

УДК 543.253:541.128.13

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛЮКОЗЫ
ПО ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОМУ ОТКЛИКУ ГРАФИТОВОГО
ЭЛЕКТРОДА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ПЛЕНКОЙ
ГЕКСАЦИАНОФЕРАТА (II) НИКЕЛЯ (III)**

Л.Г. Шайдарова, Л.Н. Давлетшина, Е.А. Дружина, Г.К. Будников

Аннотация

Установлена каталитическая активность гексацианоферрата (III) никеля (II), электрохимически осажденного на поверхности графитового электрода, при электроокислении глюкозы. При этом в роли катализатора при электроокислении углевода выступают оксо- и гидроксо-частицы Ni (III). Каталитический эффект зависит от условий получения неорганической пленки и условий регистрации электрохимического отклика модифицированного электрода. Найдены рабочие условия получения максимального каталитического эффекта. Разработан способ вольтамперометрического определения глюкозы по электрокаталитическому отклику графитового электрода, модифицированного пленкой гексацианоферрата (III) никеля (II). Линейный график зависимости каталитического тока от концентрации глюкозы лежит в области $1 \times 10^{-5} \div 1 \times 10^{-2}$ моль/л.

Введение

Среди различных медиаторов, используемых для модифицирования электродов, большое внимание уделяется гексацианоферратам металлов (ГЦФМ) [1–4]. Пленки гексацианоферратов переходных металлов – типичный пример электроактивных полимеров, неподвижные редокс-центры которых могут обмениваться электронами, что приводит к наличию в таких объектах проводимости. Возникающие при этом в объеме пленки изменения локальной плотности заряда компенсируются изменениями концентрации противоионов, роль которых обычно играют ионы, сорбирующиеся в пленку из примыкающего к ней раствора электролита. Процесс сопряженности подобных электронных и ионных потоков относится к смешанному ионно-электронному типу проводимости таких объектов [5].

Модифицирование поверхности электрода ГЦФМ возможно различными способами: электроосаждение, адсорбция, включение в полимерную матрицу, механическая иммобилизация [1, 4]. Среди множества ГЦФМ особый интерес представляет комплекс гексацианоферрата никеля (ГЦФ-Ni). Благодаря его хорошо различимым и воспроизводимым окислительно-восстановительным сигналам электрод, модифицированный ГЦФ-Ni, может быть использован для определения различных органических и неорганических соединений [1–3].

В последнее время интенсивно изучается электрокаталитическое окисление углеводов на различных электродах с целью разработки экспрессного и высокочувствительного способа их определения в разных объектах. Безусловно

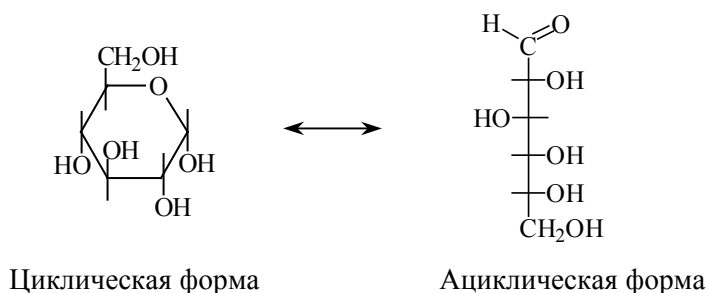
важной является проблема быстрого определения сахара в крови человека [6, 7]. Кроме того, необходимо контролировать содержание углеводов в продуктах питания. В клетках растительных и животных организмов углеводы и их производные служат энергетическим, структурным и пластическим материалом, а также регуляторами важнейших биохимических процессов. Функции антигенов и антител, клеточных рецепторов, некоторых гормонов и ферментов определяются наличием в их составе углеводов. Основной единицей всех углеводов является сахар, называемый глюкозой.

В настоящей работе изучено электрохимическое поведение неорганической пленки ГЦФ-Ni, осажденной на поверхности графитового электрода, и ее использование для вольтамперометрического определения глюкозы.

1. Экспериментальная часть

Регистрацию постоянноточковых вольтамперограмм с линейной и треугольной формами развертки потенциала проводили на потенциостате ПИ-50-1.1 с трехэлектродной ячейкой. В качестве индикаторных электродов использовали стеклоуглеродный электрод (СУ) и ХМЭ, электродом сравнения служил хлор-серебряный электрод, анодом – платиновая проволока. Способ изготовления ХМЭ на основе СУ с осажденной пленкой ГЦФ-Ni (ГЦФ-Ni-СУ) заключался в следующем: сначала поверхность СУ полировали на фильтровальной бумаге, затем электрод ополаскивали в дистиллированной воде и погружали в электрохимическую ячейку, содержащую свежеприготовленный раствор из 1×10^{-3} М NiCl_2 , 1×10^{-3} М $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ на фоне 0.01 М H_2SO_4 и 0.5 М K_2SO_4 (или Na_2SO_4) (рН = 2), и циклически изменяли потенциал от -0.1 В до 1.0 В со скоростью 100 мВ/с в течение 10 мин. После высушивания электрод с электроосажденной пленкой ГЦФ-Ni переносили в ячейку с 0.1 М раствором КОН (или NaOH) (рН = 13) и сканировали потенциал в том же интервале до формирования стабильных сигналов. Затем электрод высушивали.

Исследуемый моносахарид – глюкозу – готовили путем растворения стандартного образца в водном растворе 0.1 М КОН. Известно, что в растворе подавляющая часть глюкозы присутствует в форме циклического полуацетала, а менее 1% молекул глюкозы находится в ациклической таутомерной форме [8, 9], которая и определяет окислительные свойства глюкозы:



рН растворов контролировали с помощью рН-метра типа рН-150.

2. Результаты и их обсуждение

Гексацианометаллаты имеют ряд особенностей: они обладают ионнообменными, каталитическими и электрохромными свойствами. Получение неорганической пленки ГЦФМ проводили электрохимически. Лучшие результаты были получены при электроосаждении ГЦФ-Ni путем сканирования потенциала в фиксированной области: от -0.1 В до 1.0 В.

На вольтамперограмме берлинской лазури наблюдаются две пары анодно-катодных пиков. Пик при $E = 0.2$ В обычно относят к окислению комплексного иона железа (II), т. е. к редокс-паре $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ($E^0=0.36$ В [10]) [11], а пик при $E = 1.2$ В связан с окислением внешнесферного иона железа и относится к редокс-паре $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ($E^0=0.77$ В [10]).

Электрохимические свойства ГЦФ-пленок, обладающих ионообменными свойствами, зависят от природы катиона фонового электролита. На вольтамперограммах электродов с пленкой ГЦФ-Ni в растворах соли натрия, кроме пика окисления комплексных ионов железа при $E = 0.4$ В, имеется еще одна пара анодно-катодных пиков при $E \sim 0.3$ В (рис. 1, а). На фоне солей калия высота первого пика уменьшается, а второго – увеличивается (рис. 1, б). Используя в качестве фонового электролита соль калия, на вольтамперограмме удастся получить две пары хорошо воспроизводимых и обратимых анодно-катодных пиков при $E \sim 0.4$ В и $E \sim 0.6$ В.

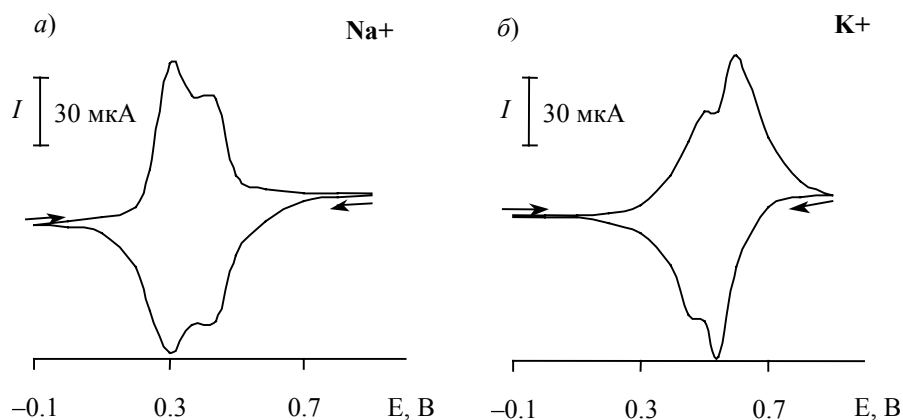


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы, полученные на СУ с пленкой ГЦФ-Ni в: 0.1 М Na_2SO_4 и 0.1 М H_2SO_4 (а), 0.1 М K_2SO_4 и 0.1 М H_2SO_4 (б)

Отличие в электрохимическом поведении полученных ГЦФ-пленок можно связать с различием в составе координационной сферы комплекса, которое является следствием различного содержания анионных вакансий в кристаллической решетке [5]. Наличие вакансий в кристаллической структуре ГЦМ-пленок может оказать существенное влияние на потенциалы электрохимических процессов, протекающих с участием ионов железа.

Кроме того, форма сигналов зависит от рН раствора. Как видно из рис. 2, а, с увеличением рН раствора высота пиков уменьшается. Однако многократное сканирование потенциала в сильно щелочной среде приводит к су-

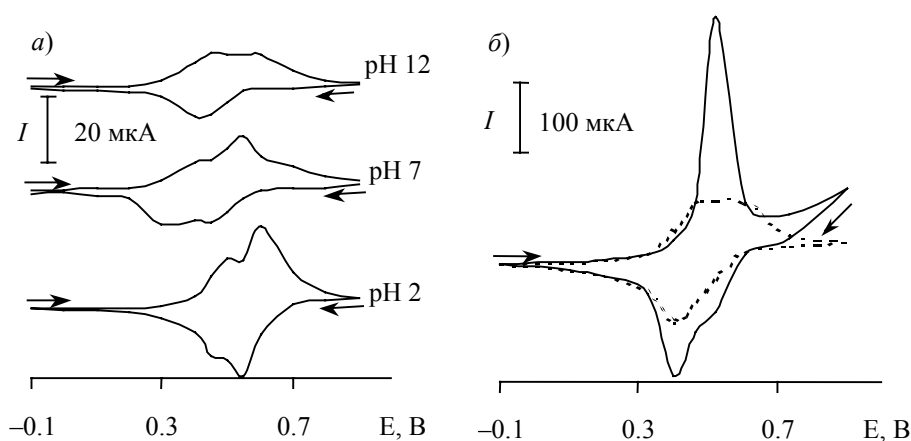
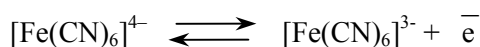


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы, полученные на СУ с пленкой ГЦФ-Ni, при различных pH раствора (а) и после многократного сканирования потенциала в растворе КОН с pH 13 (б)

ществленным изменениям: на вольтамперной кривой происходит формирование одной четко выраженной пары анодно-катодных пиков, причем в области потенциалов, характерной для осадка никеля, что, вероятно, связано с изменением природы электродного процесса (рис. 2, б).

Механизм электроокисления ГЦФ-Ni в растворах с различным pH можно представить следующим образом [11]:



В соответствии с [12] в щелочных растворах внешний слой ГЦФМ-пленки претерпевает превращения с образованием оксо- и гидроксо-форм внешне-сферического металла. Поэтому механизм электроокисления ГЦФ-Ni в растворе 0.1 М КОН после многократного сканирования потенциала можно представить следующим образом:



При непрерывном использовании полученных пленочных электродов электрохимические сигналы имеют хорошую стабильность в течение суток, о чем свидетельствует хорошая воспроизводимость вольтамперограмм. При адсорбции определяемого вещества или продукта электрохимической реакции на пленке (что можно установить по уменьшению высоты регистрируемых пиков) необходимо проводить обновление поверхности ХМЭ путем многократного сканирования потенциала в растворе фонового электролита.

Глюкоза, как и многие органические соединения, на немодифицированном электроде в исследуемой области потенциалов не окисляется. Регистрируемые вольтамперограммы окисления глюкозы повторяют форму фоновой кривой. Установлено, что электрогенерированные в сильно щелочной среде на поверхности ХМЭ оксо- и гидроксо-частицы никеля (III) проявляют каталитическую активность при окислении глюкозы (рис. 3, а). При этом на вольтамперной кри-

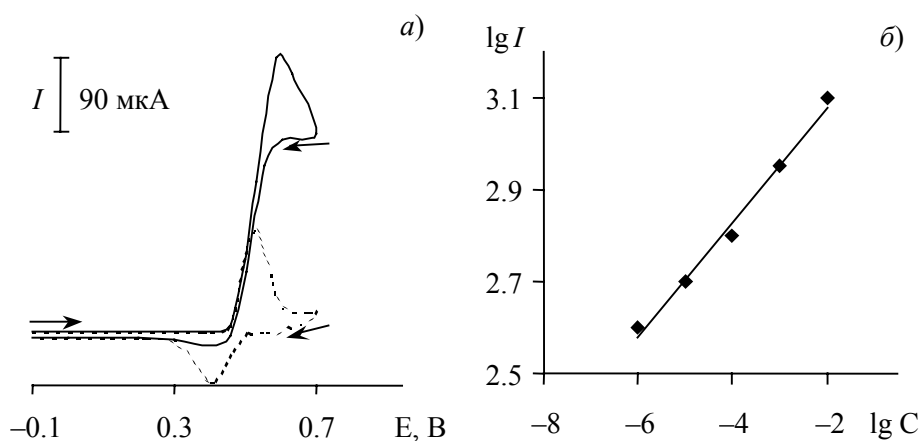
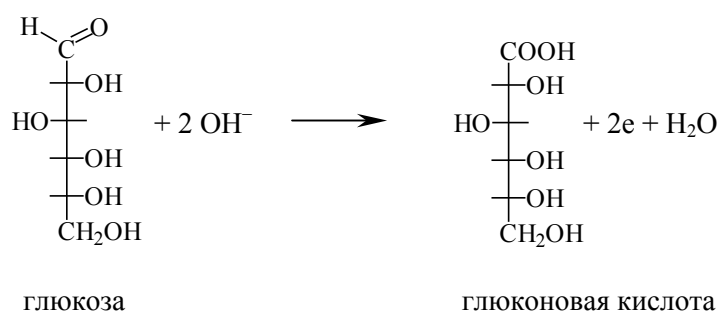


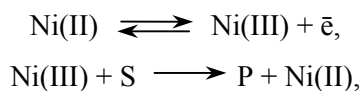
Рис. 3. Циклические вольтамперограммы, полученные на ХМЭ с пленкой ГЦФ-Ni в отсутствие (пунктирная линия) и присутствии 10^{-2} М глюкозы (сплошная линия) (а), зависимость величины тока пика окисления глюкозы на ХМЭ с пленкой ГЦФ-Ni от ее концентрации (б)

вой наблюдается увеличение тока пика окисления модификатора (рис. 3, а, пунктирная линия), характерного для Ni(II) / Ni(III)-оксо-центров.

Вероятно, в этой области потенциалов происходит электро-каталитическое окисление глюкозы, например, до глюконовой кислоты [8]:



В роли катализатора выступают оксо- и гидроксо-частицы Ni (III). Схему электролиза можно представить в виде:



где S – глюкоза, P – продукт реакции.

Величина тока зависит от концентрации органического соединения, то есть окисление глюкозы происходит при потенциалах окисления модификатора со значительным уменьшением перенапряжения окисления моносахарида. Величина каталитического тока ($I_{\text{кат}}$) значительно возрастает по сравнению с током пика окисления модификатора (I_{M}) (табл. 1).

Табл. 1
Вольтамперные характеристики окисления глюкозы ($c = 1 \times 10^{-3}$ моль/л) на СУ и ХМЭ на основе пленки ГЦФ-Ni на фоне 0.1 М КОН

Объект исследования	v , мВ/с	E_m , В	I_m , мкА	$E_{кат}$, В	$I_{кат}$, мкА	$I_{кат}/I_m$
Глюкоза	200	0.50	381	0.55	838	2.2
	100	0.50	500	0.55	1250	2.5
	50	0.50	428.5	0.55	814	1.9
	20	0.50	698	0.55	1606	2.3
	10	0.50	746	0.55	1567	2.1

Кроме того, $I_{кат}$ зависит от скорости наложения потенциала (v). Максимальный каталитический эффект, рассчитанный как отношение $I_{кат}$ к I_m ($I_{кат}/I_m$), наблюдается при $v = 100$ мВ/с.

На основании полученных результатов можно предложить методику вольтамперометрического определения глюкозы по электрокаталитическому отклику ХМЭ на основе СУ, модифицированном пленкой из ГЦФ-Ni.

Методика определения глюкозы. В мерную колбу на 10 мл вносили определенное количество анализируемого вещества и доводили до метки 0.1 М раствором КОН. Раствор переносили в электрохимическую ячейку. Затем в исследуемый раствор погружали ХМЭ, вспомогательный и хлоридсеребряный электроды и регистрировали циклическую вольтамперограмму в интервале от 0.0 В до 0.8 В, на которой измеряли величину тока пика окисления глюкозы при $E_p = 0.55$ В. Концентрацию углевода находили по градуировочному графику. Интервал линейной зависимости тока пика окисления глюкозы от ее концентрации и уравнение регрессии для этой зависимости приведены в табл. 2. Величины электрокаталитических токов пропорциональны содержанию глюкозы в интервале концентраций $1 \times 10^{-5} \div 1 \times 10^{-2}$ М. Предел обнаружения, рассчитанный по 3s-критерию [13], составляет 6 мкмоль/л.

Табл. 2
Аналитические характеристики определения глюкозы на СУ, модифицированном неорганической пленкой ГЦФ-Ni на фоне 0.1 М КОН

Аналит	Диапазон концентраций, моль/л	E_p , В	Уравнение регрессии $I = a + bc$, (I , мкА; c , моль/л)		R
			a	b	
Глюкоза	$1 \times 10^{-5} \div 1 \times 10^{-2}$	0.55	510 ± 2	$(21.0 \pm 0.1) \times 10^3$	0.9970

Правильность методики определения глюкозы оценена методом «введено-найденно» (табл. 3). Стандартное не превышает 5%.

Табл. 3

Метрологические характеристики определения глюкозы на СУ, модифицированном неорганической пленкой ГЦФ-Ni на фоне 0.1 М КОН

Аналит	Содержание глюкозы, ммоль/л		S _r
	Введено	Найдено, ($x \pm \Delta x$)	
Глюкоза	1.0	0.99 ± 0.03	0.03
	5.0	5.1 ± 0.2	0.05
	10.0	9.8 ± 0.2	0.02

Таким образом, электрод, модифицированный неорганической пленкой из гексацианоферрата (III) никеля (II), может быть использован для вольтамперометрического определения глюкозы.

Предлагаемая методика может быть использована для определения глюкозы в биологических жидкостях, продуктах питания и фармпрепаратах.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 03-03-33116).

Summary

L.G. Shaidarova, L.N. Davletshina, E.A. Druzhina, H.C. Budnikov. Determination of glucose using electrocatalytic response of graphite electrode modified by nickel (II) hexacyanoferrate (III) film.

Catalytic activity of hexacyanoferrate (III) nickel (II) electrochemical deposited on a surface of graphite electrode is established during glucose electrooxidation. In this case oxo- and hydroxo-particles of Ni (III) perform as catalyst during the electrooxidation of carbohydrates perform. The catalytic effect depends on deposition conditions of an inorganic film and from registration conditions of the electrochemical response of the modified electrode. Working conditions of maximal catalytic effect reception are found. The method of glucose voltammetric determination using the electrocatalytic response of the graphite electrode modified by hexacyanoferrate (III) nickel (II) film is developed. The linear plot of dependence of a catalytic signal from concentration lays in the range of $1 \times 10^{-5} \div 1 \times 10^{-2}$ mole/l.

Литература

1. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа. – М.: Мир, 2003. – 592 с.
2. Шанкаран, Д.Р. Нараянан С.С. Амперометрический сенсор для определения гидразина на основе электрода, модифицированного механически иммобилизованным гексацианоферратом никеля // Электрохимия. – 2001. – Т. 37, № 11. – С. 1322–1326.
3. Song Z., Fang H., Xuni C., Pengyuan Y., Wen Z., Litong J. Separation of ionic liquid cations and related imidazole derivatives by α -cyclodextrin modified capillary zone electrophoresis // Analyst. – 2002. – V. 127, No 4. – P. 485–489.
4. Chen S.-M. Preparation, characterization, and electrocatalytic oxidation properties of iron, cobalt, nickel, and indium hexacyanoferrate // J. Electroanal. Chem. – 2002. – V. 521, No 1–2. – P. 29–52.

5. *Shankaran D.R., Narayanan S.S.* Amperometric sensor for thiosulphate based on cobalt hexacyanoferrate modified electrode // *S. Sens. and Actuators B.* – 2002. – V. 86, No 2. – P. 180–184.
6. *Иванов В.Д., Алиева А.Р.* Влияние природы катиона фонового электролита на электрохимическое поведение электрода, модифицированного пленкой гексацианоферрата кобальта // *Электрохимия.* – 2000. – Т. 36, № 8. – С. 966–975.
7. *Lee H.-L., Chen S.-C.* Microchip capillary electrophoresis with amperometric detection for several carbohydrates // *Talanta.* – 2004. – V. 64, No 1. – P. 210–216.
8. *Gorski W., Kennedy R.T.* Electrocatalyst for non-enzymatic oxidation of glucose in neutral saline solution // *J. Electroanal. Chem.* – 1997. – V. 424, No 1–2. – P. 43–48.
9. *Кольман Я., Рём К.-Г.* Наглядная биохимия. – М.: Мир, 2000. – 469 с.
10. *Племенков В.В.* Введение в химию природных соединений. – Казань, 2001. – 376 с.
11. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1971. – 274 с.
12. *Kulesza P.J., Zamponi S., Malic M.A., Miecznikowski K., Berrettoni M., Marassi R.* Spectroelectrochemical identity of Prussian blue films in various electrolytes: comparison of time-derivative voltabsorptometric responses with conventional cyclic voltammetry // *J. Solid State Electrochem.* – 1997. – V. 1, No 1. – P. 88–93.
13. *Joseph J., Gomathi H., Prabhakara Rao G.* Electrochemical characteristics of thin films of nickel hexacyanoferrate formed on carbon substrates // *J. Electrochim. Acta.* – 1991. – V. 36, No 10. – P. 1537–1541.
14. *Чарыков А.К.* Математическая обработка результатов химического анализа: Методы обнаружения и оценки ошибок. – Л.: Химия, 1984. – 168 с.

Поступила в редакцию
27.06.05

Шайдарова Лариса Геннадиевна – кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

E-mail: Larisa.Shaidarova@ksu.ru

Давлетшина Лилия Николаевна – аспирантка кафедры аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

E-mail: Liliya.Tikhonova@ksu.ru

Дружина Екатерина Александровна – студентка Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

Будников Герман Константинович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

E-mail: Herman.Budnikov@ksu.ru