

УДК 543.253:541.128.13

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИСТЕИНА  
НА ЭЛЕКТРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ ПЛЕНКОЙ  
ПОЛИТЕТРАСУЛЬФОФТАЛОЦИАНИНА НИКЕЛЯ(II)**

*Л.Г. Шайдарова, А.В. Гедмина, И.А. Челнокова,  
М.Л. Артамонова, Г.К. Будников*

**Аннотация**

Установлено, что полимерная пленка, осажденная на поверхности стеклоглеродного электрода из раствора тетрасульфоталоцианина никеля(II), проявляет электрокаталитическую активность при окислении цистеина. По сравнению с немодифицированным электродом наблюдается уменьшение потенциала окисления и многократное увеличение тока окисления органического соединения. Найдены рабочие условия получения полимерной пленки на поверхности стеклоглерода и регистрации максимального каталитического тока на этом электроде. Линейная зависимость величины тока от концентрации цистеина наблюдается до  $1 \cdot 10^{-6}$  и до  $1 \cdot 10^{-7}$  моль·л<sup>-1</sup> в стационарных и проточных условиях.

**Ключевые слова:** химически модифицированные электроды, полимерная пленка, тетрасульфоталоцианин никеля(II), электрокатализ, электроокисление цистеина.

**Введение**

Цистеин является одной из важных аминокислот, поскольку обеспечивает межмолекулярное связывание белков через дисульфидные мостики для их вторичной структуры. Поэтому, пару цистин/цистеин используют как модель при изучении роли дисульфидной связи и тиольных групп в различных биологических объектах [1, 2]. Среди физико-химических методов определения тиолсодержащих соединений особые преимущества имеют вольтамперометрические методы благодаря экспрессности, простоте проведения пробоподготовки и анализа [3, 4]. Электрохимическое поведение цистеина на углеродных электродах имеет следующие особенности: низкая скорость переноса электрона, то есть высокое перенапряжение электроокисления, низкая селективность и низкая воспроизводимость. Для улучшения аналитических характеристик проводят модификацию поверхности углеродного электрода различными веществами.

При вольтамперометрическом определении серусодержащих аминокислот стали применять химически модифицированные электроды (ХМЭ) с каталитическими свойствами [5, 6]. Для этого в качестве иммобилизованных медиаторов используют оксиды металлов [6, 7], а также металлофталоцианины (МРС) [8–11]. Для закрепления МРС на поверхности электрода применяют различные способы: это адсорбция на поверхности электрода, формирование самоорганизующихся слоев, включение в ранее электрополимеризованную на поверхности носителя

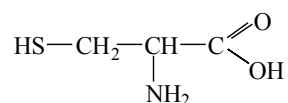
электронпроводящую пленку [12]. Представляет интерес способ модификации поверхности электрода пленкой, полученной при электрополимеризации из водорастворимых металлофталоцианинов. Этот способ повышает экспрессность приготовления модифицированного электрода и позволяет избежать стадии активирования электрохимических и электрокаталитических центров пленки, поскольку они формируются уже на стадии электрополимеризации [13]. Внедрение таких ХМЭ в проточные методы анализа улучшает аналитические, метрологические характеристики и производительность анализа [5, 6].

В статье рассмотрена возможность вольтамперометрического определения цистеина на стеклоуглеродном электроде с электроосажденной из тетрасульфофталоцианина никеля (II) полимерной пленкой в проточных и стационарных условиях.

### 1. Экспериментальная часть

Регистрацию постоянноточковых вольтамперограмм с линейной и треугольной формами развертки потенциала проводили на вольтамперометрическом анализаторе ЭКОТЕСТ-ВА с трехэлектродной ячейкой. В качестве индикаторных электродов использовали стеклоуглерод (СУ) с рабочей поверхностью  $0.1 \text{ см}^2$  и ХМЭ на основе СУ с полимерной пленкой, полученной из тетрасульфофталоцианина никеля(II) ( $\text{NiTSPc}^{4-}$ ). Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод, анодом – платиновая проволока. Способ изготовления ХМЭ заключается в следующем. Сначала поверхность СУ полировали на фильтровальной бумаге, затем электрод ополаскивали в дистиллированной воде и погружали в электрохимическую ячейку, содержащую свежеприготовленный раствор из  $1 \cdot 10^{-3} \text{ М NiTSPc}^{4-}$  и  $0.01 \text{ М NaOH}$ , и проводили потенциодинамическое осаждение пленки политетрасульфофталоцианина никеля(II) ( $\text{poly-NiTSPc}$ ). Далее электрод вынимали из ячейки, ополаскивали дистиллированной водой и высушивали. Для установления природы каталитического тока рассматривали зависимость величины регистрируемого тока от скорости наложения потенциала ( $v$ ) в диапазоне от 10 до 100 мВ/с.

Объектом исследования была серосодержащая аминокислота – 2-амино-3-меркапто-пропионовая кислота, или цистеин, со следующей структурной формулой:



Стандартный раствор цистеина с концентрацией  $5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$  готовили растворением его точной навески. Серии растворов меньших концентраций получали разбавлением исходных растворов непосредственно перед измерениями.

Для обеспечения электрической проводимости в качестве фонового электролита использовали  $0.01 \text{ М}$  водный раствор  $\text{NaOH}$ . Контроль величины рН проводили на рН-метре типа рН-150. Измерения в условиях проточно-инжекционного анализа (ПИА) проводили на установке, включающей перистальтический насос, инжектор, проточную электрохимическую ячейку и регистрирующее устройство [14]. Подачу и слив растворов осуществляли по проточным коммуникациям,

изготовленным из силиконовых трубок с внутренним диаметром 2.0 мм. Инъекцию осуществляли микрошприцем через уплотнительную мембрану. В качестве потока-носителя использовали 0.1 М раствора NaOH.

## 2. Результаты и их обсуждение

На циклических вольтамперограммах, полученных на ХМЭ с пленкой poly-NiTSPc в щелочных средах, регистрируется одна пара анодно-катодных пиков (рис. 1). На анодной ветви циклической вольтамперограммы, полученной на фоне 0.1 М раствора NaOH (pH 13), наблюдается пик при  $E$  0.50 В, который относится к окислению координированного Ni(II) до Ni(III) [13, 15]. На катодной ветви этой циклической вольтамперограммы при  $E$  0.40 В наблюдается обратный катодный пик, соответствующий восстановлению Ni(III) до Ni(II).

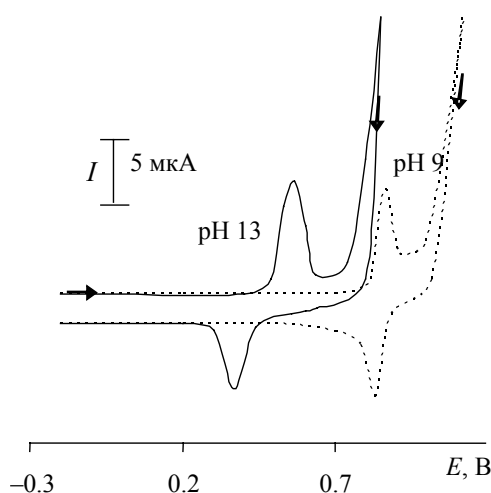


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы, полученные на ХМЭ с пленкой poly-NiTSPc на фоне 0.1 М раствора NaOH (pH 13.0) и боратного буферного раствора (pH 9.0)

По мере уменьшения pH раствора потенциал пиков сдвигается в область более положительных потенциалов (рис. 1). При регистрации вольтамперограммы со скоростью наложения потенциала 20 мВ/с разность потенциалов анодного и катодного пиков ( $\Delta E$ ) составляет 100 мВ, что характеризует этот одноэлектронный процесс как необратимый (для обратимых одноэлектронных процессов  $\Delta E$  составляет 57 мВ). Отклонение от обратимости согласуется с умеренным значением энергии активации электроокисления Ni(II), равным 38 кДж/моль [13].

Механизм электрополимеризации до сих пор изучается и обсуждается в литературе. Предлагают два варианта образования пленки poly-NiTSPc. Первый состоит в том, что при электрохимической полимеризации в металлокомплексе, инкорпорированном в полимерную пленку, исчезает координация NiN<sub>4</sub>, и пленка становится по своей природе похожей на осадок Ni(OH)<sub>2</sub>. Второй вариант образования пленки заключается в следующем: при электрополимеризации металлокомплексы не разрушаются, а связываются между собой через кислородные мостики. Этот процесс можно представить следующим образом. В результате многократного циклического изменения потенциала связанные с поверхностью

Табл. 1

Электрохимические характеристики окисления иммобилизованной на СУ пленки poly-NiTSPc при потенциодинамическом осаждении на фоне 0.1 М раствора NaOH (pH 13)

Область циклического изменения потенциалов при $N = 15$ ( $\Delta E_{oc}$ ), В	$I_p$ , мкА	Количество циклов ( $N$ ) при циклическом изменении потенциала в области от 0.0 до +1.0 В	$I_p$ , мкА	$E_p$ , В
0.0 ... +0.6	2.0	3	6.5	0.50
-0.2 ... +0.8	4.3	5	8.4	0.50
0.0 ... +0.8	10.2	10	10.5	0.51
0.0 ... +1.0	12.5	15	12.5	0.52
-0.2 ... +1.2	11.0	20	12.7	0.52
-0.2 ... +1.2	11.0	100	15.8	0.65

комплексы Ni(II) подвергаются окислению до Ni(III) и связываются через кислородные мостики с другими частицами NiTSPc<sup>4-</sup>, подходящими к поверхности электрода за счет диффузии. При этом меняется структура фталоцианинового комплекса из квадратно-плоскостной в октаэдрическую [15].

Установлено, что процесс электрополимеризации протекает в сильнощелочных растворах, например на фоне 0.1 М раствора NaOH. В кислых и нейтральных средах полимерная пленка не формируется, на циклической вольтамперограмме в этом случае наблюдается только разряд фонового электролита.

Стабильные вольтамперные характеристики ХМЭ с пленкой poly-NiTSPc можно получить тоже только в сильнощелочных средах, поскольку именно в этих условиях возможно образование форм O–Ni–O.

В табл. 1 представлены значения тока пика ( $I_p$ ) окисления poly-NiTSPc при потенциале пика ( $E_p$ ) 0.50 В от области циклического изменения потенциала ( $\Delta E_{oc}$ ) и от количества циклов ( $N$ ) при осаждении пленки.

Как видно из табл. 1, наибольшая величина тока наблюдается при электрополимеризации в области потенциалов от 0.0 до +1.0 В. Вероятно, это связано в первую очередь с тем, что при  $E > 0.8$  В образуются радикалы OH<sup>•</sup>, которые инициируют процесс электрополимеризации NiTSPc<sup>4-</sup> и играют главную роль в формировании кислородных мостиков, соединяющих центральные атомы металлокомплексов. Подтверждением этого предположения является значительное увеличение тока (рис. 1) при потенциалах более 0.8 В (в так называемой «кислородной» области потенциалов), где происходит электроокисление OH<sup>-</sup> с последующим выделением кислорода через стадию образования интермедиатов – гидроксид-радикалов [15]. При электрополимеризации в области потенциалов от 0.2 до 1.2 В наблюдается уменьшение тока пика при  $E_p$  0.50 В, которое связано с деформацией пленки из-за выделяющихся на поверхности модифицированного электрода пузырьков кислорода.

При изменении потенциала в стадии формирования пленки в области от 0.0 до 1.0 В с увеличением числа циклов до 15 величина тока монотонно увеличивается, а при дальнейшем увеличении  $N$  до 20 меняется незначительно, что, вероятно, связано с насыщением поверхности электрода электрохимически активными центрами. Значение потенциала пика окисления полимера с увеличением

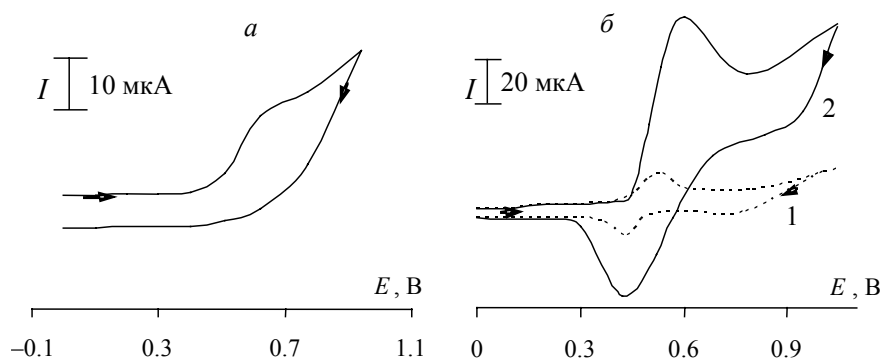


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы, полученные при окислении цистеина на фоне 0.1 М раствора NaOH на СУ (а), на ХМЭ на основе пленки poly-NiTSPc (б, кривая 2) и в отсутствие цистеина (б, кривая 1)

Табл. 2

Вольтамперные характеристики электроокисления цистеина на СУ и ХМЭ на основе пленки poly-NiTSPc

Фоновый электролит	$E_S$	$I_S$	$E_{\text{мед}}$	$I_{\text{мед}}$	$E_{\text{кат}}$	$I_{\text{кат}}$	$I_{\text{кат}}/I_{\text{мед}}$
0.1 М NaOH 0.2 (рН 13)	0.55	10.5	0.50	12.5	0.50	75.0	6.0
Боратный буфер с рН 9.0	0.60	7.2	0.75	10.2	0.60 0.75	7.2 10.2	– –

числа циклов от 3 до 20 практически не меняется. Значительное увеличение потенциала этого пика происходит при достижении  $N = 100$  и более, что, вероятно, связано с увеличением толщины пленки.

Изучено электрохимическое поведение цистеина на ХМЭ на основе пленки poly-NiTSPc. Сопоставлены вольтамперные характеристики окисления цистеина на немодифицированном и модифицированном полимерной пленкой СУ (рис. 2, табл. 2). Цистеин, как и многие органические соединения, окисляется на графитовых электродах необратимо и с перенапряжением (рис. 2, а). Имобилизация редокс-медиатора на поверхности СУ приводит к снижению перенапряжения (рис. 2, б). В табл. 2 приведены потенциал и предельный ток окисления этого субстрата на СУ ( $E_S$ ,  $I_S$ ) и ХМЭ ( $E_{\text{кат}}$ ,  $I_{\text{кат}}$ ), а также потенциал и ток пика окисления иммобилизованного редокс-медиатора ( $E_{\text{мед}}$ ,  $I_{\text{мед}}$ ).

Установлена различная активность иммобилизованного на СУ металлокомплекса по отношению к цистеину в зависимости от рН раствора.

При окислении цистеина на ХМЭ на фоне 0.1 М раствора NaOH наблюдается каталитическая активность poly-NiTSPc, что проявляется в многократном увеличении тока при потенциалах окисления медиатора в присутствии субстрата (рис. 2, б, табл. 2). Вероятно, это связано с реализацией термодинамического условия электрокатализа, а также с близостью редокс-потенциалов окисления иммобилизованного на СУ медиатора и самого субстрата на СУ. В соответствии с принципом Савена, с уменьшением разности потенциалов ( $\Delta E = E_S - E_{\text{мед}}$ ) величины энергии низших вакантных молекулярных орбиталей переносчика

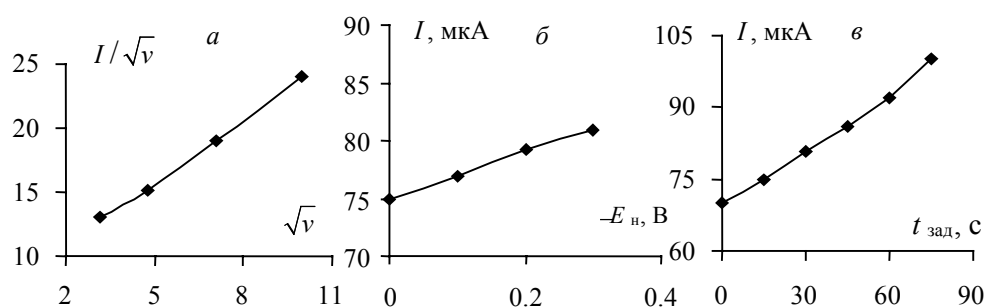
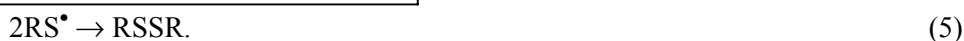
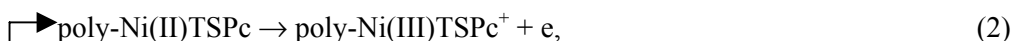


Рис. 3. Зависимость тока окисления цистеина на ХМЭ с пленкой poly-NiTSPc от скорости наложения потенциала (а), от значения начального потенциала (б) и от времени задержки начального потенциала (в)

и субстрата сближаются, что ведет к увеличению скорости переноса электрона и, как следствие, к увеличению каталитического эффекта [5]. Каталитический эффект рассчитывали как отношение тока каталитического окисления цистеина на ХМЭ к току окисления редокс-медиатора в отсутствие субстрата ( $I_{\text{кат}}/I_{\text{мед}}$ ). При окислении цистеина на ХМЭ в 0.1 М растворе NaOH отношение  $I_{\text{кат}}/I_{\text{мед}}$  равно 6.0.

Положительный наклон зависимости тока пика окисления цистеина при  $E$  0.50 В от скорости изменения потенциала в координатах  $(\sqrt{v}, I/\sqrt{v})$  (рис. 3, а), увеличение тока пика при изменении начального потенциала ( $E_n$ ) (рис. 3, б) и времени задержки этого потенциала ( $t_{\text{зад}}$ ) (рис. 3, в) говорят о том, что скорость определяющей стадией процесса окисления этой аминокислоты является адсорбция.

Кроме того, SH-группа цистеина в растворах с pH 13 находится в депротонированном состоянии (рК 10.78 [2]), что способствует взаимодействию аминокислоты с центральным атомом МРс. Поэтому можно предположить механизм внутрисферного электрокатализа. Схему электрокаталитического окисления цистеина на ХМЭ с пленкой poly-NiTSPc в сильнощелочных растворах можно представить в следующем виде:



Установлены условия электрохимической полимеризации пленки, при которых регистрируется максимальный каталитический эффект в этой электрохимической реакции. Наибольшее значение каталитического тока и каталитического эффекта при окислении цистеина регистрируется при следующих условиях электрополимеризации МРс на поверхности СУ: циклическое изменение потенциала в области от 0.0 до +1.0 В (табл. 1) в течение 10 мин (рис. 4) со скоростью наложения потенциала 100 мВ/с (рис. 3, а).

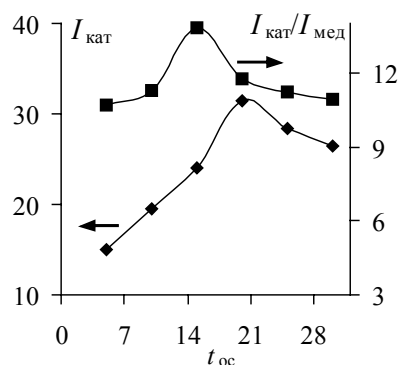


Рис. 4. Зависимость величины каталитического тока ( $I_{кат}$ ) и каталитического эффекта ( $I_{кат}/I_{мед}$ ) при окислении цистеина от времени электроосаждения пленки poly-NiTSPc на поверхности СУ

При окислении цистеина в растворе с pH 9.0 на вольтамперограмме регистрируются две ступени при  $E_{1/2}$  0.60 и  $E_p$  0.75 В (табл. 2). При потенциалах первой ступени происходит окисление аминокислоты, так как в этой же области потенциалов наблюдается окисление цистеина на немодифицированном СУ. При потенциалах второй ступени происходит только окисление модификатора, так как высота этой ступени не изменяется в присутствии цистеина. Иначе говоря, электрокаталитические свойства пленки poly-NiTSPc при окислении цистеина в боратном буферном растворе с pH 9.0 не проявляются, поскольку окисление субстрата происходит до области окисления редокс-медиатора.

На основании полученных результатов разработан способ вольтамперометрического определения цистеина на ХМЭ на основе пленки poly-NiTSPc на фоне 0.1 М раствора NaOH.

**Методика определения цистеина на электроде poly-NiTSPc-СУ.** В мерную колбу на 10 мл вносят фиксированный объем стандартного раствора цистеина, добавляют 5 мл 0.2 М раствора NaOH и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор переносят в ячейку, погружают в него ХМЭ, вспомогательный и хлоридсеребряный электроды и регистрируют постоянноточковую вольтамперограмму в интервале от 0.0 до 1.0 В. Величину тока измеряют при  $E_p$  0.50 В. Величина тока пика пропорциональна содержанию цистеина в интервале концентраций от  $5 \cdot 10^{-3}$  до  $1 \cdot 10^{-6}$  М. Эта зависимость описывается следующим уравнением:

$$I_p = (14.1 \pm 0.2) + (1.2 \pm 0.1) \cdot 10^4 c; (I_p, \text{ мкА}; c, \text{ М}); r = 0.9980. \quad (6)$$

Правильность методики оценена методом введено-найдено (табл. 3). Относительное стандартное отклонение ( $S_r$ ) не превышает 0.05 во всем диапазоне концентраций.

Установлена возможность использования ХМЭ на основе пленки poly-NiTSPc для амперометрического детектирования в условиях ПИА. Изучена зависимость величины тока от накладываемого потенциала. Максимум этой зависимости

Табл. 3

Метрологические характеристики определения цистеина на ХМЭ на основе пленки poly-NiTSPc

Стационарные условия			Проточные условия		
Введено, мкМ	Найдено, $(x \pm \Delta x)$ , мкМ	$S_r$	Введено, нмоль	Найдено, $(x \pm \Delta x)$ , нмоль	$S_r$
5.0	$5.2 \pm 0.3$	0.05	8.0	$7.8 \pm 0.3$	0.04
10.0	$10.2 \pm 0.4$	0.04	80.0	$83 \pm 3$	0.03
100	$99 \pm 2$	0.02	160	$162 \pm 3$	0.02

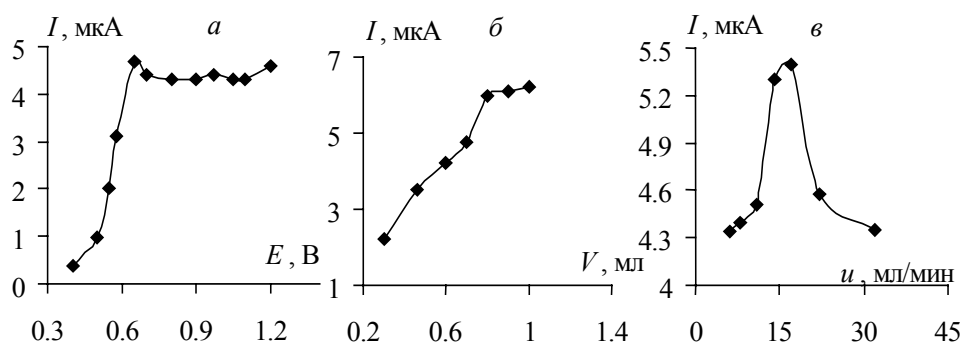


Рис. 5. Зависимость ПИА-сигнала окисления цистеина ( $c = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л) на ХМЭ от накладываемого потенциала (а), объема инжектируемой пробы (б) и скорости потока (в)

(при использовании в качестве потока-носителя 0.1 М раствора NaOH) наблюдается при  $E$  0.50 В (рис. 5, а). Интенсивность аналитического сигнала в условиях ПИА зависит от объема инжектируемой пробы ( $V$ ), предельная величина ПИА-сигнала наблюдается при  $V$  0.80 мл (рис. 5, б). Зависимость интенсивности ПИА-сигнала от скорости потока ( $u$ ) проходит через максимум при  $u$  18 мл·мин<sup>-1</sup> (рис. 5, в). На основе полученных зависимостей были выбраны рабочие условия регистрации ПИА-сигнала на ХМЭ. Величина ПИА-сигнала пропорциональна содержанию цистеина в интервале концентраций от  $0.8 \cdot 10^{-3}$  до 0.5 мкмоль. Эта зависимость описывается уравнением

$$I_n = (0.13 \pm 0.02) + (7.4 \pm 0.2) \cdot c; (I_n, \text{ мкА}; c, \text{ мкмоль}); r = 0.9998. \quad (7)$$

Использование ПИА приводит к понижению нижней границы определяемых содержаний ( $c_n$ ) на порядок:  $c_n = 1 \cdot 10^{-6}$  и  $1 \cdot 10^{-7}$  моль/л в стационарных и проточных условиях соответственно. Кроме того, в условиях проточной системы достигнута лучшая воспроизводимость результатов определения цистеина по сравнению со стационарными условиями (табл. 3).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-03-00749) и программы «Фундаментальные исследования и высшее образование» CRDF и Министерства образования и науки РФ (проект REC-007).



### Summary

*L.G. Shaidarova, A.V. Gedmina, I.A. Chelnokova, M.L. Artamonova, G.K. Budnikov.* Voltammetric Determination of Cysteine on an Electrode Modified by Poly-Nickel(II)tetrasulphthalocyanine Film.

It was established that a polymeric film deposited on a glassy carbon electrode from nickel(II) tetrasulfonated phthalocyanine solution shows electrocatalytic activity during oxidation of cysteine. A decrease in its oxidation potential and a multiple increase in the oxidation current were observed compared to the unmodified electrode. The conditions for the polymeric film preparation on the surface of glassy carbon electrode and the recording of the maximal catalytic current on this electrode were determined. The linear dependence of current value on cysteine concentration was observed up to  $1 \cdot 10^{-6}$  and  $1 \cdot 10^{-7}$  mol/l under static and flow conditions.

**Key words:** chemically modified electrodes, polymeric film, nickel(II) tetrasulphthalocyanine, electrocatalysis, cysteine electrooxidation.

### Литература

1. Дэвени Т., Гергей Я. Аминокислоты, пептиды и белки. – М.: Мир, 1976. – 364 с.
2. Майстер А. Биохимия аминокислот. – М.: Изд-во иностр. лит., 1961. – 530 с.
3. White P.C., Lawrence N.S., Davis J., Compton R. Electrochemical determination of thiols: a perspective // *Electroanalysis*. – 2002. – V. 14, No 2. – P. 89–97.
4. Lawrence N.S., Davis J., Compton R. Electrochemical detection of thiols in biological media // *Talanta*. – 2001. – V. 53, No 5. – P. 1089–1094.
5. Будников Г.К., Евтюгин Г.А., Майстренко В.Н. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине – М.: Бином ЛЗ, 2010. – 416 с.
6. 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.
7. Шайдарова Л.Г., С.А. Зиганшина С.А., Г.К. Будников Г.К. Электродокаталитическое окисление цистеина и цистина на угольно-пастовом электроде, модифицированном оксидом рутения(IV) // *Журн. аналит. химии*. – 2003. – Т. 58, № 6. – С. 640–645.
8. Halbert M.K., Baldwin R.P. Electrocatalytic and analytical response of cobalt phthalocyanine containing carbon paste electrodes toward sulfhydryl compounds // *Anal. Chem.* – 1985. – V. 57, No 4. – P. 591–595.
9. Filanovsky B. Electrochemical response of new carbon electrodes bulk modified with cobalt phthalocyanine to some thiols in the presence of heptane or human urine // *Anal. Chim. Acta*. – 1999. – V. 394, No 1. – P. 91–100.
10. Maree S., Nyokong T. Electrocatalytic behavior of substituted cobalt phthalocyanines towards the oxidation of cysteine // *J. Electroanal. Chem.* – 2000. – V. 492, No 2. – P. 120–127.
11. Шайдарова Л.Г., Зарипова С.А., Будников Г.К. Химически сенсоры на основе модифицированных металлофталочинанинами электродов и их использование для электродокаталитического определения сероорганических соединений // *Электрохимические, оптические и кинетические методы в химии: Сб. науч. тр., посв. юбилею проф. В.Ф. Тороповой*. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2000. – С. 232–240.
12. Bedioui F., Griveau S., Nyokong T., Appleby A.J., Caro C.A., Gulppi M., Ochoae G., Zagal J.H. Tuning the redox properties of metalloporphyrine- and metallophthalocyanine-based molecular electrodes for the highest electrocatalytic activity in the oxidation of thiols // *J. Electroanal. Chem.* – 2005. – V. 580, No 1. – P. 94–104.

13. Ureta-Zañartu M.C., Alarcón A., Berríos C., Cárdenas-Jirón G.I., Zagal J., Gutiérrez C. Electropreparation and characterization of polyNiTSPc films. An EQCM study // J. Electroanal. Chem. – 2005. – V. 580, No 1. – P. 94–104.
14. Шайдарова Л.Г., Зиганишина С.А., Тихонова Л.Н., Будников Г.К. Электрокаталитическое окисление и проточно-инжекционное определение серосодержащих аминокислот на графитовых электродах, модифицированных пленкой из гексацианоферрата рутения // Журн. аналит. химии. – 2003. – Т. 58, № 12. – С. 1277–1284.
15. Berríos C., Ureta-Zanarty M. S., Gutierrez C. Impedance study of electropolymerized film of polyNi(II)-macrocycles // Electrochim. Acta. – 2007. – V. 53, No 1–2. – P. 792–802.

Поступила в редакцию  
07.10.10

---

**Шайдарова Лариса Геннадиевна** – доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: [Larisa.Shaidarova@ksu.ru](mailto:Larisa.Shaidarova@ksu.ru)

**Гедмина Анна Владимировна** – кандидат химических наук, научный сотрудник кафедры аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: [Anna.Gedmina@ksu.ru](mailto:Anna.Gedmina@ksu.ru)

**Челнокова Ирина Александровна** – кандидат химических наук, научный сотрудник кафедры аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: [Irina.Chelnokova@ksu.ru](mailto:Irina.Chelnokova@ksu.ru)

**Артамонова Марта Леонидовна** – аспирант кафедры аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: [marta-art@mail.ru](mailto:marta-art@mail.ru)

**Будников Герман Константинович** – доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: [Herman.Budnikov@ksu.ru](mailto:Herman.Budnikov@ksu.ru)