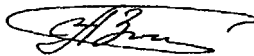


На правах рукописи

УДК 543.253:541.128.13



ЗИГАНШИНА СУФИЯ АСХАТОВНА

**ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗ И АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ
ДЕТЕКТИРОВАНИЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ
НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДАХ**

02.00.02 - аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

КАЗАНЬ - 2004

Работа выполнена на кафедре аналитической **химии** Химического института имени А.М. Бутлерова государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования "Казанского государственного университета им. В.И. Ульянова-Ленина"

Научные руководители: академик РАЕН и МАНВШ,
доктор химических наук,
профессор Будников Герман Константинович

кандидат химических наук,
доцент Шайдарова Лариса Геннадиевна

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор Половняк Валентин Константинович

кандидат химических наук
доцент Бабкина Софья Сауловна

Ведущая организация: Казанский государственный технический университет

Защита состоится "13" мая 2004 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного Совета К 212.081.04 по химическим наукам Казанского государственного университета по адресу:
г. Казань, ул. Кремлевская, 18. КРУ, Бутлеровская аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского Казанского государственного университета.

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу:
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, КГУ, Научная часть.

Автореферат разослан "13 " апреля 2004 г.

Ученый секретарь диссертационного Совета,
кандидат химических наук



А.Г. Зазыбин

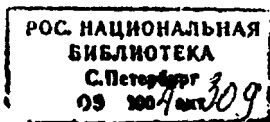
Актуальность исследования. Создание сенсоров на основе химически модифицированных электродов (ХМЭ) для определения различных органических соединений является перспективным направлением аналитической химии. Среди традиционно используемых в электрохимии индикаторных электродов ХМЭ на основе переносчиков электронов занимают особое место. Использование таких электродов позволяет уменьшить перенапряжение окисления (восстановления) анализируемых соединений, увеличить чувствительность определения, а также расширить круг объектов анализа.

Электрокаталитические свойства ХМЭ достигаются за счет иммобилизации редокс-медиаторов (металлов, их оксидов, металлокомплексов и полимерных материалов) на поверхности электродов или в их объеме.

Хорошо известно, что металлы платиновой группы и металлокомплексы являются наиболее эффективными катализаторами окисления - или восстановления различных органических соединений. Среди металлов платиновой группы рутений отличается своей способностью образовывать разнообразные устойчивые соединения в различных степенях окисления. Поэтому использование химически модифицированных электродов на основе рутения и его соединений открывает широкие возможности для электрокаталитического определения органических соединений. Электроды на основе металлофталоцианинов (МРС), привлекают внимание исследователей, так как этими макроциклическими комплексами металлов катализируется большой круг электрохимических реакций. Следует отметить, что значительное число работ посвящено изучению физических, химических и электрохимических свойств ХМЭ на основе соединений рутения и металлофталоцианинов. Однако сведения об использовании этих электродов в электроанализе различных органических соединений ограничены. Учитывая широкое практическое применение и биологическую важность различных серосодержащих органических соединений, разработка новых эффективных способов их определения является перспективным направлением аналитической химии.

Среди эффективных подходов к автоматизации аналитического процесса важное место занимает проточно-инжекционный анализ (ПИА). К его преимуществам следует отнести многообразие получаемой информации и высокую производительность. Сочетание гетерогенного электрокатализа с методологией ПИА позволяет значительно расширить аналитические возможности ХМЭ с электрокаталитическими свойствами. Поэтому поиск новых ХМЭ с электрокаталитическим откликом для вольтамперометрического определения и амперометрического детектирования серосодержащих соединений является актуальной задачей.

Работа выполнялась в соответствии с планами научно-исследовательских работ Казанского государственного университета по теме "Развитие теоретических и прикладных основ методов определения малых количеств биологически активных веществ" (№ гос. регистрации 0120107141), при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных



исследований (проект № 00-03-32389 и 03-03-33116) и совместного гранта CRDF и Российского Министерства образования "Basic Research & Higher Education" (REC-007).

Цель работы. Настоящая работа посвящена поиску новых способов вольтамперометрического определения серосодержащих соединений на химически модифицированных электродах с электрокаталитическими свойствами, используя ХМЭ на основе рутения и его соединений, а также комплексов фталоцианина с 3d-переходными металлами, в том числе и в условиях проточно-инжекционного анализа

Научная новизна.

➤ Разработаны способы изготовления химически модифицированных электродов на основе рутения, оксида рутения(IV), гексацианоферрата(II) рутения(III), а также комплексов фталоцианина с Fe(II), Co(II), Ni(II) и Cu(II). Найдены оптимальные соотношения компонентов модифицированных электродов.

➤ Получены вольтамперные характеристики окисления/восстановления серосодержащих аминокислот на разработанных ХМЭ. Предложены схемы механизмов электроокисления и электровосстановления цистеина, цистина и метионина.

➤ Сопоставлены каталитические свойства электродов на основе рутения, оксида рутения(IV) и гексацианоферрата(II) рутения(III) при окислении цистеина, цистина и метионина. Выявлено влияние природы и степени окисления центрального атома металлофталоцианинов на электрохимическое поведение серосодержащих аминокислот.

➤ Найдены условия (фоновый электролит, рН среды, электрохимические и гидродинамические параметры) амперометрического детектирования серосодержащих аминокислот на ХМЭ на основе оксида рутения(IV) и неорганической пленки из гексацианоферрата(II) рутения(III) в условиях проточно-инжекционного анализа.

➤ Разработаны способы вольтамперометрического определения некоторых серосодержащих аминокислот и пестицидов дитиокарбаминового ряда на ХМЭ на основе металлофталоцианинов.

➤ Установлена возможность вольтамперометрического детектирования продуктов гидролиза в системе холинэстеразы - тиохолиновый эфир с помощью электродов, модифицированных фталоцианинами Co(II) и Fe(II). Оценено влияние состава и способа изготовления первичного преобразователя на свойства медиаторного холинэстеразного биосенсора.

Практическая значимость работы. Использование разработанных ХМЭ на основе диоксида рутения и гексацианоферрата(II) рутения(III) в качестве детекторов ПИА-определений серосодержащих аминокислот представляет большой интерес для аналитической химии и практической медицины. Кроме того эти аминокислоты можно рассматривать как модельные соединения, содержащие различные функциональные группы серы: - SH, - S-, - S - S -. Поэтому полученные результаты могут быть использованы для определения других серосодержащих органических соединений.

Предложены методики совместного вольтамперометрического определения цистеина и цистина на электроде, модифицированном фталоцианином кобальта(II). Также предложены методики определения пестицидов дитиокарбаминового ряда, субстратов и ингибиторов холинэстеразы в условиях ПИЛ с помощью медиаторного холинэстеразного биосенсора на основе фталоцианина кобальта(II).

Апробация работы. Результаты исследований были доложены и обсуждены на Международных и Российских конференциях: Международной конференции по современным электроаналитическим методам (Прага, 1999), конференции по электрохимическим методам анализа — ЭМА-99 (Москва, 1999), IV Всероссийской конференции "Экоаналитика - 2000" с международным участием (Краснодар, 2000), 8-ой Европейской конференции по электроанализу ESEAC-2000 (Бонн, 2000), Поволжской конференции по аналитической химии (Казань, 2001), Всероссийской конференции "Актуальные проблемы аналитической химии (Москва, 2002), 9-ой Международной конференции по электроанализу (Краков, 2002), Международного симпозиума "Разделение и концентрирование в аналитической химии" (Краснодар, 2002), XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии (Казань, 2003), Итоговой конференции КГУ (Казань, 2002), II и III Научных конференциях молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета "Материалы и технологии XXI века" (Казань, 2001 и 2003), III и IV Всероссийских конференциях молодых ученых (Саратов, 2001 и 2003).

Публикации. По результатам работы опубликовано 6 статей и 14 тезисов докладов.

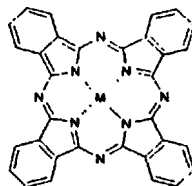
Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, двух глав результатов и их обсуждения, выводов и списка литературы из 153 наименований. Работа изложена на 168 страницах машинописного текста, содержит 46 рисунков и 24 таблицы.

Первая глава (Литературный обзор) дает представление о современном состоянии органической вольтамперометрии с ХМЭ, обладающими каталитическими свойствами. Во второй главе описаны условия проведения экспериментов, методики изготовления ХМЭ и объекты исследования. Третья глава посвящена обсуждению вольтамперометрических данных, полученных при электрокаталитическом окислении серосодержащих аминокислот на электродах, модифицированных рутением, оксидом рутения(IV) и гексацианоферратом(II) рутения(III). В четвертой главе анализируются данные по использованию ХМЭ на основе металлофталоцианинов в реакциях электроокисления некоторых серосодержащих органических соединений. Электрокаталитический отклик рассматриваемых ХМЭ использован для вольтамперометрического определения различных серосодержащих соединений в стационарных и проточных условиях.

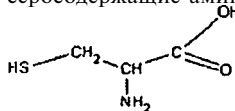
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для регистрации вольтамперных кривых использовали полярограф ПУ-1 и потенциостат ПИ-50-1-1. В работе использовали трехэлектродную ячейку. В качестве индикаторных электродов использовали электрод из стеклоуглерода (СУ), угольно-пастовый электрод (УПЭ) и химически модифицированные электроды диаметром 2.8 мм (для стационарных условий) или 2.5 мм (для проточно-инжекционного анализа). Электродом сравнения служил хлоридсеребряный, вспомогательным - платиновая проволока.

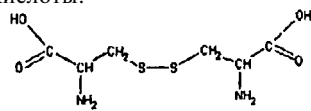
При изготовлении ХМЭ в качестве модификаторов использовали: электроосажденный рутений, оксид рутения(IV) (RuO_2), смешанновалентную пленку из гексацианоферрата(II) рутения(III) ($RuO-FeCN$), комплексы фталоцианина с 3d-переходными металлами ($Co(H)Pc$, $Fe(II)Pc$, $Cu(II)Pc$, $Ni(II)Pc$) со следующей структурой:



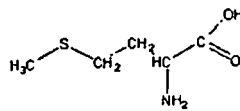
В качестве объектов исследования использовали следующие серосодержащие аминокислоты:



Цистеин

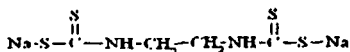


Цистин

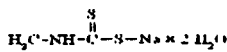


Метинин

и ипстициды дитиокарбаминового ряда:

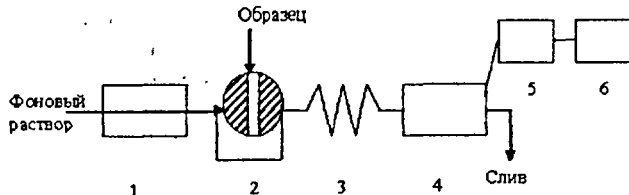


Набам



Карбатнон

Для ПИЛ была использована установка, включающая: перистальтический насос тина "ДЛВ-Г (1), инжектор (2), смеситель (3), ячейку (4), регистрирующее устройство - полярограф (5), совмещенный с самописцем (6).



При разработке медиаторных биосенсоров объектами исследования служили субстраты и ингибиторы холинэстеразы (ХЭ). В качестве специфических субстратов ХЭ применяли перекристаллизованные иодид (БТХИ) и хлорид (БТХХ) бутирилтиохолина.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Электрокаталитическое определение серосодержащих аминокислот на электродах, модифицированных рутением и его соединениями

1.1. Электрохимическое поведение серосодержащих аминокислот на угольно-пастовом электроде

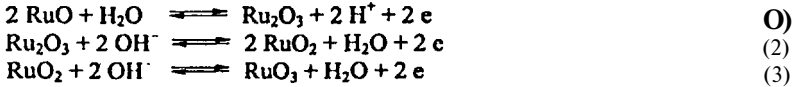
Все рассматриваемые серосодержащие аминокислоты содержат электроактивные группы. При электроокислении цистеина на УПЭ на фоне 0.1 М Na_2SO_4 на анодных вольтамперограммах регистрируются две волны, при потенциалах первой волны происходит окисление цистеина до цистина, который в свою очередь окисляется при потенциалах второй волны (табл. 1). Электроокисление метионина и цистина в этих условиях протекает с образованием одной волны (табл. 1). Величины токов окисления аминокислот пропорциональны концентрации аминокислот в узком диапазоне от 5×10^{-5} до 1×10^{-3} М для цистеина и от 1×10^{-5} до 1×10^{-4} М для цистина и метионина. Следует отметить низкую чувствительность и плохую воспроизводимость электрохимических сигналов. Использование электродов с закрепленными на их поверхности редокс-медиаторами позволяет исключить эти недостатки.

Таблица 1. Вольтамперные характеристики окисления цистина ($C = 1 \times 10^{-4}$ М), цистеина и метионина ($C = 1 \times 10^{-3}$ М) на УПЭ и ХМЭ на основе RuO_2

Субстрат	Электролит $C = 0.1$ М	УПЭ		ХМЭ	
		E_{ox} , В	I , мкА	E_{ox} , В	I , мкА
Цистеин	H_2SO_4	0.9	6.2	0.76	16.0
		1.3	7.1		
	Na_2SO_4	0.9	3.0	0.65	10.0
Цистин	H_2SO_4	1.3	7.1	1.4	24.0
		0.8	10.0	0.65	20.0
	NaOH	1.5	9.0	1.2	17.0
Метионин	H_2SO_4	1.25	10.0	1.04	30.0
				1.22	82.0
	Na_2SO_4	1.7	20.0	0.9	10.0
Метионин	H_2SO_4	1.0	28.0	1.4	90.0
		1.3	53.0	0.65	16.0
	NaOH	1.3	53.0	1.3	210.0
Метионин	H_2SO_4	1.5	6.8	0.96	0.2
				1.18	2.8
	Na_2SO_4	1.2	5.0	0.9	5.6
Метионин	NaOH			1.3	5.8
		1.4	35.0	0.7	17.5
				1.4	160.0

1.2. Электрохимическое поведение электродов, модифицированных рутением и его соединениями

Вольтамперограмма, полученная на УПЭ с электроосажденными частицами Ru на фоне боратного буферного раствора с pH 9.0 в области потенциалов от -0.2 В до + 1.4 В имеет три ступени (рис. 1, пунктирная линия). При потенциалах первой ступени ($E_{1/2} = 0.00$ В) происходит электронный перенос $\text{Ru(II)} \rightarrow \text{Ru(III)}$, при потенциалах второй ступени ($E_{1/2} = 0.75$ В) - $\text{Ru(III)} \rightarrow \text{Ru(IV)}$, а при $E_{1/2} = 1.05$ В частицы Ru(IV) окисляются до Ru(VI). Электрохимические реакции, протекающие между областью выделения водорода и кислорода на поверхности электрода с электроосажденными частицами рутения, описываются следующими схемами:



Вольтамперограммы, полученные на УПЭ, модифицированном RuO_2 , в различных фоновых электролитах, имеют разное количество волн. В кислых средах на фоновой вольтамперной кривой в рассматриваемой области потенциалов (от 0.0 В до 1.5 В) в связи с пассивацией поверхности электрода регистрируется один пик в достаточно далекой анодной области потенциалов. При $\text{pH} \geq 7$ на вольтамперограммах наблюдаются две ступени (рис. 2, пунктирная линия). Электрохимические реакции, протекающие в этой области потенциалов, соответствуют уравнениям (2,3).

На вольтамперограмме, полученной на СУ с электроосажденной пленкой из гексацианоферрата(II) рутения(III), регистрируемой в области потенциалов от -0.2 до 1.5 В, наблюдаются четыре хорошо выраженных анодных и обратных катодных пика (рис. 3, пунктирная линия). Основное отличие электрохимических характеристик гексацианометаллатов рутения, электроосажденных на поверхности электрода, по сравнению с осажденными частицами гексацианоферрата железа(II,III) состоит в том, что рутений может подвергаться окислению до более высоких степеней окисления, чем $3+$. Механизм стабилизации рутения в этих случаях включает образование кислородных мостиков между атомами металлов (Ru-0-Fe). Поэтому частицы рутения в высоких степенях окисления обозначают как оксо-частицы (-Ru(IV)O или -Ru(VI)O), а для пленки из гексацианоферрата(III) рутения(III), принято обозначение RuO-FeCN . Пик при потенциале -0.02 В обычно относят к редокс-паре Ru(II/III) ($E^0 = 0.08$ В), а пики при потенциалах 0.70, 0.90 и 1.18 В соответствуют окислению смешанновалентных частиц рутения, связанных с оксо- и циано]группами: $\text{Ru(III)} \rightarrow \text{Ru(IV)}$ ($E^0 = 0.81$ В), $\text{Ru(IV)} \rightarrow \text{Ru(VI)}$ ($E^0 = 1.15$ В) и $\text{Ru(VI)} \rightarrow \text{Ru(VII)}$ ($E^0 = 1.35$ В). Полученные пленки отличаются высокой электрохимической устойчивостью, которая проявляется только в кислой среде. Увеличение pH приводит к ухудшению формы пиков, уменьшению анодных и даже исчезновению катодных пиков. В щелочных растворах пленка не образуется, так как осадок ГЦМ разрушается.

1.3. Электроокисление серосодержащих аминокислот на ХМЭ на основе рутения и его соединений

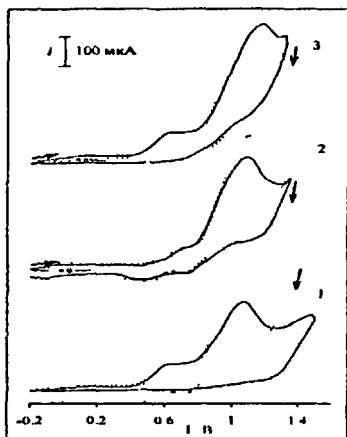


Рис 1 Вольтамперограммы окисления цистеина (1), цистина (2) и метионина (3) на УПЭ с электроосажденным рутением на фоне боратного буферного раствора с pH 9,0 фоновая кривая – пунктирная линия

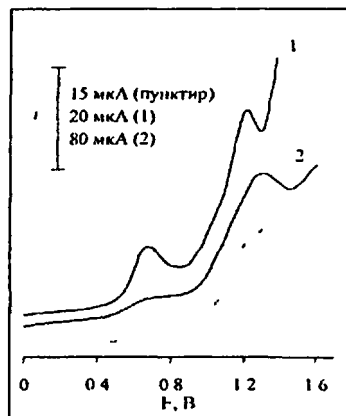
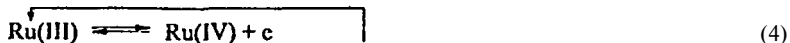


Рис 2 Вольтамперограммы окисления цистеина (1) и цистина (2) на УПЭ на основе RuO_2 в 0.5 M Na_2SO_4 фоновая кривая – пунктирная линия

Вольтамперограммы электроокисления серосодержащих аминокислот на УПЭ, модифицированном электроосажденными частицами Ru, представлены на рис 1 (сплошная линия). При окислении цистеина (кривая 1) на вольтамперной кривой на ХМЭ по сравнению с фоновой кривой (пунктирная линия) наблюдается двукратный прирост тока в области образования RuO_2 ($E_{\text{н}} = 0.6 \text{ В}$). Величина тока пика, соответствующего окислению RuO_2 до RuO_3 , наоборот уменьшается. Вероятно, это связано с тем, что образующийся в качестве продукта окисления цистин экранирует поверхность электрода. Подобное уменьшение высоты этого пика при $E \sim 1.0 \text{ В}$ наблюдается и при окислении цистина (кривая 2). В случае метионина (кривая 3) высота пика при $E_{\text{н}} = 0.6 \text{ В}$ увеличивается, а высота пика при $E_{\text{н}} = 1.00 \text{ В}$ остается без изменений. Таким образом, использование ХМЭ на основе электроосажденного Ru приводит к уменьшению перенапряжения окисления только цистеина и метионина (на 300 мВ и 600 мВ соответственно).

При электроокислении цистеина на ХМЭ на основе диоксида рутения на вольтамперной кривой наблюдается увеличение как первой, так и второй ступени, которые регистрируются уже в форме пиков (рис 2, кривая 1). Пик окисления тиола регистрируется при потенциале окисления модификатора, характерного для редокс-пары $\text{RuO}_2/\text{Ru}_2\text{O}_3$ (табл 1). Величина тока пика ($I_{\text{п}}$) возрастает по сравнению с токами окисления индивидуального модификатора и субстрата и зависит от концентрации (С) цистеина. Угловой коэффициент логарифмической зависимости тока пика ($I_{\text{п}}$) от скорости наложения потенциала (v) ($\Delta \lg I / \Delta \lg v$ коэффициент Семерано) на ХМЭ составлял

0.28, что свидетельствует о процессе, осложненном химической реакцией. Поэтому механизм электрокаталитического окисления цистеина включает электроокисление модификатора с образованием оксо- и гидроксочастиц $Ru(IV)$, которые окисляют цистеин. Схема электрокатализа имеет следующий вид:



где $R = -CH_2CH(NH_2)COOH$.

Таким образом, RuO_2 выступает в роли катализатора при электроокислении цистеина.

На вольтамперограмме окисления цистина на ХМЭ на основе RuO_2 регистрируются 2 волны (рис. 2, кривая 2). Первая волна не зависит от концентрации аминокислоты и связана с изменением степени окисления модификатора: $Ru(III) \rightarrow Ru(IV)$, а ток второго пика зависит от концентрации субстрата и соответствует окислению цистина. Замена УПЭ на ХМЭ также приводит к смещению потенциала окисления этой аминокислоты к меньшим анодным потенциалам. Следует отметить многократное увеличение тока пика окисления субстрата. Поскольку электрохимический сигнал окисления цистина регистрируется в области потенциалов, характерной для редокс-пары RuO_2/RuO_2 , то можно предположить, что в роли катализатора в этом случае выступает $Ru(VI)$. Большой прирост тока при окислении цистина на ХМЭ можно объяснить образованием растворимых форм $Ru(VI)$, например RuO_4^{2-} . Схема электрокатализа имеет следующий вид:



где $R = -CH_2CH(NH_2)COOH$, P – продукты окисления.

Диоксид рутения, включенный в состав УПЭ, проявляет каталитическую активность и при электроокислении метионина (табл. 1). Каталитический эффект выражается больше в уменьшении перенапряжения, чем в увеличении величины тока. При этом разность потенциалов увеличивается от ~ 500 мВ в кислой среде до ~ 800 мВ в щелочной (табл. 1).

Выбор фонового электролита обуславливается максимальным уменьшением эффекта перенапряжения и условиями регистрации наибольшего каталитического тока. Этим требованиям отвечает щелочная область рН. По мере увеличения рН число каталитически активных частиц на поверхности электрода растет, I_{ox} окисления рассматриваемых субстратов тоже возрастает (табл. 1). Поэтому для определения серосодержащих аминокислот на ХМЭ на основе RuO_2 в качестве фонового электролита был выбран 0.1 М раствор NaOH.

Вольтамперограммы окисления цистеина, цистина и метионина на ХМЭ на основе пленки $RuO-FeCN$ (сплошная линия) представлены на рис. 3. По сравнению с фоновой вольтамперной кривой, полученной на этом ХМЭ (пунктирная линия), для любой из рассматриваемых аминокислот фиксируется увеличение высоты пиков в области потенциалов, характерных для изменения

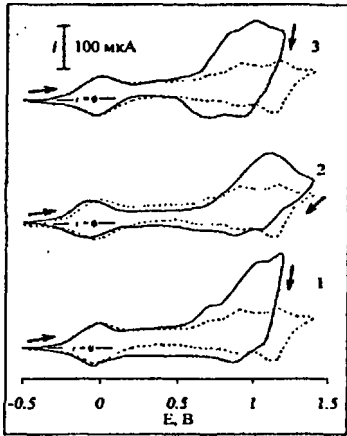
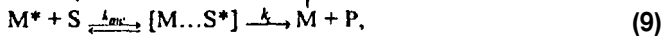


Рис. 3. Вольтамперограммы окисления цистеина (1), цистина (2) и метионина (3) на ХМЭ на основе пленки RuO-FeCN на фоне H_2SO_4 с pH 2.0, фоновая кривая - пунктирная линия

степени окисления модификатора. Величины токов этих пиков зависят от концентрации аминокислот. На этом основании можно сделать вывод, что аминокислоты окисляются при потенциалах окисления модификатора. Рассчитанные значения коэффициентов Семерано показали, что окисление аминокислот на ХМЭ протекает по ЕС-механизму ($\Delta I_{gI}/\Delta I_{gV} = 0.28, 0.22, 0.45$ для цистеина, цистина и метионина соответственно). Все эти факты указывают на то, что окисление аминокислот на ХМЭ на основе пленки RuO-FeCN происходит в соответствии с принципами электрокатализа.

Сопоставление вольтамперных кривых окисления серосодержащих аминокислот с фоновой кривой на рис. 6 приводит к выводу, что при окислении цистеина и метионина в роли катализатора выступают оксо- и гидроксочастицы Ru(IV) , а при окислении цистина - Ru(VI) .

Предполагая, что медиаторное окисление аминокислот сопровождается образованием интермедиата между катализатором и субстратом с последующим распадом на продукт реакции и окисленную форму катализатора, схему электрокатализа можно представить с позиций модели Михаэлиса-Ментена:



где M — модификатор (медиатор), S - субстрат, P - продукт реакции.

Уравнение Михаэлиса-Ментена для этого процесса имеет вид: $i_{\text{a}} = \frac{k_c \Gamma \text{M}^*}{1 + \frac{k_c \Gamma \text{M}^*}{k_{mc} \text{C}} + \frac{k_c \Gamma \text{M}^*}{k}} = \frac{k_c \Gamma \text{M}^*}{1 + \frac{k_c \Gamma \text{M}^*}{k_{mc} \text{C}} + \frac{k_c \Gamma \text{M}^*}{k}}$, где i_{a} — ток, Γ — поверхностная концентрация модификатора, A - площадь электрода, K_m - константа Михаэлиса-Ментена, C - концентрация субстрата, k - коэффициент пересчета.

Кинетические параметры окисления серосодержащих аминокислот на ХМЭ на основе RuO_2 и RuO-FeCN рассчитывали с помощью линеаризованной формы уравнения Михаэлиса-Ментена:

$$(i_{\text{a}})^{-1} = (K_c \times C)^{-1} + (K_c \times K_{mc})^{-1},$$

где K_c - константа скорости гетерогенной электрохимической реакции ($K_c = n \times F \times A \times k_c \times \Gamma \times k / K_m$), K_{mc} - условная константа Михаэлиса-Ментена ($K_{mc} = K_m / k$).

В табл. 2 приведены значения констант скоростей гетерогенных электрохимических реакций и условные константы Михаэлиса-Ментена, рассчитанные для реакций окисления серосодержащих аминокислот на ХМЭ на

основе RuO_2 и RuO-FeCN . Из табл. 2 видно, что в реакции окисления цистеина большую каталитическую активность проявляет электрод, модифицированный пленкой RuO-FeCN . Вероятно, формированию интермедиата способствует октаэдрическое строение координационного узла.

Таблица 2. Кинетические параметры окисления серосодержащих аминокислот на ХМЭ на основе RuO_2 и RuO-FeCN

Субстрат	ХМЭ на основе RuO_2 (0.1 М NaOH)		ХМЭ на основе RuO-FeCN (0.1 М H_2SO_4)	
	K_c , см/с	K_{me} , моль/л	K_c , см/с	K_{me} , моль/л
Цистеин	0.48	0.0013	0.433	0.017
Цистин	0.646	0.0093	0.289	0.0019
Метионин	0.136	0.0025	0.436	0.000076

Большая величина K_{me} , полученная при окислении цистина на ХМЭ на основе RuO_2 связана, вероятно, с большей адсорбцией ионизированных молекул цистина в щелочной среде. Подобное объяснение можно привести и для различия в кинетических характеристиках, полученных при окислении метионина на рассматриваемых ХМЭ.

Таким образом, наиболее эффективным катализатором в реакциях окисления серосодержащих аминокислот является гексацианоферрат(II) рутения(III), который можно использовать только в кислых растворах. Поэтому электрод с RuO-FeCN использовали при разработке методик определения рассматриваемых субстратов в кислых средах. При работе в растворах с нейтральным или щелочным значением pH применяли УПЭ, модифицированный RuO_2 .

1.4. Определение серосодержащих аминокислот на ХМЭ на основе диоксида и гексацианоферрата(II) рутения(III)

ХМЭ на основе RuO_2 был предложен для определения содержания серосодержащих аминокислот в модельных растворах в стационарных условиях. Уравнения регрессии для цистеина, цистина и метионина соответственно имеют следующий вид:

$$I_n = (10.7 \pm 0.4) + (1.3 \pm 0.1) \times 10^4 \times C; (I_n, \text{мкА}; C, \text{моль/л}); r = 0.99997,$$

$$I_n = (5.3 \pm 0.5) + (8.9 \pm 0.7) \times 10^6 \times C; (I_n, \text{мкА}; C, \text{моль/л}); r = 0.9980,$$

$$I_n = (2.4 \pm 0.2) + (7.7 \pm 0.3) \times 10^4 \times C; (I_n, \text{мкА}; C, \text{моль/л}); r = 0.99859.$$

Величины электрокаталитических токов пропорциональны содержанию цистеина в интервале концентраций от 1×10^{-6} М до 1×10^{-3} М, метионина - от 1×10^{-5} М до 1×10^{-3} М, а цистина - от 1×10^{-7} М до 1×10^{-5} М. Стандартное отклонение не превышает 6 % во всем диапазоне определяемых концентраций.

Изучение возможности использования ХМЭ для амперометрического детектирования серосодержащих аминокислот в ПИА-условиях проводили на ХМЭ на основе RuO_2 и пленки RuO-FeCN . Регистрация ПИА-сигнала проводилась в потенциостатическом режиме.

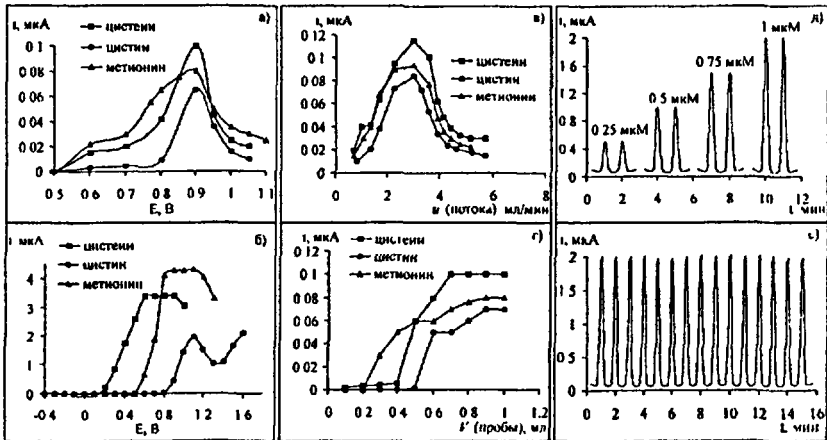


Рис. 4. Зависимость тока окисления серосодержащих аминокислот от потенциала электролиза (а, б), скорости потока (в), объема пробы (г), концентрации (д) (для цистеина) и времени эксплуатации электрода (е) (для цистеина) на УПЭ- RuO_2 и 0.1 M NaOH (а, в, г, д, е) и УПЭ- RuO-FeCN в $0.01 \text{ M H}_2\text{O}_4$ (б)

Максимум зависимости величины тока от накладываемого потенциала на ХМ' на основе RuO_2 наблюдается при $E=0.6 \text{ V}$ для цистеина и метионина и при $E = 0.9 \text{ V}$ для цистина (рис. 4, а), а на ХМЭ на основе электроосажденной пленки из RuO-FeCN - при $E = 0.6, 0.8, 1.0 \text{ V}$ для цистеина, метионина и цистина соответственно (рис.4, б). Изучена зависимость величины тока от скорости потока (u) и объема инжектируемой пробы (V) аминокислот на ХМЭ на основе RuO_2 и RuO-FeCN . Максимальная величина ПИА-сигнала наблюдается при $u = 3.0 \text{ мл/мин}$ (рис.4, в) и $V = 0.7 \text{ мл}$ для цистеина и 0.9 мл для цистина и метионина (рис.4, г). На рис.4 (д, е) в качестве иллюстрации представлены зависимости ПИА-сигнала цистеина на УПЭ с электроосажденной пленкой из RuO-FeCN от концентрации субстрата (д) и от времени эксплуатации ХМЭ (е).

Аналитические характеристики амперометрического ПИА-определения серосодержащих аминокислот на ХМЭ на основе RuO_2 и пленки из RuO-FeCN представлены в табл. 3. Разработанные методики ПИА-определения серосодержащих аминокислот на ХМЭ с каталитическими свойствами отличаются простотой и высокой чувствительностью. Определению серосодержащих аминокислот мешают соединения, проявляющие каталитическую активность в рассматриваемой области потенциалов, а также участвующие в реакции гетерогенного электрокатализа на ХМЭ.

Таким образом, ХМЭ на основе RuO_2 и RuO-FeCN могут быть использованы в качестве электрохимических сенсоров для амперометрического детектирования серосодержащих аминокислот в условиях ПИА. Предлагаемая методика может быть использована для определения серосодержащих аминокислот в биологических жидкостях и фармпрепаратах.

Таблица 3. Аналитические характеристики проточно-инжекционного определения серосодержащих аминокислот на ХМЭ

Субстрат	Диапазон концентраций, мкМ	Уравнение регрессии		R	C _{min} , нМ
		I = a + b×C, (I, мкА; C, мкМ)			
		a ± Δa	b ± Δb		
ХМЭ на основе RuO ₂					
Цистеин	0.005 – 5.0	0.013 ± 0.001	2.1 ± 0.1	0.9999	4.0
Цистин	0.009 – 5.0	0.0032 ± 0.0006	5.0 ± 0.4	0.9951	9.0
Метионин	0.01 – 5.0	0.0015 ± 0.0004	7.8 ± 0.3	0.9966	9.5
ХМЭ на основе RuO-FeCN					
Цистеин	0.006 – 5.0	0.038 ± 0.002	2.1 ± 0.1	0.9957	4.0
Цистин	0.01 – 5.0	0.0076 ± 0.0001	0.345 ± 0.001	0.9970	8.0
Метионин	0.05 – 5.0	0.0112 ± 0.0001	0.138 ± 0.001	1.0000	15.0

Для селективного определения серосодержащих аминокислот в сложных по составу объектах необходимо предварительное разделение аминокислот. Однако при анализе объектов, не содержащих мешающих определению аналитов компонентов, возможно и прямое ПИЛ-определение рассматриваемых серосодержащих аминокислот.

2. Электрокаталитическое определение серосодержащих соединений на ХМЭ на основе металлофталоцианинов

2.1: Электрохимическое поведение электродов, модифицированных комплексами фталоцианина с 3d-переходными металлами

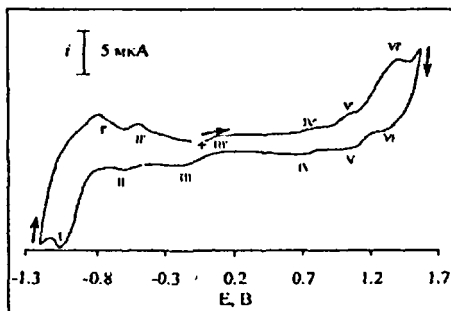


Рис. 5. Вольтамперограмма, полученная на УПЭ, модифицируемом CoPc на фоне 0.5 М Na₂SO₄

На рис. 5 представлена циклическая вольтамперограмма, полученная на УПЭ с включенным комплексом CoPc. В соответствии с литературными данными анодно-катодные пики при E = -0.5 и 0.8 В (пики II и IV) соответствуют редокс парам Co^{II}/Co^I и Co^{III}/Co^{II}, т.е. происходит изменение степени окисления центрального атома. При E = 1.05 и 1.4 В (пики V и VI) окисляется координированный лиганд, а при E = -1.0 В (пик I) он восстанавливается. Превышение высот пиков, соответствующих одноэлектронному переносу электрона с лиганда, по сравнению с аналогичными переносами с центрального атома обычно объясняется участием в электрохимической реакции нескольких слоев MPc. Наряду с процессами, связанными с окислением (восстановлением) центрального иона металла и органического лиганда на вольтамперограмме в области ~0.0 В (пик III)

наблюдается пара максимумов, связанных с процессами электровосстановления кислорода, вероятно, присутствующего в угольной пасте, а на анодной ветви имеются максимумы, соответствующие окислению образующихся при восстановлении кислорода гидроксильных групп. Аналогичная картина наблюдается для других металлокомплексов.

Металлофталацианины, введенные в состав УПЭ, проявляют каталитическую активность при электроокислении серосодержащих аминокислот, причем в зависимости от природы иона металла в комплексе, субстрата, а также условий проведения эксперимента в качестве катализатора может выступать центральный атом в различной степени окисления или координированный лиганд.

2.2. Электрокатализ некоторых серосодержащих соединений на ХМЭ на основе металлофталацианинов

Электрокатализ цистеина на УПЭ на основе металлофталацианинов

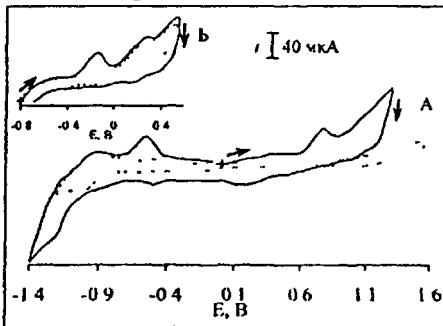
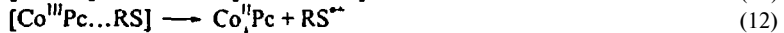
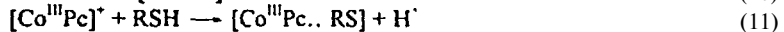


Рис. 6 Вольтамперограммы, полученные на УПЭ на основе СоРс, в отсутствие и присутствии цистеина ($c = 1 \times 10^{-2} M$) на фоне $0.5 M Na_2SO_4$ (А) и $0.5 M NaOH$ (Б)

Вольтамперофаммы, полученные на электроде, модифицированном СоРс, в отсутствие (пунктирная линия) и присутствии (сплошная линия) цистеина приведены на рис. 6. При добавлении цистеина в раствор $0.5 M Na_2SO_4$ величина пика окисления модификатора при $E = 0.8 V$ возрастает и линейно изменяется с ростом концентрации субстрата, т.е. электрокатализ цистеина протекает при потенциалах, характерных для редокс-пары $Co^{III}Pc/Co^{II}Pc$ (рис. 6-А) При этом существенную роль играют координация молекул субстрата с металлическим центром комплекса МРс. С учетом процесса экстраординации схему электрокатализа можно представить следующим образом:



При регистрации вольтамперограммы, начиная с $E = -0.8 V$, в щелочной среде каталитический эффект наблюдается уже в другой области потенциалов, характерной для редокс-пары $Co^{II}Pc/Co^{I}Pc$ (рис 6-Б) Механизм процесса сводится к окислению цистеина электрогенерированными частицами $Co^{II}Pc$ и выражается следующей схемой.

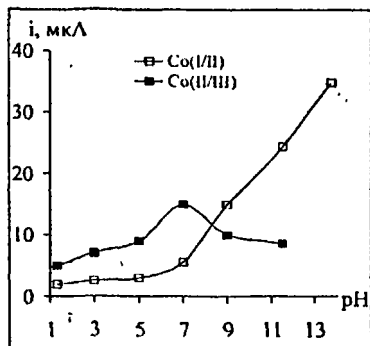
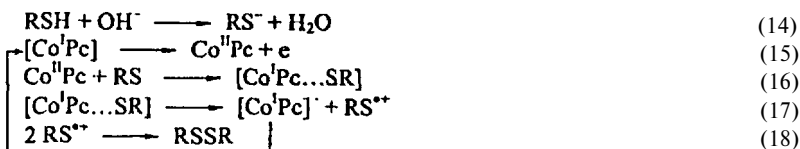


Рис. 7. Зависимости тока окисления цистеина на ХМЭ на основе CoPc от pH при $E = -0.5 \text{ В}$ (\square) и $E = 0.8 \text{ В}$ (\blacksquare)

Электрохимическое поведение аминокислот зависит от pH раствора. При окислении цистеина на электроде на основе CoPc (рис. 7) получены разные зависимости каталитических токов пиков при $E = -0.5$ и 0.8 В от pH. В первом случае каталитический ток с ростом pH увеличивается, что, вероятно, связано с увеличением доли анионных форм аминокислоты. Во втором случае максимальный каталитический эффект наблюдается в нейтральной среде. Уменьшение каталитического эффекта при $\text{pH} > 7$ можно объяснить мешающим влиянием гидроксильных групп, которые окисляются в близкой или в той же области pH, что и CoPc. Были сопоставлены вольтамперные характеристики электроокисления цистеина на электродах, модифицированных Fe(II)Pc, Co(II)Pc, Ni(II)Pc и Cu(II)Pc (табл. 4).

Таблица 4. Вольтамперные характеристики окисления цистеина ($C = 1 \times 10^{-2} \text{ М}$) на УПЭ и ХМЭ на основе металлофталоцианинов

УПЭ		Катализатор (MPc)	ХМЭ				$\frac{I_{\text{кат}}}{I_{\text{анод}}}$
$E_{\text{н}}(\text{С}), \text{ В}$	$I_{\text{с}}', \text{ мкА}$		$E_{\text{п}}(\text{MPc}), \text{ В}$	$I_{\text{MPc}}, \text{ мкА}$	$E_{\text{кат}}, \text{ В}$	$I_{\text{кат}}, \text{ мкА}$	
Фон - 0.5 М Na ₂ SO ₄							
0.8 1.44	8.4 16.0	CoPc	0.73 1.05	0.8 10.0	0.75 1.75	6.0 300.0	7.5 30.0
		FePc	0.8 1.03	5.0 20.0	0.87 1.5	35.0 500.0	7.0 25.0
		CuPc	0.4 1.6	3.0 64.0	0.4 1.6	6.0 725.0	2.0 11.33
		NiPc	0.56 1.00	2.0 50.0	0.6 1.2	5.2 660.0	2.6 13.2
Фон - 0.5 М Н ₂ SO ₄							
0.9 1.3	3.3 4.0	CoPc	0.45 0.82	3.0 2.0	0.48 0.7	9.0 5.0	3.0 2.5
Фон - 0.5 М NaOH							
0.8 1.48	20.0 18.0	CoPc	-0.25	1.0	-0.23	6.5	6.5

Полученные значения токов окисления цистеина позволяют расположить МРС по их каталитической активности в следующий ряд: $\text{CoPc} \geq \text{FePc} \gg \text{NiPc} > \text{CuPc}$. Этот ряд сохраняется для различных частиц – $\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}$, и $\text{Co}^{\text{III}}\text{Pc}$, выступающих в роли катализатора, т.е. среди металлофталоцианинов наиболее эффективным катализатором является CoPc.

Экстракция цистеина в вазелиновое масло в присутствии МРС

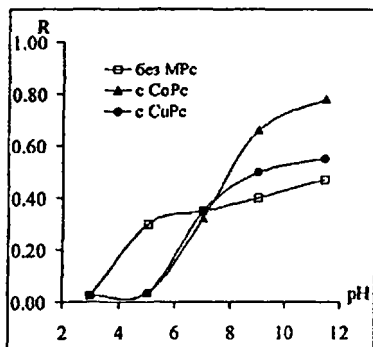
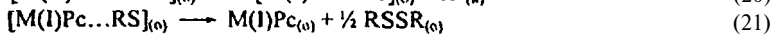
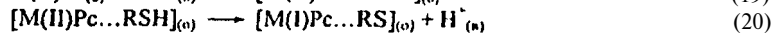


Рис. 8. Зависимость степени извлечения цистеина в вазелиновое масло от pH в отсутствие (□) и присутствии CoPc (▲) и CuPc (●)

имеющимися в литературе сведениями о взаимодействии цистеина с металлофталоцианинами в органических растворителях можно предположить, что в вазелиновом масле происходит каталитическое окисление цистеина. В схеме экстракции предполагается образование комплекса металлофталоцианина с цистеином, который в присутствии кислорода распадается на цистив и исходную форму комплекса:



В присутствии CoPc в органическом слое степень извлечения цистеина с увеличением pH возрастает и достигает постоянного значения в щелочной области pH (рис. 8). Однако при накоплении аминокислоты на поверхности ХМЭ получен монотонный рост тока окисления цистеина для редокс-пары $\text{Co}^{\text{I}}/\text{Co}^{\text{II}}$ в зависимости от pH (рис. 7). Это различие объясняется возможным конкурирующим процессом образования аддукта МРС и кислорода – $[\text{M(II)Pc...O}_2]$ в вазелиновом масле при $\text{pH} > 9$.

Несмотря на то, что схемы гетерогенного и гомогенного катализа отличаются, ряд зависимости каталитической активности МРС от природы центрального атома сохраняется. Как в случае гетерогенного электрокатализа

Накопление аминокислоты на поверхности УПЭ на основе вазелинового масла происходит по экстракционному механизму, поэтому была изучена эффективность экстракции цистеина в системе вода - вазелиновое масло в присутствии и отсутствие МРС при разных значениях pH. Большая экстрагируемость цистеина в отсутствие МРС наблюдается в области нейтральных значений pH (рис 8), где аминокислота находится в форме нейтральных молекул. В ходе экстракции цистеина в вазелиновое масло в присутствии CoPc наблюдали изменение окраски слоя органического растворителя и выпадение осадка цистина. По аналогии с

на ХМЭ на основе МРС (табл. 4), так и в случае гомогенного катализа в системе вода - вазелиновое масло СоРС является более эффективным катализатором, чем комплекс меди (рис. 8).

Известно, что окисление цистеина на ХМЭ на основе СоРС сопровождается образованием интермедиата. Поэтому схему электрокатализа можно представить с позиций модели Михаэлиса-Ментена.

В табл. 5 приведены кинетические параметры окисления цистеина при участии разных каталитически активных частиц. Большой каталитической активностью обладают электрогенерированные частицы $\text{Co}^{\text{III}}\text{Pc}^+$.

Таблица 5. Кинетические параметры окисления цистеина на ХМЭ на основе СоРС на фоне $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$

Субстрат	Редокс пара $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$		Редокс пара $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$	
	K_m , см/с	K_{me} , моль/л	K_m , см/с	K_{me} , моль/л
Цистеин	9.53	0.0008	19.92	0.0018

Электрокатализ цистина на УПЭ на основе металлофталоцианинов

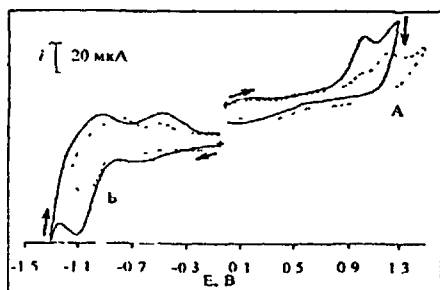
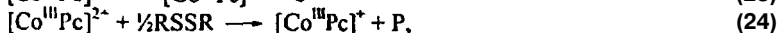


Рис. 9 Вольтамперограммы окисления (А) и восстановления (Б), полученные на ХМЭ на основе СоРС, в отсутствие и присутствии цистина ($C = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$) на фоне $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$

Электрокатализ в обоих случаях проявляется в смещение потенциала и многократном увеличении тока. В связи с отсутствием в литературе доказательств экстраординации цистина и металлофталоцианина, можно предположить, что электрокатализ цистина на ХМЭ протекает по внешнесферному механизму, а МРС выступает в роли переносчика электронов.



где P – продукты реакции.

Однако, принимая во внимание результат экотракцин цистина и вазелиновое масло, нельзя исключать возможного связывания аминокислоты с МРС. Несмотря на значительную экстрагируемость самой аминокислоты в чистом

Каталитическое окисление цистина происходит при $E \sim 1.0 \text{ V}$, при потенциалах окисления координированного лиганда (рис. 9-А). При катодном сканировании потенциала происходит электрокаталитическое восстановление цистеина при $E \sim -1.0 \text{ V}$, т.е. в области восстановления фталоцианинового лиганда (рис. 9-Б). Каталитический эффект при окислении цистина наблюдается только в кислой и нейтральной средах, а в щелочной среде каталитический ток экранируется разрядом фонового электролита.

вазелиновое масло, в присутствии в нем металлокомплекса степень извлечения цистина возрастает. Таким образом, МРс проявляют каталитическую активность и при окислении, и при восстановлении цистина.

Электрохимическое поведение метионина на УПЭ на основе СоРс

При окислении метионина на ХМЭ на основе СоРс не наблюдается какого-либо прироста тока окисления модификатора, т.е. каталитический эффект окисления аминокислоты на ХМЭ отсутствует. Вероятно, координационная связь между метионином и СоРс не образуется. Это предположение подтверждается также отсутствием влияния металлофталоцианинов на степень извлечения аминокислоты в вазелиновое масло при разных значениях рН раствора. Таким образом, ХМЭ на основе МРс не пригодны для вольтамперометрического определения метионина.

Электрокатализ пестицидов дитиокарбаминового ряда на электродах, модифицированных металлофталоцианинами

Электрокаталитический отклик электрода, модифицированного СоРс при окислении цистеина, может быть использован для определения других сульфгидрильных соединений. Установлена каталитическая активность электродов на основе МРс при окислении карбатиона и набама. Вольтамперные характеристики окисления этих соединений на ХМЭ на основе МРс приведены в табл. 6.

Таблица 6. Вольтамперные характеристики электроокисления карбатиона и набама ($C = 1 \times 10^{-3}$ моль/л) на УПЭ, модифицированных МРс на фоне 0.5 М Na_2SO_4

Субстрат (S)	$E_{1/2}$ (S), В	I_s , мкА	Катализатор (МРс)	$E_{1/2}$ (МРс), В	$I_{МРс}$, мкА	$I_{кат}$, мкА	$\frac{I_{кат} - I_{1/2}}{I_{1/2}}$
Карбатион	0.85	3.4	FePc	0.75	2.0	15.5	6.0
			CoPc	0.70	1.8	16.2	7.0
			CuPc	1.14	2.1	2.1	0
Набам	0.93	3.2	FePc	0.75	2.0	14.2	5.5
			CoPc	0.70	1.8	12.8	5.3
			CuPc	1.14	2.1	2.1	0

Установлено, что среди комплексов фталоцианина с 3d-переходными металлами каталитическая активность наблюдается в присутствии СоРс и FeРс, а активность комплексов меди близка к нулю. Таким образом, электроды на основе FeРс и СоРс могут быть использованы для электрокаталитического определения карбатиона и набама.

2.3. Применение ХМЭ на основе МРс для электрокаталитического определения некоторых серосодержащих соединений

Предложено несколько методик индивидуального и совместного определения цистеина и цистина по электрокаталитическим сигналам, регистрируемым на УПЭ на основе СоРс, а также вольтамперометрического

определения карбатиона и набама. Разработанные методики отличаются простотой и высокой чувствительностью. Аналитические характеристики определения цистеина, цистина, карбатиона и набама на ХМЭ на основе МРС представлены в табл. 7.

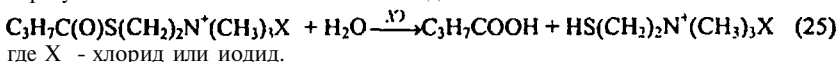
Таблица 7. Аналитические характеристики определения цистеина, цистина, карбатиона и набама на УПЭ, модифицированных МРС на фоне

Субстрат	МРС	Диапазон концентраций, моль/л	E _н , В	Уравнение регрес $0.5 M Na_2SO_4$		R
				I = a + bxC, (I, мкА; C, моль/л)		
				a ± Δa	b ± Δb	
Цистеин	CoPc	$5 \times 10^{-4} \div 1 \times 10^{-3}$	-0.5	3.3 ± 0.2	$(5.72 \pm 0.01) \times 10^2$	0.998
			0.8	45.2 ± 0.5	$(2.06 \pm 0.02) \times 10^4$	0.999
Цистин	CoPc	$5 \times 10^{-5} \div 1 \times 10^{-3}$	1.1	6.67 ± 0.04	$(3.07 \pm 0.05) \times 10^5$	0.9996
			-1.2	157.5 ± 0.3	$(1.55 \pm 0.06) \times 10^5$	0.9992
Карбатион	FePc	$5 \times 10^{-8} \div 1 \times 10^{-3}$	0.75	0.06 ± 0.01	$(4.2 \pm 0.2) \times 10^2$	0.9993
Набам	FePc	$5 \times 10^{-8} \div 1 \times 10^{-3}$	0.75	0.04 ± 0.04	$(5.1 \pm 0.4) \times 10^5$	0.9995

2.4. Использование медиаторного электрода на основе CoPc при разработке холинэстеразных биосенсоров

Установлена возможность вольтамперометрического детектирования продуктов гидролиза в системе холинэстераза (ХЭ) - тиохолиновый эфир с помощью электрода, модифицированного комплексом CoPc.

В результате холинэстеразного гидролиза галогенида бутирилтиохолина образуются масляная кислота и галогенид тиохолина:



Из продуктов гидролиза на графитовом электроде способны окисляться в доступной области потенциалов сульфгидрильные соединения и иодид-ионы. Установлено, что на вольтамперограмме, регистрируемой на электроде, модифицированном CoPc, в системе ХЭ-БТХИ наблюдается пик при E_н = 0.70 В, который характеризует суммарно два процесса: гетерогенное каталитическое окисление образующегося в результате ферментативной гидролиза тиохолина с участием иммобилизованного в состав ХМЭ комплекса CoPc и гомогенное каталитическое окисление тиола с участием иодид-ионов.

Исследованы варианты изготовления медиаторных холинэстеразных биосенсоров на основе фталоцианина кобальта(II). Рассмотрено влияние состава угольной пасты, способа иммобилизации ХЭ и медиатора, природы защитной полимерной пленки на свойства биосенсора. Подобран оптимальный состав медиаторного холинэстеразного биосенсора. Объемный электрод состоит из угольной пасты, содержащей CoPc в качестве медиатора и иммобилизованную глутаровым альдегидом (ГА) холинэстеразу, покрытый тонкой пленкой желатина. Для пленочного электрода более чувствительный отклик биосенсора был получен при последовательном нанесении поверх угольной пасты медиатора CoPc, смеси ХЭ с ГА и слоя желатина.

Разработанный медиаторный холинэстеразный биосенсор был использован для определения субстрата ХЭ - БТХИ в ПИА. Определены условия регистрации ПИА-сигнала: $E = 0.60 \text{ В}$, $u = 3.0 \text{ мл/мин}$, $V = 0.5 \text{ мл}$. Оценены аналитические и метрологические характеристики метода. Линейная зависимость величины аналитического сигнала от концентрации субстрата наблюдается в интервале двух порядков: $(1 \times 10^{-5} \div 1 \times 10^{-3})$ моль/л, $S_r < 0.07$. Разработаны способы определения некоторых ингибиторов ХЭ: ионов металлов меди(II), кадмия(II) и цинка(II) с помощью медиаторного холинэстеразного биосенсора. Установлено, что включение медиатора в состав биосенсора в большей степени сказывается на чувствительности определения ингибитора, чем на величине его предела обнаружения.

ВЫВОДЫ

1. Сопоставлены каталитические свойства различных форм рутения при гетерогенном электроокислении серосодержащих соединений на химически модифицированных электродах. Установлено, что оксо- и гидроксочастицы Ru(IV), образующиеся на поверхности графитовых электродов с электроосажденным рутением и гексацианоферратом(II) рутения(III) или на поверхности угольно-пастового электрода с включенным оксидом рутения(IV), проявляют каталитическую активность по отношению к цистеину и метиопину, а частицы Ru(VI) в составе электродов на основе оксида рутения(IV) и гексацианоферрата(II) рутения(III) — по отношению к цистину. Электрокаталитический эффект на ХМЭ по сравнению с немодифицированным электродом проявляется в уменьшении потенциала и увеличении тока пиков окисления органических соединений. Кинетические параметры подтверждают высокую каталитическую активность этих электродов.

2. Среди комплексов фталоцианина с 3d-переходными металлами, введенных в состав угольных паст, более эффективным катализатором при электроокислении цистеина на ХМЭ является комплекс кобальта(II). В качестве катализаторов могут выступать частицы $\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}$ и $\text{Co}^{\text{III}}\text{Pc}$, причем большей каталитической активностью обладают электрогенерированные частицы $\text{Co}^{\text{III}}\text{Pc}$. Электрокаталитическое окисление (восстановление) цистина происходит при потенциалах окисления (восстановления) фталоцианинового лиганда. При окислении метионина на электродах, модифицированных металлофталоцианинами, каталитический эффект не обнаружен.

3. Величина каталитического тока окисления серосодержащих аминокислот зависит от pH раствора. Стабильный отклик ХМЭ с электроосажденным рутением наблюдается в щелочной среде, а на основе гексацианоферрата(II) рутения(III) — при $\text{pH} < 2.0$. Электрод на основе диоксида рутения можно использовать при любых значениях pH, наибольшие токи получены в щелочной среде. Рост аналитического сигнала при изменении pH раствора от 2.0 до 13.0 зафиксирован и на УПЭ на основе вазелинового масла с включенными металлофталоцианинами. Степень извлечения цистеина и цистина в вазелиновое масло в присутствии CoPc или CuPc также растет в этой области pH. В условиях катализа в системе вода - вазелиновое масло

фталоцианин кобальта также является более эффективным катализатором, чем комплекс меди.

4. Разработаны способы вольтамперометрического определения цистеина и цистина при совместном присутствии на электроде, модифицированном фталоцианином кобальта с пределом обнаружения $n \times 10^6$ моль/л. Предложен электрокаталитический способ определения серосодержащих аминокислот на ХМЭ на основе RuO_2 в линейном интервале концентраций $1 \times 10^{-6} \div 1 \times 10^{-3}$ М для цистеина, $1 \times 10^{-7} \div 1 \times 10^{-5}$ для цистина, $1 \times 10^{-5} \div 1 \times 10^{-3}$ для метионина и на ХМЭ на основе гексацианоферрата(II) рутения(II), в том числе в условиях ПИА с пределом обнаружения на уровне нмоль. Стандартное отклонение не превышает 3 %.

5. Электрокаталитический отклик электрода, модифицированного фталоцианином кобальта, по отношению к сульфидрильным соединениям был использован для вольтамперометрического определения пестицидов дитиокарбаминового ряда — карбатиона и набама с нижней границей определяемых содержаний $n \times 10^{-7}$ моль/л, амперометрического детектирования в системе холинэстераза - тиохолиновых эфир, а также при разработке медиаторного холинэстеразного биосенсора. Установлено влияние состава угольной пасты, способа иммобилизации холинэстеразы и медиатора, природы защитной полимерной пленки на свойства холинэстеразного биосенсора на основе ХМЭ с фталоцианином кобальта(II).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. Шайдарова Л.Г. Химически сенсоры на основе модифицированных металлофталоцианинами электродов и их использование для электрокаталитического определения сероорганических соединений / Л.Г.Шайдарова, С.А.Зарипова (Зиганшина), Г.К.Будников // Электрохимические, оптические и кинетические методы в химии: Сб. ст. - Казань. КРУ, 2000. - С.232-240.
2. Шайдарова Л.Г. "Электрокаталитическое определение пестицидов на основе дитиокарбаматов на электродах, модифицированных металлофталоцианинами / Л.Г.Шайдарова, Г.К.Будников, С.А.Зарипова (Зиганшина) // Журн. аналит. химии. 2001. Т.56. № 8. С.839-845.
3. Шайдарова Л.Г. Электрокаталитический отклик электродов, модифицированных металлофталоцианинами, в системе холинэстераза - тиохолиновый эфир / Л.Г.Шайдарова, А.Ю.Фомин, С.А.Зиганшина, Э.П.Медянцева, Г.К.Будников // Журн. аналит. химии. - 2002. - Т. 57, № 2. - С. 178-184.
4. Шайдарова Л.Г. Электрокаталитическое окисление цистеина и цистина на угольно-пастовом электроде, модифицированном оксидом рутения (IV) / Л.Г.Шайдарова, С.А.Зиганшина, Г.К.Будников // Журн. аналит. химии. - 2003. - Т. 58, № 6. - С. 640-645.

5. Шайдарова Л.Г. Электрокаталитическое окисление и проточно-инжекционное определение серосодержащих аминокислот на графитовых электродах, модифицированных пленкой из гексацианоферрата рутения / Л.Г.Шайдарова, С.А.Зиганшина, Л.Н.Тихонова, Г.К.Будников // Журн. аналит. химии. -2003. - Т.58, № 12. - С. 1277-1284.
6. Шайдарова Л.Г. Амперометрические холинэстеразные биосенсоры на основе угольно-пастовых электродов с фталоцианином кобальта / Л.Г.Шайдарова, С.А.Зиганшина, Э.П.Медянцева, Г.К.Будников // Журн. прикладной химии. -2004. - Вып.77, № 2. -С.244-255.
7. Шайдарова Л.Г. Вольтамперометрическое определение пестицидов на основе дитиокарбаминных кислот на электродах, модифицированных металлофталоцианинами / Л.Г.Шайдарова, Л.Г.Попеску, Г.К.Будников, С.А.Зарипова (Зиганшина) // XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. 25 - 29 мая, 1998. Москва (Россия). - М., 1998. - С.271.
8. Shaidarova L.G. Electrocatalytic response during voltammetric determination of sulfhydryl compounds and its using in cholinesterase enzyme systems / L.G.Shaidarova, A.Yu.Fomin, S.A.Zaripova (Ziganshina), E.P.Medyantseva, H.C.Budnikov // Abstracts of International Conference on Modern Electroanalytical Methods. September 19-23, 1999. Sec. (Czech Republic). - Sec, 1999.-PO/70.
9. Шайдарова Л.Г. Использование электродов, модифицированных металлофталоцианинами, в проточном анализе серосодержащих органических соединений / Л.Г.Шайдарова, С.А.Зарипова (Зиганшина), А.Ю.Фомин, Г.К.Будников, И.М.Фицев // Тезисы докладов конференции "ЭМА-99". 6-8 декабря, 1999. Москва (Россия). - М., 1999. - Р. 239-240.
10. Shaidarova L.G. Electrocatalytic flow, detection of some s-containing compounds on metallophthalocyanine modified electrodes / L.G.Shaidarova, A.Yu.Fomin, S.A.Zaripova (Ziganshina), I.M.Fitscv, H.C.Budnikov // Abstracts of International Conference on Electroanalytical Chemistry. "ESEAC-2000". June 11-15, 2000. Bonn (Germany). - Bonn, 2000. - P.E16.
11. Шайдарова Л.Г., (Зиганшина) С.А., Фомин А.Ю., Будников Г.К. Амперометрическое детектирование органических соединений на электродах, модифицированных металлофталоцианинами, в проточном анализе / Л.Г.Шайдарова, С.А.Зарипова (Зиганшина), Л.Ю.Фомин, Г.К.Будников // В кн.: Анализ объектов окружающей среды. Тез. докл. IV Всероссийской конференции "Экоаналитика-2000". 17 - 23 сентября, 2000. Краснодар (Россия). - Краснодар, 2000. - С. 144-145.
12. Зиганшина С.А. Электрокаталитическое определение серосодержащих аминокислот на электродах, модифицированных оксидом рутения / С.А.Зиганшина, Л.Н.Тихонова, Л.Г.Шайдарова, Г.К.Будников // Тезисы доклада III Всероссийской конференции молодых ученых. 3-5 сентября, 2001. Саратов (Россия). - Саратов, 2001. - С. 161.
13. Зиганшина С.А., Имобилизация холинэстеразы на угольно-пастовом электроде, модифицированном фталоцианином кобальта / С.Л.Зиганшина, Л.Г.Шайдарова, Р.Ч.Юронец-Лужаева, Э.П.Медянцева, Г.К.Будников //

- Тезисы доклада III Всероссийской конференции молодых ученых. 3 — 5 сентября, 2001. Саратов (Россия). - Саратов, 2001. - С. 236.
14. Шайдарова Л.Г. Использование электрокаталитических свойств металлофталоцианинов при разработке холинэстеразных биосенсоров / Л.Г.Шайдарова, С.А.Зиганшина, Р.Ч.Юранец-Лужаева, Э.П.Медянцева, Г.К.Будников // Тезисы докладов Поволжской конференции по аналитической химии. 20 - 22 ноября, 2001. Казань (Россия). - Казань, 2001.-С. 56.
 15. Зиганшина С.А. Электрокаталитическое определение цистина и цистеина на химически модифицированном электроде / С.А.Зиганшина, А.В.Гедмина, Л.Г.Шайдарова, Г.К.Будников// Тезисы докладов II Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета. "Материалы и технологии XXI века". 5 - 6 декабря, 2001. Казань (Россия). -Казань, 2001.-С. 34.
 16. Зиганшина С.А. Проточно-инжекционное определение некоторых серосодержащих кислот на химически модифицированных электродах / С.А.Зиганшина, Л.Г.Шайдарова, Г.К.Будников // Всероссийская конференция "Актуальные проблемы аналитической химии". Тезисы докладов. 11-15 марта, 2002. Москва (Россия). - М., 2002. - Т.2. - С. 124.
 17. Shaidarova L.G. Electroanalytical response of electrode modified by cobalt(II) phthalocyanine during oxidation of some organic compounds / L.G.Shaidarova, S.A.Ziganshina, A.V.Gedmina, H.K.Budnikov // 9th International Conference on Electroanalysis. June 9-13,2002. Cracow (Poland). - Cracow, 2002. - P13.
 18. Шайдарова Л.Г. Концентрирование и электрокаталитическое определение некоторых серосодержащих аминокислот на электродах, модифицированных металлофталоцианинами / Л.Г.Шайдарова, С.А.Зиганшина, Г.К.Будников // Международный симпозиум "Разделение и концентрирование в аналитической химии". 6 - 11 октября, 2002. Краснодар (Россия). - Краснодар, 2002. - С. 122-123.
 19. Шайдарова Л.Г. Электрокатализ и амперометрическое детектирование серосодержащих аминокислот на электродах, модифицированных рутением и его соединениями / Л.Г.Шайдарова, С.А.Зиганшина, Л.Н.Тихонова, Г.К.Будников // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов. 21 - 26 сентября, 2003. Казань (Россия). - Казань, 2003. - С.495.
 20. Зиганшина С.А. Медиа горные холинэстеразные биосенсоры на основе композитных материалов с включенным фталоцианином кобальта / С.А.Зиганшина, Л.Г.Шайдарова, Э.П.Медянцева, Г.К.Будников // Тезисы доклада III Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета "Материалы и технологии XXI века". 14 - 15 февраля, 2003. Казань (Россия). - Казань, 2003. -С.39.

Лицензия на полиграфическую деятельность №0128 от 08.06.98г.
выдана Министерством информации и печати Республики Татарстан
Подписано в печать 09.04.2004 г.
Форм. бум. 60x84 1/16. Печ. л. 1,5. Тираж 100. Заказ 94.

Минитипография института проблем информатики АН РТ
420012, Казань, ул.Чехова, 36.

7-7704