

УДК 543.55

doi: 10.26907/2542-064X.2019.1.5-19

ЭЛЕКТРОД НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗОВАННОГО НАРИНГИНА ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Г.К. Зиятдинова, Е.В. Гусс, Э.Н. Якупова, Г.К. Будников

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

Аннотация

Найдены рабочие условия электрополимеризации нарингина на стеклоглеродном электроде, модифицированном многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ/СУЭ), методом потенциодинамического электролиза. Оценено влияние концентрации мономера, окна поляризации, скорости сканирования потенциала и числа циклов на электрохимические свойства полинарингин-модифицированного электрода, используя в качестве редокс-стандарта гексацианоферрат(II) ионы. Наилучшие результаты наблюдаются на полимерном покрытии, полученном из 0.20 мМ нарингина 10-кратным циклированием потенциала в диапазоне от 0.2 до 0.8 В при скорости сканирования 75 мВ/с на фоне буферного раствора Бриттона – Робинсона рН 8.0. Поверхность стеклоглеродного и модифицированных электродов охарактеризована методами сканирующей электронной микроскопии, циклической вольтамперометрии, хроноамперометрии и электрохимического импеданса. Установлено, что полимерное покрытие имеет пористую губчатоподобную структуру. Высокая пористость слоя полинарингина приводит к увеличению эффективной площади поверхности электрода на его основе по сравнению с СУЭ (8.2 ± 0.3 и 12.6 ± 0.6 мм² для СУЭ и полинарингин/МУНТ/СУЭ соответственно). Данные электрохимического импеданса свидетельствуют об увеличении скорости переноса электрона на полинарингин-модифицированном электроде по сравнению с СУЭ и МУНТ/СУЭ (6.0 ± 0.5 кОм относительно 181 ± 5 и 6.8 ± 0.3 кОм соответственно).

Ключевые слова: химически модифицированные электроды, полимерные пленки, электрополимеризация, нарингин

Введение

Создание новых электродов, в частности химически модифицированных, является одним из основных направлений развития электрохимических методов на современном этапе. Имобилизация модификатора на поверхности электрода изменяет ее свойства, в результате чего увеличивается скорость переноса электрона и массоперенос вещества к поверхности электрода, может осуществляться предварительное концентрирование аналита на поверхности электрода за счет химической реакции с компонентом модификатора (например, комплексообразование) или нековалентных взаимодействий, а также снижается влияние матричных эффектов, что особенно актуально при анализе объектов сложного состава [1, 2]. Подбор подходящего модификатора позволяет управлять аналитическим сигналом, его селективностью и чувствительностью,

а следовательно, и аналитическими характеристиками определения целевых аналитов.

Модифицирование поверхности электродов может быть реализовано различными способами воздействия на его токопроводящую часть с применением химических реагентов или биоматериалов. Имобилизацию подходящего модификатора можно проводить за счет необратимой адсорбции на поверхности электрода, ковалентной пришивки модификатора через подходящие функциональные группы, формирования полимерных покрытий, введения в объем композита или пасту из графитового материала, в том числе по технологии трафаретной печати, формирования модифицирующего слоя с помощью золь-гель технологии, а также за счет формирования на поверхности или нанесения материалов с молекулярными отпечатками, обеспечивающими селективное распознавание молекул аналита. Все эти подходы подробно рассмотрены в монографии [3].

Основными преимуществами модифицированных электродов являются снижение потенциалов окисления/восстановления аналитов и повышение селективности и чувствительности их определения за счет снижения так называемых «химических шумов», что имеет значение для анализа объектов сложного состава. Применение химически модифицированных электродов в некоторых случаях позволяет достичь пределов обнаружения на уровне пМ в условиях импульсных вариантов вольтамперометрии в сочетании с предварительным концентрированием аналита.

Наиболее часто в качестве модификатора применяют углеродные наноматериалы, в частности, углеродные нанотрубки (многостенные (МУНТ) и одностенные), фуллерены, нановолокна, графен и т. д., и их сочетания с наночастицами металлов и их оксидов, самоорганизующимися слоями, а также с полимерными покрытиями [4]. При этом для электроаналитической химии представляет интерес формирование полимерных пленок на электродной поверхности путем электрополимеризации подходящих мономеров. Возможно образование как проводящих покрытий на основе анилина [5], пиррола [6], тиофена [7] и их производных, так и непроводящих пленок на основе фенолов [8–10], аминофенолов [11, 12] и аминов [13, 14].

Развитие в области химически модифицированных электродов с непроводящими покрытиями на основе природных фенольных соединений представляет теоретический и практический интерес. Так, описаны электроды на основе полиэвгенола [15–19], флавоноидов (поликверцетина [20], полилютеолина и поликемпферола [21]), фенольных кислот [22–25], обладающие высокой чувствительностью и селективностью к органическим и неорганическим соединениям различных классов. Для рассматриваемых мономеров-фенолов отсутствуют литературные данные по электрополимеризации гликозидных форм флавоноидов и электродам на их основе.

Цель настоящей работы состоит в создании нового химически модифицированного электрода на основе электрополимеризованного нарингина и оценке его характеристик методами сканирующей электронной микроскопии, спектроскопии электрохимического импеданса и комплексом электрохимических методов.

1. Экспериментальная часть

1.1. Реактивы. В работе использовали 95%-ный нарингин (Sigma, Германия), стандартный 10 мМ раствор которого готовили растворением точной навески в 5.0 мл этанола (ректификата). Стандартный 0.1 М водный раствор гексацианоферрата(II) калия (х.ч.) готовили по точной навеске. 0.1 М раствор смеси гексацианоферрат(II)/(III) ионов готовили по точным навескам, которые растворяли в 0.1 М KCl. Остальные реактивы были марки х.ч.

В качестве подложки для нанесения полимерной пленки использовали МУНТ (внешний диаметр 40–60 нм, внутренний диаметр 5–10 нм, длина 0.5–500 мкм) (Aldrich, Германия).

1.2. Приборы. Вольтамперометрические определения проводили на потенциостате/гальваностате μ Autolab Type III (EcoChemie B.V., Нидерланды) с программным обеспечением GPES, v. 4.9.005 (Eco Chemie B.V., Нидерланды). Спектроскопию электрохимического импеданса проводили на потенциостате/гальваностате Autolab PGSTAT 302N с модулем FRA32M (Eco Chemie B.V., Нидерланды) с программным обеспечением NOVA 1.10.1.9.

Электрохимические измерения проводили в стеклянной ячейке объемом 10.0 мл с трехэлектродной системой, состоящей из рабочего СУЭ диаметром 3 мм (CH Instruments Inc., США), МУНТ/СУЭ или поли(нарингин)/МУНТ/СУЭ, насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения и вспомогательного платинового электрода. Очистку платинового электрода проводили обработкой в течение 3 мин в HNO_3 (1:1) с последующим промыванием дистиллированной водой.

Для определения рН фонового электролита использовали рН-метр «Эксперт-001» (ООО «Эконикс-Эксперт», Россия) со стеклянным электродом.

Морфологию поверхности электродов устанавливали с помощью сканирующего электронного микроскопа ТМ-1000 (Hitachi, Япония).

1.3. Модификация электродной поверхности. Перед каждым измерением рабочий СУЭ предварительно тщательно полировали оксидом алюминия (размером частиц 0.05 мкм), ополаскивали ацетоном и дистиллированной водой, а затем наносили 4 мкл 0.5 мг/мл суспензии МУНТ в 1%-ном додецилсульфате натрия (Panreac, Испания), которую получали ультразвуковым диспергированием в течение 30 мин, и оставляли до испарения растворителя при комнатной температуре.

Пленку полинарингина получали на поверхности МУНТ/СУЭ путем электрополимеризации 0.10–0.50 мМ нарингина на фоне буферного раствора Бриттона – Робинсона рН 8.0. Перед электрополимеризацией проводили пятикратное сканирование фонового электролита для достижения стабильной фоновой кривой. Затем в ячейку помещали аликвоту раствора нарингина (50–500 мкл) и регистрировали циклические вольтамперограммы в различных диапазонах потенциалов и скоростях сканирования (от 50 до 125 мВ/с). Число циклов сканирования варьировали от 5 до 10. Полученный полинарингин-модифицированный электрод (полинарингин/МУНТ/СУЭ) тщательно промывали дистиллированной водой и использовали для дальнейших исследований.

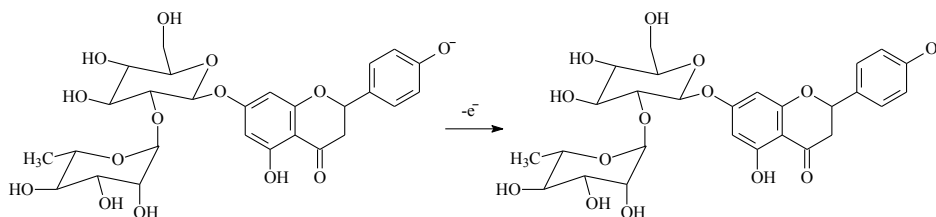
1.4. Методика эксперимента. Вольтамперометрические измерения проводили следующим образом: в электрохимическую ячейку вносили 4.95 мл фонового электролита (0.1 М КСl), добавляли 50 мкл 0.1 М раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ и регистрировали циклические вольтамперограммы от -0.5 до 1.2 В при скорости сканирования потенциала 100 мВ/с.

Спектроскопию электрохимического импеданса применяли для модельной системы, состоящей из 1 мМ смеси гексацианоферрата(II)/(III) калия в среде 0.1 М КСl, в диапазоне частот от 10 кГц до 0.04 Гц с амплитудой 5 мВ при потенциале 0.21 В. Потенциал рассчитывали как полусумму пиков окисления и восстановления редокс-пары $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$.

1.5. Статистическую обработку данных проводили для пяти параллельных измерений при доверительной вероятности 0.95 . Результаты представляли в виде среднего значения и доверительного интервала.

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Электрополимеризация нарингина на МУНТ/СУЭ. Изучено электроокисление нарингина на МУНТ/СУЭ на фоне буферного раствора Бриттона-Робинсона pH 8.0 . В этих условиях нарингин ($pK_{a1} = 9.04$ [26]) частично существует в виде аниона, что обеспечивает более легкое окисление фенольного фрагмента в кольце В согласно схеме, что хорошо согласуется с литературными данными [27, 28].



Установлено, что нарингин необратимо окисляется при 0.633 В (рис. 1, кривая 1), что подтверждается отсутствием ступеней на катодной ветви циклических вольтамперограмм.

Образующийся феноксильный радикал может вступать в последующие реакции димеризации и полимеризации. Об этом косвенно свидетельствует характерное уменьшение токов окисления на последующих сканах (рис. 1, кривые 2–10). Такое поведение подтверждает формирование непроводящего полимерного покрытия, характерное для электрополимеризации фенольных соединений [29].

Таким образом, для получения полинарингина на поверхности МУНТ/СУЭ можно использовать метод потенциодинамического электролиза. Установлено, что для электрополимеризации нарингина достаточно 10 циклов сканирования потенциала. Дальнейшее увеличение числа циклов не приводит к изменению формы вольтамперограмм, но снижает проводимость электродной поверхности вследствие увеличения толщины непроводящего полимерного покрытия.

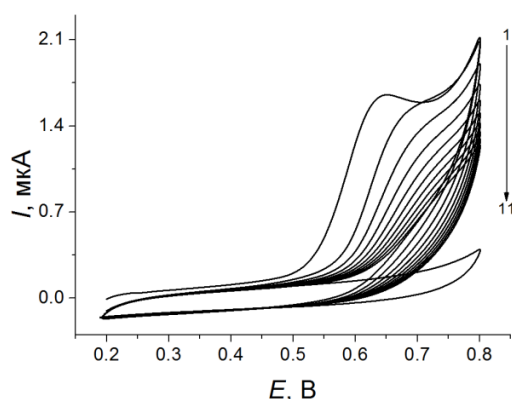


Рис. 1. Электрополимеризация 0.20 мМ нарингина (1 – скан 1, 2 – скан 2, 3 – скан 3, 4 – скан 4, 5 – скан 5, 6 – скан 6, 7 – скан 7, 8 – скан 8, 9 – скан 9, 10 – скан 10) на МУНТ/СУЭ на фоне буферного раствора Бриттона – Робинсона рН 8.0 (кривая 11). Скорость изменения потенциала 75 мВ/с

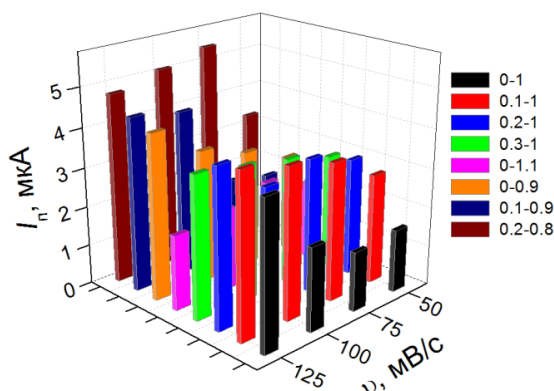


Рис. 2. Влияние условий электрополимеризации нарингина на амперометрический отклик 1 мМ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -ионов на фоне 0.1 М КСl в условиях циклической вольтамперометрии

Гексацианоферрат(II) ионы являются стандартным редокс-маркером в современной электрохимии, поэтому их использовали в качестве стандарта при оценке влияния условий электрополимеризации нарингина на свойства получаемых электродов.

Изучено влияние концентрации мономера, окна поляризации и скорости сканирования потенциала на аналитический сигнал $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -ионов. Варьирование концентрации мономера в диапазоне 0.10–0.50 мМ показало, что максимальные токи окисления $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -ионов регистрируются на электроде с пленкой, полученной из 0.20 мМ нарингина, поэтому дальнейшие исследования проводили при этой концентрации.

Оценено влияние скорости сканирования потенциала и окна поляризации рабочего электрода на амперометрический отклик $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -ионов в условиях циклической вольтамперометрии (рис. 2). Статистически достоверно более высокие токи окисления регистрируются для полимерной пленки, полученной в диапазоне потенциалов от 0.2 до 0.8 В при скоростях сканирования 75–125 мВ/с.

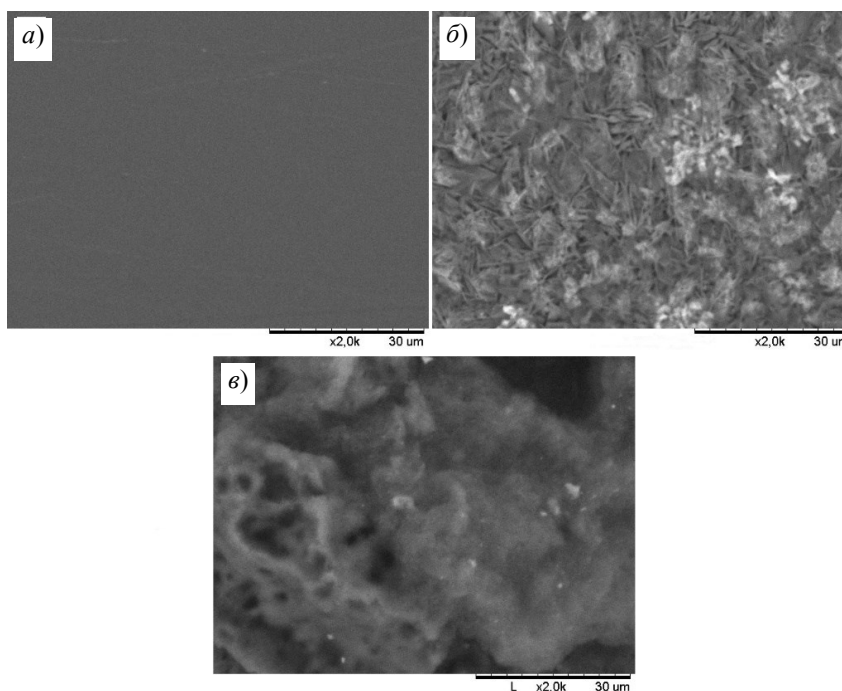


Рис. 3. Морфология поверхности СУЭ (а), МУНТ/СУЭ (б) и полинарингин/МУНТ/СУЭ (в) по данным сканирующей электронной микроскопии

Максимальные токи окисления $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -ионов получены при скорости сканирования потенциала 75 мВ/с. Окно поляризации электрода оказывает влияние на свойства полимерной пленки, что подтверждается изменением токов окисления $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -ионов при изменении диапазона накладываемых потенциалов.

Проведенные исследования показали, что электрополимеризацию нарингина следует проводить из его 0.20 мМ раствора 10-кратным циклированием потенциала в диапазоне от 0.2 до 0.8 В при скорости сканирования 75 мВ/с в среде буферного раствора Бриттона-Робинсона pH 8.0.

2.2. Морфология поверхности электродов. Для характеристики поверхности электродов использована сканирующая электронная микроскопия (рис. 3).

Стеклоуглерод обладает достаточно гладкой неструктурированной поверхностью (рис. 3, а). Модифицированные электроды обладают сильно отличающейся морфологией поверхности (рис. 3, б и в). Слой МУНТ состоит из хаотично расположенных трубок длиной от 40 до 900 нм и их агрегатов размером до 14 на 20 мкм, которые равномерно распределены по поверхности электрода. Данные сканирующей электронной микроскопии свидетельствуют об однородности покрытия электродной поверхности МУНТ.

Слой полинарингина представляет собой пористое покрытие с губчатоподобной структурой, что хорошо согласуется с литературными данными для полимерных пленок на основе полиэвгенола [19], полилютеолина [21] и поликверцетина [20]. Полученные данные подтверждают успешную иммобилизацию модификаторов на электродной поверхности.

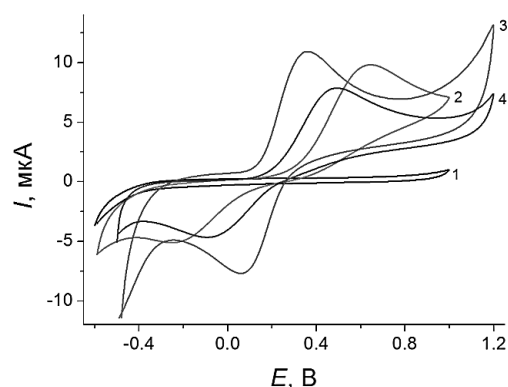


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы 1.0 мМ $K_4[Fe(CN)_6]$ на СУЭ (кривая 2), МУНТ/СУЭ (кривая 3) и полинарингин/МУНТ/СУЭ (кривая 4) на фоне 0.1 М КСl (кривая 1). Скорость изменения потенциала 100 мВ/с

2.3. Характеристика электродов методами циклической вольтамперометрии, хроноамперометрии и спектроскопии электрохимического импеданса. Для оценки электрохимических характеристик полинарингин-модифицированного электрода использован комплекс электрохимических методов. Полученные параметры сопоставлены с таковыми для СУЭ и МУНТ/СУЭ.

По данным циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии рассчитана эффективная площадь поверхности рассматриваемых рабочих электродов. Для этого рассмотрено электроокисление $[Fe(CN)_6]^{4-}$ -ионов на СУЭ, МУНТ/СУЭ и полинарингин/МУНТ/СУЭ на фоне 0.1 М КСl (рис. 4). Установлено, что окисление на СУЭ и полинарингин/МУНТ/СУЭ протекает необратимо, что подтверждается разностью потенциалов пиков более 200 мВ и соотношением катодного и анодного токов. На МУНТ/СУЭ наблюдается обратимое окисление. На модифицированных электродах происходит увеличение токов окисления и уменьшение разности потенциалов катодного и анодного пиков, что свидетельствует об увеличении скорости переноса электрона по сравнению с СУЭ.

Для определения эффективной площади поверхности СУЭ и полинарингин/МУНТ/СУЭ использовали хроноамперометрию (рис. 5) и уравнение Коттрелла [30]

$$I = nFACD^{1/2}\pi^{-1/2}t^{-1/2}, \quad (1)$$

где I – предельный ток (А), n – число электронов, F – константа Фарадея 96485 (Кл/моль), A – эффективная площадь поверхности электрода (cm^2), c – концентрация (моль/ cm^3), D – коэффициент диффузии (cm^2/c), t – время электролиза (с), учитывая что для 1.0 мМ $K_4[Fe(CN)_6]$ в 0.1 М КСl $n = 1$ и $D = 7.6 \cdot 10^{-6} cm^2/c$ при $T = 298 K$ [30].

Для расчетов использовали графики зависимости I от $t^{-1/2}$, описываемые следующими уравнениями для СУЭ и полинарингин/МУНТ/СУЭ соответственно:

$$I = (5.43 \pm 0.05) \cdot 10^{-7} + (1.230 \pm 0.001) \cdot 10^{-5} t^{-1/2}, \quad (2)$$

$$I = (-7.2 \pm 0.3) \cdot 10^{-7} + (1.887 \pm 0.007) \cdot 10^{-5} t^{-1/2}, \quad (3)$$

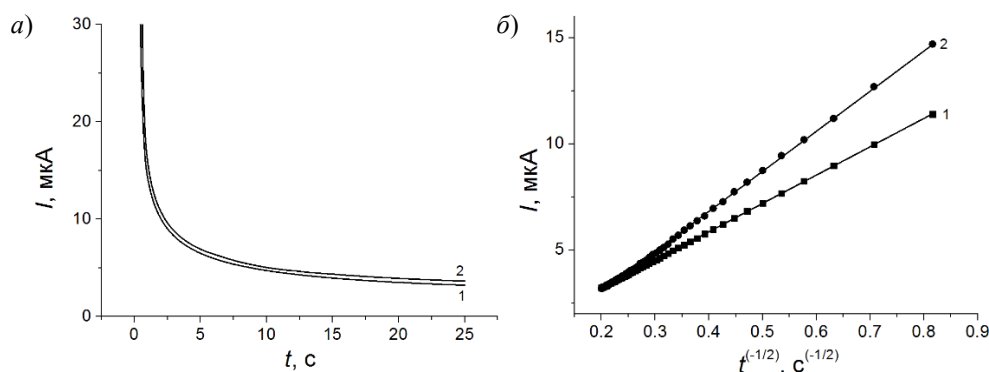


Рис. 5. *a)* Хроноамперограммы 1.0 мМ $K_4[Fe(CN)_6]$ при 0.60 и 0.50 В на СУЭ (кривая 1) и полианарингин/МУНТ/СУЭ (кривая 2), соответственно, на фоне 0.1 М КСl. *б)* Графики зависимости I от $t^{1/2}$ по данным хроноамперометрических измерений на СУЭ (кривая 1) и полианарингин/МУНТ/СУЭ (кривая 2) в присутствии 1.0 мМ $K_4[Fe(CN)_6]$

Для МУНТ/СУЭ эффективную площадь поверхности рассчитывали по данным циклической вольтамперометрии с помощью уравнения Рэндлса – Шевчика [30]:

$$I_p = \pi^{1/2} \chi_p n^{3/2} F^{3/2} A c D^{1/2} (RT)^{-1/2} \nu^{1/2}, \quad (4)$$

где I_p – ток пика окисления (А), R – универсальная газовая постоянная (Дж/моль·К), T – температура (К), ν – скорость сканирования потенциала (В/с).

Таким образом, эффективная площадь поверхности составляет 8.2 ± 0.3 , 75 ± 3 и 12.6 ± 0.6 мм² для СУЭ, МУНТ/СУЭ и полианарингин/МУНТ/СУЭ, что хорошо согласуется с изменением величины токов окисления $[Fe(CN)_6]^{4-}$ -ионов на этих электродах.

Для характеристики электронного переноса на рассматриваемых электродах использована спектроскопия электрохимического импеданса. На рис. 6 представлены соответствующие диаграммы Найквиста. Полуокруг в области высоких частот соответствует лимитирующей стадии переноса заряда. Прямолинейный участок для модифицированных электродов в области меньших частот описывает диффузионную составляющую переноса заряда. Для модифицированных электродов диаметр полуокруга существенно меньше, чем для СУЭ, что свидетельствует об увеличении скорости переноса заряда. Для количественной интерпретации данных импеданса использовали эквивалентную ячейку Рэндлса, состоящую из сопротивления электролита (R_s), сопротивления переносу заряда (R_{ct}), элемента постоянной фазы (Q) и импеданса Варбурга (W). Полученные результаты представлены в табл. 1.

Как видно из данных таблицы, для модифицированных электродов наблюдается значительное снижение сопротивления переносу электрона по сравнению с СУЭ (в 26.6 раза для МУНТ/СУЭ и в 30.2 раза для полианарингин/МУНТ/СУЭ), что подтверждает увеличение скорости переноса электрона. Элемент постоянной фазы для СУЭ и модифицированных электродов практически не меняется, а значения n близки к единице. Это означает, что элемент постоянной фазы

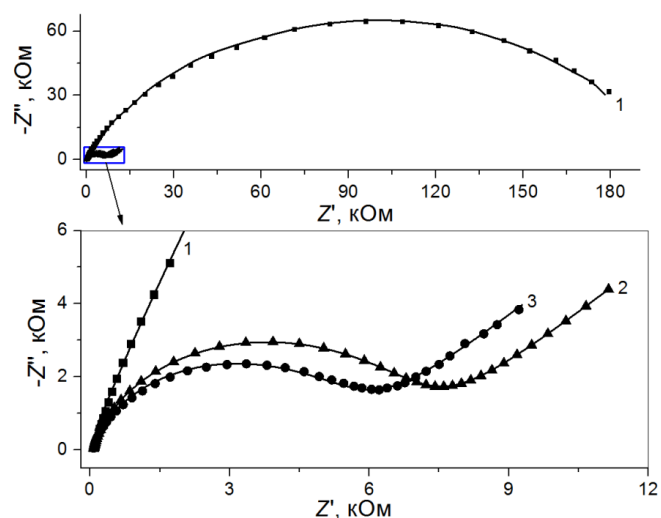


Рис. 6. Диаграммы Найквиста (точки – экспериментальные данные, линии – результаты моделирования) для СУЭ (1), МУНТ/СУЭ (2) и полинарингин/МУНТ/СУЭ (3) в присутствии 1.0 мМ $K_4[Fe(CN)_6]/K_3Fe(CN)_6$ на фоне 0.1 М КСl в диапазоне частот от 0.04 Гц до 10 кГц с амплитудой 5 мВ при потенциале 0.21 В

Табл. 1

Параметры электрохимического импеданса электродов ($n = 5$; $P = 0.95$).

Электрод	R_s , Ом	R_{ct} , кОм	Q , мкОм ⁻¹	n	W , мкОм ⁻¹
СУЭ	75 ± 5	181 ± 7	1.4 ± 0.1	0.813	–
МУНТ/СУЭ	68 ± 5	6.8 ± 0.3	1.8 ± 0.1	0.872	202 ± 3
Полинарингин/МУНТ/СУЭ	61 ± 4	6.0 ± 0.5	1.51 ± 0.05	0.860	157 ± 5

ведет себя как емкостный элемент и отражает емкость границы раздела электрод – раствор [31]. Таким образом, наибольшая эффективность электронного переноса характерна для электрода, модифицированного полинарингином.

Проведенные исследования показали, что электрод, модифицированный полинарингином, характеризуется высокой эффективной площадью поверхности и скоростью переноса электрона, что дает возможность его дальнейшего применения в электроанализе веществ различной природы.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-03-00507-а).

Литература

1. Wang J. Analytical electrochemistry. – New Jersey: Wiley-VCH Pub, 2006. – 272 p.
2. Stradiotto N.R., Yamanaka H., Zanoni M.V.B. Electrochemical sensors: A powerful tool in analytical chemistry // J. Braz. Chem. Soc. – 2003. – V. 14, No 2. – P. 159–173. – doi: 10.1590/S0103-50532003000200003.
3. Будников Г.К., Евтюгин Г.А., Майстренко В.Н. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2009. – 416 с.

4. *Ziyatdinova G.K., Budnikov H.C.* Carbon nanomaterials and surfactants as electrode surface modifiers in organic electroanalysis. In: *Nanoanalytics: Nanoobjects and Nanotechnologies in Analytical Chemistry* (Ed. S.N. Shtykov). – Berlin, Boston: De Gruyter, 2018. – P. 223–252. – doi: 10.1515/9783110542011-007.
5. *Lukachova L.V., Shkerin E.A., Puganova E.A., Karyakina E.E., Kiseleva S.G., Orlov A.V., Karpacheva G.P., Karyakin A.A.* Electroactivity of chemically synthesized polyaniline in neutral and alkaline aqueous solutions: role of self-doping and external doping // *J. Electroanal. Chem.* – 2003. – V. 544. – P. 59–63. – doi: 10.1016/S0022-0728(03)00065-2.
6. *Zhou M., Heinze J.* Electropolymerization of pyrrole and electrochemical study of polypyrrole: 1. Evidence for structural diversity of polypyrrole // *Electrochim. Acta.* – 1999. – V. 44, No 11. – P. 1733–1748. – doi: 10.1016/S0013-4686(98)00293-X.
7. *Thang T.V., Cougnon C.* Redox properties and reactivity of a polythiophene-modified electrode in presence of ferrocene in solution or fixed onto the polymer network // *J. Electroanal. Chem.* – 2011. – V. 657, No 1-2. – P. 79–83. – doi: 10.1016/j.jelechem.2011.03.016.
8. *Manjunatha J.G., Swamy B.E.K., Deraman M., Mamatha G.P.* Simultaneous voltammetric measurement of ascorbic acid and dopamine at poly (vanillin) modified carbon paste electrode: a cyclic voltammetric study // *Pharma Chem.* – 2012. – V. 4, No 6. – P. 2489–2497.
9. *Tahar N.B., Savall A.* Electropolymerization of phenol on a vitreous carbon electrode in alkaline aqueous solution at different temperatures // *Electrochim. Acta.* – 2009. – V. 55, No 2. – P. 465–469. – doi: 10.1016/j.electacta.2009.08.040.
10. *Samet Y., Kraiem D., Abdelhédi R.* Electropolymerization of phenol, *o*-nitrophenol and *o*-methoxyphenol on gold and carbon steel materials and their corrosion protection effects // *Prog. Org. Coat.* – 2010. – V. 69, No 4. – P. 335–343. – doi: 10.1016/j.porgcoat.2010.07.006.
11. *Franco D.L., Afonso A.S., Vieira S.N., Ferreira L.F., Gonçalves R.A., Brito-Madurro A.G., Madurro J.M.* Electropolymerization of 3-aminophenol on carbon graphite surface: electric and morphologic properties // *Mater. Chem. Phys.* – 2008. – V. 107, No 2–3. – P. 404–409. – doi: 10.1016/j.matchemphys.2007.08.006.
12. *Sayyah S.M., El-Rabiey M.M., Abd El-Rehim S.S., Azooz R.E.* Electropolymerization kinetics of *o*-aminophenol and characterization of the obtained polymer films // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2006. – V. 99, No 6. – P. 3093–3109. – doi: 10.1002/app.22915.
13. *Pontie M., Bedioui F., Devynck J.* New composite modified carbon microfibers for sensitive and selective determination of physiologically relevant concentrations of nitric oxide in solution // *Electroanalysis.* – 1999. – V. 11, No 12. – P. 845–850. – doi: 10.1002/(SICI)1521-4109(199908)11%3A12<845%3A%3AAID-ELAN845>3.0.CO%3B2-D.
14. *Adenier A., Chehimi M.M., Gallardo I., Pinson J., Vilà N.* Electrochemical oxidation of aliphatic amines and their attachment to carbon and metal surfaces // *Langmuir.* – 2004. – V. 20, No 19. – P. 8243–8253. – doi: 10.1021/la049194c.
15. *Ciszewski A., Milczarek G.* Poly Eugenol-modified platinum electrode for selective detection of dopamine in the presence of ascorbic acid // *Anal. Chem.* – 1999. – V. 71, No 5. – P. 1055–1061. – doi: 10.1021/ac9808223.
16. *Ciszewski A., Milczarek G.* Preparation and general properties of chemically modified electrodes based on electrosynthesized thin polymeric films derived from eugenol // *Electroanalysis.* – 2001. – V. 13, No 10. – P. 860–867. – doi: 10.1002/1521-4109(200106)13:10<860::AID-ELAN860>3.0.CO;2-R.
17. *Okumura L.L., Stradiotto N.R., Rees N.V., Compton R.G.* Modifying glassy carbon (GC) electrodes to confer selectivity for the voltammetric detection of L-cysteine in the presence of DL-homocysteine and glutathione // *Electroanalysis.* – 2008. – V. 20, No 8. – P. 916–918. – doi: 10.1002/elan.200704151.

18. Paul D.W., Prajapati I., Reed M.L. Electropolymerized eugenol: Evaluation as a protective film for oxygen sensing // *Sens. Actuators, B.* – 2013. – V. 183. – P. 129–135. – doi: 10.1016/j.snb.2013.03.090.
19. Ziyatdinova G., Kozlova E., Budnikov H. Electropolymerized eugenol-MWNT-based electrode for voltammetric evaluation of wine antioxidant capacity // *Electroanalysis.* – 2015. – V. 27, No 7. – P. 1660–1668. – doi: 10.1002/elan.201400712.
20. Ziyatdinova G., Kozlova E., Budnikov H. Polyquercetin/MWNT-modified electrode for the determination of natural phenolic antioxidants // *Electroanalysis.* – 2017. – V. 29. – No 11. – P. 2610–2619. – doi: 10.1002/elan.201700440.
21. Oztekin Y., Yazicigil Z., Ramanaviciene A., Ramanavicius A. Square wave voltammetry based on determination of copper(II) ions by polylyuteolin- and polykaempferol-modified electrodes // *Sens. Actuators, B.* – 2011. – V. 152. – P. 37–48. – doi: 10.1016/j.talanta.2011.05.005.
22. Abdel-Hamid R., Newair E.F. Voltammetric determination of polyphenolic content in pomegranate juice using a poly (gallic acid)/multiwalled carbon nanotube modified electrode // *Beilstein J. Nanotechnol.* – 2016. – V. 7. – P. 1104–1112. – doi: 10.3762/bjnano.7.103.
23. Ziyatdinova G., Kozlova E., Budnikov H. Poly(gallic acid)/MWNT-modified electrode for the selective and sensitive voltammetric determination of quercetin in medicinal herbs // *J. Electroanal. Chem.* – 2018. – V. 821. – P. 73–81. – doi: 10.1016/j.jelechem.2017.12.071.
24. Lee P.T., Compton R.G. Electrochemical detection of NADH, cysteine, or glutathione using a caffeic acid modified glassy carbon electrode // *Electroanalysis.* – 2013. – V. 25, No 7. – P. 1613–1620. – doi: 10.1002/elan.201300145.
25. Ziyatdinova G., Kozlova E., Budnikov H. Selective electrochemical sensor based on the electropolymerized *p*-coumaric acid for the direct determination of L-cysteine // *Electrochim. Acta.* – 2018. – V. 270. – P. 369–377. – doi: 10.1016/j.electacta.2018.03.102.
26. González E.A., Nazareno M.A., Borsarelli C.D. Enthalpy–entropy compensation effect in the chalcone formation from naringin in water-ethanol mixtures // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* – 2002. – V. 2, No 12. – P. 2052–2056. – doi: 10.1039/B207663B.
27. Enache T.A., Oliveira-Brett A.M. Phenol and *para*-substituted phenols electrochemical oxidation pathways // *J. Electroanal. Chem.* – 2011. – V. 655, No 1. – P. 9–16. – doi: 10.1016/j.jelechem.2011.02.022.
28. Popa O.M., Diculescu V.C. Electrochemical behaviour of isoflavones genistein and biochanin A at a glassy carbon electrode // *Electroanalysis.* – 2013. – V. 25, No 5. – P. 1201–1208. – doi: 10.1002/elan.201200657.
29. Sayyah S.M., Khaliel A.B., Azooz R.E., Mohamed F. Electropolymerization of some *ortho*-substituted phenol derivatives on Pt-electrode from aqueous acidic solution; kinetics, mechanism, electrochemical studies and characterization of the polymer obtained // *Electropolymerization* / Ed. E. Schab-Balcerzak. – In *TechOpen*, 2011. – P. 21–52. – doi: 10.5772/34357.
30. Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications.* – N. Y.: John Wiley & Sons, 2001. – 864 p.
31. Lasia A. *Electrochemical impedance spectroscopy and its applications // Modern aspects of electrochemistry.* V. 32. / Eds. B.E. Conway, J.O'M. Bockris, R.E. White. – N. Y.: Kluwer Acad. Publ., 2002. – P. 143–248. – doi: 10.1007/0-306-46916-2_2.

Поступила в редакцию
11.09.18

Зиятдинова Гузель Камилевна, доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии

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

Гусс Екатерина Валерьевна, аспирант кафедры аналитической химии

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: Kozlova.Ekaterina1992@mail.ru

Якупова Эльвира Наилевна, студент кафедры аналитической химии

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: Yakupova.Elvira1996@mail.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 2542-064X (Print)
ISSN 2500-218X (Online)

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

2019, vol. 161, no. 1, pp. 5–19

doi: 10.26907/2542-064X.2019.1.5-19

An Electrode Based on Electropolymerized Naringin for Voltammetry

G.K. Ziyatdinova^{*}, *E.V. Guss*^{**}, *E.N. Yakupova*^{***}, *H.C. Budnikov*^{****}

Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia

E-mail: ^{*}Ziyatdinovag@mail.ru, ^{**}Kozlova.Ekaterina1992@mail.ru,

^{***}Yakupova.Elvira1996@mail.ru, ^{****}Herman.Budnikov@kpfu.ru

Received September 11, 2018

Abstract

The working conditions of naringin electropolymerization on the glassy carbon electrode modified with multi-walled carbon nanotubes (MWNT/GCE) under the conditions of potentiodynamic electrolysis have been found. The effect of monomer concentration, polarization window, potential scan rate, and number of cycles on the electrochemical properties of the polynaringin-modified electrode has been evaluated using hexacyanoferrate(II) ions as a redox standard. The best results have been observed for the polymeric coverage obtained from 0.20 mM naringin by tenfold potential cycling in the range of 0.2–0.8 V at a scan rate of 75 mV/s in the Britton-Robinson buffer solution, pH 8.0. The surface of the glassy carbon and modified electrodes has been characterized by scanning electron microscopy, cyclic voltammetry, chronoamperometry, and electrochemical impedance spectroscopy. The high porosity of the polynaringin layer leads to an increase of the electrode effective surface area in comparison to GCE (8.2 ± 0.3 and 12.6 ± 0.6 mm² for GCE and polynaringin/MWNT/GCE, respectively). The electrochemical impedance spectroscopy data indicate an increase of the electron transfer rate on the polynaringin-modified electrode in comparison to GCE and MWNT/GCE (6.0 ± 0.5 k Ω vs. 181 ± 5 and 6.8 ± 0.3 k Ω , respectively).

Keywords: chemically modified electrodes, polymeric films, electropolymerization, naringin

Acknowledgements. The financial support of the Russian Foundation for Basic Research (project no. 16-03-00507-a) is gratefully acknowledged.

Figure Captions

- Fig. 1. Electropolymerization of 0.20 mM naringin (1 – scan 1, 2 – scan 2, 3 – scan 3, 4 – scan 4, 5 – scan 5, 6 – scan 6, 7 – scan 7, 8 – scan 8, 9 – scan 9, 10 – scan 10) on MWNT/GCE in the Britton–Robinson buffer solution, pH 8.0 (curve 11). Potential scan rate is 75 mV/s.
- Fig. 2. Effect of naringin electropolymerization conditions on the amperometric response of 1 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ions in 0.1 M KCl under the conditions of cyclic voltammetry.
- Fig. 3. Surface morphology of GCE (a), MWNT/GCE (b), and polynaringin/MWNT/GCE (c) based on the scanning electron microscopy data.
- Fig. 4. Cyclic voltammograms of 1.0 mM $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ on GCE (curve 2), MWNT/GCE (curve 3), and polynaringin/MWNT/GCE (curve 4) in 0.1 M KCl (curve 1). Potential scan rate is 100 mV/s.
- Fig. 5. (a) Chronoamperograms of 1.0 mM $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ at 0.60 and 0.50 V on GCE (curve 1) and polynaringin/MWNT/GCE (curve 2), respectively in 0.1 M KCl. (b) $I = f(t^{-1/2})$ plots on GCE (curve 1) and polynaringin/MWNT/GCE (curve 2) in the presence of 1.0 mM $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.
- Fig. 6. Nyquist plots (points – experimental data, lines – fitting data) for GCE (1), MWNT/GCE (2), and polynaringin/MWNT/GCE (3) in the presence of 1.0 mM $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in 0.1 M KCl in the frequency range from 0.04 Hz to 10 kHz with the amplitude of 5 mV at the polarization potential of 0.21 V.

References

1. Wang J. *Analytical Electrochemistry*. New Jersey, Wiley-VCH Pub, 2006. 272 p.
2. Stradiotto N.R., Yamanaka H., Zaroni M.V.B. Electrochemical sensors: A powerful tool in analytical chemistry. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2003, vol. 14, no. 2, pp. 159–173. doi: 10.1590/S0103-50532003000200003.
3. Budnikov H.C., Evtugyn G.A., Maistrenko V.N. *Modifitsirovannye elektrody dlya vol'tamperometrii v khimii, biologii i meditsine* [Modified Electrodes for Voltammetry in Chemistry, Biology, and Medicine]. Moscow, Binom. Lab. Znaniy, 2012. 416 p. (In Russian)
4. Ziyatdinova G.K., Budnikov H.C. Carbon nanomaterials and surfactants as electrode surface modifiers in organic electroanalysis. In: Shtykov S.N. (Ed.) *Nanoanalytics: Nanoobjects and Nanotechnologies in Analytical Chemistry*. Berlin, Boston, De Gruyter, 2018, pp. 223–252. doi: 10.1515/9783110542011-007.
5. Lukachova L.V., Shkerin E.A., Puganova E.A., Karyakina E.E., Kiseleva S.G., Orlov A.V., Karpacheva G.P., Karyakin A.A. Electroactivity of chemically synthesized polyaniline in neutral and alkaline aqueous solutions: Role of self-doping and external doping. *J. Electroanal. Chem.*, 2003, vol. 544, pp. 59–63. doi: 10.1016/S0022-0728(03)00065-2.
6. Zhou M., Heinze J. Electropolymerization of pyrrole and electrochemical study of polypyrrole: I. Evidence for structural diversity of polypyrrole. *Electrochim. Acta*, 1999, vol. 44, no. 11, pp. 1733–1748. doi: 10.1016/S0013-4686(98)00293-X.
7. Thang T.V., Cougnon C. Redox properties and reactivity of a polythiophene-modified electrode in presence of ferrocene in solution or fixed onto the polymer network. *J. Electroanal. Chem.*, 2011, vol. 657, nos. 1–2, pp. 79–83. doi: 10.1016/j.jelechem.2011.03.016.
8. Manjunatha J.G., Swamy B.E.K., Deraman M., Mamatha G.P. Simultaneous voltammetric measurement of ascorbic acid and dopamine at poly (vanillin) modified carbon paste electrode: A cyclic voltammetric study. *Pharma Chem.*, 2012, vol. 4, no. 6, pp. 2489–2497.
9. Tahar N.B., Savall A. Electropolymerization of phenol on a vitreous carbon electrode in alkaline aqueous solution at different temperatures. *Electrochim. Acta*, 2009, vol. 55, no. 2, pp. 465–469. doi: 10.1016/j.electacta.2009.08.040.
10. Samet Y., Kraiem D., Abdelhédi R. Electropolymerization of phenol, *o*-nitrophenol and *o*-methoxyphenol on gold and carbon steel materials and their corrosion protection effects. *Prog. Org. Coat.*, 2010, vol. 69, no. 4, pp. 335–343. doi: 10.1016/j.porgcoat.2010.07.006.

11. Franco D.L., Afonso A.S., Vieira S.N., Ferreira L.F., Gonçalves R.A., Brito-Madurro A.G., Madurro J.M. Electropolymerization of 3-aminophenol on carbon graphite surface: Electric and morphologic properties. *Mater. Chem. Phys.*, 2008, vol. 107, nos. 2–3, pp. 404–409. doi: 10.1016/j.matchemphys.2007.08.006.
12. Sayyah S.M., El-Rabiey M.M., Abd El-Rehim S.S., Azooz R.E. Electropolymerization kinetics of *o*-aminophenol and characterization of the obtained polymer films. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006, vol. 99, no. 6, pp. 3093–3109. doi: 10.1002/app.22915.
13. Pontie M., Bedioui F., Devynck J. New composite modified carbon microfibers for sensitive and selective determination of physiologically relevant concentrations of nitric oxide in solution. *Electroanalysis*, 1999, vol. 11, no. 12, pp. 845–850. doi: 10.1002/(SICI)1521-4109(199908)11%3A12<845%3A%3AAID-ELAN845>3.0.CO%3B2-D.
14. Adenier A., Chehimi M.M., Gallardo I., Pinson J., Vilà N. Electrochemical oxidation of aliphatic amines and their attachment to carbon and metal surfaces. *Langmuir*, 2004, vol. 20, no. 19, pp. 8243–8253. doi: 10.1021/la049194c.
15. Ciszewski A., Milczarek G. Poly Eugenol-modified platinum electrode for selective detection of dopamine in the presence of ascorbic acid. *Anal. Chem.*, 1999, vol. 71, no. 5, pp. 1055–1061. doi: 10.1021/ac9808223.
16. Ciszewski A., Milczarek G. Preparation and general properties of chemically modified electrodes based on electrosynthesized thin polymeric films derived from eugenol. *Electroanalysis*, 2001, vol. 13, no. 10, pp. 860–867. doi: 10.1002/1521-4109(200106)13:10<860::AID-ELAN860>3.0.CO;2-R.
17. Okumura L.L., Stradiotto N.R., Rees N.V., Compton R.G. Modifying glassy carbon (GC) electrodes to confer selectivity for the voltammetric detection of L-cysteine in the presence of DL-homocysteine and glutathione. *Electroanalysis*, 2008, vol. 20, no. 8, pp. 916–918. doi: 10.1002/elan.200704151.
18. Paul D.W., Prajapati I., Reed M.L. Electropolymerized eugenol: Evaluation as a protective film for oxygen sensing. *Sens. Actuators, B*, 2013, vol. 183, pp. 129–135. doi: 10.1016/j.snb.2013.03.090.
19. Ziyatdinova G., Kozlova E., Budnikov H. Electropolymerized eugenol-MWNT-based electrode for voltammetric evaluation of wine antioxidant capacity. *Electroanalysis*, 2015, vol. 27, no. 7, pp. 1660–1668. doi: 10.1002/elan.201400712.
20. Ziyatdinova G., Kozlova E., Budnikov H. Polyquercetin/MWNT-modified electrode for the determination of natural phenolic antioxidants. *Electroanalysis*, 2017, vol. 29, no. 11, pp. 2610–2619. doi: 10.1002/elan.201700440.
21. Oztekin Y., Yazicigil Z., Ramanaviciene A., Ramanavicius A. Square wave voltammetry based on determination of copper(II) ions by poly(luteolin)- and poly(kaempferol)-modified electrodes. *Sens. Actuators, B*, 2011, vol. 152, pp. 37–48. doi: 10.1016/j.talanta.2011.05.005.
22. Abdel-Hamid R., Newair E.F. Voltammetric determination of polyphenolic content in pomegranate juice using a poly (gallic acid)/multiwalled carbon nanotube modified electrode. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2016, vol. 7, pp. 1104–1112. doi: 10.3762/bjnano.7.103.
23. Ziyatdinova G., Kozlova E., Budnikov H. Poly(gallic acid)/MWNT-modified electrode for the selective and sensitive voltammetric determination of quercetin in medicinal herbs. *J. Electroanal. Chem.*, 2018, vol. 821, pp. 73–81. doi: 10.1016/j.jelechem.2017.12.071.
24. Lee P.T., Compton R.G. Electrochemical detection of NADH, cysteine, or glutathione using a caffeic acid modified glassy carbon electrode. *Electroanalysis*, 2013, vol. 25, no. 7, pp. 1613–1620. doi: 10.1002/elan.201300145.
25. Ziyatdinova G., Kozlova E., Budnikov H. Selective electrochemical sensor based on the electropolymerized *p*-coumaric acid for the direct determination of L-cysteine. *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 270, pp. 369–377. doi: 10.1016/j.electacta.2018.03.102.
26. González E.A., Nazareno M.A., Borsarelli C.D. Enthalpy–entropy compensation effect in the chalcone formation from naringin in water-ethanol mixtures. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 2002, vol. 2, no. 12, pp. 2052–2056. doi: 10.1039/B207663B.
27. Enache T.A., Oliveira-Brett A.M. Phenol and *para*-substituted phenols electrochemical oxidation pathways. *J. Electroanal. Chem.*, 2011, vol. 655, no. 1, pp. 9–16. doi: 10.1016/j.jelechem.2011.02.022.

28. Popa O.M., Diclescu V.C. Electrochemical behaviour of isoflavones genistein and biochanin A at a glassy carbon electrode. *Electroanalysis*, 2013, vol. 25, no. 5, pp. 1201–1208. doi: 10.1002/elan.201200657.
29. Sayyah S.M., Khaliel A.B., Azooz R.E., Mohamed F. Electropolymerization of some *ortho*-substituted phenol derivatives on Pt-electrode from aqueous acidic solution; kinetics, mechanism, electrochemical studies and characterization of the polymer obtained. In: Schab-Balcerzak E. (Ed.) *Electropolymerization*. In TechOpen, 2011, pp. 21–52. doi: 10.5772/34357.
30. Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. New York, John Wiley & Sons, 2001. 864 p.
31. Lasia A. Electrochemical impedance spectroscopy and its applications. In: Conway B.E., Bockris J.O'M., White R.E. (Eds.) *Modern Aspects of Electrochemistry*. Vol. 32. New York, Kluwer Acad. Publ., 2002, pp. 143–248. doi: 10.1007/0-306-46916-2_2.

Для цитирования: Зиятдинова Г.К., Гусс Е.В., Якупова Э.Н., Будников Г.К. Электрод на основе электрополимеризованного нарингина для вольтамперометрии // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2019. – Т. 161, кн. 1. – С. 5–19. – doi: 10.26907/2542-064X.2019.1.5-19.

For citation: Ziyatdinova G.K., Guss E.V., Yakupova E.N., Budnikov H.C. An electrode based on electropolymerized naringin for voltammetry. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2019, vol. 161, no. 1, pp. 5–19. doi: 10.26907/2542-064X.2019.1.5-19. (In Russian)