

ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 541.183

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ В ВОДЕ БИОГЕННЫХ АМИНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОДА ИЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

**И.Г. Сидоренко, О.В. Маркитан,
Н.Н. Власова, Г.М. Загоровский, В.В. Лобанов**

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

Для определения концентрации фенилэтиламина и тирамина в водных растворах исследовано их окисление методом циклической вольтамперометрии с использованием пастовых электродов из углеродных нанотрубок, полученных конденсацией продуктов пиролиза бензола на катализаторе из нанокристаллического никеля, электроосажденного на поверхность частиц терморасширенного графита. Показана эффективность применения таких электродов для амперометрического определения содержания биогенных аминов в водных растворах в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ моль·дм⁻³. Установлено, что, независимо от наличия в молекуле гидроксильных групп, участвующих в анодном окислении, электрохимический отклик дает только аминогруппа.

The oxidation of phenylethylamine and tyramine at the paste electrode of carbon nanotubes by cyclic voltammetry method was studied to determine the concentration of these biogenic amines in aqueous solutions. The carbon nanotubes were prepared by pyrolysis of benzene with nanocrystalline nickel catalyst electrodeposited on the thermoexfoliated graphite particle surface. The efficiency of such electrodes for amperometric determination of investigated biogenic amines in concentration range $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ mol·dm⁻³ has been shown. It has been found that in spite of presence of hydroxyl groups, which are able to anodic oxidation, only amino groups give electrochemical response.

Введение

Биогенные амины, образующиеся при декарбоксилировании аминокислот, играют важную роль в живых организмах. Алифатические амины (полиамины, путресцин, кадаверин и др.) необходимы для регулирования функций нуклеиновых кислот. Ароматические амины, в частности допамин, входят в состав нейронов центральной нервной системы млекопитающих [1]. С другой стороны, биогенные амины – токсичные вещества, вызывающие заболевание (отравление) людей и животных при употреблении пищи, с избыточным содержанием этих соединений.

В общем, во всех продуктах питаниях, содержащих протеины или свободные аминокислоты, при условиях, когда проявляется микробиологическая или биохимическая активность, можно ожидать образования биогенных аминов. Чаще всего в продуктах питаниях наряду с алифатическими обнаруживаются и ароматические амины (тирамин, триптамин, β-фенилэтиламин) [2]. Они содержатся в рыбе, рыбопродуктах, мясопродуктах, яйцах, сырах, ферментированных овощах, бобах сое, пиве и винах.

Для обнаружения биогенных аминов и контроля их содержания в продуктах питания в настоящее время применяются хроматографические методы, требующие использования дорогостоящего оборудования, которое недоступно для большинства исследовательских лабораторий, и значительных затрат времени. Поэтому разработки точного, экономичного, быстрого и надежного метода анализа чрезвычайно актуальны, особенно для контроля качества продуктов при перевозках. Одним из наиболее перспективных подходов к решению данной проблемы является применение электрохимических методов анализа, поскольку амины представляют собой электроактивные соединения.

Для изготовления электродов аналитических электрохимических ячеек применяются углеродные материалы, способные к адсорбции органических веществ из водных растворов. Использование открытых в 1991 г. углеродных нанотрубок [3] для модифицирования рабочих электродов позволило существенно повысить чувствительность электрохимических методов анализа [4]. В [5, 6] была показана возможность определения содержания допамина в водных растворах в присутствии аскорбиновой кислоты методом циклической вольтамперометрии на стеклоуглеродных электродах, модифицированных углеродными нанотрубками (УНТ).

В практике аналитических исследований широкое распространение получили угольно-пастовые электроды, которые представляют собой смесь измельченного угля или графита с жидкостью, предохраняющей углеродную матрицу от размывания электролитом. В качестве связующих веществ используют вазелиновое масло, парафин и алканы, силиконовые, полихлорированные и фторированные масла, α -бромнафталин, жидкие органические сульфиды. По сравнению с другими электродами на основе графита угольно-пастовые электроды обладают наиболее развитой рабочей поверхностью при одних и тех же размерах. Благодаря этому они имеют повышенную адсорбционную способность по отношению к органическим и неорганическим веществам. Для определения органических соединений большие возможности открывает применение угольно-пастового электроактивного электрода. Однако для изготовления пастовых электродов требуется значительно большее количество УНТ по сравнению с электродами, в которых они используются для модифицирования рабочей поверхности. В [7] описан метод синтеза УНТ, позволяющий получать их в количествах, достаточных для изготовления пастовых электродов, и показана эффективность таких электродов для определения содержания этилендиамина в воде [8].

В данной работе приведены результаты исследования электроокисления тирамина и фенилэтиламина в водных растворах на пастовом электроде из УНТ.

Экспериментальная часть

Углеродный нановолокнистый материал синтезировали из продуктов пиролиза бензола над катализатором, полученным при электроосаждении никеля на поверхность частиц терморасширенного графита из разбавленных водных растворов по методике, описанной в [9, 10].

200 мг порошка катализатора в лодочке из нержавеющей стали помещали в трубчатый кварцевый реактор, который нагревали в горизонтальной электропечи до температуры 700 °С. Поток аргона со скоростью 100 мл·мин⁻¹ пропускали через сосуд с бензолом и через реактор в течение 50 ч. При таком режиме синтеза в конечном продукте массовая доля составляла катализатора 20 %, а углеродного нановолокнистого материала, представляющего собой смесь нанотрубок и нановолокон 80 % [7]. Различие между нанотрубками и нановолокнами заключается в том, что НТ имеют тонкие стенки из одного (одностенные) или нескольких (многостенные) графеновых слоев, а нановолокна имеют больший диаметр внутренней полости и толстые стенки из большого количества концентрических графеновых цилиндров (наружный диаметр может достигать 1 мкм) [11].

Катализатор из конечного продукта удаляли обработкой его 50 %-ной азотной кислотой при комнатной температуре в течение 48 ч [12]. После тщательной промывки дистиллированной водой продукт отфильтровывали и сушили 5 ч при температуре 150 °С.

Углеродные пастовые электроды изготавливали путем заполнения стеклянной трубки с внутренним диаметром 2 мм и длиной 5 см нановолокнистым углеродным материалом, пропитанным вазелиновым маслом. Токоподвод осуществляли через платиновую проволочку, плотно прижатую к электродной массе.

Вольтамперные характеристики снимали при помощи потенциостата ПИ-50-1.1, соединенного с двухкоординатным самописцем ПДА-1, в трехэлектродной стеклянной ячейке. Вспомогательным электродом служил стеклоуглеродный стержень диаметром 2 мм, погруженный в исследуемый раствор на глубину 1 см. В качестве электрода сравнения применяли насыщенный хлорсеребряный электрод. Значения потенциалов приведены относительно этого электрода.

В работе использовали тирамин гидрохлорид и фенилэтиламин гидрохлорид (“ч.д.а”, Fluka, Швейцария). Для приготовления фонового электролита (0,01 моль·дм⁻³ фосфатный буферный раствор рН 7,0) был выбран стандарт-титр (РИАП, Украина). Рабочие растворы готовили путем смешивания рассчитанных объемов фонового электролита и водного раствора амина с концентрацией 250 мг·дм⁻³.

Результаты и обсуждение

Интерес исследователей к наноматериалам значительно возрос в последнее время вследствие возможности использования их для модифицирования электродов с целью увеличения проводимости, облегчения переноса электронов и повышения чувствительности и селективности аналитических методик. В электроаналитической химии сложилось новое научное направление на стыке электрохимии, неорганической, органической, элементоорганической, коллоидной и физической химии, химии высокомолекулярных соединений, адсорбции и катализа – вольтамперометрия с химически модифицированными электродами. В качестве медиаторов переноса электронов для модифицирования поверхности рабочего электрода были испытаны разнообразные соединения. При анодной поляризации электродов из проводящих углеродных материалов в водных электролитах, на их поверхности образуются кислородсодержащие группы. Известно, что воздействие на УНТ азотной кислоты для удаления частиц металла-катализатора также приводит к образованию кислородсодержащих групп, в основном карбоксильных [12]. Поэтому электроды из углеродных нанотрубок не требуют специальной обработки для модифицирования их поверхности. Поскольку боковые стенки нанотрубок очень сходны с базальными плоскостями графита и для них характерен замедленный перенос электрона, а открытые концы подобны краям графитовых плоскостей, то образование кислородсодержащих групп происходит на концах нанотрубок. Кислородсодержащие группы способны к образованию прочных комплексов с аминогруппами посредством водородных связей и электростатического взаимодействия NH₃⁺-группы с расположенными на поверхности атомами кислорода. Кроме того, на углеродных материалах вследствие структурного подобия бензольных колец и гексагонов углеродной поверхности хорошо адсорбируются полициклические ароматические соединения [4]. Прочность связи “вещество электрода – адсорбированное вещество” зависит от числа сопряженных ароматических колец в адсорбирующейся молекуле. Поэтому наблюдается увеличение чувствительности электрода и при относительно невысоких концентрациях (~10⁻⁴ моль·дм⁻³) на вольтамперограммах проявляется процесс окисления фенилэтиламина и тирамина (рис. 1). На рисунке приведены вольтамперограммы пастового электрода из УНТ в растворах, содержащих тирамин. Такой же вид имеют вольтампе-

программы и для растворов, содержащих фенилэтиламин. Отличие состоит только в потенциалах окисления фенилэтиламина и тирамина – 0,28 В, 0,31 В соответственно. Так как при обратной развертке потенциала на кривых не отмечаются какие-либо особенности, характеризующие протекание ред-окс процессов, то соответствующие участки вольтамперограмм на рисунке не приведены.

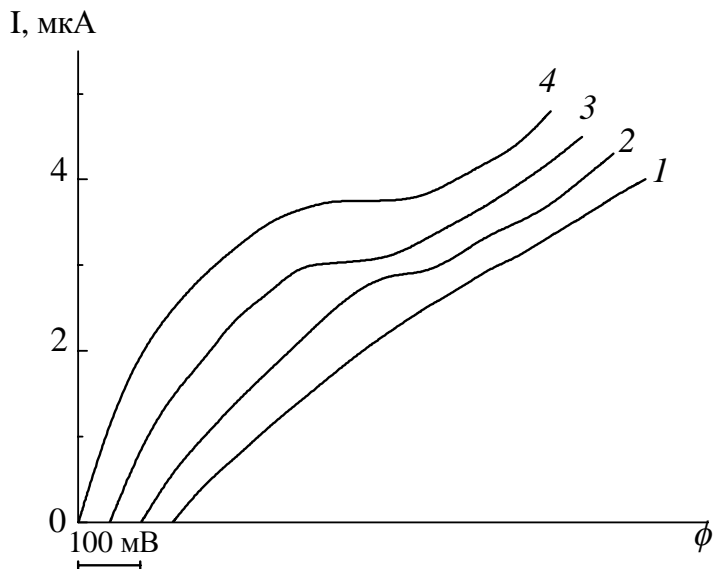


Рис. 1. Вольтамперограммы окисления тирамина на пастовом электроде из углеродных нанотрубок при различных концентрациях:
 1 – 0,
 2 – $1 \cdot 10^{-4}$ моль·дм⁻³,
 3 – $1 \cdot 10^{-3}$ моль·дм⁻³,
 4 – $5 \cdot 10^{-3}$ моль·дм⁻³.

Наличие развитой поверхности пастовых электродов приводит не только к повышению чувствительности методики, но и к увеличению емкости двойного слоя. Поэтому для них характерны более высокие значения остаточных токов по сравнению с электродами других типов. Поскольку удельная поверхность углеродных нанотрубок на 2 – 3 порядка выше чем у графита, то пропорционально возрастает и величина емкости. Однако это не исключает возможности применения пастовых электродов из углеродных нанотрубок в аналитических целях. В отсутствие деполаризатора в растворе на электроде не происходят какие-либо ред-окс превращения. Для вольтамперограмм, снятых для электролитов, содержащих амины, характерно наличие участков предельных токов, величина которых зависит как от концентрации деполаризатора (рис. 2), так и от скорости развертки потенциала (рис. 3, 4).

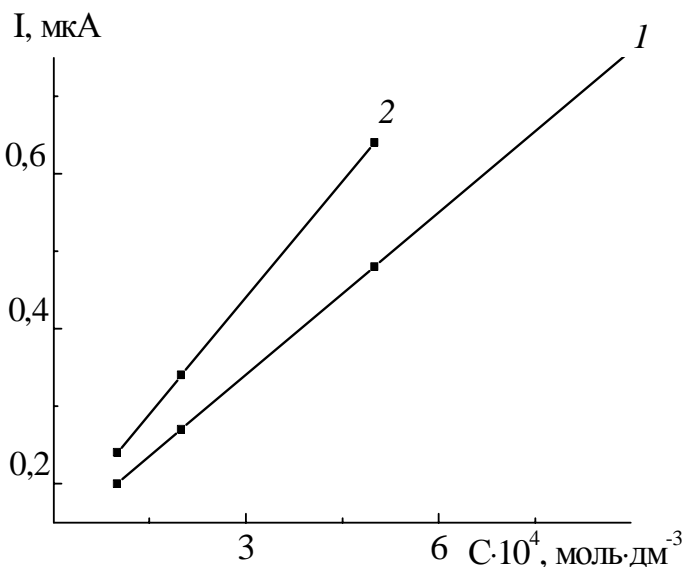


Рис. 2. Зависимость величины предельного тока окисления аминогруппы от концентрации фенилэтиламина (1) и тирамина (2) в растворе.

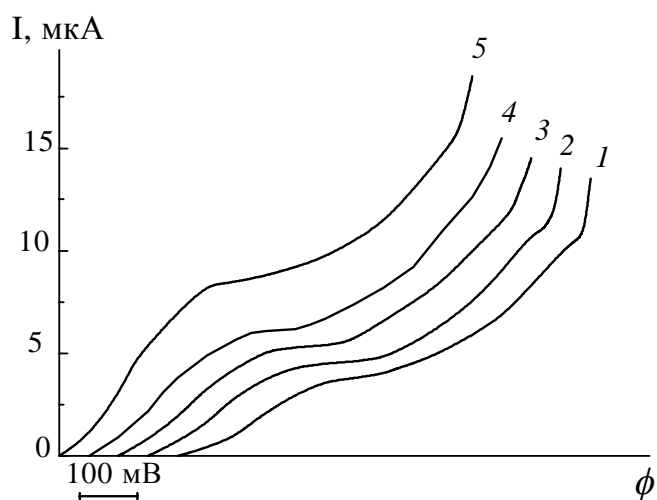


Рис. 3. Вольтамперограммы для раствора, содержащего $1 \cdot 10^{-3}$ моль·дм⁻³ тирамина при различных скоростях развертки потенциала:
 1 – 5 мВ·с,
 2 – 10 мВ·с,
 3 – 20 мВ·с,
 4 – 50 мВ·с,
 5 – 100 мВ·с.

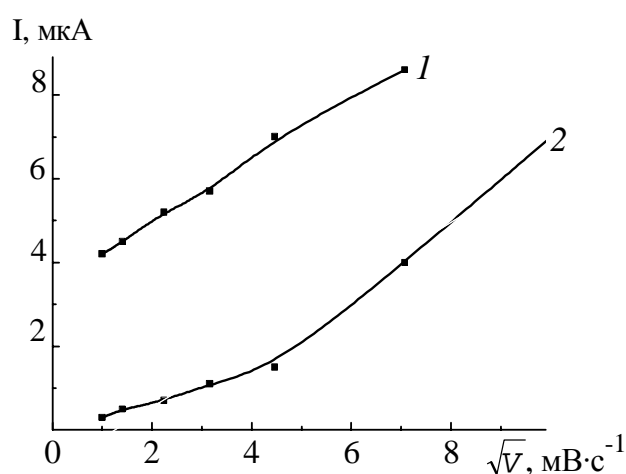
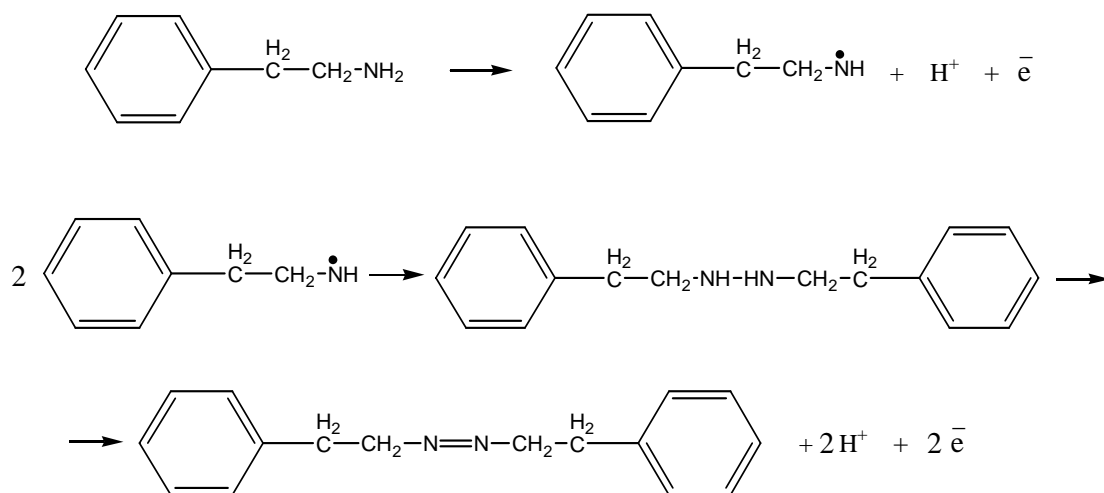


Рис. 4. Зависимость величины предельного тока окисления аминогруппы от скорости развертки потенциала для раствора, содержащего $1 \cdot 10^{-4}$ моль·дм⁻³ фенилэтиламина (1) и тирамина (2) в растворе.

Потенциалы полуволны окисления фенилэтиламина 0,28 В и тирамина 0,31 В близки к потенциалам окисления других аминов (0,26 В для этилендиамина [8] и 0,30 В для допамина [5]). Из циклических вольтамперограмм следует, что электрохимическое поведение фенилэтиламина и тирамина, как и других ароматических аминов [14], подобно анилину. Отличие состоит только в величине электродных потенциалов. При окислении ароматических аминов наблюдается полимеризация по следующей схеме:



Окисление происходит с участием одного электрона с образованием свободного радикала, который рекомбинирует с другим свободным радикалом.

Заклучение

Методом циклической вольтамперометрии показана эффективность пастового электрода из УНТ для анодного окисления биогенных фенилэтиламина и тирмина, который был успешно применен для определения содержания этих аминов в воде при чувствительности $1 \cdot 10^{-4}$ моль·дм⁻³. Простота изготовления и обновления поверхности путем полирования дает перспективу для использования таких электродов в аналитических устройствах, предназначенных для определения содержания биогенных аминов.

Литература

1. Santos Silla M.H. Biogenic amines: their importance in foods. *International // J. Food Microbiol.* – 1996. – V. 29. – P. 213 – 231.
2. Shalaby Ali R. Significance of biogenic amines to food safety and human health // *Food Research Intern.* – 1996. – V. 29, № 7. – P. 675 – 690.
3. Ijima S. Helical microtubules of grafitic carbon // *Nature.* – 1991. – V. 354. – P. 56 – 58.
4. Zhao Q., Gan Z., Zhuang Q. Electrochemical sensors based on carbon nanotubes // *Electroanalysis.* – 2002. – V. 14. – P. 1609 – 1613.
5. Zhang M., Gong K., Zhang H. Layer-by-layer assembled carbon nanotubes for selective determination of dopamine in the presence of ascorbic acid // *Biosensors and Bioelectronics.* – 2005. – V. 20. – P. 1270 – 1276.
6. Selective determination of dopamine in the presence of ascorbic acid at the carbon atom wire modified electrode / Kuan-Hong Xue, Fei-Fei Tao, Wen Xu, Shou-Yin, Jia-Mei Liu // *J. Electroanal. Chem.* – 2005. – V. 578. – P. 323 – 329.
7. 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.* – Київ: Академперіодика, 2004. – Т. 1, вип. 1.–С. 165 – 171.
8. 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.* – 2006. – Вып. 11-12. – С. 312 – 326.
9. 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.
10. 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.
11. Use of carbon nanofibers in the removal of organic solvents from water / C. Park, E. Engel, A. Growe, T. Gilbert, N. Rodriguez // *Langmuir.* – 2000. – V. 16, № 21. – P. 8050 – 8056.
12. Solution properties of single-walled carbon nanotubes / Chen Jian, Hamon Mark A., Hui Hu, Yongsheng Chen, A.M. Rao, P.C. Eklund, R.C. Haddon // *Science.* – 1998. – V. 282, № 5386. – P. 95 – 98.
13. Structural characterization of carbon nanofibers obtained by hydrocarbon pyrolysis / M. Endo, Y. Kim, T. Takeda, S. Hong, T. Matusita, T. Hayashi, M. Dresselhaus // *Carbon.* – 2001. – V. 39, № 12. – P. 2003 – 2010.
14. Kotkar R.M., Ashwini K. Voltammetric determination of *para*-aminobenzoic acid using carbon paste electrode modified with macrocyclic compounds // *Sensors and Actuators, B.* – 2006. – V. 119. – P. 524 – 530.