison J.: J. Electroanal. Chem. 168, 1075 (1984).
61. Siperko L. M., Kuwana T.: J. Electrochem. Soc. 130, 396 (1983).
62. Aoki K.: Electroanalysis (N.Y.) 2, 229 (1990).
63. Feldman B. J., Murray R. W.: Inorg. Chem. 26, 1702 (1987).
64. Feldman B. J., Murray R. W.: Anal. Chem. 58, 2844, (1986).
65. Pickup P. G., Kutner W., Leidner C. R., Murray R. W.: J. Am. Chem. Soc. 106, 1981 (1984).
66. Facci J. S., Shmel R. M., Murray R. W.: J. Am. Chem. Soc. 104, 4959 (1982).
67. Pickup P. G., Murray R. W.: J. Am. Chem. Soc. 105, 4510 (1983).
68. Jernican J. C., Chidsey C. E., Murray R. W.: J. Am. Chem. Soc. 107, 2826 (1985).
69. Viehbeck A., DeBerry D. W.: J. Electrochem. Soc. 132, 1369 (1985).

P. Tomčík^a, D. Bustin^a, and I. Novotný^b (^a*Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical Technology, Slovak Technical University, Bratislava, Slovak Republic,* ^b*Department of Microelectronics, Faculty of Chemical Engineering, Slovak Technical University, Bratislava, Slovak Republic*): **Microelectrode Arrays with Interacting Diffusion Layers: Surface Modification**

The review deals with some potentials of chemical modification of interdigitated array microelectrodes with various polymer films; their conductometric and enzyme applications are briefly reviewed. The modification can be performed potentiostatically from a modifier solution until both individually addressable segments are interconnected. The conductivity of polymer immobilized on the electrode surface is influenced by the presence of specific compounds. Electropolymerization of polypyrrole also allows immobilization of enzymes directly in the polymer structure. Conductometric enzyme biosensors can detect products of enzyme reactions due to increasing conductivity of solutions. The method is a powerful tool in analysis of species which play an important role in biochemical processes.