

Композитные электроды на основе гексацианометаллатной матрицы для вольтамперометрического определения биологически активных веществ

Шайдарова Л.Г., Гедмина А.В., Челнокова И.А.,
Артамонова М.Л., Лучкина Л.Ю., Будников Г.К.
Казанский государственный университет,
Химический институт им. А.М. Бутлерова, г. Казань
Anna.Gedmina@ksu.ru

Использование химически модифицированных электродов (ХМЭ) с включенными редокс-медиаторами в вольтамперометрии позволяет значительно повысить чувствительность и селективность определения широкого круга органических соединений. Среди редокс-медиаторов выделяются гексацианометаллаты, которые характеризуются высокой каталитической активностью, простотой иммобилизации, но зачастую отсутствием стабильности электрохимических характеристик. Использование неорганических пленок, полученных в результате перекрестного связывания частиц гексацианорутенатов с ионами переходных металлов, позволяют устранить этот недостаток.

Изучены электрохимические свойства неорганических пленок из гексацианорутената (II) железа (III) (ГЦРФ), осмия (III) (ГЦРО) и рутения (III) (ГЦРР), осажденных на поверхности электрода из стеклоуглерода (СУ), при электроокислении биогенных аминов и аминокислот с целью разработки высокочувствительных вольтамперометрических способов их определения.

Биогенные амины, например, допамин (ДА) и адреналин (АД), окисляются на СУ с перенапряжением при $E \sim 0.90$ В. Установлено, что пленки из ГЦРО и ГЦРФ, проявляют каталитическую активность по отношению к биогенным аминам. Каталитический эффект выражается в многократном увеличении каталитического тока ($I_{кат}$) окисления субстрата по отношению к току окисления медиатора $I_{мед}$ ($I_{кат}/I_{мед}=23.2$ на ГЦРО-СУ и $I_{кат}/I_{мед}=37.5$ на ГЦРФ-СУ), а также уменьшении перенапряжения на 350 мВ и 450 мВ на электродах ГЦРО-СУ и ГЦРФ-СУ соответственно. Каталитическая активность ГЦРР проявляется только при окислении АД в области потенциалов, характерных для редокс-пары Ru(VI)O/-RuO (IV).

Электрокаталитическое окисление цистеина происходит на СУ с пленками ГЦРО и ГЦРР. Максимальный каталитический эффект наблюдается на ГЦРО-СУ. Способность ГЦРР к электрохимическому генерированию нескольких каталитических центров расширяет круг катализируемых реакций. Так, на ХМЭ с пленкой ГЦРР проявляется каталитическая активность и при окислении цистина и метионина. Окисление этих субстратов происходит при $E \sim 1.00$ В с участием редокс-пары -Ru(VI)O/-Ru (IV)O.

Разработан способ вольтамперометрического определения ДА, АД и цистеина на ХМЭ с пленкой ГЦРО, метионина и цистина на ХМЭ с пленкой ГЦРР. Зависимость каталитического тока от концентрации субстратов линейна в широком интервале. Нижняя граница определяемых содержаний составляет 5×10^{-7} М для катехоламинов, 1×10^{-6} М для цистеина и 5×10^{-5} М для цистина и метионина. Относительное стандартное отклонение не превышает 5 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-03-00749).