

УДК 543.253:541.128.13

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
ГУАНИНА НА ЭЛЕКТРОДАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ  
ПЛЕНКАМИ ГЕКСАЦИАНОКОБАЛЬТАТА  
ИЛИ ГЕКСАЦИАНОРУТЕНАТА РУТЕНИЯ**

*Л.Г. Шайдарова, А.В. Гедмина, Э.Р. Жалдак,  
И.А. Челнокова, Г.К. Будников*

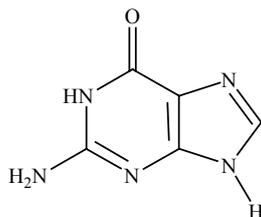
**Аннотация**

Неорганическая пленка из гексацианокобальтата(III) и гексацианорутената(II) рутения(III) на поверхности стеклоглерида проявляет электрокаталитическую активность при окислении гуанина. По сравнению с немодифицированным электродом фиксируется уменьшение потенциала окисления на 210 мВ и многократное увеличение тока окисления органического соединения. Найдены условия получения полимерной неорганической пленки на поверхности стеклоглерида и регистрации максимального каталитического тока на этом электроде. Линейная зависимость величины тока от концентрации гуанина наблюдается в интервале от  $1 \cdot 10^{-6}$  до  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

**Ключевые слова:** химически модифицированные электроды, гексацианометаллаты, вольтамперометрическое определение гуанина.

**Введение**

Дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК) играет важную роль в хранении генетической информации и биосинтезе белка. В составе ее молекулы присутствует пуриновое основание – гуанин [1, 2] со структурой:



Это соединение оказывает широкое влияние на коронарное и мозговое кровообращение, контролирует поток крови и сердечный ритм [3]. Определение числа групп гуанина в ДНК имеет важное значение для клинической диагностики, поскольку отклонение от нормальных показателей содержания этого основания в организме является индикатором угнетения и мутации иммунной системы, а также индикатором ряда заболеваний [4, 5].

Для определения гуанина применяют хроматографию [6], электрофорез с электрохимическим детектированием [7], спектроскопические [8, 9], хемилюминисцентные [10] методы и изотопную масс-спектрометрию [11]. Для этих

методов характерна высокая чувствительность и селективность определения. Однако длительность метода, высокая стоимость и сложность аппаратуры, требование при эксплуатации высококвалифицированных операторов стимулируют поиски альтернативных методов. По сравнению с этими физическими методами электрохимическая техника отличается высокой чувствительностью, простотой и низкой стоимостью.

Прямое окисление этого пуринового основания на немодифицированных электродах протекает необратимо с перенапряжением, то есть при высоких анодных потенциалах. При этом наблюдается узкий линейный диапазон зависимости аналитического сигнала от концентрации, отсутствие его стабильности и высокие фоновые токи. Имобилизация катализаторов на поверхности различных электродных материалов приводит к уменьшению этого перенапряжения [12, 13]. Поэтому поиск и разработка новых химически модифицированных электродов (ХМЭ) с каталитическими свойствами для вольтамперометрического определения пуриновых оснований является актуальным направлением электроаналитических исследований. В качестве иммобилизованных на электродах катализаторов электроокисления гуанина используют различные аллотропные модификации углерода такие, как нанотрубки [14], фуллерен [15], а также металлокомплексы платиновых металлов, например  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  [16]. Среди редокс-медиаторов выделяются гексацианометаллаты (ГЦМ), которые характеризуются высокой каталитической активностью, простотой иммобилизации, но зачастую отсутствием стабильности электрохимических характеристик. Использование неорганических пленок, полученных в результате перекрестного связывания частиц гексацианометаллатов с ионами платиновых металлов, позволяет устранить этот недостаток [17, 18].

В статье рассмотрена возможность вольтамперометрического определения гуанина на электроде из стеклоуглерода (СУ), модифицированном пленками из гексацианокобальтата(III) рутения(III) (ГЦКР) и гексацианорутената(II) рутения(III) (ГЦРР).

## 1. Экспериментальная часть

Циклические вольтамперограммы регистрировали с помощью вольтамперографа Экотест-ВА (ООО «ЭКОНИК-ЭКСПЕРТ», Россия). При регистрации вольтамперных кривых использовали трехэлектродную ячейку. В качестве индикаторного электрода применяли электрод из СУ с рабочей поверхностью  $0.1 \text{ см}^2$ , а также СУ с электроосажденными пленками гексацианорутената(II) рутения(III) (ГЦРР-СУ) и гексацианокобальтата(III) рутения(III) (ГЦКР-СУ). Электродом сравнения служил хлоридсеребрянный электрод, вспомогательным – платиновая проволока. Регистрацию циклических вольтамперограмм осуществляли при скорости наложения потенциала ( $\nu$ ) 20 мВ/с. Для изучения природы предельного тока и некоторых кинетических параметров окисления гуанина на композитном электроде рассматривали зависимости величины тока и потенциала окисления гуанина от скорости наложения потенциала, которую варьировали в диапазоне от 10 до 100 мВ/с. Поверхностную концентрацию катализатора ( $\Gamma$ ) на СУ определяли по площади катодного пика при  $E_p + 0.3 \text{ В}$  на циклической вольтамперограмме ХМЭ при низкой скорости наложения потенциала, при  $\nu$  10 мВ/с [19].

Перед модификацией электрод из СУ шлифовали на фильтровальной бумаге и кальке, промывали бидистиллированной водой и активировали многократным сканированием потенциала в 0.5 М растворе серной кислоты.

Пленку ГЦРР получали из водного раствора 1 мМ  $\text{RuCl}_3$  и 1 мМ  $\text{K}_4[\text{Co}(\text{CN})_6]$  (марки «ч.» фирмы Aldrich) в 0.01 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а пленку ГЦКР – из раствора 1 мМ  $\text{RuCl}_3$  и 1 мМ  $\text{K}_4[\text{Co}(\text{CN})_6]$  (марки «ч.» фирмы Aldrich) в 0.1 М  $\text{NaCl}$  в присутствии 0.01 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Электроосаждение неорганических полимерных пленок проводили потенциодинамически, изменяя потенциал в области от  $-0.20$  до  $1.10$  В в течение 30 циклов со скоростью наложения потенциала  $\nu$  100 мВ/с.

Стандартный раствор гуанина с концентрацией  $1 \cdot 10^{-3}$  М готовили растворением его точной навески. Растворы с меньшими концентрациями получали последовательным разбавлением исходного стандарта.

Для обеспечения электрической проводимости использовали 0.01 М раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а также раствор 0.1 М  $\text{NaCl}$  (рН 2.0). 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 [20]. Подачу и слив растворов осуществляли по проточным коммуникациям, изготовленным из силиконовых трубок с внутренним диаметром 2.0 мм. Инжекцию осуществляли микрошприцем через уплотнительную мембрану.

## 2. Результаты и их обсуждение

### Электрохимическое поведение электроосажденной на стеклоуглеродном электроде пленки гексацианорутената(II) рутения(III).

На циклической вольтамперограмме, регистрируемой на фоне 0.01 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на ХМЭ с пленкой ГЦРР, наблюдаются три хорошо выраженных анодных и обратных катодных пика (рис. 1, а).

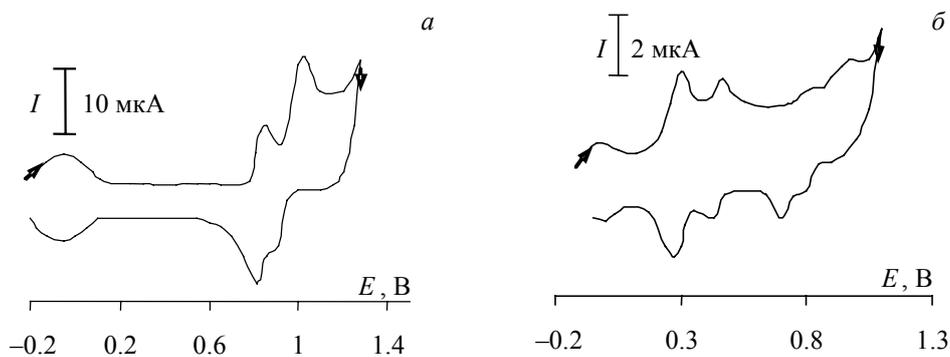


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы, полученные на СУ, модифицированном пленкой ГЦРР (а) и ГЦКР (б) на фоне 0.01 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (а) и 0.1 М  $\text{NaCl}$  с рН 2.0 (б)

И хотя до сих пор нет очевидных доказательств, позволяющих отнести каждый пик к конкретной редокс-паре, электрохимические реакции, протекающие при потенциале 0.05 В, обычно относят к редокс-паре  $\text{Ru}(\text{III}/\text{II})$ , а пики при

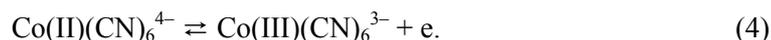
потенциалах 0.80 и 1.10 В – к окислению смешанновалентных частиц рутения, связанных с оксо- и цианогруппами, до более высоких степеней окисления. Сложности определения точной степени окисления рутения связаны с многочисленными редокс-центрами и полимерной природой комплекса ГЦРР.

Обычно наблюдаемые максимумы токов формально относят к следующим электрохимическим реакциям [17, 18]:



#### **Электрохимическое поведение электроосажденной на стеклоуглеродном электроде пленки гексацианокобальтата(III) рутения(III).**

На циклической вольтамперограмме, полученной на СУ с пленкой ГЦКР, наблюдаются 5 пар анодно-катодных пиков (рис. 1, б). Пики при потенциалах +0.05, +0.80 и +1.05 В связаны с переносом электронов с участием различных химических форм рутения в соответствии с уравнениями (1)–(3). Пики при потенциалах +0.30 и +0.50 В относят к окислению внутрисферного кобальта [16], происходящему по уравнению:



Наличие двух пиков – пика при  $E +0.3$  и «плечевого послепика»  $E +0.5$  В – связывают с нахождением гексацианометаллата в различных стехиометрических формах. В литературе указаны разные причины появления послепика: химическое взаимодействие между ионами фонового электролита и иммобилизованной пленкой ГЦМ, электростатические факторы, поляризационная способность катионов [21].

Полученные пленки ГЦКР и ГЦРР отличаются высокой химической и электрохимической устойчивостью, о чем свидетельствует хорошая воспроизводимость вольтамперограмм, полученных при циклировании потенциала в кислых средах в течение двух недель и даже одного месяца. Устойчивость пленок проявляется только в кислой среде. Увеличение рН приводит к ухудшению формы пиков, уменьшению анодных и даже исчезновению катодных пиков. В щелочных растворах пленка разрушается и при воспроизведении регистрируется только фоновая кривая, характерная для немодифицированного СУ.

#### **Расчет поверхностной концентрации осажденного катализатора.**

Поверхностную концентрацию катализатора на СУ оценивали как отношение количества молей редокс-центров на пленке ГЦРР и ГЦКР к истинной площади поверхности электрода. Расчет величины  $\Gamma$  проводили по формуле  $\Gamma = Q/nFA$ , где  $Q$  – заряд (Кл),  $n$  – число электронов,  $F$  – число Фарадея (96500 Кл/моль),  $A$  – площадь поверхности рабочего электрода. В свою очередь, величину  $Q$  рассчитывали по формуле  $Q = S/v$ , где  $S$  – площадь под катодным пиком,  $v$  – скорость наложения потенциала.

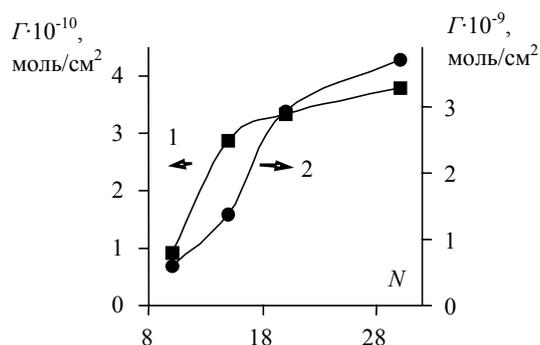


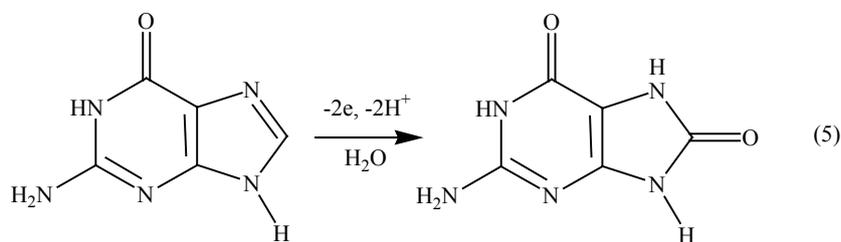
Рис. 2. Зависимости величины поверхностной концентрации катализатора для пленки ГЦКР (кривая 1) и ГЦРР (кривая 2) от числа циклов при потенциодинамическом осаждении неорганических полимерных плен

Расчет поверхностной концентрации катализатора на ХМЭ с пленками ГЦРР и ГЦКР проводили по площади под катодным пиком при  $E + 0.05$  В. Электроосаждение пленок проводили при циклическом изменении потенциала в области от  $-0.20$  до  $+1.10$  В в течение 30 циклов. Поверхностная концентрация катализатора зависит от условий электроосаждения пленки ГЦМ. На рис. 2 представлена зависимость величины  $\Gamma$  от количества циклов при потенциодинамическом электроосаждении модификатора. С ростом числа циклов эта зависимость выходит на предел, что связано с насыщением рабочей поверхности электрода электроактивными центрами. При этом площадь под катодным пиком при  $E + 0.05$  В равна  $4.07 \cdot 10^2$  мкА·мВ (или  $4.07 \cdot 10^{-7}$  А·В) и  $3.32 \cdot 10^1$  мкА·мВ (или  $3.32 \cdot 10^{-8}$  А·В); а рассчитанное значение  $\Gamma$  равно  $4.2 \cdot 10^{-9}$  и  $3.4 \cdot 10^{-10}$  моль/см<sup>2</sup> для ГЦРР и ГЦКР соответственно.

Как видно из рис. 2, поверхностная концентрация катализатора, осажденного на электроде из СУ, в случае пленки ГЦРР выше, чем для ГЦКР-пленки, что и влияет на их свойства.

#### Электрокаталитическое окисления гуанина на модифицированных гексацианометаллатами электродах.

Электрохимические свойства молекул ДНК определяются присутствием в них пуриновых оснований, например гуанина. Окисление гуанина протекает с образованием окисленной формы гуанина – 8-оксо-гуанина по следующей схеме [22]:



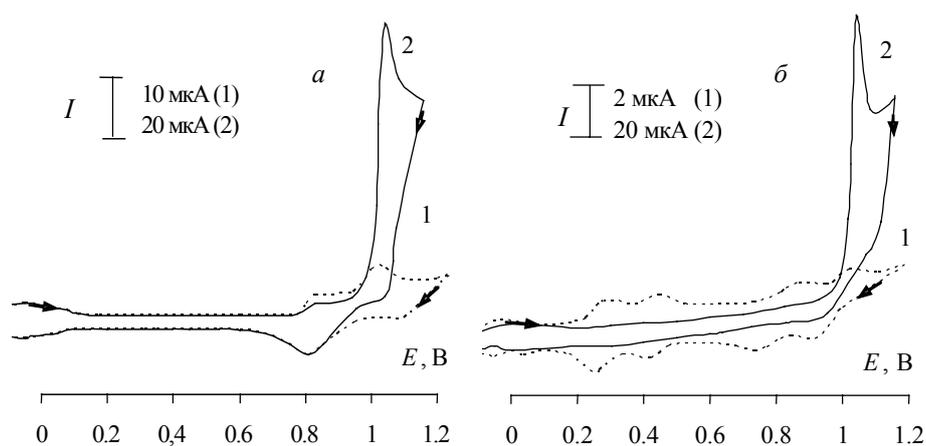


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы, полученные на ГЦРР-СУ (*a*) и ГЦКР-СУ (*б*) в отсутствие (1) и в присутствии (2) гуанина на фоне 0.01 М раствора  $H_2SO_4$  (*a*) и 0.1 М раствора NaCl с pH 2.0 (*б*)

Табл. 1

Вольтамперометрические характеристики, полученные при окислении гуанина на ХМЭ

| Электрод   | $I_{\text{мод}}$ | $E_{\text{мод}}$ | $I_{\text{кат}}$ | $E_{\text{кат}}$ | $I_{\text{кат}}/I_{\text{мод}}$ |
|--|------------------|------------------|------------------|------------------|---------------------------------|
| $I_S = 46 \text{ мкА}$ , $E_S = +1.25 \text{ В}^*$ |                  |                  |                  |                  |                                 |
| ГЦРР-СУ  | 15.0             | 1.05             | 118.0            | 1.04             | 7.87                            |
| ГЦКР-СУ  | 1.3              | 1.00             | 87.5             | 1.04             | 65.79                           |

\*  $I_S$  и  $E_S$  – ток и потенциал пика окисления гуанина на СУ.

При окислении гуанина на ХМЭ с пленками из ГЦРР и ГЦКР на анодной ветви циклической вольтамперограммы (рис. 3, *a*, *б*, кривая 2) наблюдается значительное увеличение тока в пике при  $E + 1.04 \text{ В}$ . В этой же области потенциалов на фоновых кривых ХМЭ (рис. 3, *a*, *б*, кривая 1) наблюдаются максимумы тока, характерные для редокс-пары  $Ru(IV)/Ru(VI)$ .

Многokратный прирост тока при  $E + 1.04 \text{ В}$ , линейная зависимость величины тока пика от концентрации субстрата позволяют отнести этот пик окисления к каталитическому. Поскольку электрокаталитическое окисление гуанина протекает при потенциалах, соответствующих окислению оксо-частиц рутения (IV) (рис. 3, *a*, *б*, кривая 1), можно предположить, что в качестве электрокаталитических частиц выступают оксо-частицы рутения(VI). Наибольший электрокаталитический эффект, выраженный в отношении величин каталитического тока ( $I_{\text{кат}}$ ) и тока окисления модификатора ( $I_{\text{мод}}$ ), регистрируется на ХМЭ с пленкой из ГЦКР, для которого  $I_{\text{кат}}/I_{\text{мод}}$  равно 65.8. Вероятно, это связано с тем, что поверхностная концентрация катализатора для этой пленки меньше (рис. 2), что приводит к формированию на ней изолированных каталитических центров с высокой активностью. Уменьшение потенциала каталитического окисления гуанина на этом ХМЭ ( $E_{\text{кат}}$ ) по сравнению с потенциалом его окисления на СУ ( $E_S$ ) ( $\Delta E = E_S - E_{\text{кат}}$ ) составляет  $\sim 210 \text{ мВ}$  (табл. 1). Поэтому дальнейшие исследования проводили на ХМЭ с пленкой ГЦКР.

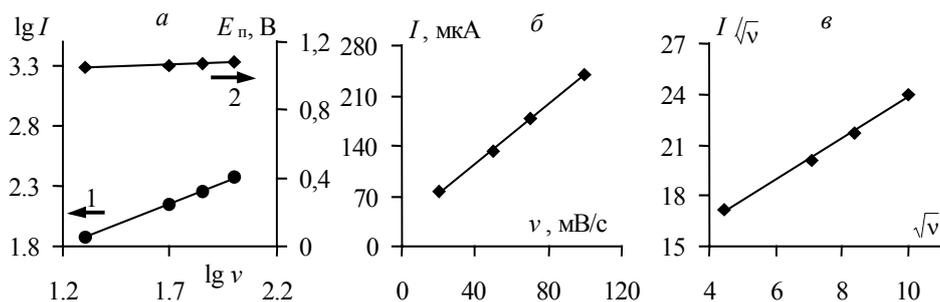
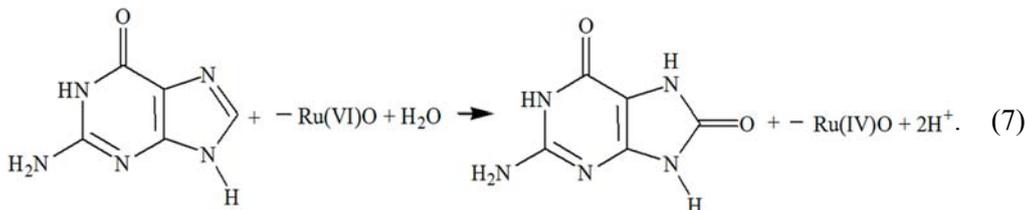
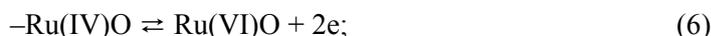


Рис. 4. Зависимость логарифма тока пика (1) и потенциала пика (2) от логарифма скорости наложения потенциала (а), зависимость тока пика от скорости наложения потенциала (б), зависимость отношения тока пика к квадратному корню из скорости от квадратного корня из скорости (в) при электроокислении гуанина на ХМЭ с пленкой ГЦКР

Для получения характеристик каталитического тока рассмотрена его зависимость от скорости наложения потенциала. Критерий Семерано, рассчитанный из логарифмической зависимости величины тока пика от скорости наложения потенциала ( $\text{tg } \alpha = \Delta \lg I_p / \Delta \lg v$ ), равен 0.70 В (рис. 4, а, зависимость 1), что свидетельствует об адсорбционной природе каталитического тока [23].

Линейная зависимость  $I$  от  $v$  (рис. 4, б) и положительный наклон зависимости  $I/\sqrt{v}$  от  $\sqrt{v}$  (рис. 4, в) также указывают на заметный вклад адсорбции при электроокислении гуанина на ХМЭ с пленкой ГЦКР. Предлагается следующая схема электрокаталитического окисления гуанина на ХМЭ:



Из уравнения зависимости  $E_p$  от  $v$  (рис. 4, а, зависимость 2) были рассчитаны величины наклона Тафеля (b), коэффициента переноса электрона ( $\alpha$  из уравнения Лаверона) и константы скорости электрокаталитической реакции ( $k_s$  по формуле Савена) [24, 25]. Получены следующие кинетические характеристики электрокаталитического окисления гуанина на ГЦКР:  $b = 84$  мВ,  $\alpha = 0.65$  и  $k_s = 0.71 \cdot 10^2 \text{ c}^{-1}$ .

Совокупность данных показывает, что лучшие электрокаталитические свойства проявляются у ХМЭ с пленкой ГЦКР. Поэтому этот электрод использовали в аналитических целях.

### Вольтамперометрическое определение гуанина на ХМЭ с пленкой ГЦКР.

Разработан способ вольтамперометрического определения гуанина на ХМЭ с пленкой ГЦКР.

Табл. 2

Метрологические характеристики определения гуанина на ХМЭ с пленкой ГЦКР в стационарных и ПИА\* условиях,  $n = 6$ ,  $P = 0.95$

| Условия определения | Введено, мкМ | Найдено, $(x \pm \Delta x)$ , мкМ, нмоль* | $S_r$ |
|---------------------|--------------|---|-------|
| Стационарные        | 5.0          | $4.9 \pm 0.2$                             | 0.05  |
|                     | 10.0         | $10.4 \pm 0.4$                            | 0.04  |
|                     | 100          | $95 \pm 4$                                | 0.04  |
| ПИА                 | 8.0          | $8.1 \pm 0.2$                             | 0.02  |
|                     | 80.0         | $77 \pm 2$                                | 0.02  |
|                     | 160          | $156 \pm 2$                               | 0.01  |

*Методика.* В мерную колбу на 10 мл вводят фиксированный объем стандартного раствора гуанина, добавляют 5 мл 0.2 М раствора NaCl (pH 2.0) и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор переносят в электрохимическую ячейку, содержащую ХМЭ с пленкой ГЦКР, вспомогательный и хлорид-серебряный электроды. Затем регистрируют циклическую вольтамперограмму в интервале от 0.0 до 1.2 В. Величину тока измеряют при  $E_p$  1.05 В. Величина тока пика пропорциональна содержанию гуанина в интервале концентраций от  $1 \cdot 10^{-6}$  М до  $1 \cdot 10^{-3}$  М. Эта зависимость описывается уравнением:

$$\lg I_p = (2.9 \pm 0.5) + (0.48 \pm 0.01) \cdot \lg c; \quad (I_n, \text{ мкА}; c, \text{ М}); \quad r = 0.996. \quad (8)$$

Правильность методики оценена методом «введено-найденно» (табл. 2). Относительное стандартное отклонение ( $S_r$ ) не превышает 0.05 во всем диапазоне концентраций.

Изучена возможность использования ХМЭ с пленкой ГЦКР для амперометрического детектирования гуанина в условиях ПИА. Оценено влияние электрохимических и гидродинамических факторов на величину ПИА-сигнала. Максимум зависимости величины тока от накладываемого потенциала наблюдается при  $E$  1.10 В (поток-носитель – раствор 0.1 М NaCl, pH 2.0) (рис. 5, а). Величина ПИА-сигнала зависит от объема инжектируемой пробы ( $V$ ) и выходит на предел при  $V$  0.80 мл (рис. 5, б). Зависимость этого сигнала от скорости потока ( $u$ ) проходит через максимум при  $u$  30 мл/мин (рис. 5, в). На основе полученных зависимостей были выбраны рабочие условия регистрации ПИА-сигнала на ХМЭ с пленкой ГЦКР.

Величина ПИА-сигнала пропорциональна содержанию гуанина в интервале концентраций от 1.0 нмоль до 1.0 мкмоль. Эта зависимость описывается уравнением:

$$I_n = 0.27 + (2.2 \pm 0.3) \cdot 10^7 \cdot n; \quad (I_n, \text{ мкА}; n, \text{ мкмоль}); \quad r = 0.999. \quad (9)$$

Результаты метрологической обработки результатов определения гуанина на ХМЭ в условиях ПИА представлены в табл. 2.

При определении гуанина на ХМЭ с пленкой ГЦКР получили удовлетворительную воспроизводимость результатов как в стационарных, так и в проточных условиях (табл. 2). Однако в условиях проточной системы достигается лучшая воспроизводимость результатов определения ( $S_r < 0.02$ ) по сравнению со стационарными условиями ( $S_r < 0.05$ ), что можно связать с отсутствием адсорбции продуктов окисления гуанина на поверхности ХМЭ в условиях потока.

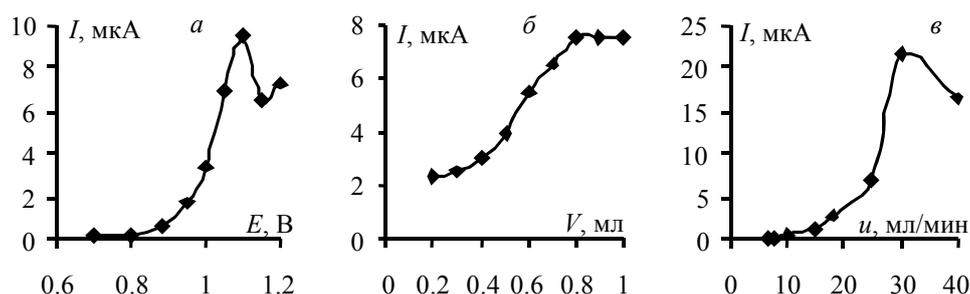


Рис. 5. Зависимость ПИА-сигнала окисления гуанина на ХМЭ с пленкой ГЦКР от накладываемого потенциала (а), объема инжектируемой пробы (б) и скорости потока (в), поток-носитель – 0.1 М раствор NaCl с pH 2.0

Таким образом, разработанный способ проточно-инжекционного определения гуанина на ХМЭ с каталитическими свойствами отличаются простотой и высокой чувствительностью, а также стабильностью электрокаталитического отклика ХМЭ. Кроме того, использование ПИА позволяет автоматизировать процесс анализа и увеличить его производительность.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-03-97031-р\_поволжье\_a).

### Summary

*L.G. Shaidarova, A.V. Gedmina, E.R. Zhaldak, I.A. Chelnokova, H.C. Budnikov.* Voltammetric Determination of Guanine at Electrodes Modified by Films of Ruthenium Hexacyanocobaltate or Ruthenium Hexacyanoruthenate.

The inorganic films of ruthenium(III) hexacyanocobaltate(III) and ruthenium(III) hexacyanoruthenate(II) electrodeposited on the surface of glassy carbon electrodes show electrocatalytic activity during guanine oxidation. In comparison with an unmodified electrode, the decrease in the oxidation potential by 210 mV and the multiple increase in the current of the organic compound oxidation take place. The conditions for the production of the polymeric inorganic film on the glassy carbon electrode and for the registration of the maximum catalytic current on this electrode are defined. The linear dependence of the electrocatalytic response of the modified electrode on the guanine concentration is observed in the range from  $1 \cdot 10^{-6}$  to  $1 \cdot 10^{-3}$  mol·l<sup>-1</sup>.

**Key words:** chemically modified electrodes, hexacyanometallate, voltammetric determination of guanine.

### Литература

1. *Huang K.J., Niu D.J., Sun J.Y., Han C.H., Wu Z.W., Li Y.L., Xiong X.Q.* Novel electrochemical sensor based on functionalized graphene for simultaneous determination of adenine and guanine in DNA // *Colloids Surf. B: Biointerfaces*. – 2011. – V. 82, No 2. – P. 543–549.
2. *Saenger W.* Principles of nucleic acid structure. – N. Y.: Springer-Verlag, 1984. – 556 p.
3. *Li S.P., Li P., Dong T.T.X., Tsim K.W.K.* Determination of nucleosides in natural *Cordyceps sinensis* and cultured *Cordyceps* mycelia by capillary electrophoresis // *Electrophoresis*. – 2001. – V. 22, No 1. – P. 144–150.

4. *Yang F.Q., Guan J., Li S.P.* Fast simultaneous determination of 14 nucleosides and nucleobases in cultured *Cordyceps* using ultra-performance liquid chromatography // *Talanta*. – 2007. – V. 73, No 2. – P. 269–273.
5. *Wang H.-S., Ju H.-X., Chen H.-Y.* Simultaneous determination of guanine and adenine in DNA using an electrochemically pretreated glassy carbon electrode // *Anal. Chim. Acta*. – 2002. – V. 461, No 2. – P. 243–250.
6. *García del Moral P., Arín M.J., Resines J.A., Díez M.T.* Simultaneous determination of adenine and guanine in ruminant bacterial pellets by ion-pair HPLC // *J. Chromatogr. B*. – 2005. – V. 826, No 1–2. – P. 257–260.
7. *Yeh C.F., Jiang S.J.* Determination of monophosphate nucleotides by capillary electrophoresis inductively coupled plasma mass spectrometry // *Analyst*. – 2002. – V. 127, No 10. – P. 1324–1327.
8. *Heisler I., Keller J., Tauber R., Sutherland M., Fuchs H.* A colorimetric assay for the quantitation of free adenine applied to determine the enzymatic activity of ribosome-inactivating proteins // *Anal. Biochem.* – 2002. – V. 302, No 1. – P. 114–122.
9. *Amri C.E., Baron M.H., Maurel M.C.* The micro-distribution of carbonaceous matter in the Murchison meteorite as investigated by Raman imaging // *Spectrochim. Acta A. Mol. Biomol. Spectrosc.* – 2005. – V. 61, No 9. – P. 2049–2056.
10. *Liu E.B., Xue B.C.* Flow injection determination of adenine at trace level based on luminol–K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> chemiluminescence in a micellar medium // *J. Pharm. Biomed.* – 2006. – V. 41, No 2. – P. 649–653.
11. *Huang Y.F., Chang H.T.* Analysis of adenosine triphosphate and glutathione through gold nanoparticles assisted laser desorption/ionization mass spectrometry // *Anal. Chem.* – 2007. – V. 79, No 13. – P. 4852–4859.
12. *Шайдарова Л.Г., Будников Г.К.* Химически модифицированные электроды на основе благородных металлов, полимерных пленок или их композитов в органической вольтамперометрии (Обзор) // *Журн. аналит. химии*. – 2008. – Т. 63, № 10. – С. 1014–1037.
13. *Шайдарова Л.Г., Будников Г.К.* Амперометрические сенсоры с каталитическими свойствами в органической вольтамперометрии // *Проблемы аналитической химии*. Т. 14: Химические сенсоры / Под ред. Ю.Г. Власова – М.: Наука, 2011. – С. 203–284.
14. *Wang Z., Xiao S., Chen Y.*  $\beta$ -Cyclodextrin incorporated carbon nanotubes-modified electrodes for simultaneous determination of adenine and guanine // *J. Electroanal. Chem.* – 2006. – V. 589, No. 2. – P. 237–242.
15. *Goyal R.N., Gupta V.K., Oyama M., Bachheti N.* Voltammetric determination of adenosine and guanosine using fullerene-C<sub>60</sub>-modified glassy carbon electrode // *Talanta*. – 2007. – V. 71, No 3. – P. 1110–1117.
16. *Paixao T.R.L.C., Bertotti M.* Electrocatalytic oxidation of deoxyguanosine on a glassy carbon electrode modified with a ruthenium oxide hexacyanoferrate film // *Electrochim. Acta*. – 2007. – V. 52, No 6. – P. 2181–2188.
17. *Kumar A.S., Zen J.-M.* Organic redox probes for the key oxidation states in mixed valence ruthenium oxide/cyanometallate (ruthenium Prussian blue analogue) catalysts // *Electroanalysis*. – 2004. – V. 16, No 15. – P. 1211–1220.
18. *Cataldi T.R.I., de Benedetto G., Bianchini A.* Enhanced stability and electrocatalytic activity of a ruthenium-modified cobalt-hexacyanoferrate film electrode // *J. Electroanal. Chem.* – 1999. – V. 471, No 1. – P. 42–47.
19. *Каплун М.М., Смирнов Ю.Е., Микли В., Малеев В.В.* Структурное исследование пленок гексацианоферрата кобальта, синтезированных из комплексного электролита // *Электрохимия*. – 2001. – Т. 37, Вып. 9. – С. 1065–1075.

20. Шайдарова Л.Г., Зарипова С.А., Тихонова Л.Н., Будников Г.К., Фицев И.М. Электрокаталитическое определение оксалат-ионов на химически модифицированных электродах // Журн. прикл. химии. – 2001. – Т. 74, Вып. 5. – С. 728–732.
21. Иванов В.Д., Алиева А.Р. Влияние природы катиона фонового электролита на электрохимическое поведение электрода, модифицированного пленкой гексацианоферрата кобальта // Электрохимия. – 2001. – Т. 38, Вып. 8. – С. 966–975.
22. Hallaj R, Salimi A., Akhtari K., Soltanian S., Mamkhezri H. Electrodeposition of guanine oxidation product onto zinc oxide nanoparticles: application of nanomolar detection of *l*-cysteine // Sens. Actuat. B: Chem. – 2009. – V. 135, No 2. – P. 634–641.
23. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа. – М.: Мир: Бином ЛЗ, 2003. – 592 с.
24. Laviron E. General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems // J. Electroanal. Chem. – 1979. – V. 101, No 1. – P. 19–28.
25. Andrieux C.P., Saveant J.M. Heterogeneous (chemically modified electrodes, polymer electrodes) vs. homogeneous catalysis of electrochemical reactions // J. Electroanal. Chem. – 1978. – V. 93, No 2. – P. 163–168.

Поступила в редакцию  
23.07.12

---

**Шайдарова Лариса Геннадиевна** – доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии 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 Казанского (Приволжского) федерального университета.

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

**Жалдак Эльвира Ринатовна** – аспирант кафедры аналитической химии Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: [E.Hafizova@gmail.com](mailto:E.Hafizova@gmail.com)

**Челнокова Ирина Александровна** – кандидат химических наук, научный сотрудник кафедры аналитической химии Казанского (Приволжского) федерального университета.

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

**Будников Герман Константинович** – доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии Казанского (Приволжского) федерального университета.

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