

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БИОГЕННЫХ АМИНОВ НА ЭЛЕКТРОДАХ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИАНИЛИНОМ

Г.М. Загоровский, И.Г. Сидоренко, Н.Н. Власова, В.В. Лобанов

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, 03164 Киев-164, sydorenko_inna@isc.gov.ua*

Для повышения чувствительности циклической вольтамперометрии при определении содержания биогенных аминов в водных растворах использованы пастовые электроды из углеродных нанотрубок, модифицированные пленками полианилина. Применение таких электродов при определении содержания в воде фенилэтиламина и тирамина позволяет повысить чувствительность методики почти на порядок.

Введение

Под действием живых организмов в растительных, микробных и животных клетках синтезируются азотсодержащие соединения – биогенные амины. Это биологически важные соединения, поскольку многие из них предшествуют образованию алкалоидов и гормонов, нейромедиаторов, компонентов фосфолипидов и витаминов, а также инициируют многочисленные фармакологические реакции [1]. Гистамин, триптамин, фенилэтиламин и тирамин – наиболее часто обнаруживаемые в пище и активные биогенные амины оказывают существенное физиологическое воздействие на людей, преимущественно на центральную нервную и сосудистую системы. В большинстве случаев пищевые отравления вызываются гистамином, в то время как тирамин и фенилэтиламин могут инициировать гипертензивные кризы.

Способность биогенных аминов к взаимодействию с нитритами (с образованием нитрозоаминов) делает их потенциальными канцерогенами. Содержание биогенных аминов в пище и кормах широко исследовано: они обнаружены в сыре, рыбных и мясных продуктах, яйцах и грибах, пищевых продуктах, приготовленных в результате ферментирования, или подвергшихся микробiallyму загрязнению при хранении или транспортировке, а также в некоторых фруктах и овощах. Факторы, влияющие на их образование, включают доступность свободных аминокислот, присутствие микроорганизмов, которые могут декарбоксилировать эти аминокислоты, благоприятные условия для роста этих микроорганизмов и производства ферментов. Хотя обычно биогенные амины образуются при порче и разложении продуктов питания, повышенные концентрации могут наблюдаться еще до того, как пища станет испорченной или органолептически непригодной [2].

Учитывая сказанное, возникает вопрос о необходимости разработки методов обнаружения биогенных аминов и контроля их содержания в продуктах питания. В настоящее время для этого применяются хроматографические методы, требующие использования дорогостоящего оборудования, которое недоступно для большинства исследовательских лабораторий, и значительных затрат времени. Вследствие этого, разработка точного, экономичного и быстрого метода анализа чрезвычайно актуальна, особенно для контроля качества продуктов при транспортировке.

Одним из перспективных подходов к решению данной проблемы является применение электрохимических методов анализа, поскольку амины представляют собой

электроактивные соединения. Так как содержание биогенных аминов в водных вытяжках из пищевых продуктов меньше чем $1 \cdot 10^{-4}$ моль·дм⁻³, методика их определения должна иметь чувствительность не менее $1 \cdot 10^{-5}$ моль·дм⁻³. В [3] показана эффективность применения метода инверсионной вольтамперометрии с использованием электродов из углеродных нанотрубок для определения содержания в воде этилендиамина. Он позволяет определять содержание биогенных аминов в воде вплоть до концентраций $1 \cdot 10^{-4}$ моль·дм⁻³ [4].

Цель работы состояла в поиске возможности увеличения чувствительности методики инверсионной вольтамперометрии на пастовых электродах из углеродных нанотрубок при определении концентрации биогенных аминов в водных растворах. Для решения поставленной задачи был предпринят подход модифицирования поверхности рабочего электрода в соответствии с рекомендациями работы [5].

Экспериментальная часть

Углеродный нановолокнистый материал синтезировали пиролизом бензола над катализатором, полученным при электроосаждении никеля на поверхность частиц терморасширенного графита из разбавленных водных растворов по методике, описанной ранее [6, 7].

Навеску 200 мг порошка катализатора в лодочке из нержавеющей стали помещали в трубчатый кварцевый реактор, который нагревали в горизонтальной электропечи до 700 °С. Поток аргона со скоростью 100 мл·мин⁻¹ пропускали через сосуд с бензолом, а затем через реактор в течение 50 ч. При таком режиме конечный продукт содержал 20 масс. % катализатора и 80 масс. % углеродного нановолокнистого материала, представляющего собой смесь нанотрубок различного диаметра и длины [8]. Об образовании именно углеродных нанотрубок свидетельствуют их спектры дифракции рентгеновских лучей [9, 10].

Катализатор из конечного продукта удаляли обработкой азотной кислотой 50 масс. % при комнатной температуре в течение 48 ч. После тщательной промывки дистиллированной водой продукт отфильтровывали и сушили 5 ч при 150 °С.

Углеродные пастовые электроды изготавливали заполнением стеклянной трубки (внутренний диаметр 2 мм, длина 5 см) нановолокнистым углеродным материалом, смоченным вазелиновым маслом. Токоподвод осуществлялся через платиновую проволоку, плотно прижатую к электродной массе.

Вольтамперные характеристики снимали на потенциостате ПИ-50-1.1, соединенном с двухкоординатным самописцем ПДА1, в трехэлектродной стеклянной ячейке. Вспомогательным электродом служил стеклоуглеродный стержень диаметром 2 мм, погруженный в исследуемый раствор на глубину 1 см. Электродом сравнения был выбран хлорсеребряный электрод. Потенциалы приведены относительно этого электрода.

В работе использовали гидрохлориды тирамина и фенилэтиламина (“ч.д.а”, “Fluka”, Швейцария). Фоновый электролит (0,01 М фосфатный буфер, рН 7,0) был приготовлен из стандарт-титра (РИАП, Украина). Рабочие растворы готовили смешиванием рассчитанных объемов фонового электролита и водного раствора амина с концентрацией 250 мг·дм⁻³.

Результаты и их обсуждение

Модифицирование поверхности электродов проводят для придания ей каталитической активности в электрохимических реакциях или повышения избирательной адсорбции. Необходимость модифицирования поверхности рабочего электрода из углеродных нанотрубок возникает вследствие того, что боковые стенки нанотрубок,

вносящие основной вклад в величину площади поверхности электрода, очень сходны с базальными плоскостями графита, на которых характерен замедленный перенос электрона. Электрохимические реакции протекают на портах углеродных нанотрубок, где находятся кислородсодержащие отрицательно заряженные полярные группы, способные к образованию прочных комплексов с катионами металлов по механизму ионного обмена, или органическими молекулами за счет образования водородных связей с протонодонорными группами. Поэтому модифицирование поверхности рабочего электрода дает возможность увеличить концентрацию активных центров поверхности, способных к адсорбции молекул биогенных аминов.

В последние годы для модифицирования поверхности электродов применяют пленки из электропроводящих органических полимеров. В частности, пленки из полипирролов, политиофенов, полииндолов, полианилинов и полифуранов широко используются как чувствительные материалы для создания кондуктометрических полимерных сенсоров. Выдержка этих материалов в парах летучих веществ изменяет состояние их электронных уровней, которые влияют на проводимость вдоль полимерных цепей, прыжки носителей заряда между цепями в полимере и электростатику противоионов таким образом, что любой из этих факторов (или их совокупность) могут изменять удельную электропроводность материала в целом. Варьирование структуры полимера за счет введения в его цепь разных функциональных групп и использование разнообразных допантов ведут к изменению селективности и чувствительности сенсора.

Улучшения характеристик материала можно достичь, изменяя параметры полимеризации. Устройства на основе проводящих полимеров могут функционировать при температуре окружающей среды, что значительно упрощает их конструкцию и позволяет создавать портативные приборы. Их отклики, как правило, обратимы при комнатной температуре, а время достижения стабильных показателей составляет 10–20 с. Порог обнаружения летучих веществ лежит в диапазоне 10–100 ppm. Ограничения в применении электропроводных полимеров в сенсорах обусловлены недостаточной воспроизводимостью показателей при изготовлении чувствительных слоев, их восприимчивостью к влаге, дрейфом электропроводности, склонностью к отравлению [11]. Вопреки указанным недостаткам, электропроводные полимеры продемонстрировали обнадеживающие результаты при использовании в газовых сенсорах [12, 13] и уже применяются в приборах типа “электронный нос” [14, 15].

К подложкам, которые наиболее широко распространены в электрохимических устройствах, относятся платина, золото, оксиды, силициды, нитриды и углеродные материалы. Последние имеют ряд уникальных свойств, которые обеспечивают их применение для решения практических задач, в частности, возможностью синтезировать материалы с определенной пористостью и составом поверхностных групп. Это дает возможность модифицирования поверхности углеродных материалов физической или химической адсорбцией.

Обычно полимерные пленки наносят на поверхность электрода осаждением из раствора мономера с последующей сшивкой реагентами в тлеющем разряде под воздействием радиации или света. При модифицировании поверхности твердых тел пленками полианилина химическими методами к кислому раствору, который содержит анилин, прибавляют сильный окислитель (H_2O_2 , $(NH_4)_2S_2O_8$ и др.). Основным недостатком пленок полианилина, полученных химическим методом, является нестабильность их физико-химических свойств, в частности проводимости, которая может изменяться на 5 порядков в зависимости от параметров процесса.

При анодной поляризации электрода в кислом электролите, который содержит анилин, на его поверхности формируется пленка полианилина с микропористой структурой [16]. Главное преимущество электрохимического синтеза проводящих полимеров –

отсутствие сильных окислителей и возможность введение в полимер модификаторов, в частности кластеров металлов [17, 18].

Электрохимическое модифицирование поверхности твердых электродов пленкой полианилина может быть проведено в гальваностатическом, потенциостатическом и потенциодинамическом режимах. При циклировании электрода в кислом растворе, содержащем анилин, осажденная на его поверхности пленка полианилина, несмотря на ее наиболее низкую адгезией к материалу электрода по сравнению с пленками, полученными другими электрохимическими методами, она имеет наиболее стабильные характеристики. Поэтому именно этот метод был применен в данной работе для формирования пленок полианилина на поверхности углеродных нанотрубок. Для этого углеродный пастовый электрод поляризовали на протяжении 20 циклов в растворе 1 М H₂SO₄, содержащем 1·10⁻³ М анилина, в интервале потенциалов 0 – +0,8 В при скорости развертки потенциала 20 мВ/с. Вольтамперограмма этого процесса приведена на рис. 1.

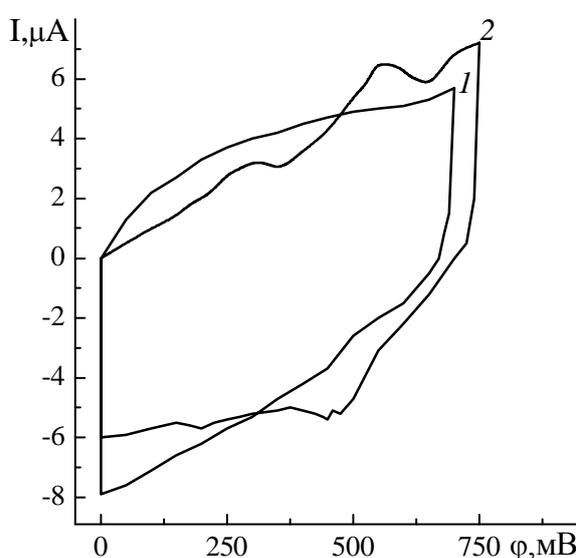
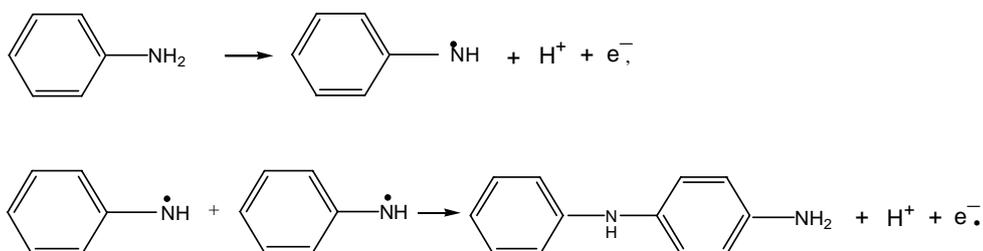


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма электрода из углеродных нанотрубок в растворе 1М H₂SO₄ (1) и растворе 1М H₂SO₄, содержащем 1·10⁻³ М анилина (2).

Как и для электродов из других материалов, на анодной ветви вольтамперограммы электродов из углеродных нанотрубок отмечаются пики при +300 и +550 мВ, которые отвечают образованию фенилендиаминовых и хиноиндииминовых фрагментов. Из вольтамперограмм развертки потенциала следует, что соответствующие процессы протекают обратимо.

Окисление ароматических аминов происходит с участием одного электрона и образованием свободного радикала, который рекомбинирует со вторым свободным радикалом по следующей схеме [19]:



Особенностью пленок полианилина является отсутствие в них электрохимической активности и проводимости в растворах с рН > 4. Поэтому в растворе фонового электролита вольтамперные кривые модифицированного и немодифицированного

электродов одинаковы. При отсутствии в растворе деполяризатора на электроде не происходят какие-либо Red/Ox- превращения (рис. 2).

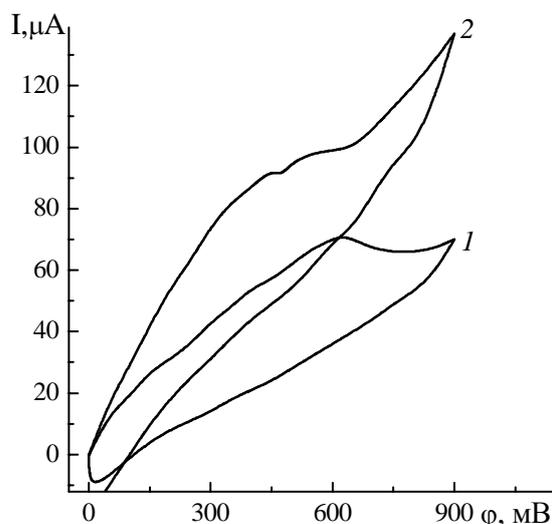


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы пастового электрода из углеродных нанотрубок, модифицированных пленками полианилина, в фосфатном буферном растворе, содержащем $1 \cdot 10^{-6}$ – (1), $1 \cdot 10^{-5}$ – (2) моль·дм⁻³ фенилэтиламина.

Модифицирование поверхности углеродных нанотрубок пленками полианилина дает возможность повысить чувствительность методики на порядок по сравнению с электродами из немодифицированных нанотрубок. Следует отметить, что на вольтамперограммах отмечаются пики предельного тока, что позволяет более четко фиксировать потенциалы хода процесса и определять концентрацию амина. Еще больше это выражено при окислении тирамина (рис. 3).

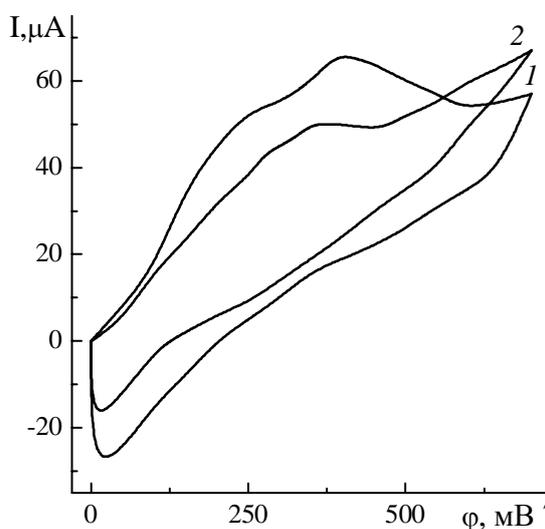


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы пастового электрода из углеродных нанотрубок, модифицированных пленками полианилина, в фосфатном буферном растворе, содержащем $1 \cdot 10^{-5}$ – (1) и $1 \cdot 10^{-6}$ – (2) моль·дм⁻³ тирамина.

Как и для электродов из углеродных нанотрубок, для электродов, модифицированных пленками полианилина, предельный ток окисления амина зависит от скорости развертки потенциала (рис. 4).

В отличие от вольтамперограмм электродов из немодифицированных углеродных нанотрубок, для которых наблюдается линейная зависимости тока пика от квадратного корня из скорости развертки потенциала [4], для электродов с электроосажденной пленкой полианилина характерна экспоненциальная зависимость (рис. 5). Это указывает на то, что скорость электроокисления амина лимитируется процессами, протекающими в пленке.

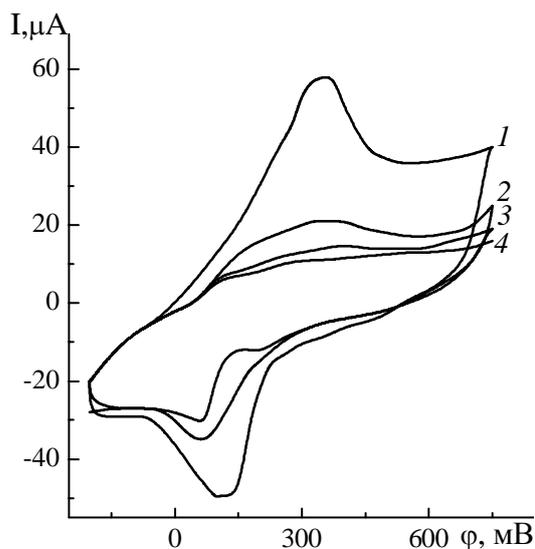


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы пастового электрода из углеродных нанотрубок, модифицированных полианилином, в растворе фенилэтиламина с концентрацией $1 \cdot 10^{-5}$ моль·дм⁻³. Скорость развертки потенциала: (1) – 50; (2) – 20; (3) – 10; (4) – 5 мВ/с.

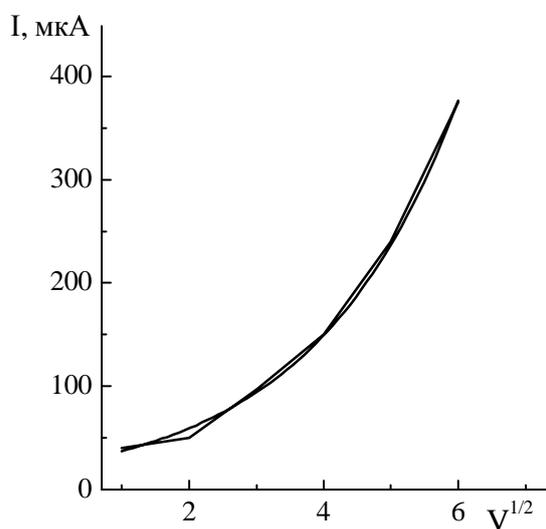


Рис.5. Зависимость тока пика окисления фенилэтиламина от скорости развертки потенциала.

Выводы

Перспективность полианилина в биоэлектрохимии определяется возможностью его использования в качестве матрицы с контролируемой морфологией для иммобилизации биологических материалов, при окислении которых полианилин служит медиатором. Ограничение в применении электродов, модифицированных пленками полианилина, обусловлены тем, что такие системы, как правило, функционируют в нейтральной среде, а полианилин при $pH > 4$ становится электрохимически неактивным и теряет проводимость. Однако, как следует из результатов, полученных в работе, модифицирование пастовых электродов из углеродных нанотрубок пленками полианилина позволяет существенно повысить их чувствительность при определении концентрации биогенных аминов в нейтральных растворах.

Литература

1. С. Ali R. Shalaby Significance of biogenic amines to food safety and human health // Food Res. International. – 1996. – V. 29, № 7. – P. 675 – 690.
2. Santos M.H.S. Biogenic amines: their importance in foods // Intern. J. Food Microbiol. – 1996. – V. 29. – P. 213 – 231.

3. Вольтамперометрический сенсор из углеродных нанотрубок для определения содержания аминов в воде / Г.М. Загоровский, В.В. Лобанов, И.Г. Сидоренко, Ю.Н. Больбух, М.И. Терец, А.А. Чуйко // Химия, физика и технология поверхности. – К.: Наук. думка, 2006. – Вып. 11 – 12. – С. 312 – 326.
4. Вольтамперометрическое определение содержания в воде биогенных аминов на электроде из углеродных нанотрубок / И.Г. Сидоренко, О.В. Маркитан, Н.Н. Власова, Г.М. Загоровский, В.В. Лобанов // Химия, физика и технология поверхности. – К.: Наук. думка, 2007. – Вып. 13. – С. 195 – 200.
5. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Муринов Ю.И. Вольтамперометрия с модифицированными и ультрамикроразэлектродами. – Г.: Наука, 1994. – 239 с.
6. Электроосаждение никеля на трехмерном графитовом катоде / В.М. Огенко, И.Г. Сидоренко, Г.П. Приходько, Г.М. Загоровский // Укр. хим. журн. – 2002. – Т. 68, № 9. – С. 36 – 39.
7. Выделение меди из разбавленных растворов на дисперсном графитовом катоде / Г.М. Загоровский, Г.П. Приходько, В.М. Огенко, И.Г. Сидоренко // Журн. прикл. химии. – 2001. – Т. 74, № 3. – С. 476 – 478.
8. Загоровский Г.М., Сидоренко И.Г., Чуйко А.А. Получение углеродных наноструктур путем пиролиза бензола на терморасширенном графите с электроосажденным никелем // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – Зб. наук. праць. – Т. 1, вип. 1. – К.: Академперіодика, 2004. – С. 165 – 171.
9. Use of carbon nanofibers in the removal of organic solvents from water / C. Park, E.S. Engel, A. Growe, T.R. Gilbert, N.M. Rodriguez // Langmuir. – 2000. – V. 16, № 21. – P. 8050 – 8056.
10. Endo M., Kim Y.A., Takeda T. / Structural characterization of carbon nanofibers obtained by hydrocarbon pyrolysis // Carbon. – 2001. – V. 39, № 12. – P. 2003 – 2010.
11. Jurs P.C., Bakken G.A., McClelland H.E. Computational method for the analysis of chemical sensor array data from volatile analytes // Chem. Rev. – 2000. – V. 100. – P. 2649 – 2678.
12. Meijerink M.G.H., Strike D.J., de Rooij N.F. Fabrication of gas sensitive chemo – resistors with commercially available polyaniline // Proc. Of Eurosensors XIII, Sept. 12 – 15, Hague, Netherlands. – 1999. – P. 869 – 870.
13. Guadarrama A., Rodriguez-Mendez M.L., de Saja J.A. Array of sensors based on conducting polymers for quality control of the aroma of the virgin olive oil // Sensors and Actuators B. – 2000. – V. 69. – P. 276 – 282.
14. Di Natale C., Macagnano A., D'Amigo A. Electronic nose modeling and data analysis by self organizing neural networks // Measurement science and technology. – 1997. – V. 8. – P. 1 – 8.
15. Evans P., Persaud K.C., McNeish A.S. Evaluation of a radial basis function neural network for the determination of wheat quality from electronic nose data // Sensors and Actuators B. – 2000. – V. 69. – P. 348 – 358.
16. Евтюгин Г.А., Будников Г.К., Иванов А.Н. Электрохимические биосенсоры на основе графитовых электродов, модифицированных полианилином, для определения фосфорорганических пестицидов // Укр. хим. журн. – 2005. – Т. 71, № 9. – С. 51 – 59.
17. Андреев В.Н. Электрохимическое поведение органических соединений на композитных электродах “стеклоуглерод-нафион-полианилин-частицы Pd” в кислых растворах // Электрохимия. – 2006. – Т. 42, № 1. – С. 110 – 114.
18. Андреев В.Н. Влияние состояния полимерной матрицы на электрокаталитическое окисление муравьиной кислоты на композитном электроде состава “стеклоуглерод-нафион-полианилин-частицы Pd” // Электрохимия. – 2006. – Т. 42, № 2. – С. 224 – 228.

VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF BIOGENIC AMINES ON THE ELECTRODES OF CARBON NANOTUBES MODIFIED WITH POLYANILINE

G.M. Zagorovskiy, I.G. Sydorenko, N.M. Vlasova, V.V. Lobanov

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov Str. 17, 03164 Kyiv-164*

In order to raise sensitivity of cyclic voltammetry method for determination of biogenic amines in aqueous solution, paste electrodes of carbon nanotubes modified with polyaniline films were use. Utilization of those electrodes for determination of phenylethylamine and tyramine concentration in water gives a possibility to increate sensitivity of the method almost to order of magnitude.