

УДК 543.253:541.128.13

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГУАНИНА НА ЭЛЕКТРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ ОСАДКОМ ЗОЛОТА И ПЛЕНКОЙ ИЗ НАФИОНА

*Л.Г. Шайдарова, А.В. Гедмина, В.Д. Демина,
И.А. Челнокова, Г.К. Будников*

Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, 420008, Россия

Аннотация

Частицы золота, электроосажденные на поверхности электрода из стеклоглерода (СУ), проявляют каталитическую активность при электроокислении пуринового основания – гуанина. Электрокатализ на СУ с осадком золота (Au-СУ) проявляется в многократное увеличение тока окисления органического соединения и в уменьшении потенциала окисления на 100 мВ по сравнению с немодифицированным электродом. При нанесении пленки из нафiona (НФ) на поверхность стеклоглеродного электрода с осадком золота удалось добиться пятикратного увеличения тока окисления гуанина по сравнению с его окислением на модифицированном электроде без НФ-пленки. Найдены условия нанесения осадка золота на поверхность СУ, в том числе покрытом катионообменной НФ-пленкой, и регистрации максимального каталитического тока на этих электродах. Линейная зависимость величины тока от концентрации гуанина наблюдается в интервале от $5 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ и от $5 \cdot 10^{-7}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ на электродах Au-СУ и НФ-Au-СУ соответственно.

Ключевые слова: химически модифицированные электроды, вольтамперометрическое определение гуанина

Введение

Гетероциклическое азотистое основание – гуанин – является исходным структурным элементом дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК), важнейшей функцией которой является сохранение и передача генетической информации, а также участие в биосинтезе белков.

Гуанин широко влияет на коронарное и мозговое кровообращение, контролирует поток крови, предотвращает аритмию сердца, ингибирует выброс нейротрансмиттеров и модуляцию аденилатциклазы [1]. Патологические изменения в структуре гуанина ведут к мутациям иммунной системы человека и могут указывать на наличие различных заболеваний [2]. Определение уровня содержания гуанина является важным параметром для диагностики онкологических заболеваний и СПИДа.

Для определения гуанина применяют высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ) [3, 4], капиллярный электрофорез [5, 6], спектроскопические методы [7–9], хемилюминесценцию [10], масс-спектрометрию [11]. Хотя пере-

численные методы и обладают высокой чувствительностью и селективностью, но они требуют довольно сложную, дорогую аппаратуру и сложную длительную пробоподготовку. По сравнению с этими физическими методами электрохимическая техника отличается высокой чувствительностью, простотой эксперимента и низкой стоимостью приборов.

Прямое окисление гуанина на немодифицированных электродах протекает необратимо с перенапряжением, то есть при высоких анодных потенциалах. Имобилизация катализаторов на поверхности различных электродных материалов приводит к уменьшению этого перенапряжения [12, 13]. Поэтому поиск и разработка новых химически модифицированных электродов (ХМЭ) с каталитическими свойствами для вольтамперометрического определения пуриновых оснований является актуальным направлением электроаналитических исследований. В качестве иммобилизованных на электродах катализаторов электроокисления гуанина используют различные аллотропные модификации углерода, такие как нанотрубки [14, 15], графен [16], фуллерен [17]. Для вольтамперометрического определения гуанина применяют также иммобилизованные металлокомплексные катализаторы [18–20]. Среди модификаторов особое место занимают осадки платиновых металлов и золота из-за их высокой каталитической активности и простоты иммобилизации на поверхности электродов.

В настоящей статье рассмотрена возможность вольтамперометрического определения гуанина на электроде из стеклоуглерода (СУ), модифицированном осадком золота, в том числе покрытом пленкой из нафiona.

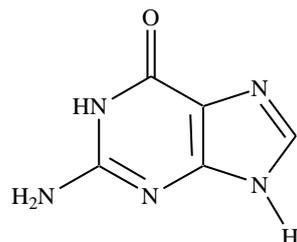
1. Экспериментальная часть

Циклические вольтамперограммы регистрировали с помощью вольтамперографа Экотест-ВА (ООО «ЭКОНИК-ЭКСПЕРТ», Россия). При регистрации вольтамперных кривых использовали трехэлектродную ячейку. В качестве индикаторного электрода применяли электрод из СУ с рабочей поверхностью 0.1 см^2 , СУ с электролитическим осадком золота (Au-СУ), а также композитный электрод на основе СУ с осадком золота, покрытом катионообменной пленкой из нафiona (НФ-Au-СУ). Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод, вспомогательным – платиновая проволока. Регистрацию циклических вольтамперограмм осуществляли при скорости наложения потенциала (v) 20 мВ/с . Для изучения природы предельного тока и некоторых кинетических параметров окисления гуанина на композитном электроде рассматривали зависимости величины тока и потенциала окисления гуанина от скорости наложения потенциала, которую варьировали в диапазоне от 10 до 100 мВ/с . Перед модификацией электрод из СУ шлифовали на фильтровальной бумаге и кальке, промывали бидистиллированной водой и активировали многократным сканированием потенциала в 0.5 М растворе серной кислоты.

Электроосаждение на поверхности СУ осадка золота проводили из 0.01 М раствора серной кислоты, содержащего тетрахлорзолотую кислоту (HAuCl_4). Раствор этого соединения готовили растворением его точной навески. Осаждение золота проводили, используя потенциостатическое осаждение при контролируемом потенциале.

В качестве полимерной пленки использовали катионообменный блок-сополимер нафион (НФ). Коммерческий препарат НФ марки «ч.» фирмы Aldrich представляет собой 5%-ный раствор в смеси низших алифатических спиртов (50% спиртов и 45% воды). Растворы НФ с меньшим содержанием полимера готовили разбавлением исходного раствора этиловым спиртом. Нанесение НФ-пленки на поверхность стеклоуглеродного электрода с осадком золота проводили методом капельного испарения.

Объектом исследования является пуриновое основание – гуанин со структурной формулой:



Стандартный раствор гуанина с концентрацией $5 \cdot 10^{-3}$ М готовили растворением его точной навески. Растворы с меньшими концентрациями получали последовательным разбавлением исходного стандарта.

Для обеспечения электрической проводимости использовали 0.01 М раствор H_2SO_4 . Контроль величины рН проводили на рН-метре типа рН-150.

2. Результаты и их обсуждение

Электрохимическое поведение электроосажденного осадка золота на стеклоуглеродном электроде

Предварительно были исследованы электрохимические свойства электролитического осадка золота на СУ. Осаждение золота проводили, используя потенциостатическое осаждение. На рис. 1, а представлена циклическая вольтамперограмма, полученная на электроде Au-СУ.

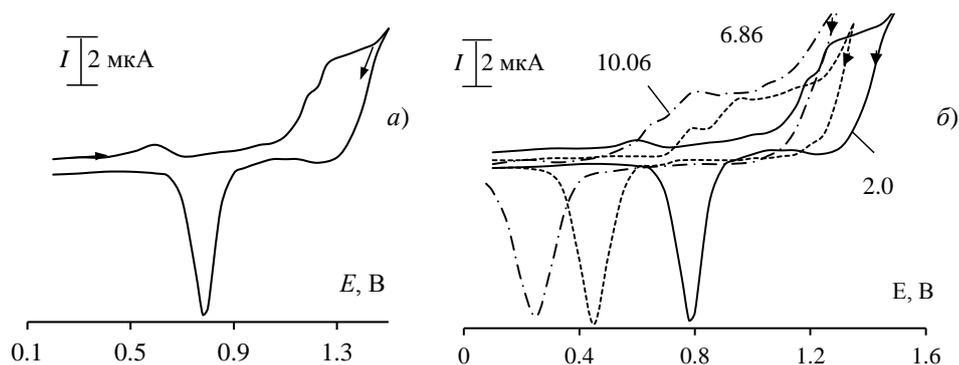


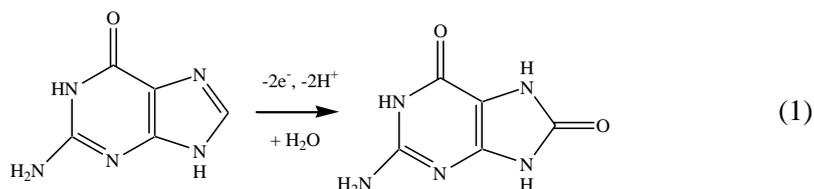
Рис. 1. Циклические вольтамперограммы, полученные на Au-СУ в растворе 0.01 М H_2SO_4 (а) и в растворах с различными значениями рН (б): 1– 2.0; 2 – 6.86; 3– 10

На циклической вольтамперограмме (ЦВА) (рис. 1, *a*), полученной на СУ с осадком золота в 0.01M растворе серной кислоты, в области потенциалов $\sim +1.0$ В регистрируются пики, связанные с окислением адсорбированных гидроксид-ионов и осадка золота до степени окисления +3. На катодной ветви ЦВА наблюдается пик восстановления оксида до металлического золота. Кроме того, на анодной ветви вольтамперограммы практически всегда регистрируется небольшой максимум тока при $E_{1/2}$ 0.50 В, который связан с окислением наноразмерных частиц Au.

Установлены рабочие условия потенциостатического электроосаждения золота на СУ: потенциал электролиза -0.3 В при времени электролиза 180 с. На рис. 1, *b* приведены циклические вольтамперограммы на этом ХМЭ в растворах с различными значениями pH. Как видно из рис. 1, *b*, с увеличением значения pH фонового электролита потенциалы анодных и катодных пиков смещаются в область меньших значений.

Электрокаталитическое окисления гуанина на электроде, модифицированном осадком золота.

Электроокисление гуанина на немодифицированном СУ на фоне 0.01 M H_2SO_4 происходит необратимо при E 1.25 В с образованием окисленной формы гуанина – 8-оксо-гуанина по схеме [21]:



При повторном циклическом изменении потенциала форма вольтамперограммы не воспроизводится. При окислении гуанина на ХМЭ с осадком золота на анодной ветви ЦВА регистрируется пик при E +1.15 В, в этой же области потенциалов на фоновой кривой происходит окисление модификатора (рис. 2, *a*).

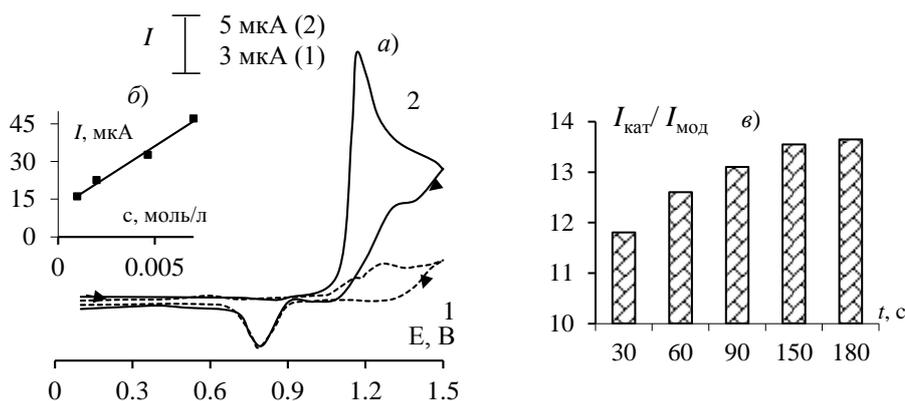


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы, полученные на электроде Au-SU (*a*) в отсутствие (1) и в присутствии (2) гуанина ($c = 5 \cdot 10^{-3}$ M) на фоне раствора серной кислоты pH 2.0, зависимость тока пика окисления от концентрации гуанина (*b*); диаграмма зависимости каталитического эффекта при окислении гуанина от времени осаждения золота на СУ (*c*)

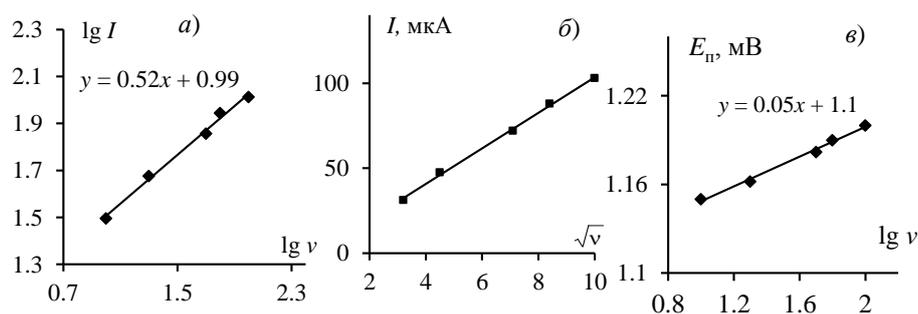
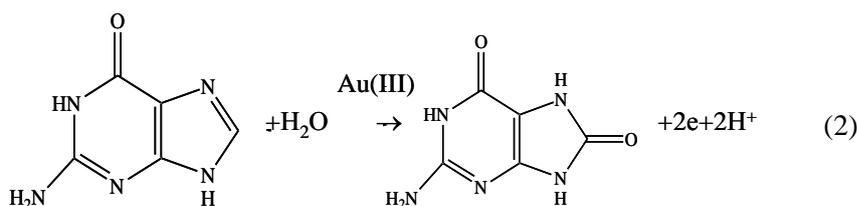


Рис. 3. Зависимость тока пика окисления гуанина на ХМЭ с осадком золота от скорости наложения потенциала в логарифмических координатах (а), от квадратного корня из скорости наложения потенциала (б), зависимость потенциала пика окисления гуанина от логарифма скорости наложения потенциала (в)

Множественный прирост тока окисления модификатора и линейная зависимость величины пика от концентрации субстрата (рис. 2, б) позволяют отнести электрохимический процесс к каталитическому. Можно предположить, что в качестве каталитических частиц выступают оксо-формы золота(III). При этом наблюдается уменьшение перенапряжения окисления гуанина на этом ХМЭ ($E_{\text{кат}}$) по сравнению с потенциалом его окисления на СУ (E_s) ($\Delta E = E_{\text{кат}} - E_s$) на 100 мВ. Значение величины электрокаталитического эффекта, выраженного в отношении величин каталитического тока ($I_{\text{кат}}$) и тока окисления модификатора ($I_{\text{мод}}$), зависит от условий осаждения модификатора на СУ. Как видно из диаграммы на рис. 2, в, наибольшее значение каталитического эффекта ($I_{\text{кат}}/I_{\text{мод}}$), равное 13.6, регистрируется при осаждении золота при $E - 0.3$ В в течение 3 мин.

Для выяснения особенностей электроокисления гуанина на ХМЭ изучена зависимость тока и потенциала пика от скорости наложения потенциала. На рис. 3 приведены зависимости диагностических критериев природы каталитического тока.

Критерий Семерано, рассчитанный из логарифмической зависимости величины тока от скорости наложения потенциала ($\text{tg } \alpha = \Delta \lg I_p / \Delta \lg v$) равен 0.52, что свидетельствует о диффузионной природе тока [22]. Линейная зависимость тока в пике от квадратного корня из скорости наложения потенциала является типичной для электрохимических процессов с диффузионным контролем [22]. На основании полученных данных предположен механизм окисления гуанина на ХМЭ с осадком золота, состоящий в образовании оксо-форм золота (III), которые взаимодействуют с диффундирующим к поверхности электрода субстратом, в результате чего регенерируется исходная форма модификатора и образуется продукт окисления 8-оксигуанин (схема 2). Из уравнения зависимости E_p от $\lg v$ (рис. 3, в) были рассчитаны величины наклона Тафеля (b), коэффициента переноса электрона α из уравнения Лаверона и константы скорости электрокаталитической реакции k_s по формуле Савена [23, 24].



Получены следующие кинетические характеристики каталитического электроокисления гуанина на электроде Au-CU: $b = 101 \text{ В}$, $\alpha = 0.44$ и $k_s = 1.08 \cdot 10^2 \text{ с}^{-1}$.

Электрокаталитическое окисления гуанина на композитном электроде НФ-Au-CU.

Показана возможность использования катионообменной пленки из нафiona для концентрирования гуанина, молекулы которого находятся в протонированном состоянии в кислых средах. Накопление протонированных молекул этого пуринового основания происходит в гидрофильных каналах НФ, содержащих отрицательно заряженные сульфогруппы $-\text{SO}_3\text{H}$.

Нанесение НФ-пленки на поверхность ХМЭ с осадком золота проводили методом капельного испарения. Величины тока и потенциала окисления гуанина на электроде НФ-Au-CU зависят от содержания НФ в наносимой на поверхность электрода капле раствора полимера и от времени осаждения золота. Изменение содержания НФ проводили путем последовательного разбавления исходного 5%-ного раствора полимера этанолом в 2, 5, 10 раз. Рост тока окисления гуанина по мере увеличения процентного содержания НФ связан с возрастанием числа ионогенных групп в полимерной пленке при увеличении процентного содержания НФ в капельном растворе, который наносят на поверхность электрода Au-CU. Максимальный ток фиксируется при процентном содержании НФ, равном 2.5%, и времени осаждения золота, равного 30 с (рис. 4).

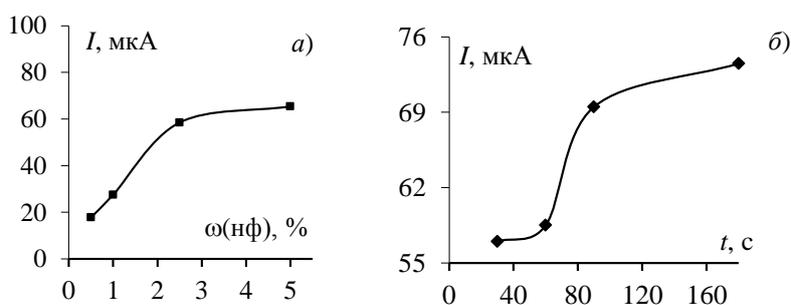


Рис. 4. Зависимость тока окисления гуанина на электроде НФ-Au-CU от концентрации нафiona (а) и времени осаждения осадка золота (б)

Значительно большее увеличение тока окисления гуанина на этом ХМЭ (более чем в 5 раз) удастся добиться при использовании стадии предварительного накопления субстрата в матрице пленки (табл. 1).

Табл. 1

Вольтамперные характеристики окисления гуанина на электроде НФ-Аu-СУ

Электрод	$t_{\text{нак}}$	$E_{\text{мод}}$	$E_{\text{кат}}$	$I_{\text{кат}}$
НФ-Аu-СУ	–	1.15	1.15	27.0
НФ-Аu-СУ	30 с			73.3
НФ-Аu-СУ	45 с			115.0
НФ-Аu-СУ	60 с			146.5

Использование композита из частиц золота, покрытых НФ-пленкой, приводит к изменению вида зависимостей тока от скорости наложения потенциала.

Значение критерия Семерано, найденное из логарифмической зависимости величины тока пика от скорости наложения потенциала ($\text{tg } \alpha = \Delta \lg I / \Delta \lg v$), равно 0.63, что свидетельствует об адсорбционной природе тока.

Учитывая все вышесказанное, можно предположить следующий механизм электроокисления гуанина на этом электроде: электродный процесс при $E_{\text{п}} + 1.15$ В включает электроокисление золота с образованием оксоформ золота(III), которые далее окисляют накопленный в НФ-пленке субстрат.

Таким образом, при использовании ХМЭ на основе композита НФ-Аu-СУ удалось добиться пятикратного увеличения тока окисления изучаемого субстрата по сравнению с его окислением на модифицированном электроде без НФ-пленки.

Вольтамперометрическое определение гуанина на ХМЭ с осадком золота, в том числе покрытом пленкой из НФ.

Разработан способ вольтамперометрического определения гуанина на ХМЭ с осадком золота и на ХМЭ с осадком золота, покрытым пленкой из НФ.

Методика. В мерную колбу на 10 мл вводили фиксированный объем раствора аналита, 5 мл 0.02 М раствора H_2SO_4 и доводили до метки дистиллированной водой. Раствор переносили в электрохимическую ячейку, в нее опускали электрод Au-СУ или НФ-Аu-СУ, вспомогательный и хлоридсеребряный электроды. Регистрировали циклическую вольтамперограмму в интервале от 0.2 до 1.3 В, на которой измеряли величину тока пика окисления гуанина при E 1.15 В.

Концентрацию гуанина находили по градуировочным графикам. Интервалы линейных зависимостей тока пика от концентрации аналита и уравнения регрессии для этих зависимостей приведены в табл. 2. Зависимость величины электрокаталитического сигнала от концентрации субстратов линейна в широких интервалах. Особенно широкий диапазон определяемых концентраций удалось достигнуть при определении гуанина на композитном электроде НФ-Аu-СУ (табл. 2).

Правильность методики оценена методом «введено – найдено» (табл. 3). Относительное стандартное отклонение (S_r) не превышает 0.05 во всем диапазоне концентраций.

Использование каталитического отклика модифицированных электродов по сравнению с немодифицированным СУ приводит к росту чувствительности метода и уменьшению нижней границы определяемых содержаний аналитов на 2–3 порядка, а также к повышению стабильности отклика электрода.

Табл. 2

Аналитические характеристики определения гуанина на СУ, модифицированном осадком золота, в том числе покрытом НФ-пленкой

Субстрат	ХМЭ	Диапазон определяемых концентраций, моль/л	Уравнение регрессии ($I = a + bC$)		R
			$a \pm \Delta a$	$b \pm \Delta b$	
Гуанин	Ау-СУ	$5 \cdot 10^{-6} \div 5 \cdot 10^{-3}$	1.9 ± 0.2	$(5.4 \pm 0.2) \cdot 10^3$	0.999
	НФ-Ау-СУ	$5 \cdot 10^{-7} \div 5 \cdot 10^{-3}$	1.6 ± 0.3	$(0.28 \pm 0.02) \cdot 10^5$	1.000

Табл. 3

Метрологические характеристики определения гуанина на ХМЭ с осадком золота, в том числе покрытом пленкой из НФ, $n = 6$, $P = 0.95$

Субстрат	ХМЭ	Содержание субстрата, мкМ		S_r
		Введено, мкМ	Найдено, ($x \pm \Delta x$), мкМ	
Гуанин	НФ-Ау-СУ	5.0	4.6 ± 0.2	0.05
		10.0	9.6 ± 0.3	0.03
		100	101 ± 2	0.02
	Ау-СУ	5.0	4.8 ± 0.1	0.02
		10.0	9.9 ± 0.1	0.01
		100	101 ± 2	0.02

Благодарности. Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

Литература

1. Li S.P., Li P., Dong T.T.X., Tsim K.W.K. Determination of nucleosides in natural *Cordyceps sinensis* and cultured *Cordyceps* mycelia by capillary electrophoresis // *Electrophoresis*. – 2001. – V. 22, No 1. – P. 144–150.
2. Wang H.-S., Ju H.-X., Chen H.-Y. Simultaneous determination of guanine and adenine in DNA using an electrochemically pretreated glassy carbon electrode // *Anal. Chim. Acta*. – 2002. – V. 461, No 2. – P. 243–250.
3. Chen G., Hah X., Zhang L., Ye J. Determination of purine and pyrimidine bases in DNA by micellar electrokinetic capillary chromatography with electrochemical detection // *J. Chromatogr. A*. – 2002. – V. 954, No 1–2. – P. 267–276.
4. Moral P.G., Arin M.J., Resines J.A., Díez M.T. Simultaneous determination of adenine and guanine in ruminant bacterial pellets by ion-pair HPLC // *J. Chromatogr. B*. – 2005. – V. 826, No 1–2. – P. 257–260.
5. Wang J., Chen G., Muck A., Shin D., Fujishima A. Microchip capillary electrophoresis with a boron-doped diamond electrode for rapid separation and detection of purines // *J. Chromatogr. A*. – 2004. – V. 1022, No 1–2. – P. 207–212.
6. García del Moral P., Arin M.J., Resines J.A., Díez M.T. Simultaneous determination of adenine and guanine in ruminant bacterial pellets by ion-pair HPLC // *J. Chromatogr. B*. – 2005. – V. 826, No 1–2. – P. 257–260.
7. Yeh C.F., Jiang S.J. Determination of monophosphate nucleotides by capillary electrophoresis inductively coupled plasma mass spectrometry // *Analyst*. – 2002. – V. 127, No 10. – P. 1324–1327.

8. *Heisler I., Keller J., Tauber R., Sutherland M., Fuchs H.* A colorimetric assay for the quantitation of free adenine applied to determine the enzymatic activity of ribosome-inactivating proteins // *Anal. Biochem.* – 2002. – V. 302, No 1. – P. 114–122.
9. *Hao Y.-M., Shen H.-X.* Spectrophotometric determination of nucleic acids using palladium(II) complex with 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol // *Anal. Chim. Acta.* – 2000. – V. 413, No 1–2. – P. 87–94.
10. *Amri C.E., Baron M.H., Maurel M.C.* The micro-distribution of carbonaceous matter in the Murchison meteorite as investigated by Raman imaging // *Spectrochim. Acta, Part A.* – 2005. – V. 61, No 9. – P. 2049–2056.
11. *Huang Y.-F., Chang H.-T.* Analysis of adenosine triphosphate and glutathione through gold nanoparticles assisted laser desorption/ionization mass spectrometry // *Anal. Chem.* – 2007. – V. 79, No 13. – P. 4852–4859. – doi: 10.1021/ac070023x.
12. *Шайдарова Л.Г., Будников Г.К.* Химически модифицированные электроды на основе благородных металлов, полимерных пленок или их композитов в органической вольтамперометрии (Обзор) // *Журн. аналит. химии.* – 2008. – Т. 63, № 10. – С. 1014–1037.
13. *Шайдарова Л.Г., Будников Г.К.* Амперометрические сенсоры с каталитическими свойствами в органической вольтамперометрии // *Проблемы аналитической химии.* Т. 14: Химические сенсоры / Под ред. Ю.Г. Власова. – М.: Наука, 2011. – С. 203–284.
14. *Wang Z., Xiao S., Chen Y.* β -Cyclodextrin incorporated carbon nanotubes-modified electrodes for simultaneous determination of adenine and guanine // *J. Electroanal. Chem.* – 2006. – V. 589, No 2. – P. 237–242.
15. *Sun W., Li Y., Duan Y., Jiao K.* Direct electrochemistry of guanosine on multi-walled carbon nanotubes modified carbon ionic liquid electrode // *Electrochimica Acta.* – 2009. – V. 54, No 16. – P. 4105–4110. – doi: 10.1016/j.electacta.2009.02.041.
16. *Huang K.-J., Niu D.-J., Sun J.-Y., Han C.-H., Wu Z.-W., Li Y.-L., Xiong X.-Q.* Novel electrochemical sensor based on functionalized graphene for simultaneous determination of adenine and guanine in DNA // *Colloids Surf., B.* – 2011. – V. 82, No 2. – P. 543–549.
17. *Goyal R.N., Gupta V.K., Oyama M., Bachheti N.* Voltammetric determination of adenosine and guanosine using fullerene-C₆₀-modified glassy carbon electrode // *Talanta.* – 2007. – V. 71, No 3. – P. 1110–1117. – doi: 10.1016/j.talanta.2006.06.002.
18. *Abbaspour A., Mehrgardi M.A.* Electrocatalytic oxidation of guanine and DNA on a carbon paste electrode modified by cobalt hexacyanoferrate films // *Anal. Chem.* – 2004. – V. 76, No 19. – P. 5690–5696. – doi: 10.1021/ac049421f.
19. *Chen S.M., Wang C.H., Lin K.C.* Electrocatalytic oxidation of guanine and adenine based on iron hexacyanoferrate film modified electrodes // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2012. – V. 7, No 1. – P. 405–425.
20. *Chu H.W., Thangamthy R., Chen S.-M.* Zinc oxide/zinc hexacyanoferrate hybrid film-modified electrodes for guanine detection // *Electroanalysis.* – 2007. – V. 19, No 18. – P. 1944–1951. – doi: 10.1002/elan.200703966.
21. *Palecek E., Scheller F., Wang J.* *Electrochemistry of Nucleic Acids and Proteins.* V. 1: Towards Electrochemical Sensors for Genomics and Proteomics (Perspectives in Bioanalysis). – Elsevier Science, 2006. – 808 p.
22. *Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р.* Основы современного электрохимического анализа. – М.: Мир: Бином ЛЗ, 2003. – 592 с.
23. *Laviron E.* General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems // *J. Electroanal. Chem.* – 1979. – V. 101, No 1. – P. 19–28. – doi: 10.1016/S0022-0728(79)80075-3.

24. *Andrieux C.P., Saveant J.M.* Heterogeneous (chemically modified electrodes, polymer electrodes) vs. homogeneous catalysis of electrochemical reactions // *J. Electroanal. Chem.* – 1978. – V. 93, No 2. – P. 163–168.

Поступила в редакцию
05.07.16

Шайдарова Лариса Геннадиевна, доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: *LarisaShaidarova@mail.ru*

Гедмина Анна Владимировна, кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: *Anna.Gedmina@kpfu.ru*

Демина Виктория Дмитриевна, аспирант кафедры аналитической химии

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: *viktori6994@mail.ru*

Челнокова Ирина Александровна, кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: *Irina.Chelnokova@kpfu.ru*

Будников Герман Константинович, доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: *Herman.Budnikov@kpfu.ru*

ISSN 1815-6169 (Print)
ISSN 2500-218X (Online)

UCHENYE ZAPISKI KAZANSKOGO UNIVERSITETA. SERIYA ESTESTVENNYE NAUKI
(Proceedings of Kazan University. Natural Sciences Series)

2016, vol. 158, no. 3, pp. 369–380

**Voltammetric Determination of Guanine
on the Electrode Modified by Gold Deposit and Nafion Film**

L.G. Shaidarova^{*}, *A.V. Gedmina*^{**}, *V.D. Demina*^{***}, *I.A. Chelnokova*^{****}, *H.C. Budnikov*^{*****}

Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia

E-mail: ^{*}*LarisaShaidarova@mail.ru*, ^{**}*Anna.Gedmina@kpfu.ru*, ^{***}*viktori6994@mail.ru*,
^{****}*Irina.Chelnokova@kpfu.ru*, ^{*****}*Herman.Budnikov@kpfu.ru*

Received July 5, 2016

Abstract

Electrodeposited gold and Nafion-gold composite on the surface of glassy carbon electrodes (GCE) have shown electrocatalytic activity during guanine oxidation. In comparison with the unmodified electrode, decreasing of the oxidation potential by 100 mV and increasing of the current of organic compound

oxidation have been observed. When the Nafion (NF) film is applied to the surface of the glassy carbon electrode with electrodeposited gold, a five-fold increase of guanine oxidation current has been achieved compared to its oxidation on the modified electrode without the NF film.

Conditions have been found for electrodeposition of gold on the surface of the glassy carbon electrode, including that one covered with the NF film, as well as for registration of the maximum catalytic current on these electrodes. Linear dependence of the electrocatalytic response of the modified electrode from the guanine concentration has been observed in the range from $5 \cdot 10^{-6}$ to $5 \cdot 10^{-3}$ mol·L⁻¹ (for Au GCE) and from $5 \cdot 10^{-7}$ to $5 \cdot 10^{-3}$ mol·L⁻¹ (for NF-Au GCE).

Keywords: chemically modified electrodes, voltammetric determination of guanine

Acknowledgments. This study was funded by the subsidy allocated as part of the state program for increasing the competitiveness of Kazan Federal University among the world's leading centers of science and education.

Figure Captions

Fig. 1. Cyclic voltamperograms obtained on the Au GCE in the solution of 0.01 M H₂SO₄ (a) and in solutions with different pH values (b): 1–2.0; 2 – 6.86; 3–10.

Fig. 2. Cyclic voltamperograms obtained on the Au GCE (a) in the absence (1) and in the presence (2) of guanine (with $c = 5 \cdot 10^{-3}$ M) at the background of the sulfuric acid solution with pH 2.0; dependence of the maximum oxidation current on the concentration of guanine (b); the diagram showing dependencies of the catalytic effect during guanine oxidation on the time of gold deposition on the GCE.

Fig. 3. Dependence of the maximum guanine oxidation current on the CME with gold deposit on the potential superposition rate in logarithmical coordinates (a), on the square root of the potential superposition rate (b), dependence of the maximum guanine oxidation potential on the potential superposition rate (c).

Fig. 4. Dependence of guanine oxidation current on the NF-Au GCE on the concentration of Nafion (a) and the time of gold deposition (b).

References

1. Li S.P., Li P., Dong T.T.X., Tsim K.W.K. Determination of nucleosides in natural *Cordyceps sinensis* and cultured *Cordyceps* mycelia by capillary electrophoresis. *Electrophoresis*, 2001, vol. 22, no. 1, pp. 144–150.
2. Wang H.-S., Ju H.-X., Chen H.-Y. Simultaneous determination of guanine and adenine in DNA using an electrochemically pretreated glassy carbon electrode. *Anal. Chim. Acta*, 2002, vol. 461, no. 2, pp. 243–250.
3. Chen G., Hah X., Zhang L., Ye J. Determination of purine and pyrimidine bases in DNA by micellar electrokinetic capillary chromatography with electrochemical detection. *J. Chromatogr. A*, 2002, vol. 954, nos. 1–2, pp. 267–276.
4. Moral P.G., Arin M.J., Resines J.A., Diez M.T. Simultaneous determination of adenine and guanine in ruminant bacterial pellets by ion-pair HPLC. *J. Chromatogr. B*, 2005, vol. 826, nos. 1–2, pp. 257–260.
5. Wang J., Chen G., Muck A., Shin D., Fujishima A. Microchip capillary electrophoresis with a boron-doped diamond electrode for rapid separation and detection of purines. *J. Chromatogr. A*, 2004, vol. 1022, nos. 1–2, pp. 207–212.
6. García del Moral P., Arin M.J., Resines J.A., Diez M.T. Simultaneous determination of adenine and guanine in ruminant bacterial pellets by ion-pair HPLC. *J. Chromatogr. B*, 2005, vol. 826, nos. 1–2, pp. 257–260.
7. Yeh C.F., Jiang S.J. Determination of monophosphate nucleotides by capillary electrophoresis inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analyst*, 2002, vol. 127, no. 10, pp. 1324–1327.
8. Heisler I., Keller J., Tauber R., Sutherland M., Fuchs H. A colorimetric assay for the quantitation of free adenine applied to determine the enzymatic activity of ribosome-inactivating proteins. *Anal. Biochem.*, 2002, vol. 302, no. 1, pp. 114–122.
9. Hao Y.-M., Shen H.-X. Spectrophotometric determination of nucleic acids using palladium(II) complex with 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol. *Anal. Chim. Acta*, 2000, vol. 413, nos. 1–2, pp. 87–94.

10. Amri C.E., Baron M.H., Maurel M.C. The micro-distribution of carbonaceous matter in the Murchison meteorite as investigated by Raman imaging. *Spectrochim. Acta, Part A*, 2005, vol. 61, no. 9, pp. 2049–2056.
11. Huang Y.-F., Chang H.-T. Analysis of adenosine triphosphate and glutathione through gold nanoparticles assisted laser desorption/ionization mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 2007, vol. 79, no. 13, pp. 4852–4859.
12. Shaidarova L.G., Budnikov G.K. Chemically modified electrodes based on noble metals, polymer films, or their composites in organic voltammetry. *J. Anal. Chem.*, 2008, vol. 63, no. 10, pp. 922–942.
13. Shaidarova L.G., Budnikov G.K. Problems of Analytical Chemistry. Vol. 14: Chemical Sensors. *Amperometriche skie sensory s kataliticheskimi svoistvami v organicheskoi voltamperometrii*. [Amperometric Sensors with Catalytic Properties in Organic Voltammetry]. Moscow, Nauka, 2011, pp. 203–284. (In Russian).
14. Wang Z., Xiao S., Chen Y. β -Cyclodextrin incorporated carbon nanotubes-modified electrodes for simultaneous determination of adenine and guanine. *J. Electroanal. Chem.*, 2006, vol. 589, no. 2, pp. 237–242.
15. Sun W., Li Y., Duan Y., Jiao K. Direct electrochemistry of guanosine on multi-walled carbon nanotubes modified carbon ionic liquid electrode. *Electrochim. Acta*, 2009, vol. 54, no. 16, pp. 4105–4110. doi: 10.1016/j.electacta.2009.02.041.
16. Huang K.-J., Niu D.-J., Sun J.-Y., Han C.-H., Wu Z.-W., Li Y.-L., Xiong X.-Q. Novel electrochemical sensor based on functionalized graphene for simultaneous determination of adenine and guanine in DNA. *Colloids Surf., B*, 2011, vol. 82, no. 2, pp. 543–549.
17. Goyal R.N., Gupta V.K., Oyama M., Bachheti N. Voltammetric determination of adenosine and guanosine using fullerene- C_{60} -modified glassy carbon electrode. *Talanta*, 2007, vol. 71, no. 3, pp. 1110–1117. doi: 10.1016/j.talanta.2006.06.002.
18. Abbaspour A., Mehrgardi M.A. Electrocatalytic oxidation of guanine and DNA on a carbon paste electrode modified by cobalt hexacyanoferrate films. *Anal. Chem.*, 2004, vol. 76, no. 19, pp. 5690–5696. doi: 10.1021/ac049421f.
19. Chen S.M., Wang C.H., Lin K.C. Electrocatalytic oxidation of guanine and adenine based on iron hexacyanoferrate film modified electrodes. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2012, vol. 7, no. 1, pp. 405–425.
20. Chu H.W., Thangamuh R., Chen S.-M. Zinc oxide/zinc hexacyanoferrate hybrid film-modified electrodes for guanine detection. *Electroanalysis*, 2007, vol. 19, no. 18, pp. 1944–1951. doi: 10.1002/elan.200703966.
21. Palecek E., Scheller F., Wang J. *Electrochemistry of Nucleic Acids and Proteins. Vol. 1: Towards Electrochemical Sensors for Genomics and Proteomics (Perspectives in Bioanalysis)*. Elsevier Sci., 2006. 808 p.
22. Budnikov G.K., Maistrenko V.N., Vyaselev M.R. *Fundamentals of Modern Electrochemical Analysis*. Moscow, Mir, Binom LZ, 2003. 592 p. (In Russian)
23. Laviron E. General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems. *J. Electroanal. Chem.*, 1979, vol. 101, no. 1, pp. 19–28. doi: 10.1016/S0022-0728(79)80075-3.
24. Andrieux C.P., Saveant J.M. Heterogeneous (chemically modified electrodes, polymer electrodes) vs. homogeneous catalysis of electrochemical reactions. *J. Electroanal. Chem.*, 1978, vol. 93, no. 2, pp. 163–168.

Для цитирования: Шайдарова Л.Г., Гедмина А.В., Демина В.Д., Челнокова И.А., Будников Г.К. Вольтамперометрическое определение и амперометрическое детектирование гуанина на электроде, модифицированном осадком золота и пленкой из нафтона // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2016. – Т. 158, кн. 3. – С. 369–380.

For citation: Shaidarova L.G., Gedmina A.V., Demina V.D., Chelnokova I.A., Budnikov G.K. Voltammetric determination and amperometric detection of guanine on the electrode modified by gold deposit and nafion film. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2016, vol. 158, no. 3, pp. 369–380. (In Russian)