

УДК 543.253:541.128.13

**ПОРЦИОННО-ИНЖЕКЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ГЛЮКОЗЫ НА ЭЛЕКТРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ
ГЕКСАЦИАНОФЕРАТОМ КОБАЛЬТА(II)**

*Л.Г. Шайдарова, И.А. Челнокова, Г.Ф. Махмутова, М.А. Дегтева,
А.В. Гедмина, Т.П. Сергеева, Г.К. Будников*

Аннотация

Установлено, что электрохимически генерированные оксо- и гидроксо-формы кобальта на поверхности осадка металлического кобальта и пленки гексацианоферрата(III) кобальта(II) (ГЦФ Со), электроосажденных на стеклоуглеродном электроде, проявляют каталитическую активность при окислении глюкозы. Катализ проявляется в уменьшении перенапряжения окисления субстрата и увеличении тока окисления модификатора. Электродный процесс включает образование каталитически активных оксо- и гидроксо-форм кобальта(III), участвующих в окислении глюкозы. Большой каталитический эффект получен при электроокислении глюкозы на электроде, модифицированном пленкой ГЦФ Со. Разработан способ амперометрического детектирования глюкозы на этом модифицированном электроде в условиях порционнно-инжекционного анализа. Зависимость величины аналитического сигнала от концентрации глюкозы линейна в интервале от $5 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Ключевые слова: химически модифицированные электроды, гексацианоферрат кобальта, электроокисление глюкозы, порционнно-инжекционный анализ.

Введение

Глюкоза играет важную роль в организме человека [1]. Определение содержания глюкозы в крови и других биологических жидкостях необходимо для клинической диагностики сахарного диабета, некоторых эндокринных, невропсихических и других заболеваний [2].

Существуют различные методы определения глюкозы: химические [3], спектрофотометрические [4–6], электрохимические [7], термические [8] и др. В качестве титрантов в химических методах определения нашли применение CuSO_4 , $\text{K}_4[\text{Cu}(\text{IO}_6)_2]$, KJO_4 и реактив Толленса. Иногда окисление глюкозы протекает крайне медленно, что создает трудности в установлении конечной точки титрования. Неспецифичность химических методов также затрудняет определение глюкозы в биологических объектах. Из оптических методов для определения глюкозы используют спектрофотометрию [4], хемилюминесценцию [5], флуоресценцию и ИК-спектроскопию [6]. Однако оптические методы предполагают длительную пробоподготовку и, кроме того, имеют высокую стоимость.

Электрохимические методы определения глюкозы главным образом делятся на потенциометрические, вольтамперометрические и амперометрические, в которых в качестве индикаторного электрода используют различные электроды-

сенсоры [7–11]. Чаще всего используют биосенсоры с иммобилизованной глюкозооксидазой [7, 12]. Недостатком биосенсоров является отсутствие стабильности отклика из-за возможного изменения активности фермента во времени, что влияет на метрологические характеристики биосенсора. Поэтому актуальной задачей является создание неферментативных сенсоров со стабильным и чувствительным откликом на глюкозу.

Известно, что использование химически модифицированных электродов (ХМЭ) с электрокаталитическими свойствами позволяет снизить перенапряжение и повысить чувствительность вольтамперметрического определения органических соединений [13–15]. При этом обычно применяют углеродные электроды. В качестве модификаторов широко используют металлы $3d$ - и $4d$ -переходного ряда, а также их оксиды и комплексные соединения [15]. Они хорошо зарекомендовали себя в качестве катализаторов во многих электрохимических реакциях как в гомогенных, так и в гетерогенных системах.

Сочетание гетерогенного электрокатализа с техникой проточного анализа позволяет значительно расширить аналитические возможности электрокаталитически модифицированных электродов [15, 16]. Анализ растворов в потоке позволяет автоматизировать процесс, а в сочетании с амперметрическим детектированием – повысить чувствительность и селективность определений. В лабораторном анализе медико-биологических объектов широко применяется проточно-инжекционный анализ (ПИА) [16]. ПИА – это метод, основанный на получении информации по градиенту концентрации определяемого вещества, возникшему в результате инъецирования вещества в виде хорошо воспроизводимой зоны в несегментированный поток носителя. К недостаткам этого метода относят большой объем используемых химических реактивов и, соответственно, отходов при анализе в потоке жидкости. Для исключения этого недостатка предлагаются другие варианты проточно-инжекционных методов, например метод порционно-инжекционного анализа. Принцип функционирования этого метода заключается в инъекции пробы на поверхность детектора с образованием зоны, которая локализуется около детектора с воспроизводимой геометрией и контролируемой дисперсией во времени и пространстве [17, 18]. Этот метод анализа отличается от других проточных методов низкой стоимостью, малыми объемами проб и реактивов, а также высокой производительностью.

В настоящей работе была сопоставлена каталитическая активность электрохимически генерированных оксо- и гидроксо-форм кобальта на поверхности осадка металлического кобальта или пленки ГЦФ Со, электроосажденных на стеклоглеродном электроде, при окислении глюкозы в стационарном режиме и в условиях порционно-инжекционного анализа для разработки высокочувствительного способа амперметрического детектирования глюкозы.

1. Экспериментальная часть

Циклические вольтамперограммы регистрировали на вольтамперметрическом анализаторе «Экотест-ВА» (ООО «ЭКОНИК-ЭКСПЕРТ», Россия). Использовали трехэлектродную ячейку. В качестве рабочего электрода применяли электроды из стеклоглерода (СУ) или высокоориентированного пирографита (ВОПГ) с рабочей поверхностью 0.10 см^2 , ХМЭ на основе углеродных электродов

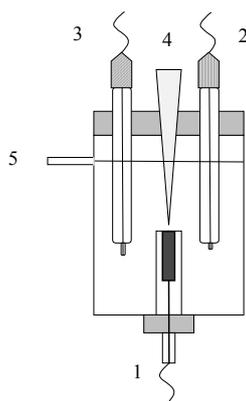


Рис. 1. Схема ячейки в порционнно-инжекционном анализе: 1 – рабочий электрод, 2 – электрод сравнения, 3 – вспомогательный электрод, 4 – электронная микропипетка, 5 – слив

с электроосажденными частицами кобальта (Co-CU, Co-ВОПГ) или с электроосажденной пленкой из ГЦФ Co (ГЦФ Co-CU, ГЦФ Co-ВОПГ). Электродом сравнения служил хлоридсеребряный, вспомогательным – платиновая проволока. Циклические вольтамперограммы регистрировали при скорости наложения потенциала (v) 20 мВ/с. Коэффициент скорости электродной реакции определяли, варьируя величину v в интервале от 10 до 100 мВ/с.

Перед модифицированием углеродного электрода проводили предварительную подготовку его поверхности: электрод шлифовали на абразивных материалах, фильтровальной бумаге и кальке, промывали бидистиллированной водой.

Для получения электролитического осадка кобальта и неорганической полимерной пленки ГЦФ Co на поверхности CU использовали два способа электрохимического осаждения: потенциодинамический или потенциостатический электролиз. В первом случае варьировали область поляризации электрода и количество циклов изменения потенциала, а во втором – потенциал электролиза и время электролиза. Электроосаждение кобальта проводили из раствора, содержащего хлорид кобальта ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) марки «х.ч.» фирмы «Экофарм» (Россия). Для получения неорганической пленки ГЦФ Co использовали раствор, содержащий гексацианоферрат калия ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) и хлорид кобальта ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) марки «х.ч.» фирмы «Экофарм».

Формирование оксо-, гидроксо-форм кобальта из осадка кобальта и пленки ГЦФ Co проводили электрохимически в результате многократного сканирования потенциала в щелочной среде.

Изучение морфологии поверхности электродов проводили методами сканирующей зондовой микроскопии, включающими атомно-силовую микроскопию в полуконтактном режиме и режиме фазового контраста. Использовали сканирующие зондовые микроскопы NTEGRA фирмы НТ-МДТ (Россия). В качестве микрозондов использовали кантилеверы марки NSG-01 с константой жесткости 5–20 Н/м с резонансной частотой 144 кГц фирмы НТ-МДТ.

Для порционнно-инжекционного анализа использовали трехэлектродную ячейку типа отражающей стенки с объемными электродами, схема которой представлена на рис. 1. Инъекцию пробы проводили с помощью электронной

микропипетки Rainin E4 XLS (компания METTLER TOLEDO, США) непосредственно на поверхность рабочего электрода, который находился на небольшом расстоянии от наконечника микропипетки и был погружен в раствор фонового электролита [18].

Раствор глюкозы готовили путем растворения точной навески. Растворы меньших концентраций готовили разбавлением исходного раствора непосредственно перед измерениями. В качестве фонового электролита в стационарных условиях и потока-носителя в проточных системах использовали 0.1 М раствор NaOH.

2. Результаты и их обсуждение

Глюкоза на электроде из СУ в щелочной среде окисляется необратимо при E 1.20 В. При повторном сканировании потенциала на вольтамперограмме наблюдается резкое уменьшение максимума тока (рис. 2, а), что указывает на плохую воспроизводимость отклика СУ.

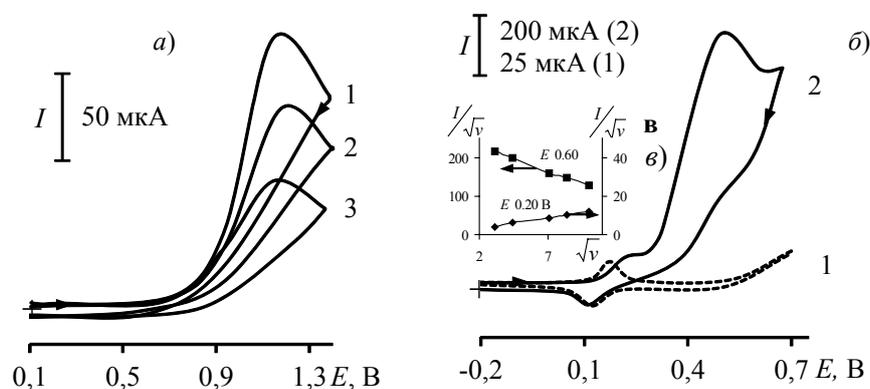
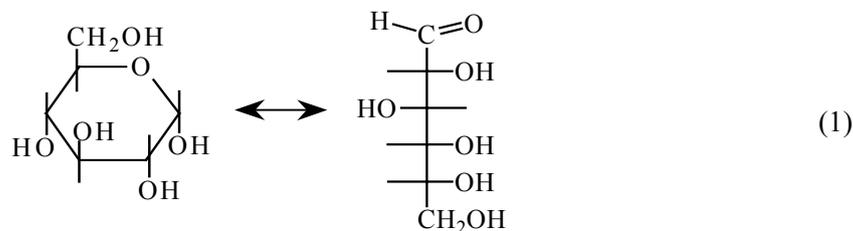
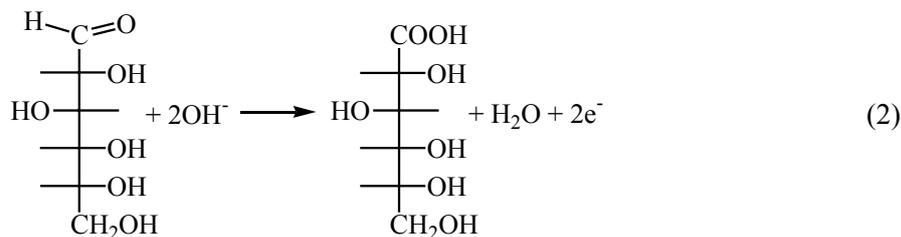


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы, полученные на электроде СУ (а) (после первого (1), второго (2) и третьего (3) циклического изменения потенциала) и на электроде ГЦФ Со-СУ (б) в отсутствие (1б) и в присутствии (1, 2, 3а, 2б) $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л глюкозы на фоне 0.1 М NaOH; (в) график зависимости величины I / \sqrt{v} от \sqrt{v} при окислении глюкозы ($C = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л) на электроде ГЦФ Со-СУ

Электроокисление глюкозы протекает в несколько стадий. Известно, что в растворе большая часть глюкозы присутствует в форме циклического полуацетала. Менее 1% молекул глюкозы находится в ациклической таутомерной форме [1], которая и определяет амперометрический отклик:



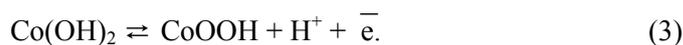
Конечным продуктом окисления глюкозы является глюконовая кислота [7]:



Линейная зависимость тока пика от концентрации глюкозы наблюдается в узком интервале концентраций: от $5 \cdot 10^{-2}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ М. Использование ХМЭ с электрокаталитическими свойствами снижает перенапряжение и повышает чувствительность определения.

В последнее время уделяют большое внимание модифицированным электродам, на поверхности которых электрохимически генерируются оксо-, гидроксо-формы металлов, например, на пленке из гексацианоферрата кобальта.

На циклической вольтамперограмме, полученной на электроде с электроосажденными частицами кобальта (рис. 3, а) после электрохимической активации катализатора в щелочной среде, регистрируется пара анодно-катодных пиков, связанных с электроокислением гидроксочастиц кобальта(II) [19]:



Полученная пленка устойчива только в нейтральной и щелочной средах, при этом с ростом pH раствора форма сигнала улучшается, высота пиков увеличивается. В кислой среде пленки разрушаются, а вольтамперограммы принимают форму фоновой кривой, характерную для немодифицированного СУ.

Известно, что в кислой и нейтральной средах электрохимическая активность ГЦФ Со связана с окислением комплексных ионов железа ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$) (рис. 3, б, кривая 2) [20, 21], а в щелочной среде после многократного сканирования потенциала на поверхности пленки генерируются оксо- и гидроксо-формы кобальта(II) [21]. Поэтому на вольтамперограмме, полученной на таком ХМЭ, регистрируется одна четко выраженная пара анодно-катодных пиков в области потенциалов, характерной для окисления оксо-форм кобальта(II) (рис. 3, б, кривая 1).

Максимумы тока, полученные на ХМЭ с ГЦФ Со, меньше значения тока, регистрируемого на электроде Со-СУ (рис. 3). Как видно из АСМ-изображений (рис. 4), это связано с тем, что на поверхности ХМЭ с иммобилизованным осадком металлического кобальта наблюдается плотная упаковка кристаллитов металла. На ХМЭ с ГЦФ Со формируются изолированные частицы модификатора нанометрового диапазона. Поэтому на ХМЭ с ГЦФ Со формируется меньшее количество электрохимически активных центров, определяющих величину тока.

После электрохимической активации ХМЭ с ГЦФ Со наблюдается уменьшение размера частиц от 200 до 100 нм и менее (рис. 4, б, в), что связано с частичным растворением исходного модификатора.

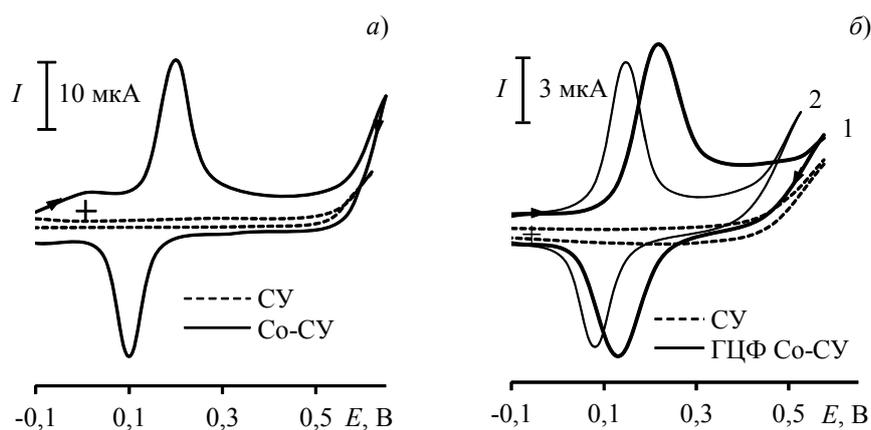


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы, полученные на электродах Co-CU (а), ГЦФ Co-CU (б) в 0.1 М растворе NaOH (а, 1б) и 0.1 М H₂SO₄ (2б), пунктирная линия – фоновая кривая, полученная на СУ

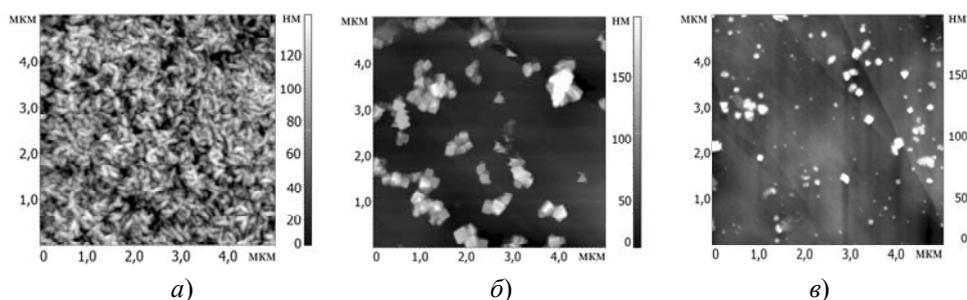


Рис. 4. АСМ-изображения поверхности электродов Co-CU (а) и ГЦФ Co-CU (б, в) до (б) и после (а, в) электрохимической активации

Изучено электроокисление глюкозы на электродах Co-CU и ГЦФ Co-CU. Установлено, что по форме регистрируемые циклические вольтамперограммы окисления глюкозы на рассматриваемых ХМЭ близки по форме. В качестве иллюстрации на рис. 2, б приведена циклическая вольтамперограмма окисления глюкозы на ХМЭ на основе ГЦФ Со с электрогенерированными в щелочной среде оксо-частицами кобальта. На анодной ветви этой вольтамперограммы наблюдаются два пика, высота которых зависит от концентрации субстрата. Первый пик наблюдается в области потенциала окисления модификатора. На основе зависимости I/\sqrt{v} от \sqrt{v} (рис. 2, в) сделано заключение, что предельный ток при E_p 0.20 В контролируется адсорбцией, а при E_p 0.60 В – кинетикой химической реакции. При этом при E_p 0.20 В процесс электроокисления включает стадию предварительной адсорбции глюкозы на поверхности модификатора с последующим её окислением, при E_p 0.60 В происходит гетерогенное окисление глюкозы, диффундирующей к поверхности электрода, электрогенерированными в щелочной среде каталитически активными оксо-, гидроксо-формами Co(III):

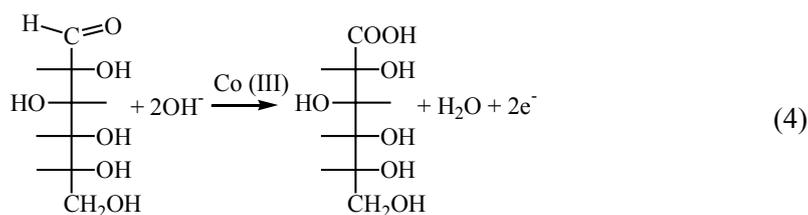


Табл. 1

Вольтамперные характеристики окисления $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л глюкозы на ХМЭ на фоне 0.1 М NaOH

Модификатор	E_S , В	$E_{\text{мод}}$, В	$E_{\text{кат}}$, В	$I_{\text{кат}}$, мкА	$I_{\text{кат}}/I_{\text{мод}}$
Со	1.20	0.20	0.25	34	2.0
			0.50	130	7.6
ГЦФ Со	1.20	0.20	0.20	80	8.9
			0.60	780	84.8

Электрогенерированные оксо-, гидроксо-формы кобальта(III) на поверхности рассматриваемых ХМЭ проявляют каталитическую активность при окислении глюкозы. Каталитический эффект проявляется в уменьшении перенапряжения окисления субстрата и в увеличении тока окисления модификатора ($I_{\text{мод}}$) и субстрата (I_S) (табл. 1). Катализ по потенциалу оценивали по разности формальных потенциалов окисления органического соединения на ХМЭ ($E_{\text{кат}}$) и СУ (E_S). Катализ по току рассчитывали по отношению каталитического тока окисления органического соединения на ХМЭ ($I_{\text{кат}}$) к току окисления модификатора: $I_{\text{кат}}/I_{\text{мод}}$ (табл. 1).

При сопоставлении каталитических свойств осадка кобальта и ГЦФ Со установлено, что электрогенерированные оксо-, гидроксо-формы кобальта(III), полученные из ГЦФ-пленки, обладают большей каталитической активностью, чем из металлического осадка (табл. 1). При этом каталитический отклик этого ХМЭ отличается высокой стабильностью и воспроизводимостью.

Каталитический отклик электрода ГЦФ Со-СУ был использован для вольтамперометрического определения глюкозы на фоне 0.1 М NaOH. Содержание глюкозы находили по каталитическому току ХМЭ при E 0.60 В. Его величина пропорциональна концентрации глюкозы в широком интервале: от $5 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Эта зависимость описывается следующим уравнением:

$$\lg I = (3.33 \pm 0.01) + (0.31 \pm 0.01) \cdot \lg C; \quad (I, \text{ мкА}; C, \text{ М}); \quad R = 0.9995. \quad (5)$$

Использование ХМЭ с электрокаталитическими свойствами по сравнению с немодифицированным электродом позволяет увеличить диапазон определяемых концентраций и понизить предел обнаружения глюкозы на три порядка. Правильность методики оценена методом «введено – найдено». Относительное стандартное отклонение (S_r) не превышает 5% во всем диапазоне концентраций.

Для оценки метрологических характеристик проводили сопоставление результатов определения $5 \cdot 10^{-3}$ М глюкозы, полученных на одном ХМЭ. Установлено, что определяемые концентрации глюкозы в серии параллельных результатов практически не изменялись. Величина S_r не превышала 0.05 ($n = 10$). Стабильность каталитического отклика ХМЭ сохраняется в течение двух недель.

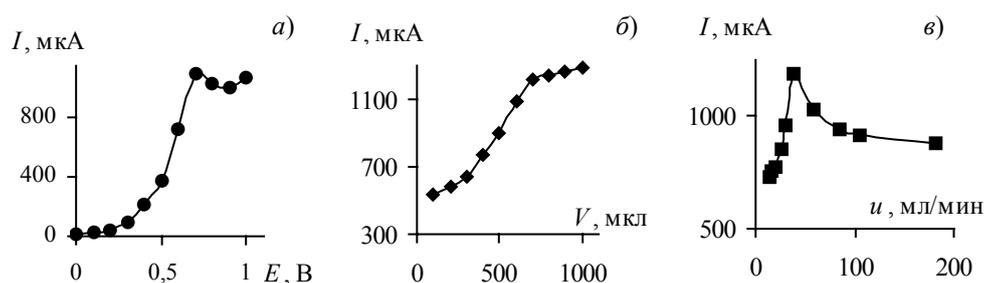


Рис. 5. Зависимость тока окисления глюкозы ($C = 5 \cdot 10^{-2}$ М) на электроде ГЦФ Со-СУ на фоне 0.1 М NaOH от налагаемого потенциала (а), объема пробы (б) и скорости инъекции (в)

Изучена возможность амперометрического детектирования глюкозы на электроде ГЦФ Со-СУ в условиях порционно-инжекционного анализа. Измерения проводили в потенциостатическом режиме. В этом случае на чувствительность амперометрического детектирования влияет величина налагаемого потенциала, объем и скорость инъекции раствора. Как видно из рис. 5, а, максимальный аналитический сигнал на фоне 0.1 М NaOH регистрируется при E 0.70 В. При варьировании гидродинамических параметров определения глюкозы установлено, что максимальная величина сигнала наблюдается при объеме инжестируемой пробы (V), равном 700 мкл (рис. 5, б) и скорости инъекции (u), равной 39 мл/мин (рис. 5, в).

В этих условиях линейная зависимость аналитического сигнала от концентрации глюкозы наблюдается в интервале от $5 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-2}$ моль. Уравнение регрессии имеет вид

$$\lg I = (3.53 \pm 0.02) + (0.37 \pm 0.01) \lg C; \quad (I, \text{ мкА}; C, \text{ моль}); R = 0.9979. \quad (6)$$

Установлено, что при длительном использовании ХМЭ в проточной ячейке без обновления поверхности электрода воспроизводимость сигнала достаточно устойчива. Рассчитанные значения S_r для тока окисления глюкозы не превышают 2% (при $n = 20$, $C = 5 \cdot 10^{-2}$ М).

При определении глюкозы в условиях порционно-инжекционного анализа достигнута производительность 180 проб/ч (при времени отклика ХМЭ 20 с).

Таким образом, применение ХМЭ на основе пленки ГЦФ Со с электрогенерированными оксо- и гидроксо-формами кобальта по сравнению с немодифицированным СУ приводит к повышению чувствительности и понижению предела обнаружения глюкозы на три порядка. Такой ХМЭ может быть использован для вольтамперометрического определения глюкозы в стационарных условиях и для ее амперометрического детектирования в условиях порционно-инжекционного анализа. Разработанный способ отличается простотой и высокой чувствительностью, воспроизводимостью, а также производительностью и экспрессностью метода анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-03-97031-р_поволжье_а).

Литература

1. *Кольман Я., Рём К.-Г.* Наглядная биохимия. – М.: Мир, 2000. – 469 с.
2. *Племенков В.В.* Введение в химию природных соединений. – Казань, 2001. – 376 с.
3. *Эшворт М.Р.Ф.* Титриметрические методы анализа органических соединений. – М.: Химия, 1968. – 554 с.
4. *Thomson R.Q., Patel H.R., Andreadis Ch.* Solid-phase determination of glucose in whole blood // *Anal. Lett.* – 1994. – V. 27, No 7. – P. 1201–1214.
5. *Li B., Lan D., Zhang Z.* Chemiluminescence flow-through biosensor for glucose with eggshell membrane as enzyme immobilization platform // *Anal. Biochem.* – 2008. – V. 374, No 1. – P. 64–70.
6. *Hazen K.M., Arnold M.A., Small G.W.* Temperature-insensitive near-infrared spectroscopic measurement in glucose in aqueous solution // *Appl. Spectrosc.* – 1994. – V. 48, No 4. – P. 477–483.
7. *Park S., Boo H., Chung T.D.* Electrochemical non-enzymatic glucose sensors // *Anal. Chim. Acta.* – 2006. – V. 556, No 1. – P. 46–57.
8. *Bin X., Khayami M., Nwosu T., Larsson P.-Q., Danielsson B.* Ferrocene-mediated thermal biosensor // *Analyst.* – 1993. – V. 118, No 7. – P. 845–848.
9. *Park S., Chung T.D., Kim H.C.* Nonenzymatic glucose detection using mesoporous platinum // *Anal. Chem.* – 2003. – V. 75, No 13. – P. 3046–3049.
10. *Largeaud F., Kokoh K.B., Beden B., Lamy C.* On the electrochemical reactivity of anomers: electrocatalytic oxidation of α - and β -d-glucose on platinum electrodes in acid and basic media // *J. Electroanal. Chem.* – 1995. – V. 397, No 1–2. – P. 261–269.
11. *Mu Y., Jia D., He Y., Miao Y., Wu H.-L.* Nano nickel oxide modified non-enzymatic glucose sensors with enhanced sensitivity through an electrochemical process strategy at high potential // *Biosens. Bioelectron.* – 2011. – V. 26, No 6. – P. 2948–2952.
12. *Эггинс Б.* Химические и биологические сенсоры. – М.: Техносфера, 2005. – 336 с.
13. *Будников Г.К., Евтюгин Г.А., Майстренко В.Н.* Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 416 с.
14. *Шайдарова Л.Г., Будников Г.К.* Химически модифицированные электроды на основе благородных металлов, полимерных пленок или их композитов в органической вольтамперометрии // *Журн. аналит. химии.* – 2008. – Т. 63, № 10. – С. 1014–1037.
15. *Шайдарова Л.Г., Будников Г.К.* Амперометрические сенсоры с каталитическими свойствами в органической вольтамперометрии // *Проблемы аналитической химии.* Т. 14: Химические сенсоры / Под ред. Ю.Г. Власова. – М.: Наука, 2011. – С. 203–284.
16. *Шайдарова Л.Г., Будников Г.К.* Амперометрическое детектирование лекарственных веществ в проточно-инжекционном анализе // *Фармацевтический анализ. Сер. «Проблемы аналитической химии».* – М.: АНРАМАК-МЕДИА, 2013. – С. 580–615.
17. *Wang J.* Injection analysis – from flow-injection analysis to batch-injection analysis // *J. Microchem.* – 1992. – V. 45, No 2. – P. 219–224.
18. *Quintino M.S.M., Angnes L.* Batch injection analysis: an almost unexplored powerful tool // *Electroanalysis.* – 2004. – V. 16, No 7. – P. 513–523.
19. *Spataru N., Terashima Ch., Tokuhiko K., Sutanto I., Tryk D.A., Park S.-M., Fujishima A.* Electrochemical behavior of cobalt oxide films deposited at conductive diamond electrodes // *J. Electrochem. Soc.* – 2003. – V. 150, No 7. – P. E337–E341.

20. *Каплун М.М., Смиронов Ю.Е., Микли В., Малев В.В.* Структурное исследование плёнок гексацианоферрата кобальта, синтезированных из комплексного электролита // *Электрохимия*. – 2001. – Т. 37, № 9. – С. 1065–1075.
21. *Каплун М.М., Иванов В.Д.* Модифицирование платинового и графитового электродов плёнками гексацианоферрата кобальта // *Электрохимия*. – 2000. – Т. 26, № 5. – С. 564–572.

Поступила в редакцию
28.03.13

Шайдарова Лариса Геннадиевна – доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии, Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия.

E-mail: *LarisaShaidarova@mail.ru*

Челнокова Ирина Александровна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры аналитической химии, Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия.

E-mail: *Irina.Chelnokova@mail.ru*

Махмутова Гузель Фаргатовна – аспирант кафедры аналитической химии, Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия.

E-mail: *mahmutova_guzel@mail.ru*

Дегтева Марина Андреевна – студент Химического института им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия.

E-mail: *degteva_marina@rambler.ru*

Гедмина Анна Владимировна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры аналитической химии, Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия.

E-mail: *Anna.Gedmina@ksu.ru*

Сергеева Татьяна Петровна – студент Химического института им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия.

E-mail: *sergeevatanya-91@mail.ru*

Будников Герман Константинович – доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии, Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия.

E-mail: *Herman.Budnikov@ksu.ru*

* * *

BATCH-INJECTION DETERMINATION OF GLUCOSE AT AN ELECTRODE MODIFIED BY COBALT(II) HEXACYANOFERRATE

*L.G. Shaidarova, I.A. Chelnokova, G.F. Makhmutova, M.A. Degteva,
A.V. Gedmina, T.P. Sergeeva, H.K. Budnikov*

Abstract

Electrochemically generated cobalt oxo- and hydroxo-forms on the surface of a cobalt residue and an inorganic film of cobalt(II) hexacyanoferrate(III) (HCF Co), electrodeposited on a glassy carbon electrode, show catalytic activity during glucose electrooxidation. The catalysis is exhibited in the decrease of the overvoltage for the substrate oxidation and in the increase of the modifier's oxidation current. The electrode process comprises the formation of catalytically active cobalt(III) oxo- and hydroxo-forms,

which oxidize glucose. A stronger catalytic effect is obtained during the electrooxidation of glucose at an electrode modified with HCF Co film. A method of amperometric detection of glucose at this composite electrode in the conditions of batch-injection analysis is suggested. The dependence of the analytical signal on the glucose concentration is linear in the range from $5 \cdot 10^{-6}$ to $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

Keywords: chemically modified electrodes, cobalt hexacyanoferrate, glucose electrooxidation, batch-injection analysis.

References

1. Koolman J., Roehm K.H. Color Atlas of Biochemistry. Stuttgart, N.Y., Georg Thieme Verlag, 2005. 467 p.
2. Plemenkov V.V. Introduction to the chemistry of natural compounds. Kazan, 2001. 376 p. (In Russian)
3. Ashworth M.R.F. Titrimetric methods for analysis of organic compounds. Moscow: Khimiya, 1968. 554 p. (In Russian)
4. Thomson R.Q., Patel H.R., Andreadis Ch. Solid-phase determination of glucose in whole blood. *Anal. Lett.*, 1994, vol. 27, no. 7, pp. 1201–1214.
5. Li B., Lan D., Zhang Z. Chemiluminescence flow-through biosensor for glucose with eggshell membrane as enzyme immobilization platform. *Anal. Biochem.*, 2008, vol. 374, no. 1, pp. 64–70.
6. Hazen K.M., Arnold M.A., Small G.W. Temperature-insensitive near-infrared spectroscopic measurement in glucose in aqueous solution. *Appl. Spectrosc.*, 1994, vol. 48, no. 4, pp. 477–483.
7. Park S., Boo H., Chung T.D. Electrochemical non-enzymatic glucose sensors. *Anal. Chim. Acta*, 2006, vol. 556, no. 1, pp. 46–57.
8. Bin X., Khayami M., Nwosu T., Larsson P.-Q., Danielsson B. Ferrocene-mediated thermal biosensor. *Analyst.*, 1993, vol. 118, no. 7, pp. 845–848.
9. Park S., Chung T.D., Kim H.C. Nonenzymatic glucose detection using mesoporous platinum. *Anal. Chem.*, 2003, vol. 75, no. 13, pp. 3046–3049.
10. Largeaud F., Kokoh K.B., Beden B., Lamy C. On the electrochemical reactivity of anomers: electrocatalytic oxidation of α - and β -D-glucose on platinum electrodes in acid and basic media. *J. Electroanal. Chem.*, 1995, vol. 397, no. 1–2, pp. 261–269.
11. Mu Y., Jia D., He Y., Miao Y., Wu H.-L. Nano nickel oxide modified non-enzymatic glucose sensors with enhanced sensitivity through an electrochemical process strategy at high potential. *Biosens. Bioelectron.*, 2011, vol. 26, no. 6, pp. 2948–2952.
12. Eggins B.R. Chemical sensors and biosensors. Somerset, New Jersey, U.S.A., John Wiley and Sons, 2002. 300 p.
13. Budnikov H.K., Evtyugin G.A., Maistrenko V.N. Modified electrodes for voltammetry in chemistry, biology, and medicine. Moscow, BINOM, Laboratoriya Znaniy, 2010. 416 p. (In Russian).
14. Shaidarova L.G., Budnikov H.K. Chemically modified electrodes based on noble metals, polymer films or their composites in organic voltammetry. *Zh. Anal. Khim.*, 2008, vol. 63, no. 10, pp. 1014–1037. (In Russian)
15. Shaidarova L.G., Budnikov H.K. Amperometric sensors with catalytic properties in organic voltammetry. *Problemy analiticheskoi khimii. T. 14: Khimicheskie sensory* [Problems in Analytical Chemistry. Vol. 14: Chemical Sensors]. Moscow, Nauka, 2011, pp. 203–284. (In Russian).
16. Shaidarova L.G., Budnikov H.K. Amperometric detection of drugs in a flow-injection analysis. *Farmatsevticheskii analiz. Seriya "Problemy analiticheskoi khimii"* [Pharmaceutical Analysis. Series "Problems in Analytical Chemistry"]. Moscow: ANRAMAK-MEDIA, 2013, pp. 580–615. (In Russian)
17. Wang J. Injection analysis – from flow-injection analysis to batch-injection analysis. *J. Microchem.*, 1992, vol. 45, no. 2, pp. 219–224.
18. Quintino M.S.M., Angnes L. Batch injection analysis: an almost unexplored powerful tool. *Electroanalysis*, 2004, vol. 16, no. 7, pp. 513–523.
19. Spataru N., Terashima Ch., Tokuhiko K., Sutanto I., Tryk D.A., Park S.-M., Fujishima A. Electrochemical behavior of cobalt oxide films deposited at conductive diamond electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, vol. 150, no. 7, pp. E337–E341.

20. Kaplun M.M., Smironov Yu.E., Mikli V., Malev V.V. Structural investigation of cobalt hexacyanoferrate films synthesized from a complex electrolyte. *Elektrokhim.*, 2001, vol. 37, no. 9, pp. 1065–1075. (In Russian)
21. Kaplun M.M., Ivanov V.D. The modification of platinum and graphite electrodes by cobalt hexacyanoferrate films. *Elektrokhim.*, 2000, vol. 26, no. 5, pp. 564–572. (In Russian)

Received
March 28, 2013

Shaidarova Larisa Gennadevna – Doctor of Chemistry, Professor, Department of Analytical Chemistry, A.M. Butlerov Institute of Chemistry, Kazan Federal University, Kazan, Russia.

E-mail: *LarisaShaidarova@mail.ru*

Chelnokova Irina Aleksandrovna – PhD in Chemistry, Senior Research Fellow, Department of Analytical Chemistry, A.M. Butlerov Institute of Chemistry, Kazan Federal University, Kazan, Russia.

E-mail: *Irina.Chelnokova@mail.ru*

Makhmutova Guzel Fargatovna – PhD Student, Department of Analytical Chemistry, A.M. Butlerov Institute of Chemistry, Kazan Federal University, Kazan, Russia.

E-mail: *mahmutova_guzel@mail.ru*

Degteva Marina Andreevna – Student, Department of Analytical Chemistry, A.M. Butlerov Institute of Chemistry, Kazan Federal University, Kazan, Russia.

E-mail: *degteva_marina@rambler.ru*

Gedmina Anna Vladimirovna – PhD in Chemistry, Senior Research Fellow, Department of Analytical Chemistry, A.M. Butlerov Institute of Chemistry, Kazan Federal University, Kazan, Russia.

E-mail: *Anna.Gedmina@ksu.ru*

Sergeeva Tatyana Petrovna – Student, Department of Analytical Chemistry, A.M. Butlerov Institute of Chemistry, Kazan Federal University, Kazan, Russia.

E-mail: *sergeevatanya-91@mail.ru*

Budnikov Herman Konstantinovich – Doctor of Chemistry, Professor, Department of Analytical Chemistry, A.M. Butlerov Institute of Chemistry, Kazan Federal University, Kazan, Russia.

E-mail: *Herman.Budnikov@ksu.ru*