

На правах рукописи

ЧЕЛНОКОВА ИРИНА АЛЕКСАНДРОВНА

**ГРАФИТОВЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ С МИКРО- И НАНОЧАСТИЦАМИ
БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЛИ ИХ БИНАРНЫХ СИСТЕМ
В ОРГАНИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ**

02.00.02 – аналитическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань – 2006

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования "Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова-Ленина" Министерства образования и науки Российской Федерации

- Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
ШАЙДАРОВА ЛАРИСА ГЕННАДИЕВНА
- Научный консультант: академик РАЕН и МАНВШ,
доктор химических наук, профессор
БУДНИКОВ ГЕРМАН КОНСТАНТИНОВИЧ
- Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
ГАРМОНОВ СЕРГЕЙ ЮРЬЕВИЧ
кандидат химических наук, доцент
ГАЛКИНА ИРИНА ВАСИЛЬЕВНА
- Ведущая организация: Казанский государственный технический университет
(КГТУ) им. А.Н. Туполева

Защита состоится "26" декабря 2006 г. в 14 часов на заседании диссертационного Совета К 212.081.04 по химическим наукам Казанского государственного университета по адресу: г. Казань, ул. Кремлевская, 18, Химический институт им. А.М. Бутлерова, КГУ, 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 " " ноября 2006 г.

Ученый секретарь диссертационного Совета,
кандидат химических наук, доцент

Л.Г. Шайдарова

Актуальность темы. Химически модифицированные электроды (ХМЭ) широко используются для вольтамперометрического определения как неорганических, так и органических соединений. Особое внимание уделяется разработке новых электрокаталитически модифицированных электродов, которые всё чаще используют для определения веществ биологического значения. Несмотря на значительное расширение круга материалов, используемых в качестве медиаторов, платиновые металлы и золото остаются основными электрокатализаторами. Каталитические свойства благородных металлов во многом определяются размерами и формой частиц металла, степенью дисперсности, природой носителя, способом их нанесения на поверхность электрода.

Особый интерес представляют наночастицы металлов, которые приобретают специфические свойства, отличные от свойств микрокристаллов. С наночастицами возможно протекание реакций, практически не идущих на поверхности микрокристаллов. При этом увеличение эффективности каталитической реакции может наблюдаться в несколько раз.

Часто более эффективными катализаторами являются бинарные системы по сравнению с индивидуальными металлами. Существуют различные способы получения электродов с мелкодисперсными осадками металлов. Улучшение электрокаталитических свойств благородных металлов и их бинарных систем достигается в результате включения их осадков в полимерные пленки, нанесенные на поверхность электродов.

Разработка новых ХМЭ с электроосажденными частицами благородных металлов или их бинарных систем на графитовой подложке или полимерной пленке для вольтамперометрического определения органических соединений является актуальной задачей.

В настоящей работе изучена электрокаталитическая активность благородных металлов и их бинарных систем, в том числе включенных в пленку из поливинилпиридина (ПВП), нафiona (НФ) и полианилина (ПАН), при окислении органических соединений, таких как этанол, ацетальдегид, допамин (ДА), адреналин (АД), муравьиная (МуК), щавелевая (ЩК), аскорбиновая (АК) и мочева (МК) кислоты. Рассмотрено влияние состояния поверхности и размера частиц кристаллитов палладия, электроосажденных на поверхности графитовых и полимерных электродов, на электрохимические и каталитические свойства металла. Методом атомно-силовой микроскопии получены изображения поверхности немодифицированных и модифицированных электродов.

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 соединений" (№ гос. регистрации 0120107141) и при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 03-03-33116).

Цель работы: Поиск новых подходов к созданию химически модифицированных электродов на основе микро- и наночастиц благородных металлов или их бинарных систем, электроосажденных на графитовой подложке или полимерной пленке и их использование для вольтамперометрического определения биологически активных веществ.

Научная новизна:

- Разработаны ХМЭ с электроосажденными частицами благородных металлов (Pd, Rh, Os, Pt, Ru и Au) и их бинарных систем (Pd-Rh, Pd-Ru, Rh-Ru, Pt-Ru, Pt-Os, Ru-Os, Au-Pd, Au-Rh, Au-Ru, Au-Pt, Au-Os), а также композитные полимерные электроды на их основе. Найдены условия получения осадков благородных металлов и их бинарных систем, полимерных пленок из ПВП, НФ и ПАН на графитовой подложке; определены способы включения кристаллитов и биметаллических осадков благородных металлов в полимерные пленки.
- Установлено образование микро- и наночастиц палладия на поверхности электродов из графитовых материалов (угольной пасты, высокоориентированного пирографита), в том числе покрытых полимерными пленками (ПВП, НФ) методом сканирующей зондовой микроскопии. Наноструктурирование палладия происходит при остановке электроосаждения катализатора из разбавленного раствора его соли на начальной стадии роста или при включении частиц металла в полимерные пленки.
- Выбраны благородные металлы и их бинарные системы, осажденные на графитовых электродах или включенные в полимерные пленки, которые проявляют электрокаталитическую активность при окислении органических соединений с различными функциональными группами (гидроксильными, карбонильными и карбоксильными); предложены схемы реакций электроокисления.
- Получены зависимости вольтамперометрических свойств благородных металлов (Pd, Pt, Rh и Au) от условий их электроосаждения, определяющих размер частиц модификатора. Установлен рост каталитического эффекта по мере уменьшения размера частиц металлов.
- Сопоставлены каталитические, метрологические свойства и операционные характеристики ХМЭ на основе композитных пленок, определены факторы, влияющие на величину аналитического сигнала на рассматриваемых ХМЭ. Использование ХМЭ с наночастицами металлов (Pd, Pt и Au) приводит к росту чувствительности определения органических соединений на порядок, а применение ХМЭ с бинарными системами (Au-Pd, Au-Os, Au-Ru) позволяет повысить как чувствительность, так и селективность определения биологически активных веществ (допамина, аскорбиновой и мочевой кислот).
- Разработаны вольтамперометрические способы определения органических соединений, таких как этанол, ацетальдегид, муравьиная, щавелевая, аскорбиновая и мочевая кислоты, допамин и адреналин с помощью графитовых электродов с электроосажденными микро- и наночастицами металлов, биметаллическими системами или полимерными композитами на их основе.

Практическая значимость работы: Использование разработанных ХМЭ на основе осадков благородных металлов, биметаллических систем и полимерных композитов в качестве электродов-сенсоров или детекторов представляет большой интерес для аналитической химии. Эти ХМЭ можно использовать при анализе фармпрепаратов, пищевых продуктов и биологических объектов. Разработаны способы определения этанола, ацетальдегида, щавелевой, аскорбиновой и мочевой кислот, допамина и адреналина по электрокаталитическому отклику ХМЭ. Предложен метод совместного вольтамперометрического определения допамина и аскорбиновой кислоты, допамина и мочевой кислоты, мочевой и аскорбиновой кислот на электродах, модифицированных бинарными системами Au-Pd, Au-Os и Au-Ru соответственно. Электрод, модифицированный пленкой из ПВП с электроосажденной системой Au-Pd, был использован для вольтамперометрического определения аскорбиновой кислоты в фармпрепаратах и соках, а электроды, модифицированные системами Au-Pd, Au-Ru и Au-Os – для определения допамина, мочевой и аскорбиновой кислот в модельных системах, близких по составу к биологическим жидкостям.

На защиту выносятся:

- Способы получения ХМЭ на основе графитовых электродов с электроосажденными осадками благородных металлов, биметаллических систем и полимерных композитов на их основе. Выбор рабочих условий получения ХМЭ.
- Результаты исследования электрохимического поведения благородных металлов, биметаллических систем, осажденных на поверхности графитовых электродов или полимерных пленках. Выявление факторов, влияющих на вольтамперные характеристики окисления редокс-медиаторов.
- Выбор системы редокс-медиатор – субстрат при электроокислении органических соединений на ХМЭ с микро- и наночастицами благородных металлов, биметаллических систем или полимерных композитов на их основе. Нахождение условий регистрации максимального каталитического эффекта.
- Аналитические и метрологические характеристики рассматриваемых ХМЭ. Новые способы вольтамперометрического определения органических соединений, в том числе проявляющих биологическую активность (допамина, адреналина, щавелевой, аскорбиновой и мочевой кислот) на разработанных ХМЭ.

Апробация работы: Результаты исследований были доложены и обсуждены на международных и российских конференциях и изложены в материалах: VI Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа "ЭМА-2004" (Уфа, 2004), Всероссийской конференции по аналитической химии "Аналитика России 2004" (Клязьма, 2004), симпозиума "Нанозифика и наноэлектроника" (Нижний Новгород, 2005), Всероссийской научной конференции "Электроаналитика-2005" (Екатеринбург, 2005), 8 Международного Фрумкинского симпозиума "Кинетика электродных процессов" (Москва, 2005), Международной конференции молодых учёных по фундаментальным наукам "Ломоносов-2006" (Москва, 2006), XXI Российской конференции по электронной микроскопии "ЭМ'2006" (Черноголовка, 2006), Международного Конгресса по аналитической химии "ICAS-2006" (Москва,

2006), Международной научной конференции "Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий" (Томск, 2006).

Публикации: По результатам работы опубликовано 5 статей и 12 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации: Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, трех глав результатов и их обсуждения, выводов и списка используемой литературы. Работа изложена на 195 страницах, содержит 64 рисунка, 36 таблиц и список литературы из 160 наименований. Первая глава (литературный обзор) дает представление о возможности использования в электроанализе ХМЭ с микро- и наночастицами благородных металлов или их бинарных систем, в том числе включенных в полимерную пленку. Во второй главе формулируется постановка задачи, описываются условия проведения эксперимента и объекты исследования. Третья глава посвящена разработке ХМЭ с электроосажденными микро- и наночастицами благородных металлов или их бинарных систем, а также полимерных композитов на их основе. В четвертой главе изучается электрокаталитическое окисление органических соединений, содержащих различные функциональные группы на электродах, модифицированных микро- и наночастицами благородных металлов или их бинарных систем, в том числе включенных в полимерную пленку. В пятой главе приведены аналитические методики определения органических соединений, проявляющих биологическую активность, на разработанных ХМЭ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Циклические вольтамперограммы регистрировали с помощью потенциостата ПИ-50-1.1 и вольтамперометрического анализатора «Экотест-ВА». При регистрации вольтамперных кривых использовали трехэлектродную ячейку. В качестве индикаторного электрода применяли угольно-пастовый электрод (УПЭ), электрод из стеклоуглерода (СУ) или из высокоориентированного пирографита (ВОПГ) с рабочей поверхностью 0.10 см^2 , а также ХМЭ на их основе с пленками из поливинилпиридина (ПВП-СУ, ПВП-ВОПГ), нафтона (НФ-СУ, НФ-ВОПГ), полианилина (ПАН-СУ, ПАН-ВОПГ); с электроосажденными благородными металлами (М-СУ) или биметаллическими системами (M_1 - M_2 -СУ), в том числе включенными в полимерные пленки (М-полимер-СУ, M_1 - M_2 -полимер-СУ). Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод, вспомогательным – платиновая проволока.

Изучение морфологии поверхности электродов проводили методами сканирующей зондовой микроскопии, включающими атомно-силовую микроскопию (АСМ) в полуконтактном режиме и режиме фазового контраста. Использовали сканирующие зондовые микроскопы Solver BIO и Solver P47 фирмы НТ-МДТ. В качестве микрозондов использовали кантилеверы марки NSG-11/50 и NSG-20 с константой жесткости 48 Н/м фирмы НТ-МДТ.

В качестве объектов исследования использовали следующие органические соединения: этанол, ацетальдегид, допамин, адреналин, муравьиную, щавелевую, аскорбиновую и мочевую кислоты.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Графитовые электроды, модифицированные благородными металлами

Отличительной особенностью благородных металлов является специфическая адсорбция на их поверхности ионов водорода и гидроксид-ионов, которые разряжаются в определенной области потенциалов. На анодной ветви вольтамперограммы (рис. 1, а) в так называемой "водородной" области потенциалов наблюдаются два обратимых пика, соответствующие окислению слабо и прочно связанного водорода. В "кислородной" области потенциалов наблюдается максимум тока, где происходит разряд адсорбированных гидроксид-ионов, которое сопровождается с переносом заряда на металл (МОН) и образованием поверхностного оксида (МО_х).

Однако в области потенциалов, предшествующей выделению кислорода ($E^0_{O_2/2H_2O} = 1.23 \text{ В}$), возможно и прямое окисление металла при потенциалах, соответствующих значениям стандартных редокс-потенциалов для каждого металла. При этом платина окисляется до степени окисления +2 и +4, палладий – до +2, родий и золото – до +3, (рис. 1,2). Отличительной особенностью осмия и рутения является образование оксидов в степени окисления более, чем +3.

Предварительно были установлены условия получения электродов, модифицированных частицами благородных металлов. Осаждение металлов проводили электрохимически. Для этих целей использовали два способа: потенциодинамическое или потенциостатическое электроосаждение. В первом случае варьировали область поляризации электрода и количество циклов изменения потенциала, а во втором потенциал электролиза (E_3) и время электролиза (t_3). Рабочие условия получения ХМЭ приведены в табл. 1.

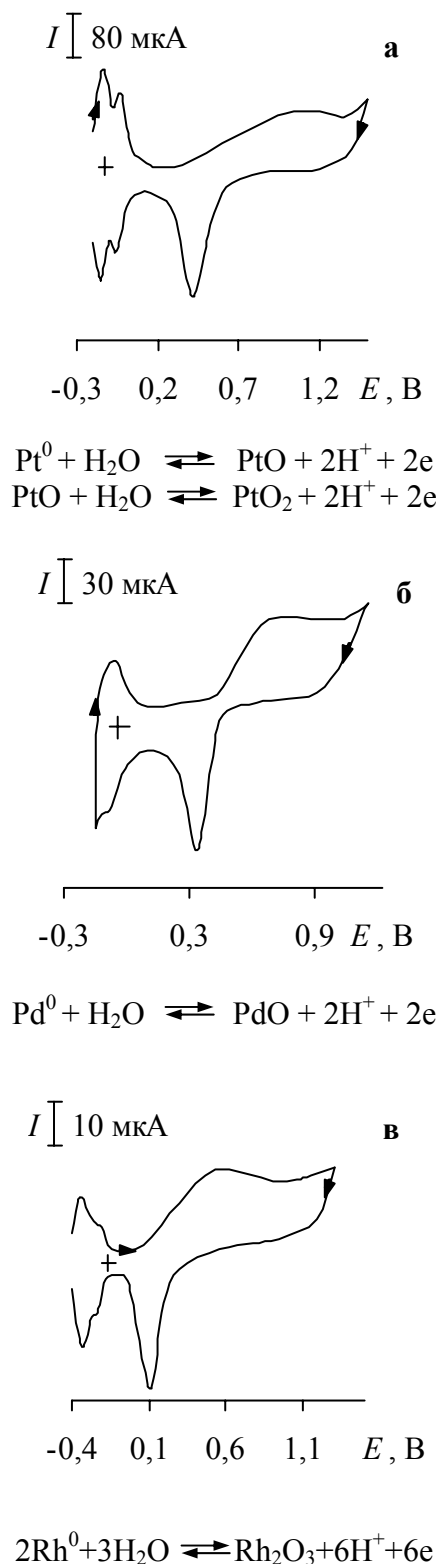


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы, полученные на Pt-CU (а), Pd-CU (б) и Rh-CU (в) на фоне 0.1 М раствора H₂SO₄

Условия электроосаждения металла

Металл	Способы осаждения металла
Потенциодинамическое осаждение	
Pd	Сканирование потенциала в области от -0.2 до 0.3 В в течение пяти циклов
Потенциостатическое осаждение	
Pd	при $E_3 = -0.4$ В, $t_3 = 5$ мин
Rh	при $E_3 = -0.4$ В, $t_3 = 10$ мин
Ru	при $E_3 = -0.6$ В, $t_3 = 10$ мин
Pt	при $E_3 = 0.0$ В, $t_3 = 10$ мин
Os	при $E_3 = -0.4$ В, $t_3 = 10$ мин
Au	при $E_3 = -0.3$ В, $t_3 = 3$ мин

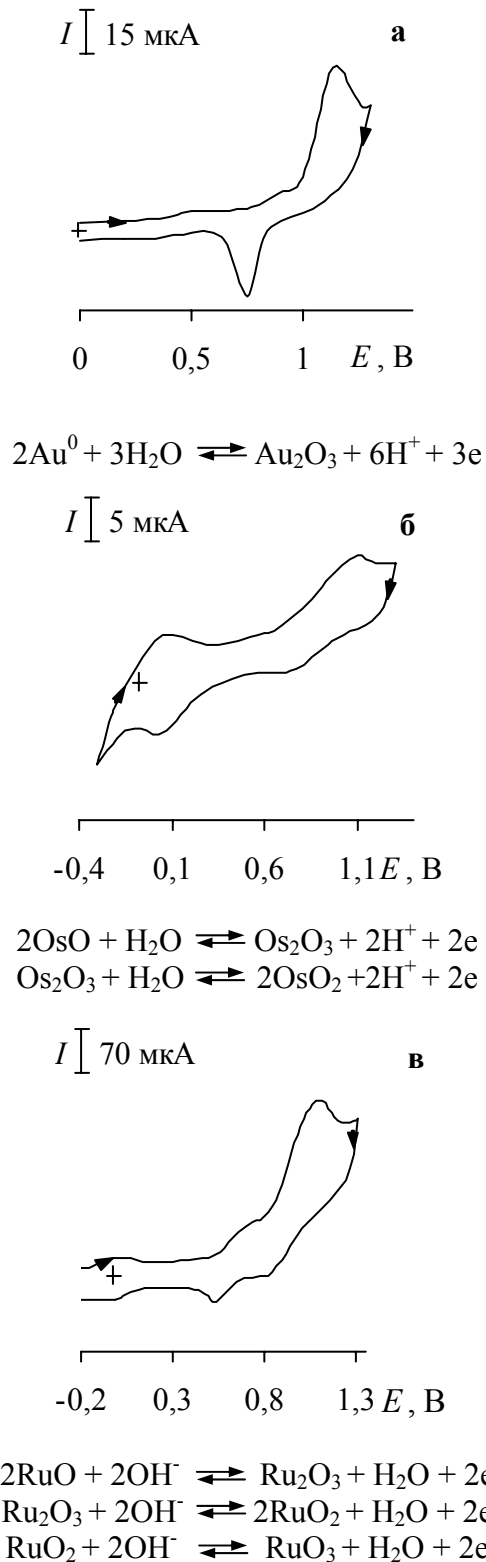


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы, полученные на Au-Cu (а), Os-Cu (б) и Ru-Cu (в) на фоне 0.1 М раствора H_2SO_4

Условия электроосаждения металлов влияют на форму и размер кристаллита. С целью уменьшения размера металлических частиц варьировали условия потенциостатического электроосаждения частиц металлов: концентрацию исходных растворов, время электролиза.

Из рис. 3 видно, что по мере уменьшения времени электролиза высота анодной волны и катодного пика уменьшается, что указывает на уменьшение размера и количества кристаллитов палладия. Это предположение подтверждается полученными АСМ изображениями поверхности УПЭ с электроосажденными частицами палладия в течение 15 (б) и 60 (в) с. При $t_3 = 5-15$ с на поверхности электрода формируются частицы металла с размером от 100 до 400 нм, которые лежат изолированно друг от друга (рис. 3 б). С увеличением времени электролиза от 15 до 60 с на поверхности формируются конгломераты с размерами до 1000 нм, состоящие из более мелких частиц (рис. 3 в).

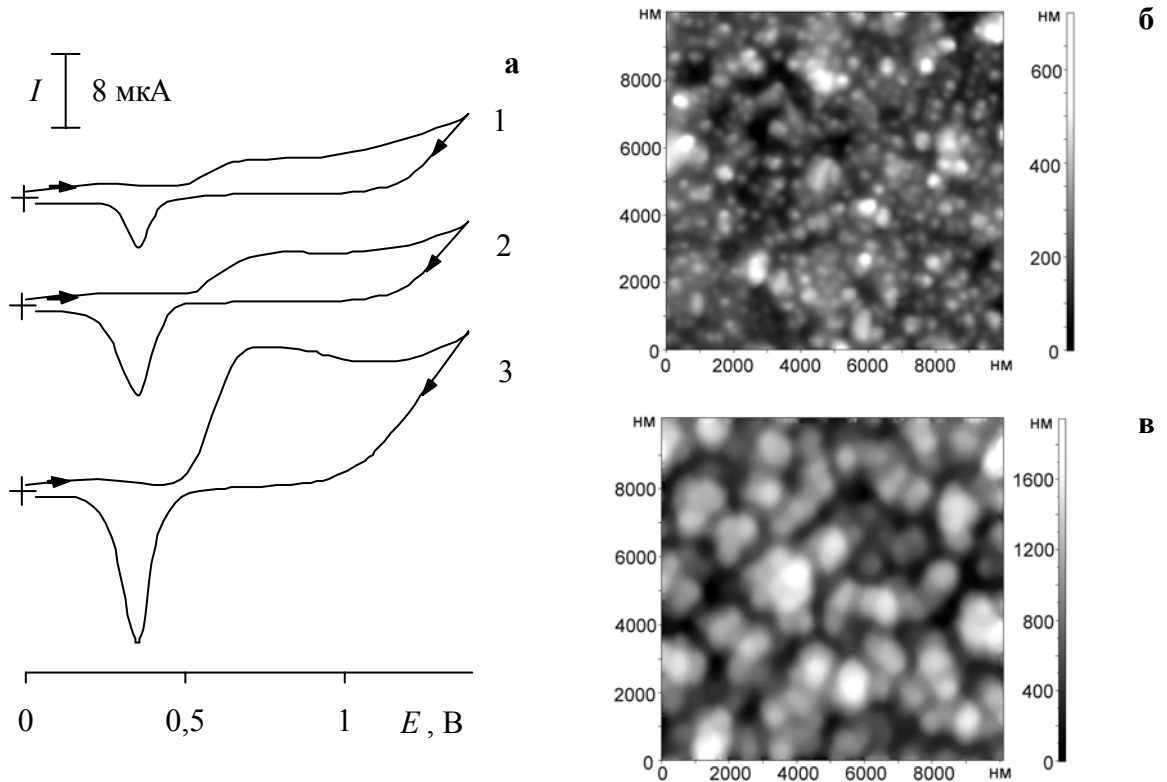


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы (а) и АСМ изображения поверхности (б, в) УПЭ с электроосажденным палладием в течение 15 (1а, б), 30 (2а), 60 (3а, в) с из 5×10^{-3} М раствора PdCl_2 на фоне 0.1 М раствора H_2SO_4

Сопоставлены вольтамперные характеристики и АСМ изображения ХМЭ на основе СУ, ВОПГ, УПЭ с осадками палладия. На поверхности ВОПГ, как и на УПЭ, при $t_3 = 5$ с формируются частицы палладия со средним размером около 200 нм (рис. 4 а), а с увеличением времени электролиза, происходит слипание этих частиц в конгломераты (рис. 4 б). То есть природа графитовой подложки не оказывает сильного влияния на размеры образующихся частиц. Формы циклических вольтамперограмм, полученных на разных ХМЭ, одинаковые, однако максимумы токов при $E \sim 0.70$ В, полученные при одинаковых значениях t_3 и отнесенные к истинной поверхности, увеличиваются в ряду ВОПГ < УПЭ < СУ. Что, вероятно, связано с более гладкой поверхностью ВОПГ по сравнению с СУ и УПЭ.

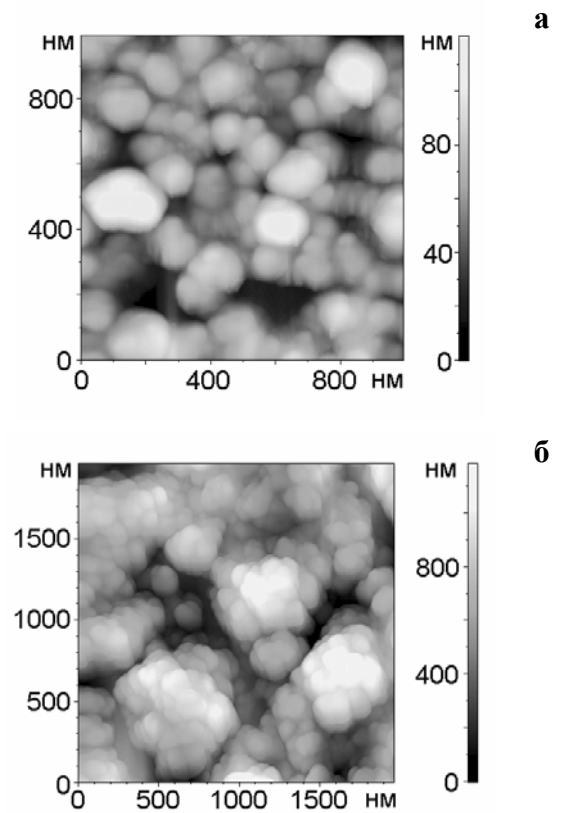


Рис. 4. АСМ изображения поверхности ВОПГ с электроосажденным палладием в течение 5 (а), 40 (б) с из 5×10^{-3} М раствора PdCl_2

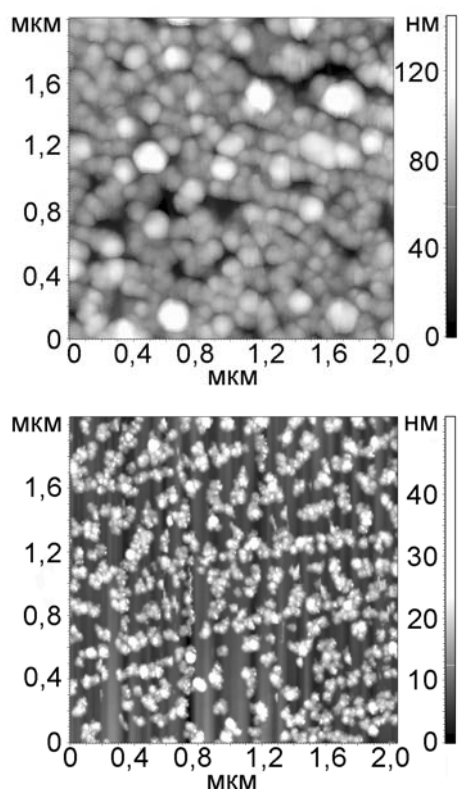


Рис. 5. АСМ изображения поверхности ВОПГ с электроосажденным в течение 5 с палладием из раствора 5×10^{-3} М (а) и 1×10^{-4} М (б) PdCl_2

Для улучшения каталитической активности благородных металлов проводили их осаждение на полимерные пленки, которые, как известно, способствуют увеличению дисперсности металлов. Композитные полимерные пленки создавали в две стадии: сначала поверхность графитового электрода покрывали полимерной пленкой, на которую затем электроосаждали металл. На примере ХМЭ с осадком палладия изучено влияние полимерной матрицы на вольтамперные характеристики и морфологию поверхности электрода.

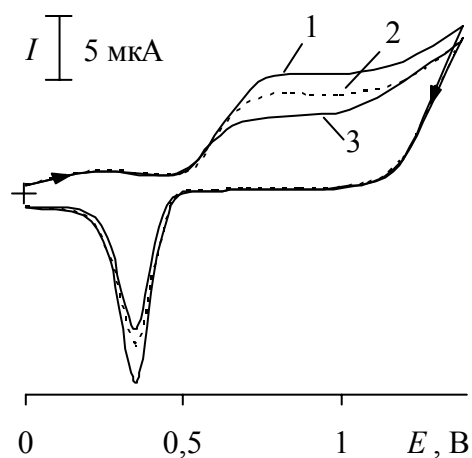


Рис. 6. Циклические вольтамперограммы, полученные на электродах Pd-ПВП-ВОПГ (1), Pd-ВОПГ (2), Pd-НФ-ВОПГ (3) в 0.1 М растворе H_2SO_4

а Была изучена зависимость предельного тока окисления электроосажденного на ХМЭ палладия от концентрации хлорида палладия в растворе осаждения металла. Установлено, что с уменьшением концентрации PdCl_2 от 5×10^{-3} до 1×10^{-4} М величина тока уменьшается. Судя по АСМ изображениям поверхности ХМЭ (рис. 5), это связано с уменьшением размера кристаллитов палладия от 150-200 до 50-60 нм по диаметру и от 80 до 20 нм по высоте.

б Сравнение циклических вольтамперограмм, полученных на ХМЭ с осадками родия, платины и золота показало, что зависимость предельного тока окисления медиатора от времени электролиза, такая же, как и в случае палладия. Вероятно, для этих металлов также характерно образование наноструктурных частиц металлов.

По форме вольтамперограммы, полученные на электроде Pd-СУ и на электродах Pd-ПВП-СУ и Pd-НФ-СУ, не отличаются (рис. 6). По сравнению с электродом Pd-СУ на ХМЭ с композитом Pd-ПВП высота анодной волны увеличивается (рис. 6, кривая 1). Это, вероятно, связано с увеличением степени дисперсности осадка палладия и ростом эффективной поверхности пленочного электрода. Проводили сопоставление морфологии поверхности пленочных ХМЭ, полученных при $t_s = 10$ с, при меньших значениях t_s , на АСМ изображениях частицы металла не обнаружены.

При электроосаждения палладия на электроде, покрытом ПВП пленкой, формируются равномерно распределенные частицы металла одинакового размера. По сравнению с графитовой подложкой на полимерной пленке формируются частицы меньших размеров, особенно в случае пленки, полученной после сшивки ПВП бифункциональным реагентом 1,4-дибромбутаном. Как видно из рис. 7 а, после сшивки на полимерной пленке, которая до сшивки имела ровную поверхность, образуются поры размером от 20 нм. При осаждении палладия на ХМЭ с пленкой ПВП образуются металлические частицы с диаметром от 10 до 80 нм и высотой 3-5 нм (рис. 7 б). При этом установлено увеличение удельной поверхности осадка от 40 до 100 м²/г.

На ХМЭ на основе НФ-пленки с включенными частицами палладия наблюдается уменьшение высоты электрохимических сигналов (рис. 6, кривая 3), что отражает уменьшение электрохимически активных центров палладия на композитном электроде. Как видно из АСМ изображений (рис. 8 а), для полимерного электрода характерна ровная поверхность, на которой равномерно распределены пятна примерно одинаковой величины. Эти пятна, вероятно, связаны с наличием водных кластеров в полимерной матрице. На пленке из НФ формируются изолированные частицы палладия меньших размеров (рис. 8 б), чем на графитовой подложке, при этом увеличивается доля частиц с диаметром 50 нм и высотой 20 нм.

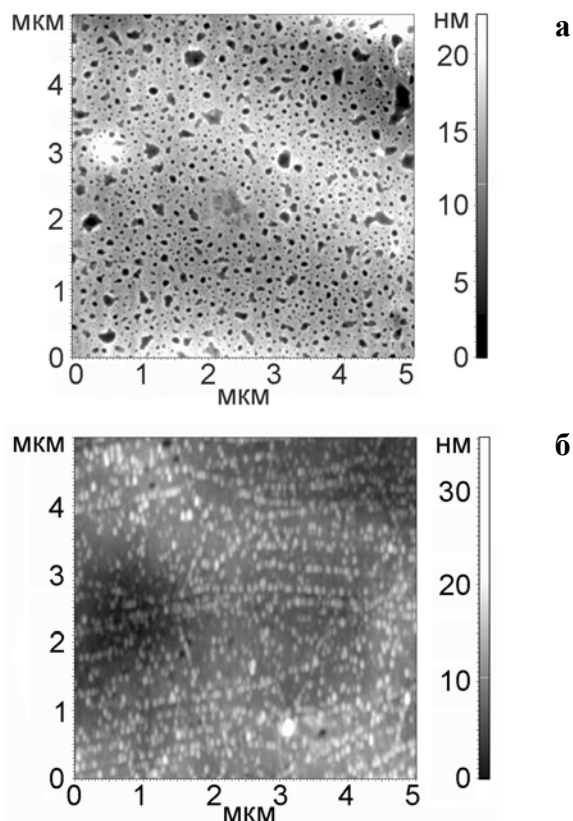


Рис. 7. АСМ изображения поверхности электродов ПВП-ВОПГ (а) и Pd-ПВП-ВОПГ (б); палладий электроосаждали из раствора 1×10^{-4} М PdCl₂ в течение 10 с

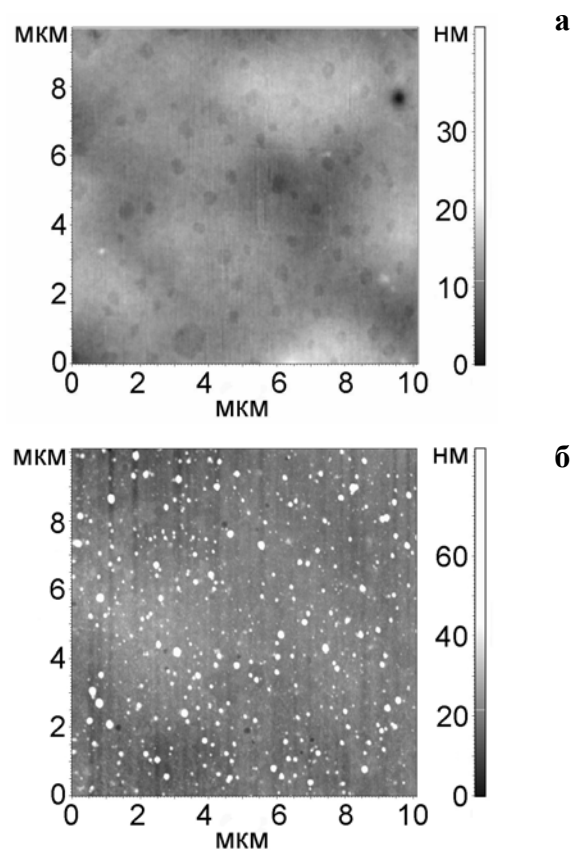


Рис. 8. АСМ изображения поверхности электродов НФ-ВОПГ (а) и Pd-НФ-ВОПГ (б); палладий электроосаждали из раствора 1×10^{-4} М PdCl₂ в течение 10 с

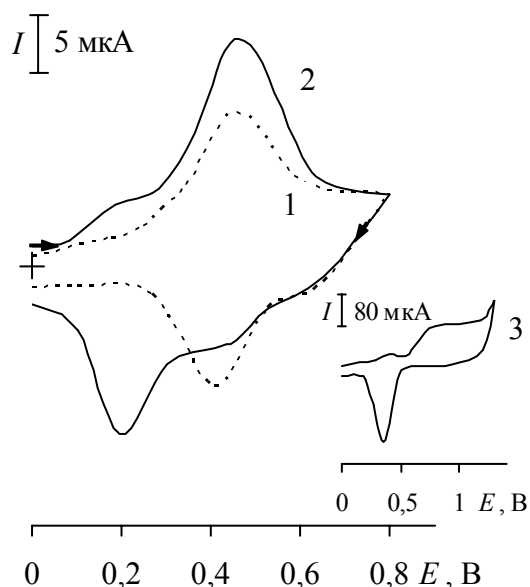


Рис. 9. Циклические вольтамперограммы, полученные на ПАН-СУ (1) и Pd-ПАН-СУ (2,3) на фоне 0.1 М H_2SO_4 ; палладий электроосаждали из 5×10^{-3} М раствора PdCl_2 в течение 5 (2), 180 (3) с

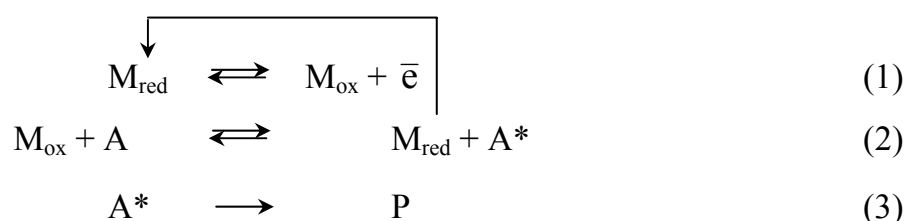
Циклическая вольтамперограмма, полученная на композитном электроде на основе ПАН с включенными наночастицами палладия (рис. 9, кривая 2), по форме похожа на вольтамперограмму, полученную на электроде с ПАН-пленкой, только ток окисления при $E_{\text{п}} = 0.45$ В увеличивается, а на катодной ветви наблюдается смещение пика восстановления палладия в анодную область (рис. 9, кривая 2). По мере увеличения времени электролиза и соответственно размера частиц палладия до микронного диапазона циклическая вольтамперограмма приобретает форму, характерную для осадков палладия (рис. 9, кривая 3), то есть медиаторные свойства ПАН нивелируются.

Таким образом, при потенциостатическом электроосаждении палладия на графитовой подложке получены наноструктурные частицы металла. На электродах, покрытых полимерными пленками из ПВП и НФ, установлено образование мелкодисперсного осадка с меньшими размерами частиц металла, чем на графитовой подложке.

2. Электрокаталитическое окисление органических соединений на электродах, модифицированных благородными металлами

Установлена каталитическая активность благородных металлов, в том числе включенных в полимерные пленки, при окислении органических соединений, таких как этанол, ацетальдегид, допамин, адреналин, муравьиная, щавелевая, аскорбиновая и мочева кислота.

Механизм электроокисления можно представить известной схемой: медиатор M_{red} вступает в обратимую электрохимическую реакцию с образованием частиц M_{ox} , которые вступают в химическую реакцию с аналитом А, регенерируя медиатор M_{red} и образуя продукты реакции Р:



Каталитический эффект проявляется в увеличении тока окисления медиатора и уменьшении потенциала окисления аналита. Каталитический эффект рассчитывали как отношение разности каталитического тока окисления органического соединения ($I_{\text{кат}}$) и тока окисления медиатора (I_M) к $I_M \left(\frac{I_{\text{кат}} - I_M}{I_M} \right)$.

Селективность каталитического отклика ХМЭ с осадками благородных металлов определяется природой катализатора и материалом подложки. Эффективность электрокатализа также зависит от размера и структуры частиц металла-катализатора.

Муравьиная и щавелевая кислоты электрохимически неактивны в рассматриваемых условиях, а **аскорбиновая кислота** необратимо окисляется на графитовых электродах при $E \sim 0.70$ В. Электрокаталитическое окисление кислот было установлено на электродах с осадками палладия, платины и золота. Максимальный каталитический эффект среди металлов был получен для МуК на электроде с осадком платины, для ЩК – с кристаллитами золота, а для АК – с наноструктурными частицами палладия и золота. Среди композитных электродов лучшие электрокаталитические характеристики наблюдали на ХМЭ на основе пленки из ПВП. Использование в качестве полимерной матрицы ПАН позволило улучшить каталитические свойства золота, палладия и платины при окислении АК и ЩК (табл. 2). На вольтамперограммах окисления этих соединений на ХМЭ на катодной ветви наблюдаются одна или две ступени, высота которых зависит от концентрации кислоты, и контролируются адсорбцией или кинетикой химической реакции.

Таблица 2

Вольтамперные характеристики электроокисления органических кислот на ХМЭ на фоне 0.1 М H₂SO₄

Модификатор	E_M , В	I_M , мкА	$E_{\text{кат}}$, В	$I_{\text{кат}}$, мкА	$\frac{I_{\text{кат}} - I_M}{I_M}$
Муравьиная кислота (C= 1×10⁻² М)					
Pt	0.45	7.5	0.50*	78	9.4
	0.70	47	1.04	28	–
Pt-ПВП	0.60	10	0.63	200	19.0
	0.84	73	1.08	102	0.4
Au-ПВП	0.45*	8	0.30*	280	34.0
	0.95*	8	1.34	400	0.6
	1.30	250			
Щавелевая кислота (C= 5×10⁻³ М)					
Pd	0.30	5	0.65*	260	3.3
	0.60	60	0.85	94	0.6
Au	0.50	5	0.85*	206	19.6
	0.80	10	1.25	18	–
	1.10*	36			
Pd-ПВП (нано)	0.65	2.0	1.30*	63	21.5
	1.20	2.8			
Pd-НФ (нано)	0.40	2.9	0.70	25	5.0
	0.65	4.2	1.10	43.8	9.4
Pd-ПАН	0.35	15	0.72*	540	5.0
	0.65	76	0.90	8	–
Аскорбиновая кислота (C= 5×10⁻³ М)					
Pd (нано)	0.30	4.2	0.35*	75	16.5
	0.60	6.0	0.70	10.5	–
Au (нано)	0.45	1.9	0.35*	73	37.4
	1.05	11.0	1.20	9	–
Pd-ПВП	0.35	10	0.32*	110	10.0
	0.65	73	0.64	140	0.8
Pt-ПВП	0.60	10	0.35*	70	6.0
	0.84	73	0.97	64	–
Au-ПАН	0.45*	5	0.42*	82	15.6
	1.20*	6	1.21*	17	–
	1.24	31			

$E_{\text{кат}}$, $I_{\text{кат}}$ - потенциалы и токи окисления субстрата на ХМЭ;
 E_M и I_M - потенциал и ток окисления медиатора;
 * - потенциал пика окисления

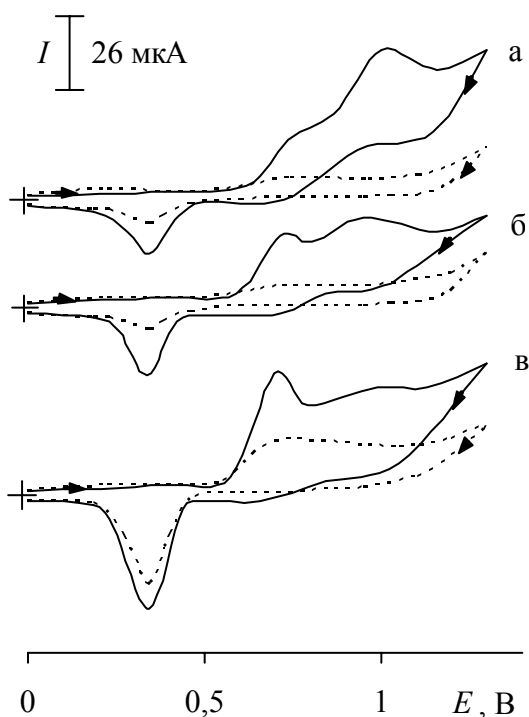


Рис. 10. Циклические вольтамперограммы окисления 5×10^{-3} М щавелевой кислоты, полученные на СУ с электроосажденным палладием в течение 15 (а), 30 (б), 60 (в) с на фоне 0.1 М раствора H_2SO_4

электроосажденных частиц палладия на электроде, а увеличение кинетического тока – с большей каталитической активностью наноструктурных частиц металла (рис. 3). На рис. 11 представлена зависимость каталитического эффекта, наблюдаемого при $E = 0.75$ В от времени электролиза. Достаточно резкое увеличение каталитического эффекта наблюдается при $t_3 < 40$ с. Большой каталитический эффект регистрируется при формировании на поверхности графитового электрода мелкодисперсной структуры осадка палладия с размером частиц в нанометровом диапазоне (рис. 3-5).

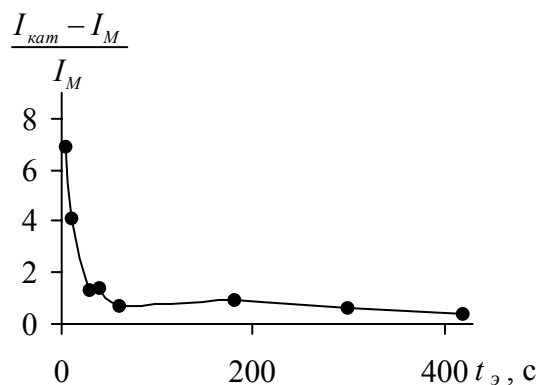
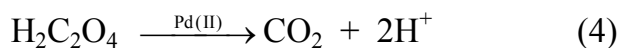


Рис. 11. Зависимость каталитического эффекта при окислении 5×10^{-3} М щавелевой кислоты на электроде Pd-СУ от времени электролиза на фоне 0.1 М раствора H_2SO_4

Остановимся подробнее на электроокислении ЩК на ХМЭ. При окислении ЩК на электроде Pd-СУ на анодной ветви вольтамперограммы появляются два пика, при $E_p = 0.75$ В и 0.90 В (рис. 10). Электрохимический процесс при потенциалах первого пика осложнен адсорбцией ($\Delta \lg I / \Delta \lg v = 0.65$), а при потенциалах второго – скоростью химической реакцией ($\Delta \lg I / \Delta \lg v = 0.35$). То есть, сначала окислению подвергаются адсорбированные на Pd молекулы ЩК, а затем происходит гетерогенное окисление кислоты электрогенерированными оксо- и гидроксо-частицами Pd:



С уменьшением размера частиц металла величина каталитического тока окисления ЩК по первой ступени увеличивается, а по второй – уменьшается (рис. 10). Очевидно, что уменьшение адсорбционного тока связано с меньшим количеством

электроосажденных частиц палладия на электроде, а увеличение кинетического тока – с большей каталитической активностью наноструктурных частиц металла (рис. 3). На вольтамперограммах окисления ЩК, полученных на композитных электродах Pd-НФ-СУ и Pd-ПВП-СУ адсорбционный ток также уменьшается, а кинетический ток увеличивается. При этом по сравнению с электродом Pd-СУ на композитных полимерных электродах получен больший каталитический эффект по второй ступени, что связано с повышением активности палладия в результате формирования на пленке мелкодисперсного осадка металла с наноразмерными частицами (рис. 7, 8).

На графитовом электроде *этанол и ацетальдегид* не окисляются в рассматриваемой области потенциалов. При окислении спирта и альдегида на ХМЭ каталитическая активность металла проявляется только на электроде, модифицированном кристаллитами платины. При этом на анодной ветви вольтамперограммы регистрируются две ступени (рис. 12), имеющие форму пика, высота которых зависит от концентрации субстрата. Высота этих пиков значительно превосходит высоту волны окисления модификатора.

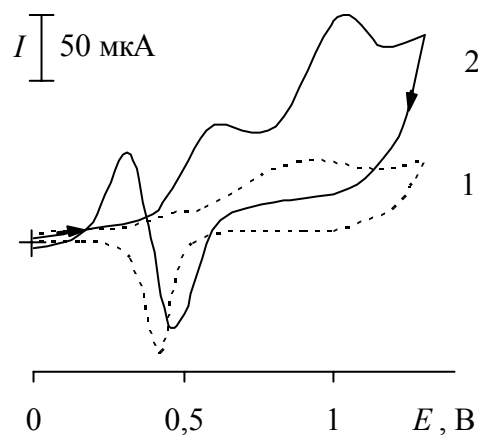
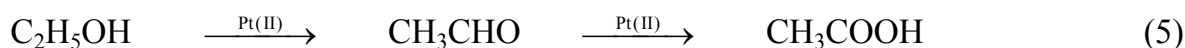


Рис. 12. Циклические вольтамперограммы, полученные на Pt-CU в отсутствие (1) и присутствии (2) этанола ($C = 5 \times 10^{-2}$ М) (2) на фоне 0.1 М H_2SO_4

Многokратное увеличение тока и уменьшение потенциала окисления этанола позволяет отнести электрохимическую реакцию к каталитическому процессу, протекающему по следующей схеме:



На катодной ветви наблюдается рост анодного тока после пика восстановления металла. Этот эффект, вероятно, связан с окислением спирта на электрогенерированных частицах металла-модификатора.

Включение кристаллитов в полимерные пленки способствует повышению каталитической активности металлов. В качестве полимерной матрицы использовали ПВП, НФ и ПАН. Увеличение каталитических свойств металла получили только при включении электроосажденных частиц платины в пленку из ПВП (табл. 3), что, вероятно, связано с увеличением дисперсности кристаллитов металла.

Таблица 3

Вольтамперные характеристики электроокисления этанола и ацетальдегида на ХМЭ на фоне 0.1 М H_2SO_4

Модификатор	E_M , В	I_M , мкА	$E_{кат}$, В	$I_{кат}$, мкА	$\frac{I_{кат} - I_M}{I_M}$
Этанол ($C = 1 \times 10^{-2}$ М)					
Pt	0.45	7.5	0.63*	58	6.7
	0.70	47	1.03*	88	0.5
Pt-ПВП	0.60	10	0.62	116	10.6
	0.84	73	1.04	168	1.3
Ацетальдегид ($C = 1 \times 10^{-2}$ М)					
Pt	0.45	7.5	0.51	30	3.0
	0.70	47	0.95*	35	—
Pt-ПВП	0.60	10	0.66	94	8.4
	0.84	73	1.08	150	1.1

Аналогичная картина наблюдается при электроокислении ацетальдегида. В этом случае каталитическая активность проявляется только на электроде Pt-CU и также включение платины в пленку из ПВП приводит к увеличению её каталитических свойств в этой электрохимической реакции (табл. 3).

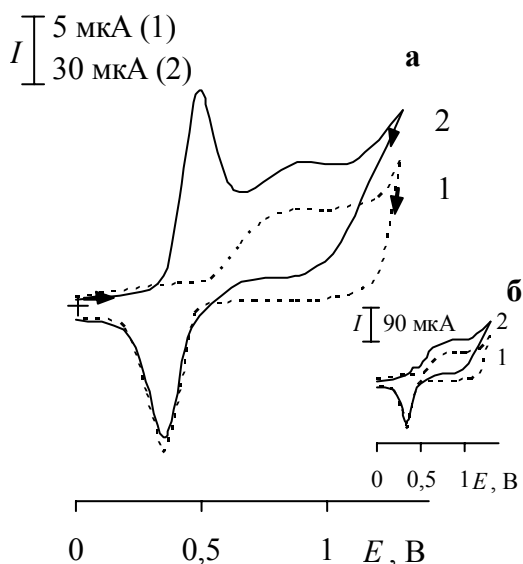
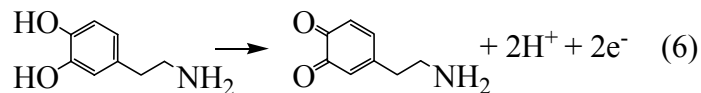


Рис. 13. Циклические вольтамперограммы, полученные на Pd-CU в отсутствие (1) и присутствии (2) допамина ($C = 5 \times 10^{-3}$ М) на фоне 0.1 М H_2SO_4 ; палладий электроосаждали в течение 5 (а), 180 (б) с

Допамин и **адреналин** окисляются на твердых электродах в водных средах необратимо при $E_{1/2} = 0.70$ В. Схему электроокисления катехоламина, например, ДА, представляют следующим образом:



Электрокаталитическое окисление ДА и АД наблюдается на ХМЭ с осадками родия, платины и золота, что связано с близостью редокс-потенциалов медиатора и субстрата. При этом проявляется катализ и по току, и потенциалу (табл. 4, рис.13).

Установлен интересный факт влияния размера частиц палладия на электроокисление ДА. При окислении ДА на СУ с микрочастицами палладия каталитическая активность металла практически не проявляется.

Предельный ток волны при $E = 0.75$ В складывается из тока окисления медиатора и субстрата на графитовом электроде (рис. 13 б, кривая 2). Однако, на СУ с наноструктурными частицами палладия происходит резкое увеличение тока окисления медиатора при $E_{\text{п}} = 0.30$ В (рис.13 а, кривая 2), что указывает на проявление каталитических свойств наночастиц металла в этой электрохимической реакции.

Среди композитных полимерных электродов большую каталитическую активность проявляют металлы, включенные в НФ-пленку. В этом случае проявляются катионообменные свойства полимера по отношению к протонированной форме ДА, образующейся в кислой среде. Медиаторные свойства ПАН проявились только в случае электрода Pd-ПАН-СУ.

Таблица 4
Вольтамперные характеристики электроокисления допамина и адреналина на ХМЭ на фоне 0.1 М H_2SO_4

Модификатор	E_M , В	I_M , мкА	$E_{\text{кат}}$, В	$I_{\text{кат}}$, мкА	$\frac{I_{\text{кат}} - I_M}{I_M}$
Допамин ($C = 5 \times 10^{-3}$ М)					
Pd (нано)	0.30	4.2	0.55*	120	27.6
	0.60	6	0.75	27	3.5
Rh	0.50*	20	0.64*	118	4.9
Au	0.50	5	0.50*	107	20.4
	0.80	10	0.98*	60	5.0
	1.10*	36	1.18*	44	0.4
Pd-НФ (нано)	0.40	3	0.55*	202	66.3
	0.65	1.5			
Pd-ПАН (нано)	0.45	8	0.55*	343	41.9
Pt-НФ	0.3	26	0.43	70	6.0
	1.06	50			
Rh-НФ	0.55	20	0.57	400	19
Au-НФ	0.45	10	0.5*	305	29.5
	0.96	28	0.93*	48	—
	1.14	33	1.12*	6	—
Адреналин ($C = 5 \times 10^{-3}$ М)					
Rh	0.50*	20	0.60*	124	5.2
Au	0.50	2	0.50*	5	1.5
	0.80	10	1.00*	79	6.9
	1.10*	36			

3. Электрокаталитическое окисление органических соединений на электродах, модифицированных бинарными системами благородных металлов

С целью поиска лучших катализаторов были сопоставлены электрохимические свойства благородных металлов и их бинарных систем. Осаждение бинарных систем металлов, как и индивидуальных металлов, проводили электрохимически.

На вольтамперограммах, полученных на электродах с электроосажденными бинарными системами Pd-Rh, Au-Pd, Au-Pt, Pt-Os и Pt-Ru наблюдаются несколько максимумов тока, которые можно отнести к окислению индивидуальных металлов этих систем или интерметаллидов. В качестве примера на рис. 14 приведены вольтамперограммы, полученные на электродах Au-Pd-CU, Pt-Os-CU и Pt-Ru-CU на фоне 0.1 M H₂SO₄.

Для этих бинарных систем металлов характерно увеличение анодных и катодных токов по сравнению с одним из компонентов биметаллической системы. Этот факт можно объяснить образованием твердых растворов или интерметаллидов.

Электрохимические свойства бинарных систем Au-Os, Au-Ru, Pd-Ru и Rh-Ru зависят от pH среды. Так, например, формы вольтамперных кривых, полученных на электродах Au-Ru-CU и Au-Os-CU в кислой среде, похожи на форму вольтамперограммы окисления индивидуального металла: золота, то есть электрохимические свойства рутения и осмия не проявляются. С другой стороны, при регистрации вольтамперограмм на этих электродах в нейтральной среде (на фоне фосфатного буфера с pH 6.9) происходит увеличение анодных и катодных токов окисления модификатора по сравнению с каждым из индивидуальных металлов. В качестве примера на рис. 15 приведены циклические вольтамперограммы, полученные на электродах Ru-CU, Au-CU и Au-Ru-CU.

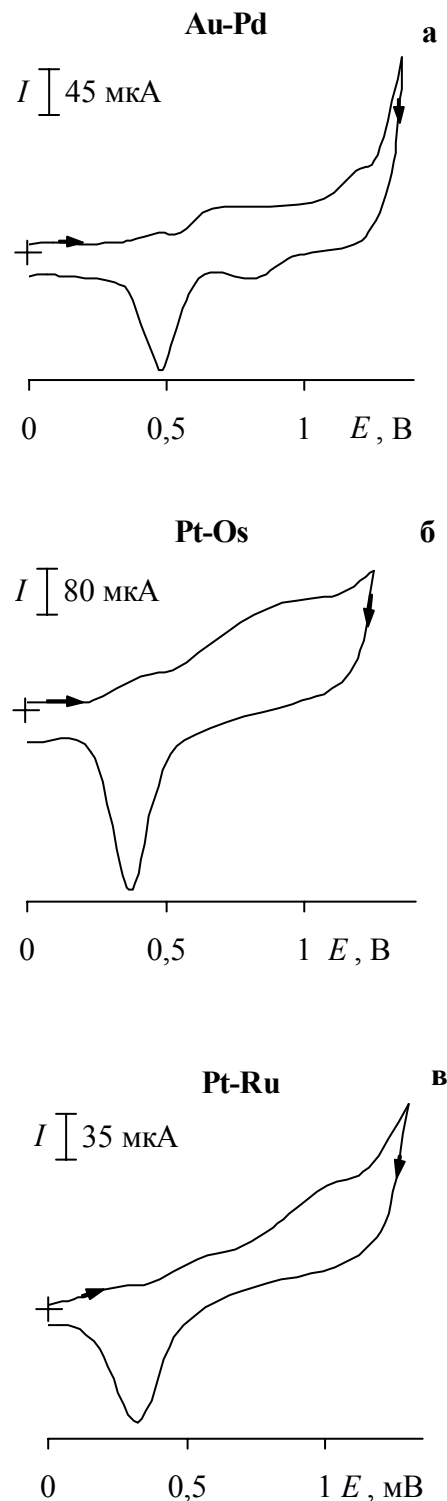


Рис. 14. Циклические вольтамперограммы окисления осадков, полученных из бинарных систем Au-Pd (а), Pt-Os (б) и Pt-Ru (в) на фоне 0.1 M H₂SO₄

Были изучены зависимости анодных токов от соотношения компонентов бинарных систем Au-Pt, Au-Pd, Pt-Os и Pt-Ru. Для этого рассматривали изменение тока окисления платины и золота, палладия и золота, платины и рутения на вольт-амперограммах электродов, модифицированных соответствующими сплавами, от концентрации соединений благородных металлов (H_2PtCl_6 , RuCl_3 , K_2OsCl_6 , HAuCl_4 и PdCl_2) в растворе, где проводили электролиз. Максимальная величина токов регистрируется при соотношении Au:Pt и Pt = 1:1, Pt:Os = 3:1 и Pt:Ru = 4:1 (рис. 16).

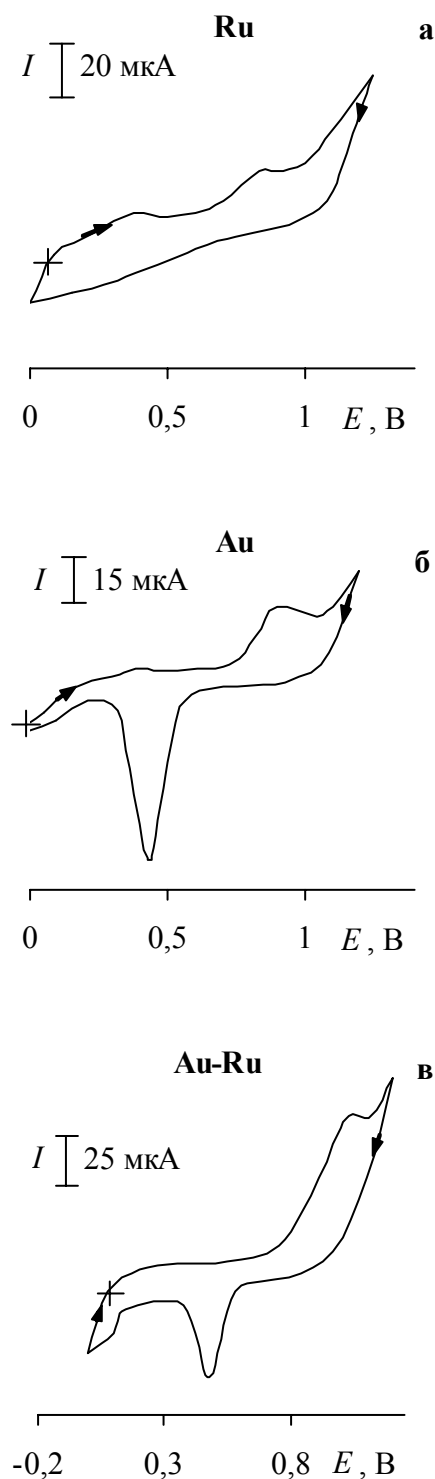


Рис. 15. Циклические вольтамперограммы, полученные на электродах Ru-CU (а), Au-CU (б) и Au-Ru-CU (в) на фоне фосфатного буферного раствора с рН 6.9

Композитные полимерные электроды с бинарными системами получали в две стадии. Следует отметить, что включение металла в состав бинарной системы или полимерного композита приводит к увеличению воспроизводимости вольтамперных характеристик и соответственно стабильности ХМЭ.

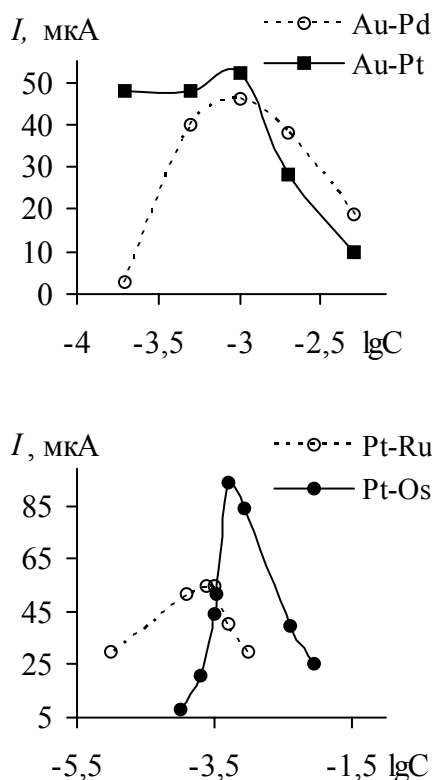


Рис. 16. Зависимость тока пика окисления биметаллического композита от концентрации одного из компонентов бинарной системы

Были сопоставлены электрокаталитические свойства благородных металлов и их бинарных систем, в том числе включенных в полимерную пленку, при окислении рассматриваемых органических соединений в кислой среде. Установили, что в зависимости от природы этих соединений бинарные системы обладают большей или меньшей активностью по сравнению с индивидуальными платиновыми металлами. Так, для ЦК максимальный каталитический эффект наблюдается на электроде Au-CU, использование биметаллических систем на основе золота не способствовало повышению каталитической активности этого металла. С другой стороны, при переходе к электроду Pt-Ru-CU регистрируемый каталитический эффект на электроде Pt-CU растет. Для других органических соединений также наблюдали повышение каталитической активности при переходе от кристаллитов к бинарным системам. Например, наибольший каталитический эффект при окислении АК и МуК наблюдается на электроде Au-Pd-CU, для ДА и АД – на электроде Au-Pd-CU и Pt-Os-CU, а для этанола и ацетальдегида – на электроде Pt-Os-CU (рис. 17).

Включение бинарных систем благородных металлов, как и индивидуальных металлов, в полимерные пленки, в основном, приводит к увеличению их каталитической активности. Наибольший рост каталитического эффекта установлен при окислении рассматриваемых органических кислот на электроде Au-Pd-ПВП-CU, при окислении этанола и ацетальдегида на электроде Pt-Os-ПВП-CU. Для ДА и АД лучшие результаты наблюдаются на электроде Au-Pd-НФ-CU.

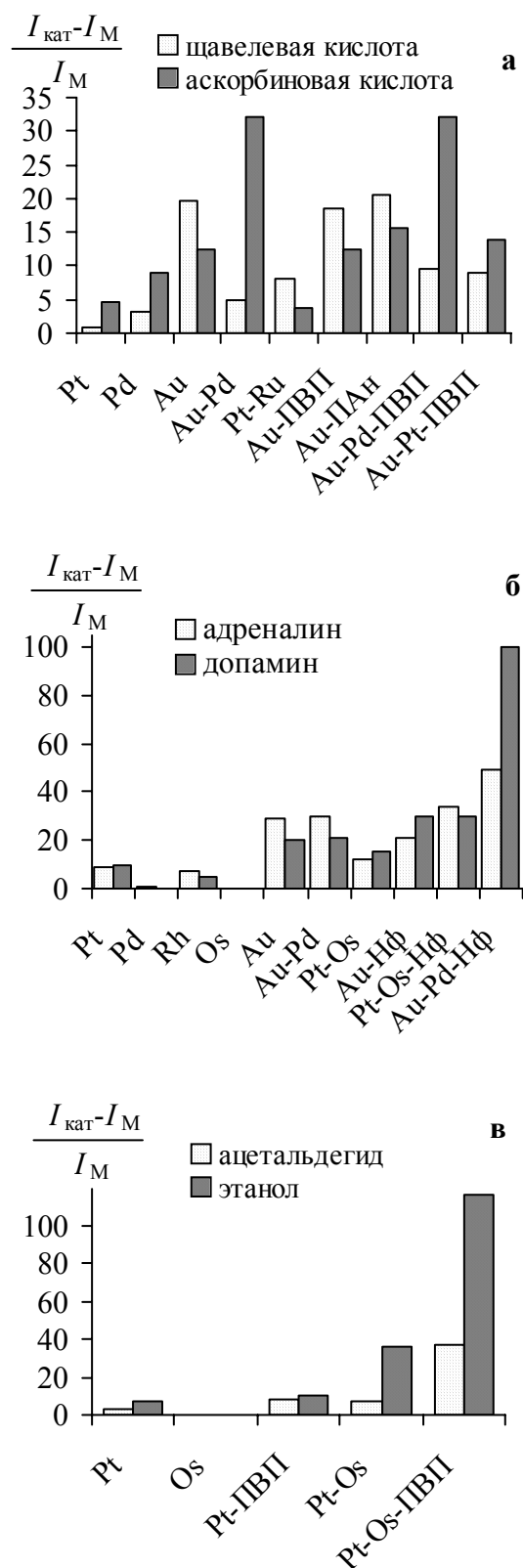


Рис. 17. Зависимость каталитического эффекта от природы медиаторной системы для аскорбиновой и щавелевой кислот (а), допамина и адреналина (б), этанола и ацетальдегида (в); фон 0.1 М H₂SO₄

4. Применение химически модифицированных электродов для определения органических соединений

ХМЭ с лучшими электродными характеристиками были использованы для определения рассматриваемых органических соединений. Использование электрокаталитически модифицированных электродов на основе благородных металлов позволяет уменьшить перенапряжение окисления органических соединений и повысить чувствительность их определения. Уменьшение размера частиц металла до нанометрового диапазона приводит к снижению нижней границы определяемых содержаний на один порядок (табл. 5). Осаждение металла в виде бинарной систем или полимерного композита способствует повышению чувствительности на один – два порядка (табл. 5,6), а также стабильности каталитического отклика электрода.

Таблица 5

Аналитические характеристики определения органических соединений на СУ с электроосажденными микро- и наночастицами благородных металлов или их бинарных систем на фоне 0.1 М H₂SO₄

Субстрат	Электрод	Диапазон концентраций, моль/л	Уравнение регрессии $I = a + b C$, (I, мкА; C, моль/л)		R
			a	b	
Муравьиная кислота	Au-Pd-CU	$1 \times 10^{-2} \div 1 \times 10^{-5}$	9.2±0.2	$(1.8 \pm 0.5) \times 10^4$	0.9989
Щавелевая кислота	Pd-CU	$5 \times 10^{-2} \div 5 \times 10^{-4}$	38±7	$(2.0 \pm 0.2) \times 10^3$	0.9992
	Pd-CU (нано)	$5 \times 10^{-2} \div 1 \times 10^{-5}$	1.5±0.5	$(1.5 \pm 0.2) \times 10^4$	0.9995
	Au-CU	$1 \times 10^{-2} \div 1 \times 10^{-6}$	14.1±3.6	$(1.9 \pm 0.2) \times 10^4$	0.9965
Аскорбиновая кислота	Au-CU (нано)	$1 \times 10^{-2} \div 1 \times 10^{-7}$	2.9±0.5	$(1.7 \pm 0.3) \times 10^5$	0.9987
	Au-Pd-CU	$1 \times 10^{-2} \div 1 \times 10^{-6}$	2.1±0.3	$(10.0 \pm 0.2) \times 10^3$	0.9996
Допамин	Au-CU	$1 \times 10^{-2} \div 5 \times 10^{-7}$	2.1±0.3	$(1.9 \pm 0.2) \times 10^4$	0.9965
	Pd-CU (нано)	$1 \times 10^{-2} \div 1 \times 10^{-7}$	2.4±0.6	$(1.6 \pm 0.3) \times 10^6$	0.9996
	Au-Pd-CU	$1 \times 10^{-2} \div 1 \times 10^{-7}$	5.7±0.3	$(1.3 \pm 0.1) \times 10^6$	0.9959
Этанол	Pt-CU	$1 \times 10^{-2} \div 1 \times 10^{-5}$	2.8±0.1	$(1.9 \pm 0.2) \times 10^4$	0.9988
Ацетальдегид		$1 \times 10^{-2} \div 5 \times 10^{-4}$	2.5±0.3	$(1.2 \pm 0.4) \times 10^3$	0.9987
Этанол	Pt-Os-CU	$5 \times 10^{-2} \div 5 \times 10^{-5}$	8.3±0.1	$(0.4 \pm 0.6) \times 10^3$	0.9999
Ацетальдегид		$5 \times 10^{-2} \div 5 \times 10^{-5}$	6.5±0.1	$(0.2 \pm 0.6) \times 10^3$	0.9985

Для анализа биологических объектов следует давать предпочтение электродам-сенсорам, которые дают каталитический отклик при физиологических значениях pH. Поэтому рассмотрена возможность использования ХМЭ для определения биологически активных веществ (ДА, МК и АК) в нейтральной среде. Установлено, что в этой области pH проявляют каталитическую активность электроды с кристаллитами Au, Ru, Os и бинарными системами Au-Ru, Au-Os. Аналитические характеристики лучших ХМЭ приведены в табл. 7.

Таблица 6

Аналитические характеристики определения органических соединений на композитных пленочных электродах с включенными благородными металлами или их бинарными системами на фоне 0.1 М H₂SO₄

Субстрат	Электрод	Диапазон концентраций, моль/л	Уравнение регрессии $I = a + b C$, (I , мкА; C , моль/л)		R
			a	b	
Муравьиная кислота	Au-Pd-ПВП-СУ	$1 \times 10^{-2} \div 5 \times 10^{-5}$	6.9 ± 0.1	$(7.2 \pm 0.2) \times 10^3$	0.9999
Щавелевая кислота	Pd-ПВП-СУ (нано)	$5 \times 10^{-2} \div 1 \times 10^{-6}$	7.1 ± 2.2	$(7.1 \pm 2.2) \times 10^4$	0.9999
	Au-ПАн-СУ	$1 \times 10^{-2} \div 1 \times 10^{-6}$	1.5 ± 0.7	$(1.1 \pm 0.1) \times 10^5$	0.9999
Аскорбиновая кислота	Pd-ПВП-СУ (нано)	$5 \times 10^{-2} \div 1 \times 10^{-7}$	2.3 ± 0.9	$(1.4 \pm 0.1) \times 10^6$	0.9998
	Au-Pd-ПВП-СУ	$5 \times 10^{-2} \div 1 \times 10^{-7}$	4.3 ± 1.1	$(13.8 \pm 0.4) \times 10^5$	0.9998
	Au-Pd-ПАн-СУ	$5 \times 10^{-2} \div 1 \times 10^{-7}$	3.2 ± 0.9	$(13.7 \pm 0.4) \times 10^5$	0.9998
Допамин	Pd-НФ-СУ (нано)	$5 \times 10^{-3} \div 5 \times 10^{-6}$	5.7 ± 0.8	$(5.3 \pm 0.4) \times 10^5$	0.9989
		$5 \times 10^{-6} \div 5 \times 10^{-9}$	2.0 ± 0.1	$(6.0 \pm 0.2) \times 10^7$	0.9997
	Au-НФ-СУ (нано)	$5 \times 10^{-3} \div 1 \times 10^{-5}$	5.6 ± 0.4	$(1.3 \pm 0.1) \times 10^4$	0.9995
		$5 \times 10^{-6} \div 1 \times 10^{-8}$	2.4 ± 0.1	$(9.5 \pm 0.2) \times 10^6$	0.9979
Au-Pd-НФ-СУ	$1 \times 10^{-2} \div 1 \times 10^{-8}$	4.0 ± 0.8	$(2.1 \pm 0.9) \times 10^6$	0.9985	
Этанол	Pt-Os-ПВП-СУ	$5 \times 10^{-2} \div 5 \times 10^{-6}$	2.5 ± 0.1	$(7.7 \pm 0.9) \times 10^4$	0.9981
Ацетальдегид		$5 \times 10^{-2} \div 5 \times 10^{-6}$	1.6 ± 0.2	$(5.7 \pm 0.8) \times 10^4$	0.9965

Таблица 7

Аналитические характеристики определения органических соединений на СУ с электроосажденными частицами благородных металлов и их бинарных систем на фоне фосфатного буфера pH 6.9

Субстрат	Электрод	Диапазон концентраций, моль/л	Уравнение регрессии $I = a + b C$, (I , мкА; C , моль/л)		R
			a	b	
Допамин	Au-СУ	$5 \times 10^{-2} \div 1 \times 10^{-6}$	1.9 ± 0.1	$(2.13 \pm 0.02) \times 10^4$	0.9995
Аскорбиновая Кислота		$5 \times 10^{-2} \div 5 \times 10^{-6}$	1.5 ± 0.7	$(1.15 \pm 0.01) \times 10^4$	0.9998
Мочевая кислота		$5 \times 10^{-2} \div 1 \times 10^{-6}$	1.8 ± 0.3	$(1.89 \pm 0.07) \times 10^4$	0.9994
Допамин	Au-Ru-СУ	$5 \times 10^{-2} \div 5 \times 10^{-7}$	3.2 ± 0.9	$(1.37 \pm 0.04) \times 10^5$	0.9981
Аскорбиновая Кислота		$5 \times 10^{-2} \div 1 \times 10^{-7}$	1.3 ± 0.5	$(2.12 \pm 0.04) \times 10^6$	0.9991
Мочевая кислота			2.0 ± 0.8	$(2.31 \pm 0.09) \times 10^6$	0.9995

Правильность методик оценена методом введено-найдено. Относительное стандартное отклонение (S_r) не превышает 0.05 во всех диапазонах концентраций.

Разработанные способы могут быть предложены для вольтамперометрического определения органических соединений в различных объектах. Определение АК в фармпрепаратах и соках проводили на электроде Au-Pd-ПВП-СУ. Предварительно было изучено влияние матричных компонентов на результаты определения АК. Установили, что сопутствующие компоненты в рассматриваемых объектах не мешают определению АК. Результаты определения АК в фармпрепаратах и соках приведены в табл. 8.

Таблица 8

Результаты определения аскорбиновой кислоты в фармпрепаратах и соках методом вольтамперометрии на Au-Pd-ПВП-СУ; $n = 6$, $P = 0.95$, $t_{\text{табл}} = 2.57$

Объекты исследования	Опорное значение, г	Найдено, г	S_r	$t_{\text{расч}}$
Фармпрепараты (в таблетках и драже)				
Аскорбиновая кислота с глюкозой	0.100	0.096±0.005	0.05	2.0
Гексавит	0.030	0.029±0.001	0.04	2.1
Аскорутин	0.250	0.243±0.007	0.03	2.45
Каринат	0.010	0.0098±0.0002	0.03	1.6
Долматин С	0.050	0.049±0.001	0.02	2.5
Пиковит	0.010	0.0097±0.0004	0.03	2.52
Апельсиновые соки (на 100 мл)				
Tropicana	0.018	0.017±0.001	0.06	2.47
Тонус	0.020	0.019±0.001	0.05	2.57
Nico	0.025	0.024±0.001	0.04	1.53
Любимый	0.020	0.019±0.001	0.05	2.57

Допамин, аскорбиновая и мочевая кислоты – вещества, которые играют важную роль в метаболизме человека. В настоящее время актуальной задачей электроаналитической химии является нахождение чувствительного и селективного способа определения этих соединений в биологических жидкостях при совместном присутствии. Поэтому были выбраны ХМЭ на основе благородных металлов и их бинарных систем, позволяющие проводить избирательное определения ДА, АК и МК.

В кислой среде при окислении ДА и АК на ХМЭ проявляется избирательное каталитическое действие платиновых металлов: палладий катализирует окисление АК, родий – ДА. Поэтому эти ХМЭ можно предложить в качестве химических сенсоров для совместного определения этих двух соединений. Среди композитов следует выделить биметаллические катализаторы Pd-Rh и Au-Pd. На этих электродах обратимо окисляется как АК, так и ДА. Разность потенциалов пиков окисления ДА и АК составляет 200-250 мВ.

В нейтральной среде при окислении АК и МК на электроде с осадком Au-Ru разность потенциалов пиков окисления биологически активных веществ составляет 350 мВ, а при окислении ДА и МК на электроде с Au-Os – 250 мВ. При совместном присутствии этих соединений на анодной ветви вольтамперограммы регистрируются два отдельных пика, соответствующих окислению АК и МК на электроде Au-Ru-CU (рис. 18) или ДА и МК на электроде Au-Os-CU (рис. 19). Аналитические характеристики совместного определения АК и ДА, МК и ДА, АК и МК на СУ с электроосажденными бинарными системами приведены в табл. 9.

Известно, что при физиологическом значении pH ДА находится в катионной форме, а АК, МК – в анионной. Поэтому для селективного определения ДА использовали пленку из НФ, обладающую катионообменными свойствами. Анионы кислот отталкиваются от катионообменной пленки и не мешают определению ДА. Поэтому использование ХМЭ на основе НФ-пленки с кристаллитами золота позволяет проводить селективное определение ДА в присутствии АК и МК.

Разработанные методики могут быть использованы для определения ДА, АК и МК в биологических жидкостях (внеклеточная жидкость мозга, плазма крови, моча) для клинической диагностики таких заболеваний как болезнь Паркинсона, шизофрения, подагра, а также в анализе фармпрепаратов.

Рассмотрено взаимное влияние этих соединений на аналитический сигнал, регистрируемый на ХМЭ в интервалах концентраций, характерных для биологических жидкостей (сыворотки крови и мочи). Установлено отсутствие перекрестной активности медиаторов в определяемом интервале концентраций для каждого соединения. Использование ХМЭ с бинарными системами Au-Os или Au-Ru позволяет проводить одновременное определение МК и ДА, АК и МК соответственно.

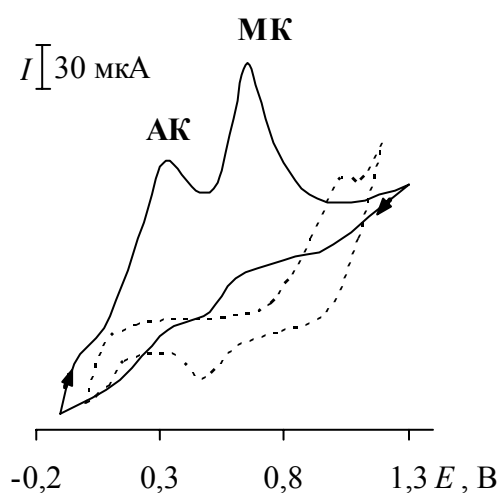


Рис. 18. Циклическая вольтамперограмма, полученная на Au-Ru-CU в растворе, содержащем АК и МК ($C = 5 \times 10^{-3}$ М) на фоне фосфатного буфера pH 6.9, пунктирная линия – фоновая кривая

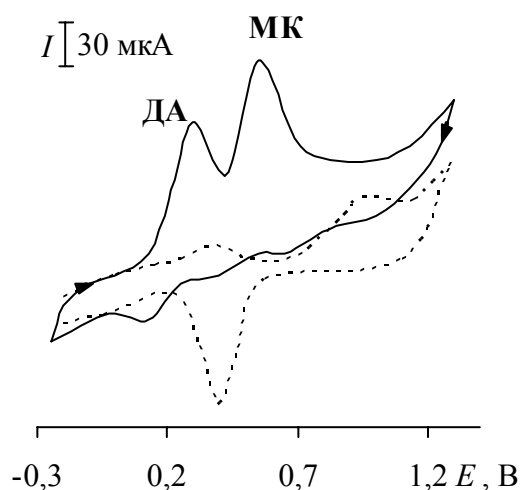


Рис. 19. Циклическая вольтамперограмма, полученная на Au-Os-CU в растворе, содержащем ДА и МК ($C = 5 \times 10^{-3}$ М) на фоне фосфатного буфера pH 6.9, пунктирная линия – фоновая кривая

Таблица 9

Аналитические характеристики определения допамина, аскорбиновой и мочевой кислот на ХМЭ с биметаллическими системами, $n = 6$, $P = 0.95$, $t_{\text{табл}} = 2.57$

Субстрат	Электрод	Диапазон концентраций, моль/л	Уравнение регрессии $I = a + b C$, (I , мкА; C , моль/л)		R
			a	b	
Аскорбиновая кислота	Au-Pd-Cu	$1 \times 10^{-2} \div 1 \times 10^{-5}$	1.9 ± 0.1	$(9.0 \pm 0.2) \times 10^4$	0.9989
Допамин		$1 \times 10^{-2} \div 1 \times 10^{-7}$	3.5 ± 0.3	$(6.9 \pm 0.1) \times 10^4$	0.9978
Аскорбиновая кислота	Au-Ru-Cu	$5 \times 10^{-2} \div 1 \times 10^{-6}$	1.3 ± 0.5	$(2.1 \pm 0.1) \times 10^4$	0.9991
Мочевая кислота		$5 \times 10^{-2} \div 1 \times 10^{-7}$	2.0 ± 0.8	$(2.1 \pm 0.1) \times 10^5$	0.9995
Допамин	Au-Os-Cu	$5 \times 10^{-2} \div 5 \times 10^{-7}$	2.6 ± 0.2	$(5.7 \pm 0.1) \times 10^4$	0.9965
Мочевая кислота		$5 \times 10^{-2} \div 1 \times 10^{-7}$	3.9 ± 0.8	$(6.4 \pm 0.3) \times 10^5$	0.9997

Присутствующие в сыворотке крови и моче другие электрофильные соединения либо окисляются в другой области потенциалов, либо содержатся в гораздо меньших концентрациях, чем аналиты, и поэтому не мешают их определению. Результаты определения ДА, МК и АК в модельных системах представлены в табл. 10, 11.

Таблица 10

Результаты определения мочевой кислоты и допамина на ХМЭ с биметаллическим катализатором Au-Os в модельной системе по составу близкой к моче; $n = 6$, $P = 0.95$, $t_{\text{табл}} = 2.57$

Аналит	C, M	Введено, мкМ (ДА), мМ (МК)	Найдено, мкМ (ДА), мМ (МК)	S_r
Допамин	$(1-8) \times 10^{-7}$	0.50	0.49 ± 0.01	0.02
		0.10	0.095 ± 0.005	0.05
Мочевая кислота	$(3-5) \times 10^{-4}$	0.50	0.510 ± 0.005	0.01
		0.30	0.310 ± 0.006	0.02

Таблица 11

Результаты определения аскорбиновой и мочевой кислот на ХМЭ с биметаллическим катализатором Au-Ru в модельной системе по составу близкой к сыворотке крови; $n = 6$, $P = 0.95$, $t_{\text{табл}} = 2.57$

Аналит	C, M	Введено, мкМ	Найдено, мкМ	S_r
Аскорбиновая кислота	$(3-9) \times 10^{-5}$	60.0	59.5 ± 1.1	0.02
		40.0	40.9 ± 1.2	0.03
Мочевая кислота	$(1-4) \times 10^{-4}$	200	194 ± 2	0.01
		100	101 ± 2	0.02

ВЫВОДЫ

1. Разработаны способы изготовления ХМЭ на основе благородных металлов (Pd, Rh, Ru, Pt, Os и Au) или их бинарных систем, осажденных на графитовые электроды или полимерные пленки из ПВП, НФ и ПАН. Найдены рабочие условия получения модифицированных электродов.

2. Установлено, что электрокаталитическое окисление этанола и ацетальдегида происходит на ХМЭ с осадками платины, муравьиной и щавелевой кислот – на электродах с кристаллитами палладия, платины или золота, аскорбиновой кислоты – на всех рассматриваемых металлах, кроме родия, мочевой кислот – на электроде с частицами золота, рутения или осмия, адреналина – на электродах с осадками родия, платины или золота, а допамина – на электродах с осадками всех рассматриваемых металлов. С ростом степени дисперсности и уменьшением размера частиц металлов каталитическая активность металлов увеличивается.

3. Биметаллические системы обладают большей или меньшей активностью по сравнению с индивидуальными металлами. Для щавелевой кислоты при переходе от моно- к биметаллическим системам не происходит увеличение каталитического эффекта. Для других органических соединений наблюдается повышение каталитической активности при переходе от кристаллитов к бинарным системам. Использование электродов Au-Pd-СУ, Au-Os-СУ и Au-Ru-СУ позволяет повысить селективность определения допамина, аскорбиновой и мочевой кислот.

4. Включение благородных металлов и биметаллических систем в пленку из ПВП, в основном, приводит к увеличению их каталитической активности при электроокислении рассматриваемых органических соединений. Использование медиаторных свойств ПАН позволило улучшить каталитические свойства золота, палладия и платины при окислении щавелевой и аскорбиновой кислот. При окислении допамина максимальный каталитический эффект наблюдается на электроде Au-Pd-НФ-СУ за счет ионообменных свойств полимера.

5. Выявлено влияние состояния поверхности и размера частиц кристаллитов палладия, электроосажденных на поверхности графитовых электродов (ВОПГ, СУ, УПЭ), или электродов, покрытых полимерными пленками (ПВП, НФ), на электрохимические свойства палладия и его каталитическую активность при окислении щавелевой кислоты. Большой каталитический эффект регистрируется на электроде, покрытом пленкой из ПВП с наноразмерными частицами палладия.

6. ХМЭ с лучшими электродными характеристиками были использованы для определения ряда органических определений. Использование электрокаталитического отклика ХМЭ позволяет снизить нижнюю границу определяемых содержаний на 1-4 порядка: до 5×10^{-6} моль/л при определении этанола и ацетальдегида на электроде Pt-ПВП-СУ, до 1×10^{-6} моль/л при определении щавелевой кислоты на электроде Pd-ПВП-СУ, до 5×10^{-5} моль/л при определении муравьиной кислоты и до 1×10^{-7} моль/л при определении аскорбиновой кислоты на электроде Au-Pd-ПВП-СУ, до 5×10^{-9} моль/л при определении допамина на Pd-НФ-СУ. Относительное стандартное отклонение не

превышает 5 % во всем диапазоне исследуемых концентраций. Электрод Au-Pd-ПВП-СУ использован для вольтамперометрического определения аскорбиновой кислоты в некоторых фармпрепаратах и соках. Электроды с биметаллическими системами Au-Pd, Au-Os и Au-Ru предложены для совместного определения допамина, аскорбиновой и мочевиной кислот.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Шайдарова Л.Г. Электроокисление щавелевой кислоты на угольно-пастовом электроде с осажденными наночастицами палладия / Л.Г. Шайдарова, И.А. Челнокова, А.В. Гедмина, Г.К. Будников, С.А. Зиганшина, А.А. Можанова, А.А. Бухараев // Журн. аналит. химии. - 2006. - Т.61, № 4. - С.409-415.
2. Зиганшина С.А. Изучение многофазных наноструктур при помощи атомно-силового микроскопа, работающего в режиме фазового контраста / С.А. Зиганшина, А.П. Чукланов, А.А. Бухараев, Л.Г. Шайдарова, И.А. Челнокова, А.В. Гедмина, Г.К. Будников // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. - 2006. - № 2. - С.18-23.
3. Шайдарова Л.Г. Электрокаталитическое окисление и проточно-инжекционное определение аскорбиновой кислоты на графитовом электроде, модифицированном полианилиновой пленкой с электроосажденным палладием / Л.Г. Шайдарова, А.В. Гедмина, И.А. Челнокова, Г.К. Будников // Журн. аналит. химии. - 2006. - Т.61, №6. - С.651-659.
4. Шайдарова Л.Г. Электрокаталитическое окисление гидрохинона и пирокатехина на электроде, модифицированном поливинилпиридиновой пленкой с электроосажденным родием, и использования для анализа фармпрепаратов / Л.Г. Шайдарова, А.В. Гедмина, И.А. Челнокова, Г.К. Будников // Журн. аналит. химии. - 2004. - Т.59, №11. - С.1138-1145.
5. Челнокова И.А. Электрокаталитическое окисление и вольтамперометрическое определение этанола на электродах с электроосажденными частицами платины, осмия или их сплава, включенного в поливинилпиридиновую пленку / И.А. Челнокова, Л.Г. Шайдарова, А.В. Гедмина, М.Л. Артамонова, Г.К. Будников // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: сб. науч. тр. - Саратов, 22-24 июня 2005. - С.293-294.
6. Шайдарова Л.Г. Электрокаталитические свойства композитных полимерных пленок с включенными платиновыми металлами / Л.Г. Шайдарова, А.В. Гедмина, И.А. Челнокова, Г.К. Будников // Тез. докл. VI Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа с международным участием "ЭМА-2004". - Уфа, 23-27 мая, 2004. - С.193-194.
7. Шайдарова Л.Г. Электроокисление щавелевой кислоты на графитовом электроде с осажденными наночастицами палладия / Л.Г. Шайдарова, И.А. Челнокова, А.В. Гедмина, Г.К. Будников // Тез. докл. VI Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа с международным участием "ЭМА-2004". - Уфа, 23-27 мая, 2004. - С.52-54.
8. Шайдарова Л.Г. Вольтамперометрическое определение допамина и аскорбиновой кислоты на электродах, модифицированных палладием, родием или их сплавом / Л.Г. Шайдарова, И.А. Челнокова, А.В. Гедмина, Г.К. Будников // Тез. докл. Всероссийской конференции по аналитической химии "Аналитика России 2004". - Москва, 27 сентября - 1 октября 2004. - С.193.

9. Шайдарова Л.Г. Вольтамперометрическое определение аскорбиновой кислоты на электродах, покрытых полимерной пленкой с осажденным палладием / Л.Г. Шайдарова, И.А. Челнокова, А.В. Гедмина, Г.К. Будников // Тез. докл. Всероссийской конференции по аналитической химии "Аналитика России 2004". - Москва, 27 сентября - 1 октября 2004. - С. 243.
10. Зиганшина С.А. Изучение многофазных наноструктур при помощи атомно-силового микроскопа, работающего в режиме фазового контраста / С.А. Зиганшина, А.А. Можанова, А.А. Бухараев, Н.М. Селиванова, И.А. Челнокова, А.В. Гедмина, Л.Г. Шайдарова, Г.К. Будников // Материалы симпозиума "Нанопизика и наноэлектроника". - Нижний Новгород, 25-29 марта 2005. - Т.1. - С.153-154.
11. Шайдарова Л.Г. Электрокаталитическая активность наночастиц палладия, осажденных на различных графитовых электродах, при окислении щавелевой кислоты / Л.Г. Шайдарова, И.А. Челнокова, А.В. Гедмина, Г.К. Будников, С.А. Зиганшина, А.А. Можанова, А.А. Бухараев // Тез. докл. Всероссийской научной конференции с международным участием "Электроаналитика-2005". - Екатеринбург, 23-27 мая 2005. - С.142.
12. Shaidarova L.G. Electrocatalytic activity of palladium nanoparticles deposited on various graphite electrodes during oxalic acid oxidation / L.G. Shaidarova, I.A. Chelnokova, A.V. Gedmina, G.K. Budnikov, S.A. Ziganshina, A.A. Mozhanova, A.A. Buharaev // Abstracts of 8th International Frumkin Symposium "Kinetic of electrode processes". - Moscow, 18-22 october 2005. - P.151.
13. Гедмина А.В. Использование химически модифицированного электрода с электроосажденными частицами золота для совместного вольтамперометрического определения адреналина и допамина / А.В. Гедмина, И.А. Челнокова, Л.Г. Шайдарова, Г.К. Будников // Тез. докл. VI научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета "Материалы и технологии XXI". - Казань, 28 апреля 2006. - С.32.
14. Челнокова И.А. Электрокаталитическое окисление этанола и этанала на электродах, модифицированных металлами или их сплавами / И.А. Челнокова, А.В. Гедмина, Л.Г. Шайдарова, Г.К. Будников // Материалы Международной конференции молодых учёных по фундаментальным наукам "Ломоносов-2006", Химия. - Москва, 12-15 апреля 2006. - С.51.
15. Зиганшина С.А. Атомно-силовая микроскопия композитных электродов с каталитическими свойствами / С.А. Зиганшина, А.П. Чукланов, А.А. Бухараев, И.А. Челнокова, А.В. Гедмина, Л.Г. Шайдарова // Тез. докл. XXI Российской конференции по электронной микроскопии "ЭМ'2006". - Черноголовка, 5-10 июня 2006. - С.132-133.
16. Shaidarova L.G. Electrocatalytic oxidation and voltammetric determination of organic compounds at the electrodes modified by noble metals or their binary alloys / L.G. Shaidarova, I.A. Chelnokova, A.V. Gedmina, I.V. Ivanova, G.K. Budnikov // Abstracts of International Congress on Analytical Sciences "ICAS-2006". - Moscow, 25-30 june 2006. - V.1. - P.282.
17. Shaidarova L.G. Electrocatalytic oxidation and voltammetric determination of dopamine at the electrodes with deposited micro- and nanoparticles of noble metals or their binary alloys / L.G. Shaidarova, I.A. Chelnokova, A.V. Gedmina, I.V. Ivanova, G.K. Budnikov // Proceedings of International Conference "Chemistry, Chemical Engineering and Biotechnology". - Tomsk, 11-16 september 2006. - V.2. - P.282.