

На правах рукописи

Гольдин Михаил Маркович

**Электрохимическое модифицирование
промышленного активированного угля
АГ-3 для получения гемосорбента и
разработка методов оценки его
эффективности**

05.17.03 – Технология электрохимических процессов
и защита от коррозии

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 2011

Работа выполнена на кафедре технологии электрохимических процессов Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, в лаборатории клеточных и физико-химических технологий Научно-исследовательского института скорой помощи им. Н.В. Склифосовского

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Колесников Владимир Александрович
Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Вольфович Юрий Миронович
Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н.Фrumкина РАН

кандидат химических наук
Кузнецов Виталий Владимирович
Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева

Ведущая организация: Институт органической химии им. Н.Д.
Зелинского РАН

Защита состоится «_____» декабря 2011 г. в _____ в ауд. _____ на заседании диссертационного совета Д 212.204.06 в РХТУ им. Д. И. Менделеева (по адресу 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ имени Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан «_____» _____ 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Новиков В.Т.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Устойчивый интерес к проблемам очистки и мониторинга состояния водных и биологических сред вызван непрерывно усложняющейся экологической ситуацией в мире и, как следствие, ростом экзо- и эндотоксикозов и ослаблением иммунитета. Весьма перспективным является развитие электрохимических методов модифицирования для управления свойствами пористых углеродных сорбентов, в частности, синтез новых гемосорбентов для детоксикации организма и создание электрохимических методов диагностики и лечения. Электрохимическое модифицирование позволяет придавать углям гемосовместимость в сочетании с высокой адсорбционной активностью к различным классам токсикантов. В то же время сохраняется интерес исследователей к взаимосвязи адсорбционных и электрохимических свойств активированных углей. Исследование адсорбции на углях с использованием электрохимических методов особенно актуально для углей-гемосорбентов, так как основным показателем гемосовместимости является величина потенциала активированного угля при разомкнутой цепи (ПРЦ).

Весьма важной проблемой в рамках электрохимической модели гемосорбции является вероятность переноса заряда в процессе гемосорбции (т.е. вклад фарадеевских процессов в адсорбционные), если потенциал угольного гемосорбента находится в диапазоне окисления или восстановления адсорбата. Вероятность переноса заряда можно использовать в качестве критерия пригодности данного гемосорбента для удаления из крови токсикантов, при адсорбции которых на гемосорбенте будут протекать фарадеевские процессы, поскольку известно, что эти процессы приводят к деструкции компонентов крови.

Электрохимический метод измерения величины ПРЦ платинового электрода, погруженного в тестируемую среду, используется для оценки свойств крови или иной детоксицируемой среды. Замена электрода из Pt на одноразовые электроды из смешанных оксидов может значительно удешевить и обезопасить определение состояния крови или сыворотки крови, особенно учитывая риск оператора при многократном использовании электродов из Pt. Также можно ожидать увеличения

чувствительности метода, если найти поверхностные оксиды, способные к более глубокому обратимому изменению степени окисления, чем поверхностные оксиды Pt.

Цель работы: получение гемосорбентов с заданными свойствами из промышленного активированного угля АГ-3 с помощью электрохимического модифицирования и разработка электрохимических методов контроля пригодности активированных углей в качестве гемосорбентов.

Достижение поставленной цели потребовало решения следующих задач:

1. Исследовать взаимодействие активированных углей с растворами электролитов в зависимости от величин ПРЦ угля и pH.
2. Разработать метод электросинтеза гемосорбента из промышленного активированного угля АГ-3, сохраняющего приобретенные свойства в течение длительного времени.
3. Исследовать влияние электрохимического модифицирования активированных углей на их структуру, состав поверхностных соединений и величину ПРЦ угля в растворе индифферентного электролита.
4. Разработать методику оценки пригодности гемосорбентов с помощью определения эффективного числа электронов в процессе адсорбции.
5. Разработать методику измерения «редокс потенциала» на оксидных электродах для мониторинга состояния водных и биологических сред с целью замены платины.

Научная новизна. Установлено, что контакт активированных углей с растворами окислителей приводит к сдвигам величин их ПРЦ в положительную область потенциалов, тогда как контакт с растворами восстановителей – к сдвигам в отрицательную область потенциалов.

Впервые предложено рассматривать активированные угли в растворах электролитов в виде кислот или оснований Льюиса в зависимости от свойств угля и электролита. Эта модель позволяет предсказывать способность углей подкислять или подщелачивать кровь при контакте с ними, что можно использовать для обоснованного выбора угля в качестве гемосорбента.

Впервые установлена линейная зависимость величины ПРЦ электрохимически модифицированного угля от количества кислорода в его составе.

Доказано, что травмирующая активность активированного угля по отношению к крови зависит не от микрорельефа его поверхности, а от величины ПРЦ угля.

Метод расчета эффективного числа электронов совершенно поляризуемого пористого электрода впервые использован для исследования механизма адсорбции органических и неорганических веществ на электроде с высокой удельной поверхностью.

Разработан метод расчета дифференциальной емкости совершенно поляризуемых электродов, использующий адсорбцию модельного вещества с целочисленным переносом заряда.

Практическая значимость. Разработан способ получения гемосорбента из промышленного активированного угля АГ-3 путем его катодного модифицирования в нейтральных растворах NaCl. Модифицированные образцы в течение 6 мес. сохраняли величину ПРЦ в гемосовместимом диапазоне потенциалов (от +50 до –100 мВ). Образцы угля, катодно модифицированные в кислых растворах при плотностях тока от 0,05 до 0,20 А/г, приобретали величины ПРЦ до –900 мВ и сохраняли этот потенциал при контакте с воздухом в течение не менее 500 час.

Разработан метод оценки эффективного числа электронов адсорбционного взаимодействия гемосорбент/токсикант, предназначенный для использования в виде критерия пригодности гемосорбента.

Разработана электрохимическая методика измерения величин ПРЦ на электродах из оксидов индия и олова (ИТО) в водных растворах и сыворотке крови для оценки эффективности лечения. Имеется возможность замены платиновых рабочих электродов на одноразовые ИТО электроды.

На защиту выносятся:

- Результаты исследования сдвигов величин ПРЦ активированных углей при их контакте с растворами неорганических и органических веществ;

- Модель системы активированный уголь/электролит в виде кислоты или основания Льюиса при взаимодействии углей с водными растворами электролитов и биологическими жидкостями;
- Расчет эффективных чисел электронов при адсорбции токсикантов на активированных углях;
- Корреляция величины ПРЦ активированных углей с содержанием кислорода в их составе;
- Метод измерения так называемых «редокс потенциалов» (то есть ПРЦ) на электроде, не содержащем платины, с помощью предобработанных ИТО электродов.

Апробация работы. Материалы диссертации были представлены на 208th Meeting of The Electrochemical Society (Los Angeles, California, 2005), 14-й конференции Московского общества гемифереза «Трансфузионная и дезинтоксикационная терапия при неотложных состояниях» (Москва, 2006), Научно-практической конференции «Актуальные вопросы экстракорпоральной терапии» (Москва, 2007), 212th Meeting of The Electrochemical Society (Washington, 2007), 219th Meeting of The Electrochemical Society (Montreal, Quebec, 2011), 89th Annual Meeting of the Virginia Academy of Science (Richmond, Virginia, 2011), 220th Meeting of The Electrochemical Society (Boston, 2011).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 8 статей, в том числе 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, и 5 тезисов докладов общим объемом 72 стр.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 154 страницах машинописного текста, содержит 55 рисунков, 20 таблиц и состоит из введения, литературного обзора, методики эксперимента, изложения результатов и их обсуждения, списка литературы из 221 библиографических наименований, приложения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ВВЕДЕНИЕ. Кратко рассмотрены актуальность проблемы электрохимической управляемой адсорбционной детоксикации водных и биологических сред на углеродных

сорбентах и электрохимического тестирования состояния этих сред, определены основные цели и задачи работы.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ. Приведен критический анализ современного состояния работ в области медико-биологических и экологических приложений электрохимии. Подчеркнута важность методов измерения ПРЦ для тестирования качества воды, дезинфицирующей активности растворов, а также для исследования медико-биологических, лимнологических, геохимических систем. Отмечены особенности измерения потенциала на твердых электродах, сделан вывод о перспективности использования электродов из смешанных оксидов индия и олова для измерения ПРЦ.

Указано также, что многие электрохимические медицинские технологии основаны на обеспечении совместимости материала электрода с биосредой или, напротив, его травмирующего действия по отношению к крови для целенаправленного разрушения клеток крови. Анализ работ по гемосорбционной детоксикации привел к выводу о связи биосовместимости углеродных гемосорбентов с их электрохимическими параметрами. Детально рассмотрены физико-химические и адсорбционные свойства активированных углей: удельная поверхность и пористость, состав поверхностных функциональных групп, методы модифицирования углей (в том числе электрохимические), вопросы взаимодействия углеродных гемосорбентов с живыми клетками.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА. Для измерений ПРЦ углей, электродов из Pt, ITO, ОРТА, потенциодинамических измерений, предобработки электродов, поляризационных измерений использованы потенциостаты серии IPC (ООО «НТФ Вольта», Россия). Насыщенный хлоридсеребряный электрод использован в качестве электрода сравнения. Модифицирование угля АГ-3 производилось в гальваностатическом режиме в двухкамерной проточной ячейке, 10% водный раствор NaCl использован в качестве электролита.

Убыль концентрации модельных токсикантов трет-бутанола, 2-пропанола и ацетона измеряли с помощью газовой хроматографии на хроматографе SRI 310C (USA). Суммарную концентрацию железа в водных растворах определяли методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре Buck Scientific 210-VGP.

Концентрацию Cu^{2+} определяли на сканирующих спектрофотометрах УФ и видимого спектра Genesys 10uv и Beckman-Coulter DU 800.

Для изучения свойств поверхности и состава активированных углей были использованы атомно-силовая и сканирующая электронная микроскопия на СЗМ «НаноСкан 3Д» и электронном микроскопе JSM-U3 с элементным энергодисперсионным анализом (EDS).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Потенциалы при разомкнутой цепи углеродных материалов

Главной целью первоначальных экспериментов было исследование механизма взаимодействия водных растворов некоторых органических и неорганических токсикантов с активированными углями.

Как видно из данных в табл. 1, впервые обнаружены сдвиги ПРЦ углей в отрицательную область. Это важное наблюдение, поскольку до сих пор наблюдались сдвиги ПРЦ только в положительную область.

Таблица 1

Сдвиги ПРЦ активированных углей в различных растворах. Время контакта 60 мин.

Раствор	Сдвиги ПРЦ углей, $\Delta E/\text{мВ}$				
	АГ-3	АКУ	АР-3А	ВСК	СКТ-6А
CuSO_4	+80,0	+96,0	+180,0	+89,0	+86,0
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	+163,0	+202,0	+269,0	+142,3	+144,2
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	-85,0	+77,7	-24,0	+7,9	+18,0
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	+97,0	+227,5	+252,0	+168,6	+74,1
Na_2SO_3	-380,0	-142,0	-294,0	-200,5	-363,2
Na_2SO_4	-25,0	+24,3	+5,0	-7,0	+11,0
NaNO_2	+11,0	+5,2	-31,4	-10,9	+6,2
NaNO_3	-19,0	-2,1	-3,6	-19,0	+3,0
ZnSO_4	+22,5	+103,0	+101,0	+30,8	+50,0

При контакте активированных углей с окислителями $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ имели место сдвиги ПРЦ углей в положительную область потенциалов. Напротив, контакт

углей с восстановителем Na_2SO_3 приводит к сдвигам величин ПРЦ в отрицательную область.

Таким образом, обнаружено, что величина и направление сдвига ПРЦ углей при контакте с растворами различных веществ зависит от окислительно-восстановительной способности растворов и адсорбционной активности углей. Взаимодействие исследованных растворов неорганических веществ с углями может происходить без адсорбции вещества на угле, но с протеканием окислительно-восстановительных процессов на границе раздела уголь/раствор. Положительные сдвиги ПРЦ углей при адсорбции катионов можно объяснить как приобретение углем дополнительных положительных зарядов, а положительные сдвиги при адсорбции нейтральных органических молекул – изменением диэлектрической постоянной плотной части двойного электрического слоя.

3.2 Кисотно-основные свойства активированных углей

Явление сдвига рН раствора в ходе взаимодействия угля с растворами электролитов (гидролитическая адсорбция по Бартеллю и Миллеру) известно давно. Однако с 1950-х гг. связь рН с электрохимическими параметрами активированных углей практически не исследовалась. Для гемосорбции учет этого явления необходим, т.к. подкисление или подщелачивание крови недопустимо: хотя кровь обладает весьма высокой буферной емкостью, рН крови в норме находится в узком диапазоне значений от 7,35 до 7,47.

Таблица 2

Кислотно-основные свойства углей АГ-3 и АКУ. Время контакта 60 мин.

<i>Марка угля</i>	<i>АГ-3</i>	<i>АКУ</i>
ПРЦ угля в 0,10 М Na_2SO_4 , мВ	+435	–5,7
Сдвиг рН в растворе 0,10 М сульфата натрия	–0,23	+1,93
Сдвиги ПРЦ в кислом буферном растворе, мВ	+67,0	+74,9
Сдвиги ПРЦ в щелочном буферном растворе, мВ	–125,0	–40,6
Сдвиги ПРЦ в нейтральном буферном растворе, мВ	–45,0	+27,0

В настоящей работе предпринято детальное изучение смещения рН и сдвигов ПРЦ углей при контакте с углями АГ-3 и АКУ водных растворов неорганических веществ в растворах кислого (рН = 2,44), нейтрального (рН = 7,22) и щелочного (рН = 12,46) 0,1 М фосфатных буферов (табл.2). Анализ данных, представленных в табл. 2, показал, что уголь АКУ подщелачивает растворы, тогда как АГ-3 их подкисляет.

Приведенная в табл. 2 сумма данных не находит объяснения в рамках представлений Бартелля и Миллера. Поэтому, исходя из полученных данных, нами было предложено рассматривать уголь при взаимодействии с водными растворами как кислоту либо основание Льюиса. Более отрицательный уголь АКУ, согласно этой модели, является основанием Льюиса (донором электронов) и, следовательно, этот уголь должен подщелачивать растворы; если же привести такой уголь во взаимодействие с кислотами, можно ожидать, что его ПРЦ будет смещаться к положительным значениям, т.к. он будет отдавать электроны. Напротив, положительный уголь АГ-3 следует рассматривать как кислоту Льюиса (акцептор электронов) и он должен подкислять растворы; если же привести его во взаимодействие с раствором щелочи, следует ожидать сдвига ПРЦ в отрицательную область, т.к. он будет принимать электроны. По-видимому, перенос электронов происходит через окислительно-восстановительные преобразования поверхностных групп, которые, в свою очередь, могут выступать в виде кислот либо оснований по Бренстеду.

Подчеркнем также, что предложенная нами модель находится в соответствии с представлениями А.Н. Фрумкина об электрохимическом механизме адсорбции на углях.

3.3 Исследование адсорбции токсикантов на углеродных материалах

Индифферентность по отношению к крови является одним из важнейших требований к гемосорбентам. Поэтому важной проблемой является устранение или минимизирование фарадеевских процессов при гемосорбции, поскольку известно, что они приводят к денатурированию белков крови. Для исследования вероятности протекания фарадеевских процессов при адсорбции токсикантов на угле использовано понятие об эффективном числе электронов, которое переносится в ходе элементарного акта адсорбционного процесса на угле. Как известно, фарадеевские процессы

отличаются целочисленным переносом электронов. При этом активированный уголь рассматривали как совершенно поляризуемый электрод.

Полный заряд q (Кл) совершенно поляризуемого углеродного электрода является функцией потенциала E (В) и количества Γ (моль) адсорбированного электрохимически индифферентного поверхностно активного вещества (ПАВ); т.к. измерения проводятся при разомкнутой цепи, можно сделать допущение, что величина полного заряда угля q является постоянной ($q = const$). Запишем это выражение как полный дифференциал q :

$$dq = \left(\frac{\partial q}{\partial E}\right)_{\Gamma} dE + \left(\frac{\partial q}{\partial \Gamma}\right)_E d\Gamma = 0 \quad (1)$$

Поскольку $(\partial q/\partial E)_{\Gamma} = C_{\infty}$ (емкость электрода, Ф, при достаточно высокой частоте), а $-(\partial q/\partial \Gamma)_E = nF$, где F – постоянная Фарадея (96500 Кл моль⁻¹), получим:

$$C_{\infty} dE - nF d\Gamma = 0 \quad (2)$$

Если вместо dE и $d\Gamma$ использовать конечные приращения ΔE и $\Delta \Gamma$, то получим оценочное выражение для n :

$$n = (C_{\infty} \cdot \Delta E) / (F \cdot \Delta \Gamma), \quad (3)$$

Таким образом, для оценки эффективного числа электронов n , отражающего механизм адсорбционного процесса, необходимо измерить сдвиг ПРЦ угля в процессе адсорбции токсиканта и величину адсорбции непосредственно токсиканта (например, с помощью изменения убыли концентрации токсиканта в растворе). Расчеты величины n были проведены для процессов адсорбции модельных токсикантов трет-бутанола, ацетона, изопропанола и катиона Cu^{2+} на угле АГ-3, модифицированном электрохимически до различных величин ПРЦ. Для расчетов использовано значение дифференциальной емкости активированного угля $C_{\infty} = 100$ Ф/г, исходя из литературных данных и собственных измерений; также сделано допущение, что C_{∞} слабо зависит от потенциала электрода и гиббсовской адсорбции адсорбата. На рис. 1 показана зависимость рассчитанных таким образом величин эффективных чисел электронов n от исходного потенциала угля $E_{\text{исх}}$ для всех исследованных веществ.

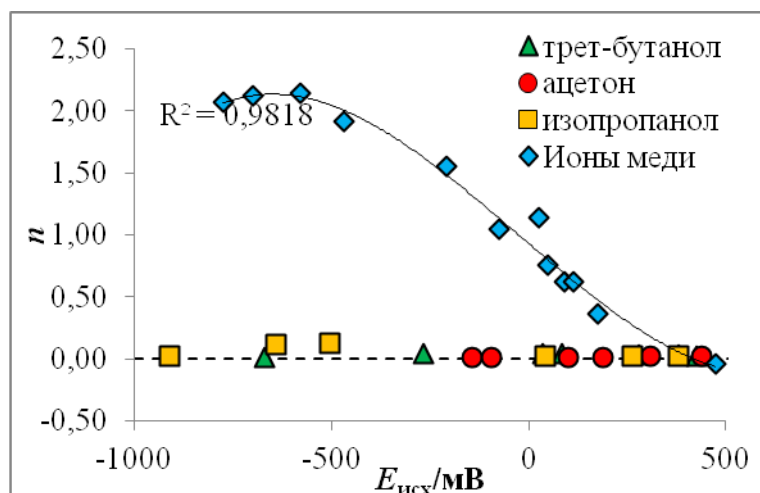


Рис. 1. Зависимость эффективного числа электронов от исходного ПРЦ угля при адсорбции различных адсорбатов на угле АГ-3.

Отметим, что рассчитанные величины n при адсорбции органических веществ в диапазоне потенциалов от -900 до $+480$ мВ весьма малы (от $0,0084$ до $0,122$). Следовательно, при извлечении этих веществ методом гемосорбции фарадеевские процессы практически не будут иметь места. Напротив, при адсорбции ионов Cu^{2+} рассчитанные величины эффективных чисел

электронов близки к $n \approx 2$ в диапазоне высоких отрицательных потенциалов (от -775 до -475 мВ). Характерно, что после контакта с $0,1$ М CuSO_4 на этих образцах угля наблюдается осадок меди. Это прямое свидетельство протекания двухэлектронного фарадеевского электровосстановления катионов меди на угле в указанном диапазоне потенциалов:



При потенциалах угля положительнее -470 мВ, значения эффективных чисел электронов постепенно снижаются, достигая $n \approx 0$ при потенциале $+475$ мВ. Очевидно, процесс адсорбции постепенно переходит от фарадеевского механизма к смешанному (сочетанию фарадеевского разряда Cu^{2+} и физической адсорбции этого иона на угле). Вклад фарадеевского процесса, как видно из рис. 1, сводится к нулю при потенциале $+475$ мВ.

Особо подчеркнем, что оба механизма адсорбции ионов меди, как и механизм адсорбции органических молекул на угле являются электрохимическими, так как во всех указанных случаях адсорбция сопровождается сдвигами потенциалов угля.

Поскольку расчеты числа n требуют знания дифференциальной емкости, нами были проверены литературные данные с помощью потенциодинамических измерений на угле

АГ-3. Установлено, что в растворе сульфата натрия полученная нами величина емкости практически совпадает с литературными данными.

Весьма важным следствием из рассмотренных выше данных является возможность использовать представления об эффективном числе электронов для определения дифференциальной емкости пористого электрода с помощью измерений сдвига ПРЦ электрода и величины адсорбции модельного адсорбата (в данном случае меди). Предлагаемый метод прост и не требует сложного электрохимического оборудования. Важно лишь, чтобы была известна стехиометрия выбранной модельной реакции (в данном случае – электровосстановление Cu^{2+} до Cu^0 на активированном угле с отрицательной величиной ПРЦ, где значение $n = 2$).

3.4 Структура и состав поверхности активированных углей

Весьма важным является экспериментальное определение структуры и свойств поверхности активированных углей, так как они оказывают значительное влияние на их электрохимические и адсорбционные свойства. По данным атомно-силовой микроскопии, видимая поверхность угля АГ-3, исследованного в настоящей работе, имеет значительные пики и впадины (рис. 2).

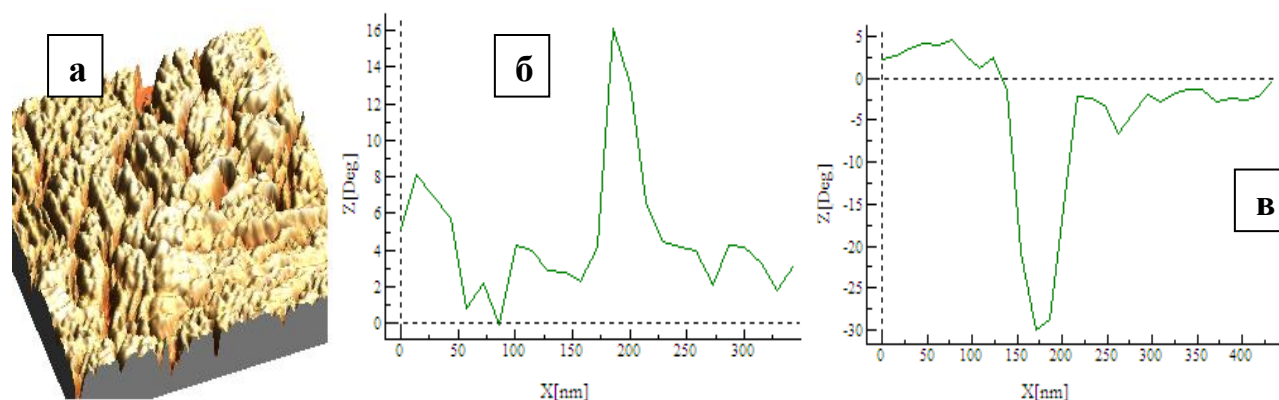


Рис. 2. АСМ поверхности угля АГ-3: а – трехмерное изображение ($1,5 \times 1,5$ мкм); б – профиль пика (острой кромки); в – профиль впадины.

Ширина наиболее острых пиков на 1-2 порядка меньше размеров клеток крови, что делает повреждение клеток при контакте с ними вполне вероятным (этот механизм травмы клеток крови считается основным в работах по гемосорбции). Нами показано,

что трехмерное изображение и профили поверхности угля АГ-3, модифицированного до потенциалов -220 мВ и $+475$ мВ, практически идентичны профилям поверхности немодифицированного угля. Таким образом, поскольку электрохимическое модифицирование углей не приводит к «сглаживанию» острых кромок углей, можно считать доказанным, что травмирующую активность углей нельзя объяснить с помощью учета топографии их поверхности. Полученные нами данные свидетельствуют о том, что потенциал угля имеет определяющее влияние на взаимодействие угля с клетками крови.

Данные сканирующей электронной микроскопии (SEM) и энергодисперсионного анализа (EDS) также позволили сделать некоторые важные выводы относительно состава поверхности активированных углей. Так, микрофотографии исходного и электромодифицированного образцов угля АГ-3 не имеют различий (рис. 3).

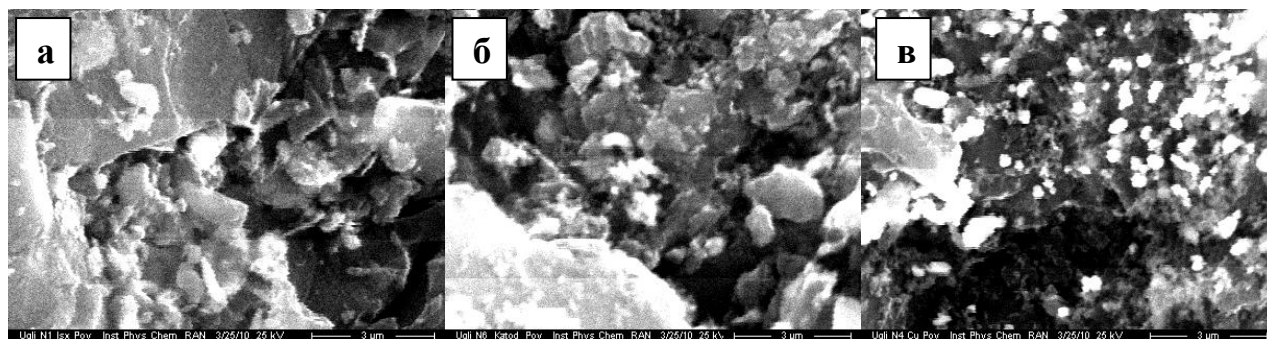


Рис. 3. Микрофотографии SEM поверхности угля АГ-3 (увеличение 10000 х): а – исходного; б – катодно модифицированного; в – катодно модифицированного после взаимодействия с раствором Cu^{2+} (видны частички металлической меди)

Данные, полученные методом EDS, позволили рассчитать процентное содержание элементов в исследованных образцах. Наибольший интерес представляют данные по содержанию кислорода в исходных образцах углей различных марок (рис. 4а), а также в образцах угля АГ-3 при различных режимах электрохимического модифицирования (Рис. 4б). Зависимости ПРЦ угля от содержания кислорода в обоих случаях являются линейными, с весьма высокими коэффициентами корреляции. Подчеркнем, что линейная зависимость ПРЦ активированных углей от содержания в их структуре атомов кислорода обнаружена впервые.

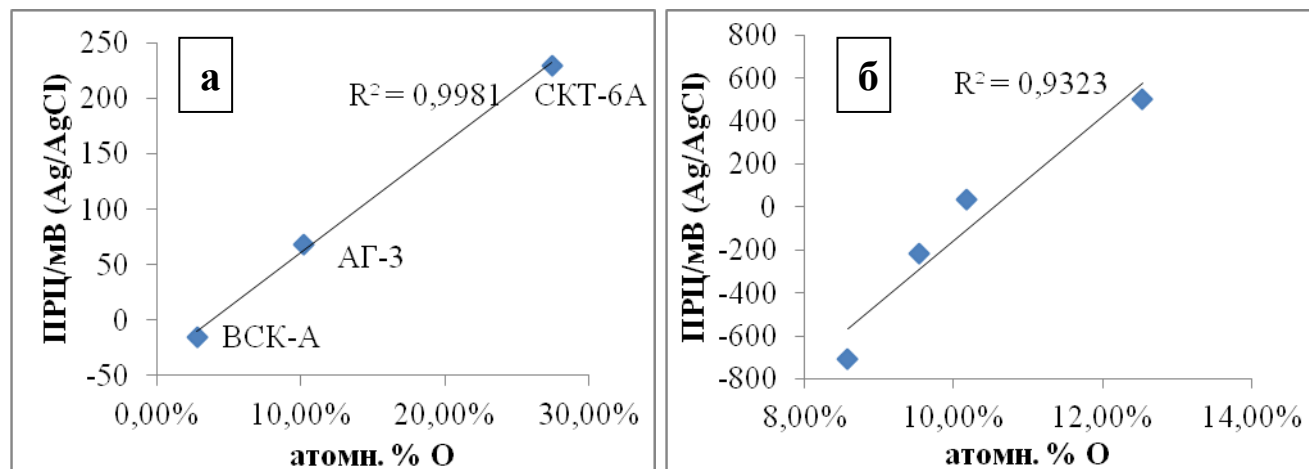


Рис. 4. Зависимость ОПРЦ от содержания кислорода: а – различных марок углей; б – исходного и модифицированных образцов угля АГ-3.

Установление механизма электрохимического модифицирования углей открывает новые возможности выбора параметров модифицирования для придания им заданных свойств, в том числе гемосовместимости и селективности по отношению к различным адсорбатам, используя измерение величины ОПРЦ модифицированных образцов.

3.5 Измерение ОПРЦ на оксидных электродах

Измерения ОПРЦ платинового электрода в сыворотке крови пациента до и после лечебного мероприятия производят для того, чтобы судить об эффективности лечения. Однако использование платинового электрода может приводить к опасности заражения

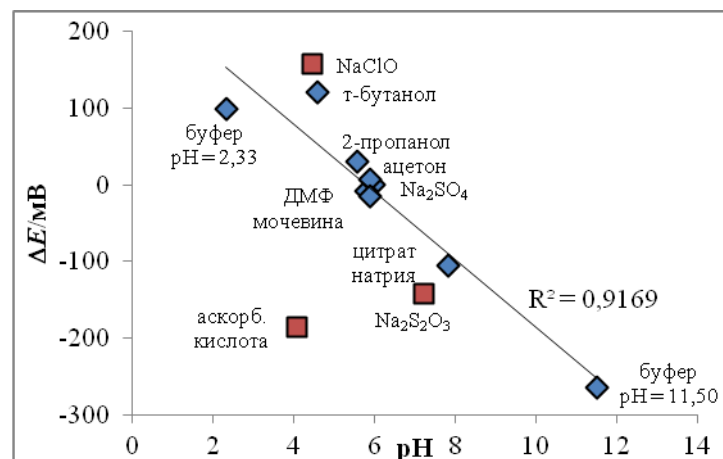


Рис. 5. ОПРЦ ИТО электрода в зависимости от рН исследуемого раствора.

оператора, поскольку этот электрод не является одноразовым. С целью создания одноразовой измерительной системы разработана методика предобработки ИТО электродов, которые, в силу их низкой стоимости, могут заменить платиновый рабочий электрод.

Исследование взаимодействия ИТО электродов с растворами окислителей показало, что потенциал ИТО электрода смещается в положительную область, а в растворах восстановителей – в отрицательную. Обнаружена также зависимость ПРЦ, измеренного на ИТО электродах, от pH раствора (Рис. 5), что следует учитывать при работе с ними.

Был предложен режим предварительной обработки для ИТО электродов потенциодинамическим методом в водном растворе 0,10 М Na_2SO_4 со скоростью 500 мВ/с: 50 циклов в диапазоне от –200 до +300 мВ, а затем 50 циклов в диапазоне от +50 до +150 мВ. Важно, что при измерении ПРЦ предобработанных ИТО электродов в образцах сыворотки крови, величина сигнала превышает величину сигнала, полученного на платиновом электроде примерно в 2,5 раза.

Полученные данные свидетельствуют о возможности использования ИТО электрода в качестве альтернативного электрода вместо платины для мониторинга состояния пациентов до и после лечения методами активной детоксикации организма, в том числе методом гемосорбции.

ВЫВОДЫ

1. Обнаружено, что сдвиги ПРЦ активированного угля в положительную область наблюдаются при взаимодействии его с растворами окислителей, тогда как сдвиги в отрицательную область – при взаимодействии угля с растворами восстановителей. Сдвиги ПРЦ активированных углей в отрицательную область обнаружены впервые.
2. Впервые установлена линейная зависимость величины ПРЦ активированных углей от количества кислорода в составе поверхности. Природа этого явления связана, по-видимому, с образованием либо разрушением кратных связей в поверхностных функциональных группах.
3. Разработана методика электросинтеза гемосорбентов из активированных углей с заданной величиной ПРЦ. Впервые получены образцы модифицированных углей с величинами потенциалов до –900 мВ, способные сохранять ПРЦ при доступе воздуха в течение сотен часов.

4. Разработан метод исследования природы адсорбционных взаимодействий уголь/токсикант и оценки вклада фарадеевского процесса в указанные взаимодействия путем вычисления эффективного числа электронов в процессе адсорбции. Предложено использовать указанный метод в качестве критерия пригодности углеродного гемосорбента
5. Предложена модель системы активированный уголь/электролит, согласно которой уголь рассматривается как кислота или основание Льюиса в зависимости от свойств угля и электролита.
6. Разработана методика электрохимической предобработки ИТО электродов для измерения ПРЦ сыворотки крови пациентов. Показана возможность замены рабочего электрода из Pt на одноразовые электроды из ИТО для диагностики состояния пациентов путем мониторинга ПРЦ сыворотки крови.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Goldin M.M., Volkov A.G., Goldfarb Yu.S., Goldin Mikh.M. Electrochemical Aspects of Hemosorption // Journal of The Electrochemical Society. 2006. V.153, №8. P.991-999
2. Хубутия М.Ш., Евсеев А.К., Колесников В.А., Гольдин М.М., Давыдов А.Д., Волков А.Г., Степанов А.А. Измерения потенциала платинового электрода в крови, плазме и сыворотке крови // Электрохимия. 2010. Т.46, № 5. С.569–573.
3. Хубутия М.Ш., Гольдин М.М., Курилкин Ю.А., Гольдин Мих.М., Графов Б.М., Давыдов А.Д., Колесников В.А. Оценка соотношения адсорбционных и электрохимических процессов при взаимодействии гемосорбентов из активированных углей с органическими токсикантами // Химическая промышленность сегодня. 2011. №7. С.51–55.
4. Goldin Mikh.M., Kolesnikov V.A., Khubutiya M.Sh., Volkov A.G., Blanchard G.J., Evseev A.K., Goldin M.M. Open circuit potential shifts of activated carbon in aqueous solutions during chemical and adsorption interactions // Journal of Applied Electrochemistry. 2008. V.38. P.1369-1374.
5. Khubutiya M.Sh., Grafov B.M., Goldin Mikh.M., Davydov A.D., Kolesnikov V.A., Goldin M.M. Effective numbers of electrons as a criterion of carbon suitability as a hemosorbent // Journal of Electrochemical Science and Engineering. 2011. V.1, №1. P.27–37.

6. Goldin Mikh.M., Blanchard G.J., Volkov A.G., Khubutiya M.Sh., Kolesnikov V.A., Evseev A.K., Goldin M.M. Activated carbon open circuit potential shifts in aqueous solutions // ECS Transactions. 2007. V.11, №20. P.19-28.
7. Goldin M.M., Volkov A.G., Khubutiya M.Sh, Kolesnikov V.A., Blanchard G.J., Evseev A.K., Goldin Mikh.M., Teselkin Yu.O., Davydov B.V. Redox potential measurement in aqueous solutions and biological media // ECS Transactions. 2007. V.11, №21. P.39-49.
8. Goldin Mikh.M., Khubutiya M.Sh., Grafov B.M., Davydov A.D., Goldin M.M, Kolesnikov V.A. Mechanism of Copper and tert-Butyl Alcohol Adsorption on Carbon Materials at Various Open-Circuit Potentials // ECS Transactions. 2011. V.35, №29. P.9-19.
9. Goldin Mikh.M., Avramenko V., Volkov A.G., Goldin M.M. The Mechanism of Potential Shifts of Activated Carbon Due to Adsorption of Organic Compounds // В кн.: Meeting Abstracts - The Electrochemical Society: Тез. докл. Los Angeles, California, 2006. V. 502. P.1.
10. Гольдин М.М., Гольдфарб Ю.С., Гольдин Мих.М. Механизм сдвигов потенциала гемосорбентов на основе активированных углей, вызванных адсорбцией органических токсикантов // В кн.: Трансфузионная и дезинтоксикационная терапия при неотложных состояниях: материалы XIV конференции Московского общества гемафереза. М., 2006, С.10.
11. Хубутия М.Ш., Колесников В.А., Гольдин Мих.М., Степанов А.А., Евсеев А.К., Гольдфарб Ю.С., Гольдин М.М. Адсорбция органических соединений на гемосорбентах из активированных углей // В кн.: Материалы научно-практической конференции «Актуальные вопросы экстракорпоральной терапии». М., 2007. С.76-78.
12. Goldin Mikh.M., Blanchard G.J., Volkov A.G., Khubutiya M.Sh., Kolesnikov V.A., Evseev A.K., Goldin M.M. Activated Carbon Open Circuit Potential Shifts in Aqueous Solutions. // В кн.: Meeting Abstracts – The Electrochemical Society: Тез. докл. Washington, 2007. V.702. P.2.
13. Goldin M.M., Volkov A.G., Khubutiya M.Sh., Kolesnikov V.A., Blanchard G.J., Evseev A.K., Goldin Mikh.M, Teselkin Yu.O, Davydov B.V. Redox Potential Measurement in Aqueous Solutions and Biological Media // В кн.: Meeting Abstracts – The Electrochemical Society: Тез. докл. Washington, 2007. V.702. P.815.