

VOLTAMETRIJA TRDNIH MIKRO DELCEV, IMOBILIZIRANIH NA POVRŠINI GRAFITNE ELEKTRODE

VOLTAMMETRY OF SOLID MICROPARTICLES IMMOBILIZED ON AN ELECTRODE SURFACE

Aleksandra Minovič¹, Ingrid Milošev¹, Šebojka Komorsky-Lovrić²

¹Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenija

²Institut Ruđer Bošković, Bijenička 54, 41000 Zagreb, Hrvatska

Prejem rokopisa - received: 1999-11-15; sprejem za objavo - accepted for publication: 1999-12-20

Pri našem delu smo uporabili metodo abrazivne voltametrije za meritve elektrokemijskih lastnosti mikrodelcev čistih kovin (Fe, Ni, Mo) in nerjavnih jekel (AISI 304L in 316L). Ti materiali so nas zanimali predvsem zaradi njihove uporabe v ortopediji, kjer kovinski mikro delci nastajajo zaradi biodegradacije ortopedskih implantov.

Ključne besede: voltametrika, kovine, zlitine, nerjavna jekla, mikro delci, ortopedija

The abrasive voltammetry was used for the study of the electrochemistry of microparticles of certain metals (Fe, Ni, Mo) and stainless steels (AISI 304L in 316L). The interest in these materials originates from their use in orthopaedic applications, where metal microparticles are released upon biodegradation of the orthopaedic implant.

Key words: voltammetry, metals, alloys, stainless steel, microparticles, orthopaedy

1 UVOD

Relativno nova elektrokemijska tehnika, abrazivna voltametrika, deluje po principu mehanskega (abrazivnega) nanosa vzorca na površino trdne elektrode, sledi elektrokemijska oksidacija ali redukcija teh sledov vzorca s primerno tehniko (diferencialna pulzna voltametrika, ciklična voltametrika). Ta metoda odpira nove možnosti za elektrokemijske raziskave, ne le zaradi izredne hitrosti meritev in same priprave vzorcev, ampak tudi zaradi dobre kvalitete voltamogramov in majhnih količin vzorca (manj kot 1 µg)¹.

Naše raziskave so usmerjene v študij biodegradacije ortopedskih implantov. Poleg kovinskih zvrsti, ki se v tkivo v okolici implanta sproščajo zaradi korozije, prihaja tudi do nastanka kovinskih delcev kot posledica obrabe. Ti delci obrabe niso inertni, temveč so vključeni v biološke reakcije, ki v končni fazi pripeljejo do osteolize oziroma omajanja implanta. Zaradi uporabnosti metode za zelo majhne količine vzorca je abrazivna voltametrika primerna tehnika za elektrokemijske raziskave kovinskih ortopedskih materialov, saj smo pri realnih vzorcih omejeni na majhno vsebnost kovinskih delcev obrabe v tkivu.

2 EKSPERIMENTALNI DEL

Preučevali smo prahove čistih kovin (Fe, Ni, Mo) in nerjavnih jekel (AISI 304L, 316L) s ciklično voltametrijjo. Kot delovno elektrodo smo uporabili parafinsko imobilizirano grafitno elektrodo. Te elektrode smo

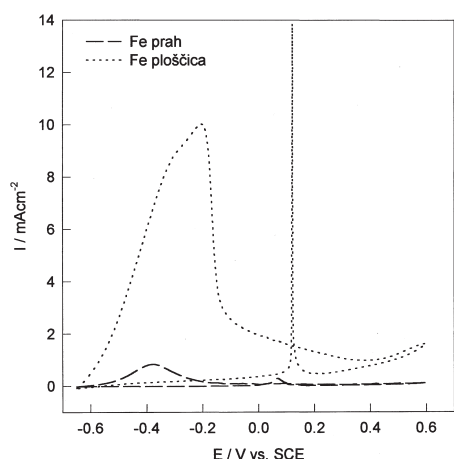
pripravili iz grafitne palice dolžine 50 mm in premera 5 mm, ki smo jih impregnirali s parafinom in s tem preprečili visoke tokove ozadja zaradi vdora elektrolita v pore grafita². Kot referenčno elektrodo smo uporabili nasičeno kalomelovo elektrodo (NKE) in platinasto pomožno elektrodo. Meritve smo izvedli v 0,1 M oksalni kislini (p.a., Kemika) na potenciostratu/galvanostatu (263 A, PAR EG&G).

Pred vsako voltametrično meritvijo smo površino elektrode sprali z destilirano vodo, zbrusili na mokrem brusnem papirju gradacije 320, ponovno sprali, posušili in spolirali na suhem pisarniškem papirju. Na tako pripravljeno elektrodo smo s krožnimi gibi ob keramično ploščico imobilizirali vzorec. Elektrodo smo nato potopili v oksalno kislino le 1 mm globoko in s tem omejili kontakt površine grafita z raztopino. Pred vsako meritvijo smo raztopino preprihovali z dušikom.

Tehniko smo preizkušali tudi pri vzorcih piščančjega mesa, ki smo mu dodali prah nerjavnega jekla 316L in s tem simulirali realne vzorce človeškega tkiva, odvzete pri revizijskih operacijah implanta iz nerjavnega jekla na Ortopedski kliniki v Ljubljani. Vzorce tkiva smo razkrojili z bazičnim razkrojem³ in izolirane delce imobilizirali na grafitno elektrodo.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Preden smo začeli analizo realnih vzorcev, smo preizkusili metodo abrazivne voltametrije na prahovih nerjavnih jekel in ustreznih kovinskih komponent. Vzporedno smo izvajali meritve tudi na vzorcih enakih

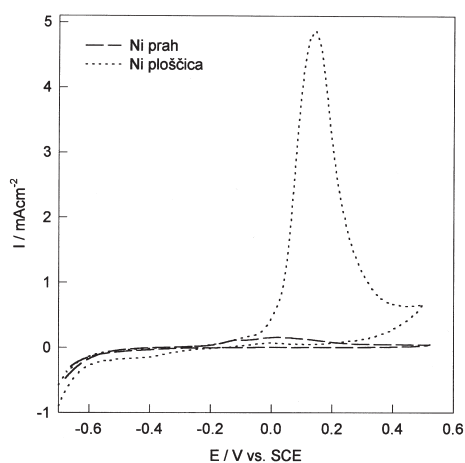


Slika 1: Ciklični voltamogram prahu in ploščice železa v 0,1 M oksalni kislini

Figure 1: Cyclic voltammogram of iron powder and plates in 0.1 M oxalic acid

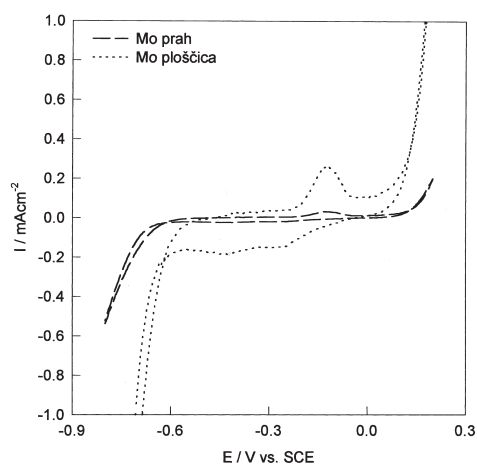
materialov v obliki ploščic. Ciklične voltamograme smo posneli v 0,1 M oksalni kislini s hitrostjo spreminjanja potenciala 20 mV/s.

Ciklični voltamogram za železov prah smo posneli med katodno mejo -0,65 V in 0,6 V (**slika 1**). V anodnem ciklu se pojavi vrh pri potencialu -0,35 V, ki je posledica postopne oksidacije železa v železov (II) oksid, nato pa v železov (III) oksid. Zaradi tvorbe oksida preide železo v pasivno stanje, ki je vzpostavljeno na potencialih, višjih od -0,2 V. V katodnem ciklu se pojavi vrh pri potencialu 0,17 V, ki je posledica redukcije Fe(III) v Fe(II) in ponovne reaktivacije površine. Višina tega vrha je odvisna od anodne meje in se manjša z višanjem le-te proti bolj pozitivnim vrednostim. Voltamogram za železno ploščico je zelo podoben tistemu za prah, le da je gostota toka višja. Razlog za to je verjetno v postopku priprave površine, saj smo ploščico pred meritvijo zbrusili in tako odstranili



Slika 2: Ciklični voltamogram prahu in ploščice niklja v 0,1 M oksalni kislini

Figure 2: Cyclic voltammogram of nickel powder and plates in 0.1 M oxalic acid



Slika 3: Ciklični voltamogram prahu in ploščice molibdena v 0,1 M oksalni kislini

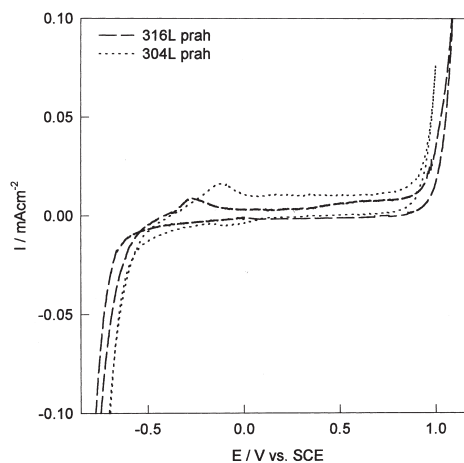
Figure 3: Cyclic voltammogram of molybdenum powder and plates in 0.1 M oxalic acid

morebitno nastalo oksidno plast. Pri prahovih obstaja možnost, da so že nekoliko oksidirani, kar upočasnjuje nadaljnjo elektrokemijsko oksidacijo.

Ciklični voltamogram, ki smo ga posneli za nikljev prah med katodno mejo -0,8 V in 0,5 V, kaže vrh pri potencialu 0,12 V v anodnem ciklu (**slika 2**). Ta vrh pomeni prehod niklja v nikljev(II) oksid. Gostota toka, ki jo dobimo za nikljevo ploščico je veliko višja.

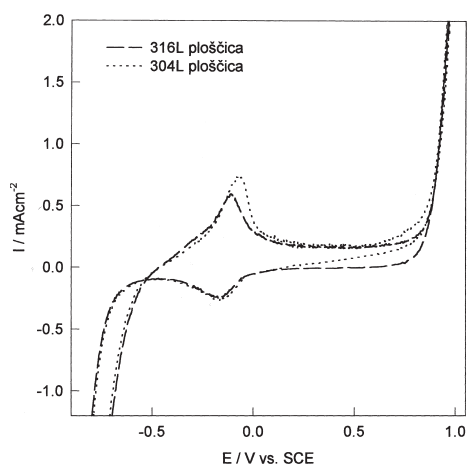
Ciklični voltamogram za molibdenov prah smo posneli med katodno mejo -0,8 V in 0,2 V. Opazili smo vrh v oksidacijski smeri pri potencialu -0,1 V (**slika 3**). Razlika med gostoto toka za ploščico in prah ni bila tako velika kot pri železu in niklju.

Slika 4 prikazuje ciklični voltamogram za prahova nerjavnih jekel AISI 304L in 316L. Ti dve vrsti jekla se razlikujeta v dodatku molibdena, in sicer AISI 304L vsebuje 19% kroma in 9% niklja, 316L pa 17% kroma,



Slika 4: Ciklični voltamogram prahov nerjavnega jekla 304L in 316L v 0,1 M oksalni kislini

Figure 4: Cyclic voltammogram of stainless steels 304L and 316L powder in 0.1 M oxalic acid



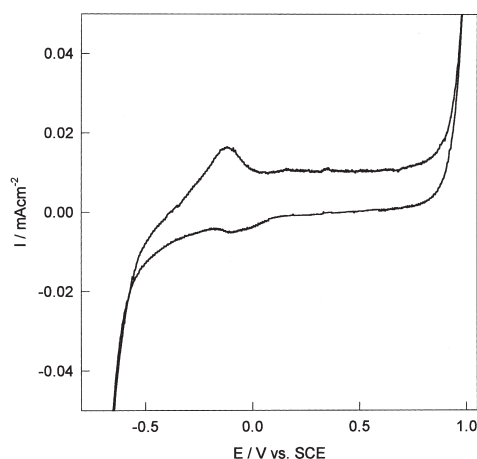
Slika 5: Ciklični voltamogram ploščic nerjavnega jekla 304L in 316L v 0,1 M oksalni kislini

Figure 5: Cyclic voltammogram of stainless steels 304L and 316L plates in 0.1 M oxalic acid

13% niklja in 2% molibdena. Ciklična voltamograma smo posneli med katodno mejo -0,8 V in 1 V. Že na zraku se na površini obeh vrst jekel tvori tanka plast kromovega(III) oksida. Z elektrokemijsko oksidacijo se na površini tvori še železov oksid, kar nakazujeta vrhova pri -0,1 V oziroma -0,2 V. Temu vrhu sledi pasivno območje, ki ga omejuje ponovno naraščanje gostote toka pri 0,8 V zaradi transpasivne oksidacije. V katodnem ciklu se pojavi vrh pri -0,1 V in ga pripisujemo redukciji Fe(III) v Fe(II). Dodatek molibdena izboljšuje korozijsko odpornost jekla, saj izkazuje nerjavno jeklo 316L manjšo gostoto toka v celotnem potencialnem območju.

Ciklična voltamograma, posneta za ploščici nerjavnih jekel AISI 304L in 316L, sta zelo podobna tistim za prahova, le da je gostota toka večja in da so vrhovi bolje izraženi (**slika 5**).

Pri realnem vzorcu prahu nerjavnega jekla 316L, dodanega piščančjemu mesu, smo dobili podoben rezultat kot za čisti prah nerjavnega jekla 316L. Ciklični voltamogram smo posneli med katodno mejo -0,8 V in 1 V. Opazili smo vrh v anodnem ciklu pri potencialu -0,15 V, ki je posledica oksidacije železa v železov oksid (**slika 6**). Temu vrhu sledi pasivno območje, ki ga omejuje ponovno naraščanje gostote toka pri 0,8 V zaradi transpasivne oksidacije. V katodnem ciklu se pojavi vrh pri -0,1 V zaradi redukcije Fe(III) v Fe(II). Očitno biološki matriks ne moti same analize, saj sta voltamograma za prah nerjavnega jekla 316L, dodan piščančjemu mesu, in za čisti prah nerjavnega jekla 316L podobna.



Slika 6: Ciklični voltamogram prahu nerjavnega jekla 316L, dodanega piščančjemu mesu v 0,1 M oksalni kislini

Figure 6: Cyclic voltammogram of stainless steel 316L powder added to chicken meat in 0.1 M oxalic acid

4 SKLEPI

Abrazivna voltometrija se je izkazala kot potencialno edina tehnika za direktno analizo mikrodolcev kovin v realnih vzorcih, odstranjenih iz tkiva ob ortopedskem implantu. Za kvalitativno analizo kovin v tkivu smo do sedaj uporabljali atomsko absorpcijsko spektroskopijo (AAS), vendar je ta metoda povezana s popolnim razkrojem vzorca. V prihodnosti bomo preizkusili abrazivno voltometrijo v kombinaciji z diferencialno pulzno voltometrijo, kar bi nam omogočilo tudi kvantitativno ovrednotenje rezultatov.

ZAHVALA

Zahvaljujemo se mag. Borivoju Šuštaršiču z Inštituta za kovinske materiale in tehnologije za prahove nerjavnih jekel.

5 LITERATURA

- ¹ F. Scholz et al., *Naturwissenschaften*, 76 (1989) 167-168
- ² F. Scholz et al., *Electroanalytical Chemistry, Series of Advances*, editor A. Bard 20 (1996) 1-86
- ³ A. Minovič et al., *Kovine zlit. tehnol.*, 32 (1998) 1-2