

Вольтамперометрическое определение и амперометрическое детектирование гуанина по электрокаталитическому отклику электрода, модифицированного пленкой из гексацианометаллатов

Шайдарова Л.Г., Гедмина А.В., Жалдак Э.Р., Челнокова И.А., Будников Г.К.
Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. А.М. Бутлерова, г. Казань,
Anna.Gedmina@ksu.ru

Дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК) играет важную роль в хранении генетической информации и в биосинтезе белка. В ее молекуле в качестве структурного фрагмента присутствует пуриновое основание – гуанин. Определение содержания гуанина в ДНК имеет важное значение для клинической диагностики различных заболеваний.

Использование вольтамперометрии с химически модифицированными электродами (ХМЭ) с медиаторными свойствами позволяет значительно повысить чувствительность и селективность определения широкого круга органических соединений. Пленки из гексацианометаллатов (ГЦМ) характеризуются простотой получения, высокой каталитической активностью. Повышение стабильности электрохимических характеристик ГЦМ обеспечивается перекрестным связыванием внутрисферных и внешнесферных металлов.

Изучены электрокаталитические свойства неорганических пленок из гексацианорутената (II) и гексацианокобальтата (III) рутения (III) (ГЦРР и ГЦКР), осажденных на поверхности электрода из стеклоуглерода (СУ), при электроокислении гуанина.

Окисление гуанина в растворах с кислыми значениями pH на СУ протекает необратимо и с перенапряжением при $E \sim 1.25$ В. Установлено, что пленки из ГЦРР и ГЦКР проявляют каталитическую активность по отношению к гуанину. Каталитический эффект выражается в многократном увеличении каталитического тока ($I_{\text{кат}}$) окисления субстрата по отношению к току окисления медиатора $I_{\text{мед}}$ ($I_{\text{кат}}/I_{\text{мед}} = 66$ на электроде ГЦКР-СУ и $I_{\text{кат}}/I_{\text{мед}} = 8$ на электроде ГЦРР-СУ), а также в уменьшении перенапряжения по сравнению с немодифицированным СУ на 250 мВ и 200 мВ на электродах ГЦКР-СУ и ГЦРР-СУ соответственно. Для определения механизма электрокаталитического окисления гуанина изучали влияние скорости наложения потенциала (v) на величину электрокаталитического тока. Полученное значение коэффициента скорости электродного процесса ($\Delta \lg I / \Delta \lg v = 0.7$), а также положительный наклон зависимости I / \sqrt{v} от \sqrt{v} свидетельствует об адсорбционной природе каталитического тока. Найдены рабочие условия получения ХМЭ.

Зависимость каталитического тока от концентрации гуанина линейна в широком интервале. Нижняя граница определяемых содержаний гуанина составляет 1×10^{-6} М. Разработана методика определения гуанина по каталитическому отклику ХМЭ в условиях проточно-инжекционного анализа (ПИА). Установлены рабочие условия регистрации ПИА-сигнала на ХМЭ. Зависимость величины ПИА-сигнала от концентрации гуанина линейна в интервале от 1×10^{-7} М до 1×10^{-3} М.