

УДК 543.55; 543.64;  
544.65

КУПРІЄНКО П. Ф.<sup>1</sup>, КУРИСЬ Я. І.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Київський національний університет технологій та дизайну

<sup>2</sup>Інститут фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського НАН України

**ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ДОПАМІНУ НА  
ЕЛЕКТРОДІ, МОДИФІКОВАНОМУ КОМПОЗИТОМ  
«ЕЛЕКТРОХІМІЧНО ВІДНОВЛЕНИЙ ОКСИД ГРАФЕНУ  
ПОЛІ (ПІРОЛ-3-КАРБОНОВА КИСЛОТА)»**

**Мета.** Встановлення можливості використання гібридних плівок на основі електрохімічно-відновленого оксиду графену (ЕВОГ) та спряженого полімеру полі(пірол-3-карбонова кислота) (ППЗКК) для електрохімічного визначення допаміну (ДА) в присутності аскорбінової (АК) та сечової (СК) кислот.

**Методика.** Для модифікування електроду наноккомпозитом використано електрохімічні підходи. Електрохімічні дослідження модифікованого електроду здійснювали за допомогою методу циклічної вольтамперометрії.

**Результати.** Встановлено, що модифікування склографітового (ГС) електроду плівковим наноккомпозитом на основі ЕВОГ та ППЗКК дозволяє проводити електрохімічне детектування ДА в області концентрацій 20-1000 мкМ при наявності навіть 50 кратного надлишку АК, а також в присутності СК. Селективність такого модифікованого електроду може бути пов'язана з наявністю карбоксильних груп в структурі полімеру, які сприяють адсорбції позитивно зарядженого ДА на відміну від негативно заряджених АК та СК.

**Наукова новизна.** Вперше одержано гібридний наноккомпозит на основі ЕВОГ та ППЗКК. Об'єднання в композиті привабливих функціональних властивостей полімеру та графенового матеріалу забезпечує ефективне електрохімічне детектування ДА в присутності АК та СК.

**Практична значимість.** Отримані результати можуть бути використані для електрохімічного аналізу ДА у лікарських препаратах та біологічних зразках.

**Ключові слова:** модифіковані електроди, електроаналіз, допамін, полі(пірол-3-карбонова кислота), відновлений оксид графену.

**Вступ.** Визначення допаміну (ДА) – нейромедіатору катехоламінів, що відіграє важливу роль у функціонуванні нирок, центральної нервової, гормональної і серцево-судинної систем – є важливим завданням сучасного аналізу. Використання електрохімічних підходів для експрес-детектування ДА вважається недорогим і зручним, однак проблемою є те, що поряд з ДА в біохімічних об'єктах і в лікарських препаратах містяться аскорбінова (АК) та сечова (СК) кислоти, які окислюються на немодифікованому склографітовому (ГС) електроді в тому ж інтервалі потенціалів, що і ДА [1]. До того ж, пряме електрохімічне окиснення ДА, СК і АК на немодифікованому електроді вимагає високого потенціалу.

Одним із шляхів вирішення зазначеної проблеми може бути хімічна або електрохімічна модифікація електродів. Зокрема, для електрохімічного аналізу біологічно важливих речовин перспективним є використання електродів, модифікованих нанорозмірними вуглецевими матеріалами (нанотрубки, графен, відновлений оксид графену), органічними електропровідними полімерами (поліанілін, поліпірол та ін.) та композитами на їх основі [2-6]. Прикладом успішного використання останніх для електрохімічного детектування ДА в присутності АК та СК є запропоновані в роботах [4-6] електроди, модифіковані гібридними плівками на основі переокисненого поліпіролу з графеном або одношаровими вуглецевими нанотрубками. В той же час, використання подібних композитів в електроаналізі є досить обмеженим, що обумовлює актуальність проведення досліджень із створення нових перспективних наноккомпозиційних електродних матеріалів, які б за рахунок поєднання привабливих функціональних властивостей

полімерної і вуглецевої компоненти в одному матеріалі сприяли б підвищенню чутливості, селективності та відтворюваності при проведенні аналітичних вимірювань.

**Постановка завдання.** Мета роботи полягала у встановленні можливості ефективного електрохімічного детектування ДА в присутності АК та СК на GC-електроді, модифікованому новим наноккомпозитом на основі полі(пірол-3-карбонової кислоти) (ППЗКК) та електрохімічно-відновленого оксиду графену (ЕВОГ) за рахунок синергізму властивостей компонент такої гібридної плівки. При виборі компонент композиту ми керувалися припущеннями, що наявність в макромолекулі ППЗКК карбоксильної групи може забезпечити різний ефект взаємодії полімеру з кислотами (АК, СК) та основою (ДА), а наявність в складі композиту ЕВОГ дозволить підвищити електропровідність матеріалу та збільшити площу електрохімічно-активної поверхні модифікованого електрода.

**Результати дослідження.** Модифікацію GC-електродів плівками ППЗКК та ЕВОГ/ППЗКК проводили при кімнатній температурі в неподільній комірці (робочий електрод – дисковий, з видимою площею поверхні  $0,03 \text{ cm}^2$ ; допоміжний – платинова сітка; електрод порівняння –  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  ( $E = 0,36 \text{ В}$  відносно стандартного водневого електроду – SHE) з використанням комп'ютеризованого електрохімічного комплексу на базі потенціостату ПИ-50-1.1. Проведення відновлення плівок оксиду графену (ОГ) та електрохімічні вимірювання здійснювали у тій же самій комірці, але з електродом порівняння  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  ( $3,0 \text{ моль/л KCl}$ ;  $E = 0,202 \text{ В}$  відносно SHE).

Електрохімічну полімеризацію пірол-3-карбонової кислоти на GC-електроді проводили по аналогії з [7] із застосуванням потенціодинамічного режиму ( $-500 \div 1000 \text{ мВ}$ ;  $15 \text{ циклів}$ ;  $50 \text{ мВ/с}$ ) в електроліті  $0,1 \text{ М LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ , що містив  $10 \text{ мМ}$  мономеру. Для модифікації GC-електроду плівкою ОГ на його поверхню наносили  $2 \text{ мкл}$  колоїдного ОГ ( $1 \text{ мг/мл}$ ), одержаного за модифікованим методом Хаммерса [8]. Після висушування на повітрі проводили незворотне відновлення плівки ОГ до ЕВОГ у водному  $0,1 \text{ М KCl}$  в потенціодинамічному режимі ( $0 \div -1 \text{ В}$ ,  $10 \text{ мВ/с}$ ) (рис. 1 а, вставка). Електрохімічне формування композиційної плівки ЕВОГ/ППЗКК (рис. 1 а) проводили шляхом модифікування електрода ЕВОГ з наступним осадженням на такому GC/ЕВОГ електроді шару ППЗКК електрохімічною полімеризацією.

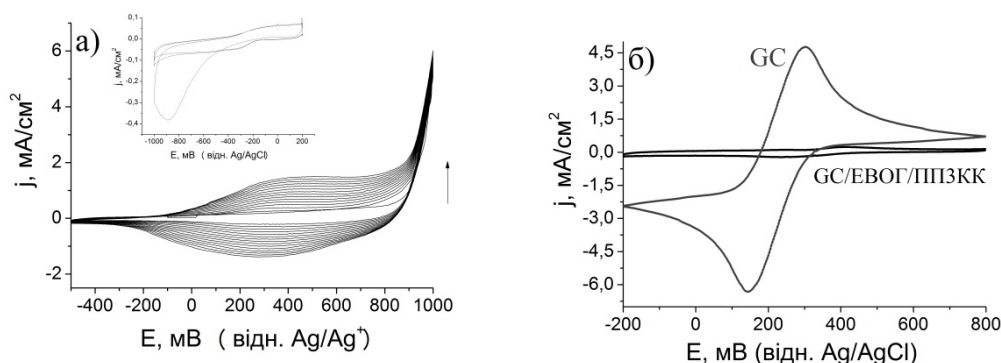


Рис. 1. а) – формування гібридної плівки ЕВОГ/ППЗКК на GC-електроді (вставка – відновлення ОГ до ЕВОГ); б) – ЦВА GC та GC/ЕВОГ/ППЗКК електродів у  $0,1 \text{ М KCl}$ , що містив  $50 \text{ мМ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

На рис. 1 б наведено циклічні вольтамперограми (ЦВА), що відповідають окисненню/відновленню  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  на немодифікованому GC-електроді та

модифікованому ЕВОГ/ППЗКК електроді. Суттєве зменшення фарадеївського струму фероціанід-іона, що має місце на ЦВА після модифікування GC-електроду  $\epsilon$ , очевидно, наслідком утруднення дифузії аніонів  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  до поверхні електрода [5] через негативний заряд на композиті. Тобто, ППЗКК можна розглядати як негативно заряджену полімерну компоненту композиту, що здатна притягувати до себе позитивно заряджені катіони та, навпаки, відштовхувати аніони.

Враховуючи даний факт, викликало інтерес порівняти перебіг процесів електрохімічного окиснення ДА, АК, СК, а також їхньої суміші на немодифікованому GC-електроді, а також на електроді, модифікованому композитом ЕВОГ/ППЗКК та його окремими компонентами. Було встановлено, що детектування ДА в присутності АК та СК на немодифікованому електроді є неможливим через суттєве перекривання піків окиснення ДА, АК і СК (рис. 2 а). Модифікація GC-електроду ЕВОГ дозволяє лише знизити потенціали окиснення аналітів (за винятком СК) принаймні на  $\sim 100$  мВ, що свідчить про електрокаталітичні властивості ЕВОГ у зазначених процесах, тоді як небажане перекривання відповідних піків в ЦВА залишається практично без змін. Анодний пік в ЦВА, який відповідає окисненню АК на GC/ППЗКК електроді, практично зникає, що узгоджується із зробленими вище припущеннями, але, не очікувано, пік окиснення СК практично не змінює своєї інтенсивності, а лише зміщується в катодний бік на  $\sim 50$  мВ, частково перекриваючи пік окиснення ДА, що заважає детектуванню останнього в присутності СК.

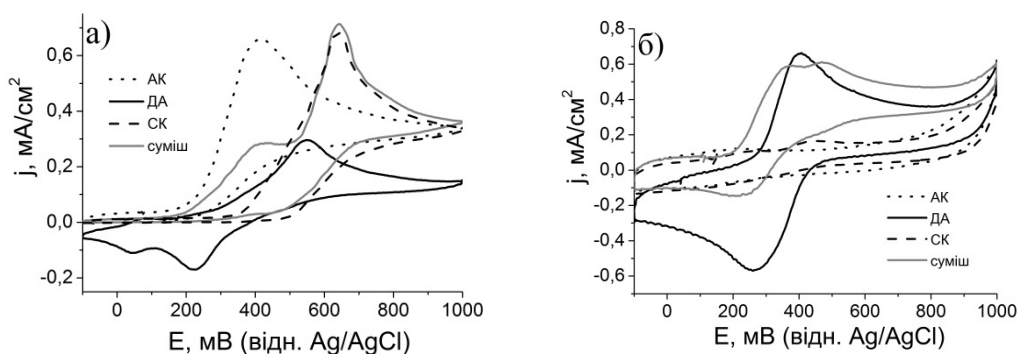


Рис. 2. ЦВА окиснення АК (5мМ), ДА (1мМ), СК (8мМ) та їх суміші в 0,1М КСІ на GC (а) та GC/ЕВОГ/ППЗКК (б) електродах

Найбільш цікавим з точки зору електрохімічного визначення ДА виявились результати, що одержані нами для GC/ЕВОГ/ППЗКК електроду (рис. 2 б). У цьому випадку не тільки має місце зниження потенціалу окиснення ДА порівняно з немодифікованим електродом (на  $\sim 150$  мВ), а й пригнічується окиснення як АК, так і СК, в той час як окиснення ДА є яскраво вираженим (початок окиснення в області  $\sim 290$  мВ, максимум анодного піку  $\sim 400$  мВ, густина струму  $\sim 0,7$  mA/cm<sup>2</sup>). Важливо відзначити, що за таких умов детектування електрохімічному визначенню ДА не заважає присутність АК і СК в розчині, що аналізується у концентраціях, які в 5-8 разів перевищують такі для ДА. Тобто, параметр  $j_{pa}$  (густина струму анодного піку окиснення) можна, на наш погляд, застосовувати як сенсорний відгук на ДА навіть в присутності достатньо високої концентрації АК та СК.

Селективність GC/ЕВОГ/ППЗКК електроду може бути пов'язана з наявністю від'ємних зарядів на полімерній компоненті композитів, що обумовлює принципово різну взаємодію між композитом та позитивно зарядженим ДА, або негативно зарядженими АК і

СК [5, 6]. В той же час, пояснення відсутності пригнічення окиснення СК у випадку GC/ППЗКК потребує проведення додаткових досліджень. Можливо, даний ефект пов'язаний з різницею у морфології та властивостях ППЗКК на різних «підкладках» [5, 9] – безпосередньо на GC та на GC/EBOГ.

Методом циклічної вольтамперометрії нами було досліджено процес окиснення/відновлення ДА в присутності АК на модифікованому композитом GC-електроді при різних швидкостях розгортки потенціалу (рис. 3 а) та встановлено, що значення густини струмів анодного ( $j_{pa}$ ) і катодного ( $j_{pc}$ ) піків на ЦВА лінійно залежать від швидкості розгортки потенціалу в діапазоні 49÷256 мВ/с. Отримані результати свідчать про дифузійний контроль такої електрокаталітичної реакції, що бажано для кількісного електрохімічного аналізу [5].

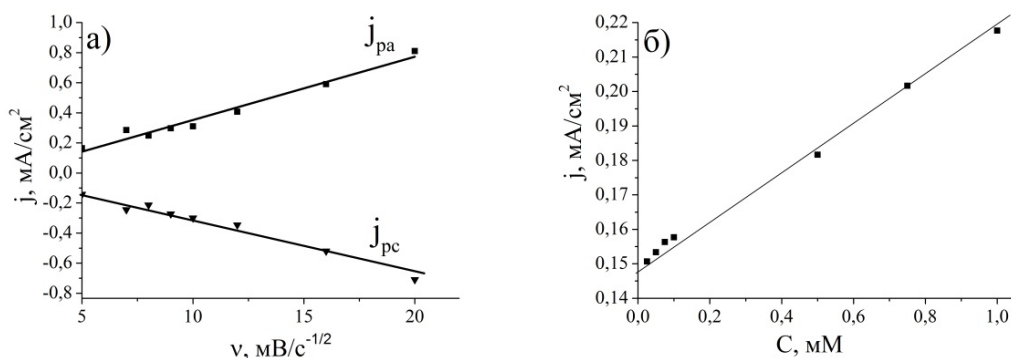


Рис. 3. а) – лінійна залежність густини струму піків окиснення ( $j_{pa}$ ) та відновлення ( $j_{pc}$ ) ДА (0,5 мМ) в присутності АК (1мМ) від кореня швидкості розгортки потенціалу; б) – залежність  $j_{pa}$  ДА від його концентрації (С) в електроліті. Електрод – GC/EBOГ/ППЗКК; електроліт – фосфатно-цитратний буферний розчин з рН=5

Враховуючи одержані результати, нами було проведено електрохімічне визначення ДА в присутності 1 мМ АК в області концентрацій ДА 20-1000 мкМ та встановлено, що із збільшенням концентрації аналіту має місце лінійне зростання  $j_{pa}$ , що відповідає окисненню ДА (рис. 2 а), в той час як очевидних сигналів, пов'язаних з окисненням АК на ЦВА, не спостерігається. Такі результати свідчать про можливість застосування нанокompозиту EBOГ/ППЗКК в якості чутливого матеріалу для електрохімічного визначення ДА у мікромольній області концентрацій аналіту, в тому числі при наявності навіть 50 кратного надлишку АК. На наш погляд, нижня межа концентрацій ДА, які можуть бути визначені з використанням GC/EBOГ/ППЗКК електроду, є значно нижчою, але перевірка даного припущення потребує використання більш чутливого електрохімічного обладнання.

**Висновки.** Одержано новий плівковий нанокompозит на основі полі(пірол-3-карбонової кислоти) (ППЗКК) та електрохімічно-відновленого оксиду графену (EBOГ). Встановлено, що модифікування GC-електроду композитом EBOГ/ППЗКК дозволяє знизити потенціал окиснення ДА на ~ 150 мВ. Показано, що використання GC/EBOГ/ППЗКК електроду дає змогу проводити електрохімічне детектування ДА в області концентрацій 20-1000 мкМ при наявності навіть 50 кратного надлишку АК, а також в присутності СК. Селективність GC/EBOГ/ППЗКК електроду може бути пов'язана з наявністю карбоксильних груп в структурі полімеру, які сприяють адсорбції позитивно зарядженого ДА на відміну від негативно заряджених АК та СК.

**Література**

1. Zen, J.M., Chen, P. (1997). A selective voltammetric method for uric acid and dopamine detection using clay-modified electrodes. *Anal. Chem.*, 69 (24), 5087-5093.
2. Ambrosi, A., Bonanni, A., Sofer, Z., Cross, J.S., Pumera, M. (2011). Electrochemistry at chemically modified graphenes. *Chem. Eur. J.*, 17 (38), 10763-10770.
3. Malinauskas, A., Garjonyt, R., Mažeikien, R., Jurevičiūt, I. (2004). Electrochemical response of ascorbic acid at conducting and electrogenerated polymer modified electrodes for electroanalytical applications: a review. *Talanta*, 64 (1), 121-129.
4. Si, P., Chen, H., Kannan, P., Kim, D.-H. (2011). Selective and sensitive determination of dopamine by composites of polypyrrole and graphene modified electrodes. *Analyst*, 136 (24), 5134-5138.
5. Zhuang, Z., Li, J., Xu, R., Xiao, D. (2011). Electrochemical detection of dopamine in the presence of ascorbic acid using overoxidized polypyrrole/graphene modified electrodes. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (6), 2149-2161.
6. Wen, J., Zhou, L., Jin, L. Cao, X., Ye, B.C. (2009). Overoxidized polypyrrole/multi-walled carbon nanotubes composite modified electrode for in vivo liquid chromatography-electrochemical detection of dopamine. *J. Chromatogr. B*, 877 (20), 1793-1798.
7. Kumar, S.A., Chen, S.M. (2008). Electroanalysis of NADH using conducting and redox active polymer/carbon nanotubes modified electrodes-A review. *Sensors*, 8 (2), 739-766.
8. De Giglio, E., Losito, I., Dagostino, F., Sabbatini, L., Zambonin, P.G., Torrisi, A., et al. (2004). Analytical characterization of poly(pyrrole-3-carboxylic acid) films electrosynthesised on Pt, Ti and Ti/Al/V substrates. *Ann. Chim.*, 94 (3), 207-218.
9. Kovtyukhova, N.I., Ollivier, P.J., Martin, B.R., Mallouk, T.E., Chizhik S.A., Buzaneva E.V., et al. (1999). Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations. *Chem. Mater.*, 11 (3), 771-778.
10. Witkowski, A., Brajter-Toth, A. (1992). Overoxidized polypyrrole films: a model for the design of permselective electrodes. *Anal. Chem.*, 64 (6), 635-641.

**References**

1. Zen, J.M., Chen, P. (1997). A selective voltammetric method for uric acid and dopamine detection using clay-modified electrodes. *Anal. Chem.*, 69 (24), 5087-5093.
2. Ambrosi, A., Bonanni, A., Sofer, Z., Cross, J.S., Pumera, M. (2011). Electrochemistry at chemically modified graphenes. *Chem. Eur. J.*, 17 (38), 10763-10770.
3. Malinauskas, A., Garjonyt, R., Mažeikien, R., Jurevičiūt, I. (2004). Electrochemical response of ascorbic acid at conducting and electrogenerated polymer modified electrodes for electroanalytical applications: a review. *Talanta*, 64 (1), 121-129.
4. Si, P., Chen, H., Kannan, P., Kim, D.-H. (2011). Selective and sensitive determination of dopamine by composites of polypyrrole and graphene modified electrodes. *Analyst*, 136 (24), 5134-5138.
5. Zhuang, Z., Li, J., Xu, R., Xiao, D. (2011). Electrochemical detection of dopamine in the presence of ascorbic acid using overoxidized polypyrrole/graphene modified electrodes. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (6), 2149-2161.
6. Wen, J., Zhou, L., Jin, L. Cao, X., Ye, B.C. (2009). Overoxidized polypyrrole/multi-walled carbon nanotubes composite modified electrode for in vivo liquid chromatography-electrochemical detection of dopamine. *J. Chromatogr. B*, 877 (20), 1793-1798.
7. Kumar, S.A., Chen, S.M. (2008). Electroanalysis of NADH using conducting and redox active polymer/carbon nanotubes modified electrodes-A review. *Sensors*, 8 (2), 739-766.
8. De Giglio, E., Losito, I., Dagostino, F., Sabbatini, L., Zambonin, P.G., Torrisi, A., et al. (2004). Analytical characterization of poly(pyrrole-3-carboxylic acid) films electrosynthesised on Pt, Ti and Ti/Al/V substrates. *Ann. Chim.*, 94 (3), 207-218.
9. Kovtyukhova, N.I., Ollivier, P.J., Martin, B.R., Mallouk, T.E., Chizhik S.A., Buzaneva E.V., et al. (1999). Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations. *Chem. Mater.*, 11 (3), 771-778.
10. Witkowski, A., Brajter-Toth, A. (1992). Overoxidized polypyrrole films: a model for the design of permselective electrodes. *Anal. Chem.*, 64 (6), 635-641.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДОПАМИНА НА ЭЛЕКТРОДЕ,  
МОДИФИЦИРОВАННОМ КОМПОЗИТОМ «ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ  
ВОССТАНОВЛЕННЫЙ ОКСИД ГРАФЕНА – ПОЛИ(ПИРРОЛ-3-КАРБОНОВАЯ  
КИСЛОТА)»

КУПРИЕНКО П. Ф.<sup>1</sup>, КУРЫСЬ Я. И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Киевский национальный университет технологий и дизайна

<sup>2</sup>Институт физической химии им. Л.В.Писаржевского НАН Украины

**Цель.** Установление возможности использования гибридных пленок на основе электрохимически-восстановленного оксида графена (ЭВОГ) и сопряженного полимера поли(пиррол-3-карбоновая кислота) (ППЗКК) для электрохимического определения допамина (ДА) в присутствии аскорбиновой (АК) и мочевиной (МК) кислот.

**Методика.** Для модифицирования электрода наноккомпозитом использованы электрохимические подходы. Электрохимические исследования модифицированного электрода проводили с помощью метода циклической вольтамперометрии.

**Результаты.** Установлено, что модифицирование GC-электрода пленочным наноккомпозитом на основе ЭВОГ и ППЗКК позволяет проводить электрохимическое детектирование ДА в области концентраций 20-1000 мкМ при наличии даже 50 кратного избытка АК, а также в присутствии МК. Селективность такого модифицированного электрода может быть связана с наличием карбоксильных групп в структуре полимера, которые способствуют адсорбции положительно заряженного ДА в отличие от отрицательно заряженных АК и МК.

**Научная новизна.** Впервые получен гибридный наноккомпозит на основе ЭВОГ и ППЗКК. Объединение в композите привлекательных функциональных свойств полимера и графенового материала обеспечивает эффективное электрохимическое детектирование ДА в присутствии АК и СК.

**Практическая значимость.** Полученные результаты могут быть использованы для электрохимического анализа ДА в лекарственных препаратах и биологических образцах.

**Ключевые слова:** модифицированные электроды, электроанализ, допамин, поли(пиррол-3-карбоновая кислота), восстановленный оксид графена.

ELECTROCHEMICAL DETECTION OF DOPAMINE ON THE ELECTRODE,  
MODIFIED WITH ELECTROCHEMICAL REDUCED GRAPHENE OXIDE –  
POLY(PYRROLE-3-CARBOXYLIC ACID) COMPOSITE

KUPRIIENKO P. F.<sup>1</sup>, KURYS Ya. I.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Kiev National University of Technologies and Design

<sup>2</sup>L.V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry of NAS of Ukraine

**Purpose.** Ascertaining the possibility of using hybrid films based on electrochemically reduced graphene oxide (ERGO) and a conjugated polymer poly (pyrrole-3-carboxylic acid) (PP3CA) for the electrochemical detection of dopamine (DA) in the presence of ascorbic (AA) and uric (UA) acids.

**Methodology.** Electrochemical approaches were used to modify the electrode with a nanocomposite. Electrochemical studies of the modified electrode were carried out using the cyclic voltammetry method.

**Findings.** It was founded that modifying the GC electrode with a film nanocomposite based on ERGO and PP3CA allows electrochemical detection of DA in the concentration range of 20-1000 μM in the presence of even 50-fold excess of AA, and also in the presence of UA. The selectivity of such a modified electrode may be due to the presence of carboxyl groups in the polymer structure that promote the adsorption of positively charged DA as opposed to negatively charged AA and UA.

**Originality.** A hybrid nanocomposite based on ERGO and PP3CA was obtained for the first time. The combination of attractive functional properties of the polymer and graphene material in the composite provides effective electrochemical detection of DA in the presence of AA and UA.

**Practical value.** The results obtained can be used for electrochemical analysis of DA in pharmaceuticals and biological samples.

**Key words:** modified electrodes, electroanalysis, dopamine, poly(pyrrole-3-carboxylic acid), reduced graphene oxide.