

На правах рукописи

ГЕДМИНА АННА ВЛАДИМИРОВНА

КОМПОЗИТНЫЕ ПЛЕНОЧНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ С
ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ В
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

02.00.02 - аналитическая химия

Автореферат
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань-2004

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Химического института имени А.М. Бутлерова государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования "Казанского государственного университета им. В.И. Ульянова-Ленина"

- 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 Евгеньев Михаил Иванович
- кандидат химических наук,
доцент Казымова Марина Александровна
- Ведущая организация: Институт органической и физической химии
им. А.Е. Арбузова

Защита состоится "1" апреля 2004 г. в 14 ч. на заседании диссертационного Совета К 212.081.04 по химическим наукам Казанского государственного университета по адресу : ул. Кремлевская 18, 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 "1" марта 2004 г.

Ученый секретарь Совета,
кандидат химических наук

А.Г. Зазыбин

Актуальность темы. Разработка химически модифицированных электродов (ХМЭ) с электрокаталитическими свойствами является перспективным направлением электроаналитической химии, поскольку их применение позволяет повысить чувствительность определения. Один из способов создания ХМЭ состоит в нанесении на поверхности электрода композитной пленки из различных полимеров и неорганических материалов. Расширение круга определяемых органических соединений достигается при введении в состав пленок редокс-медиаторов.

Как известно, металлы платиновой группы являются хорошими катализаторами в процессах, протекающих с разрывом межатомных связей. Включение электролитических осадков платиновых металлов или их соединений в полимерные пленки, нанесенные на поверхность индикаторных электродов, является одним из возможных путей улучшения их электрокаталитических свойств. При осаждении металлов на электронпроводящие полимеры изменение их электрокаталитических свойств связано с равномерным расположением частиц металла в трехмерной структуре полимерной матрицы. Использование непроводящих полимерных пленок позволяет получить высокодисперсные электролитические осадки платиновых металлов. Подложка из ионообменного полимера часто используется как матрица для включения в нее солей или комплексов платиновых металлов.

В последние годы большое внимание уделяется электродам, покрытым пленкой из гексацианометаллатов, которые характеризуются высокой каталитической активностью, простотой изготовления, воспроизводимостью и устойчивостью во времени электрокаталитического отклика. Повышение стабильности неорганических пленок наблюдается в результате перекрестного связывания частиц гексацианометаллатов различными ионами благородных металлов.

Комбинирование различных материалов при создании композитов, использование разных способов нанесения композитных пленок на поверхность электродов и разных вариантов включения в их состав медиаторных систем позволяет значительно повысить каталитическую активность ХМЭ. Электроды, модифицированные неорганическими пленками и полимерными материалами, успешно используются в качестве электрохимических детекторов в проточных методах анализа. Поэтому разработка новых ХМЭ для вольтамперометрического определения органических соединений является актуальной задачей.

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 веществ" (№ гос. регистрации 0120107141) и при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 00-03-32389, 03-03-33116).

Цель работы: Поиск новых подходов к созданию химически модифицированных электродов на основе композитных полимерных пленок с включенными металлами платиновой группы или их соединениями, а также на основе неорганических полиядерных пленок из гексацианометаллатов и их использование для вольтамперометрического определения органических веществ с различными функциональными группами, в том числе в условиях проточно-инжекционного анализа.

Научная новизна:

* Разработаны композитные электроды на основе полимерных пленок из поливинилпиридина (ПВП), нафiona (НФ) и полианилина (ПАН) с включенными частицами платиновых металлов (Pt, Pd, Rh) или их соединениями, а также на основе неорганических пленок из гексацианометаллатов (ГЦМ) таких, как гексацианоферрат(II) железа(III) (ГЦФЖ), гексацианоферрат(II) рутения(III) (ГЦФР) и гексацианорутенат(II) рутения(III) (ГЦРР). Найдены условия получения пленок из ПВП, НФ и ПАН, а также из ГЦМ на поверхности графитовых электродов; определены способы электроосаждения Pd, Rh, Ru на полимерных пленках и включения в состав пленок соединений этих платиновых металлов.

* Предложены схемы реакций электроокисления некоторых органических соединений с различными функциональными группами, включая гидроксильные, карбонильные и карбоксильные группы, на электродах, покрытых композитными пленками.

* Сопоставлены каталитические, метрологические и эксплуатационные свойства ХМЭ на основе композитных пленок, определены факторы, влияющие на величину аналитического сигнала на рассматриваемых ХМЭ на основе композитных пленок.

* Разработаны способы вольтамперометрического определения некоторых органических соединений с различными функциональными группами (гидроксильные, карбонильные и карбоксильные) на ХМЭ на основе полимерных пленок с электроосажденными платиновыми металлами и на основе неорганических пленок из ГЦРР.

* Установлены электрохимические и гидродинамические условия амперометрического детектирования аскорбиновой кислоты на ХМЭ на основе полимерной пленки с электроосажденным палладием. Разработан проточно-инжекционный способ определения аскорбиновой кислоты на ХМЭ на основе полимерной пленки с электроосажденным палладием.

Практическая значимость работы: Разработанные ХМЭ на основе композитных пленок с включенными медиаторами представляют интерес в качестве детекторов (датчиков) для вольтамперометрического определения ряда органических соединений, содержащих гидроксильные, карбонильные и карбоксильные группы. Предложены способы электрокаталитического определения аскорбиновой кислоты,

адреналина, норадреналина и парацетамола в фармпрепаратах и этанола в вино-водочных изделиях как в стационарных, так и в ПИА-условиях.

Апробация работы: Результаты исследований были доложены и обсуждены на международных и российских конференциях и изложены в материалах: Поволжской конференции по аналитической химии (Казань, 2001), Всероссийской конференции "Актуальные проблемы аналитической химии (Москва, 2002), 9-ой Международной конференции по электроанализу (Краков, 2002), II и III Научных конференциях молодых ученых, аспирантов и студентов Научно-образовательного центра Казанского государственного университета "Материалы и технологии XXI века" (Казань, 2001 и 2003), III и IV Всероссийских конференциях молодых ученых (Саратов, 2001 и 2003), XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии (Казань, 2003).

Публикации. По результатам работы опубликовано 3 статьи и 8 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 170 страницах, содержит 38 рисунка, 26 таблиц и список литературы из 132 наименований.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Постоянноточковые вольтамперограммы регистрировали с помощью полярографа ПУ-1, циклические - с помощью потенциостата ПИ-50-1.1. Для регистрации вольтамперных кривых использовали трехэлектродную ячейку. Индикаторным электродом служили электрод из стеклоуглерода (СУ) и угольно-пастовый электрод (УПЭ), модифицированные электроосажденными платиновыми металлами (Pd, Rh, Ru), пленками из ГЦФЖ, ГЦФР, ГЦРР, пленками из поли-(2-винилпиридина) (ПВП-СУ), нафiona (НФ-СУ), полианилина (ПАН-СУ), а также композитами на основе полимерных материалов с включенными платиновыми металлами и их соединениями. Электродом сравнения служил хлоридсеребрянный электрод, вспомогательным - платиновая проволока.

Для проведения ПИА была использована установка, включающая: перистальтический насос типа "ДЛВ-1", инжектор, смеситель, электрохимическую ячейку ($V = 200$ мкл) и регистрирующее устройство - полярограф, совмещенный с самописцем.

В качестве объектов исследования использовали органические соединения с различными функциональными группами: гидроксильной (этанол, пропанол, бутанол, гидрохинон), карбонильной (ацетальдегид, бензальдегид), карбоксильной (муравьиная, уксусная, шавелевая, фумаровая, гликолевая кислоты) и соединения, входящие в состав фармпрепаратов такие, как парацетамол, адреналин, норадреналин, салициловая и аскорбиновая кислоты.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Композитные пленочные электроды с включенными платиновыми металлами

Были определены рабочие условия получения электролитических осадков платиновых металлов, полимерных пленок и композитных электродов на их основе.

Электрохимия платиновых металлов включает образование оксо- и гидроксо соединений этих металлов в различных степенях окисления.

Электрохимическое поведение Pd, осажденного на СУ.

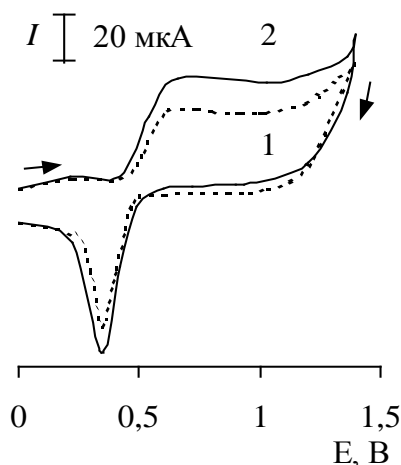
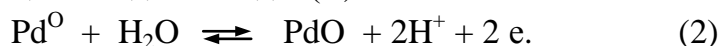


Рис. 1. Вольтамперограммы, полученные на Pd-СУ (1) и на Pd-ПВП-СУ (2) на фоне 0.1 М раствора H₂SO₄

На рис. 1 (кривая 1) представлена циклическая вольтамперограмма, полученная на Pd-СУ на фоне 0.1 М раствора H₂SO₄. При сканировании потенциала в сторону положительных потенциалов анодный ток волны при $E_{1/2} = 0.65$ В связан с образованием растворимых ионов Pd²⁺:



При более положительных потенциалах образуются частицы оксида палладия(II):



Образующиеся оксиды ингибируют реакцию (1) и предотвращают растворение палладия. На обратной ветви циклической вольтамперограммы регистрируется узкий пик при $E_{\text{п}} = 0.34$ В, соответствующий восстановлению этих соединений до Pd⁰.

Электрохимическое поведение Rh, осажденного на СУ

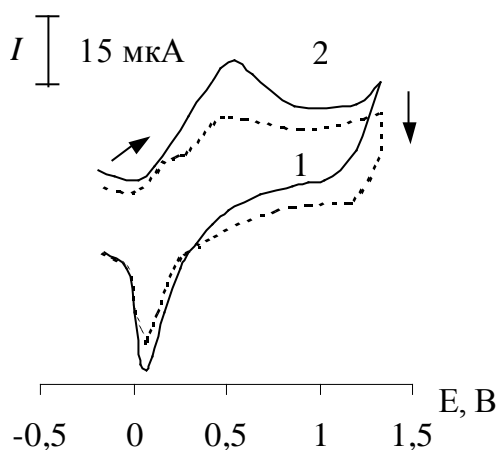
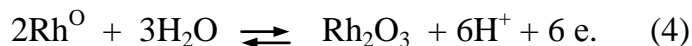
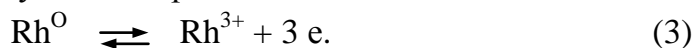


Рис. 2. Вольтамперограммы, полученные на Rh-СУ (1) и на Rh-ПВП-СУ (2) на фоне 0.1 М H₂SO₄

Вольтамперограммы, полученные на СУ с электроосажденным Rh на фоне 0.1 М раствора H₂SO₄, представлены на рис. 2 (кривая 1). При $E_{1/2} = 0.55$ В фиксируется волна, соответствующая окислению металла до степени окисления 3+ с последующим образованием оксида металла:



При определенных условиях (с увеличением количества осажденного металла, в зависимости от pH раствора) происходит разделение сигнала, связанное с протеканием этих электрохимических реакций (рис. 2, кривая 2). Образующиеся частицы Rh(III) восстанавливаются на обратной ветви циклической вольтамперограммы при $E_{\text{п}} = 0.05$ В.

Электрохимическое поведение Ru, осажденного на СУ.

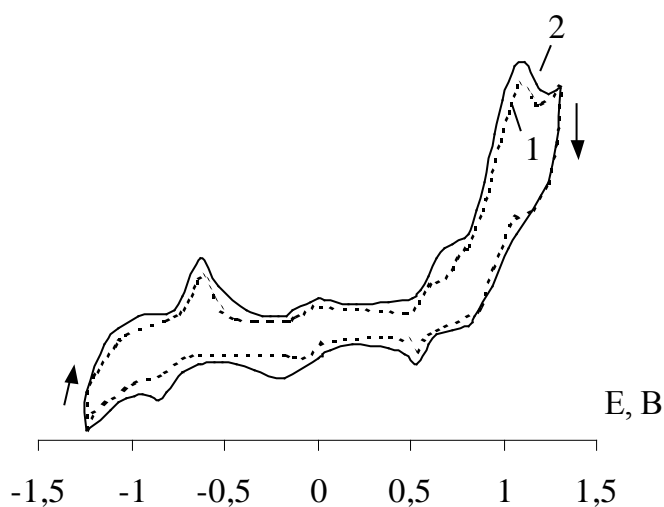


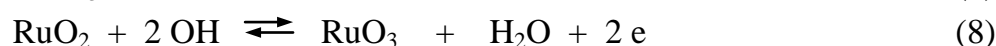
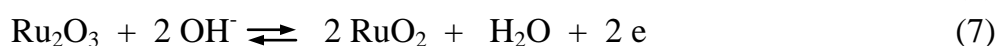
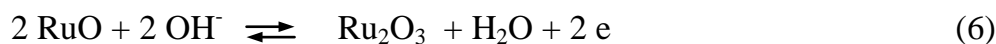
Рис. 3. Циклические вольтамперограммы, полученные на Ru-СУ (1) и на Ru-ПВП-СУ (2) на фоне боратного буферного раствора с рН 9.0

Вольтамперограмма, полученная на электроде Ru-СУ на фоне боратного буферного раствора, представлена на рис. 3 (кривая 1). Электроокисление Ru протекает в четыре ступени. При $E > -0.5$ В Ru окисляется до Ru(II):



В соответствии с литературными данными, при потенциалах следующих ступеней происходит электронный перенос Ru(II) \rightarrow Ru(III) ($E_{1/2} = 0.05$ В), - Ru(III) \rightarrow Ru(IV) ($E_{1/2} = 0.75$ В), а при потенциалах пика при $E_{\text{п}} = 1.05$ В Ru(IV) окисляется до Ru(VI). Редокс-переход Ru(VI) \rightarrow Ru(VII) не регистрируется, так как он экранируется разрядом фонового электролита.

Обычно электрохимические реакции, протекающие между областью выделения водорода и кислорода на поверхности электродов, модифицированных частицами Ru, описываются следующими схемами:



Осаждение платиновых металлов на поверхности СУ проводили электрохимически. Для этих целей использовали два способа: циклическое сканирование потенциала в фиксированной области или потенциостатическое электроосаждение (табл. 1). Лучшие вольтамперные характеристики для электрода с электроосажденным Pd были получены при использовании варианта сканирования потенциала в области от -0.3 В до $+0.0$ В в течение пяти циклов. Осаждение частиц Rh и Ru на поверхности СУ предпочтительнее проводить в потенциостатическом режиме при следующих условиях: потенциале электролиза (E_3), равном -0.4 В, времени электролиза (t_3), равном 5 мин для родия и $E_3 = -0.8$ В, $t_3 = 10$ мин – для рутения (табл. 1).

Электроосаждение Pd и Rh на СУ и регистрацию вольтамперограмм на модифицированных электродах проводили на фоне 0.1 М раствора H_2SO_4 . Осаждение кристаллитов рутения осуществляли на фоне 0.1 М раствора H_2SO_4 , а регистрацию вольтамперограмм на этом электроде проводили на фоне боратного буферного раствора с рН 9.0.

Способы электроосаждения металла на поверхности СУ

Металл	Сканирование потенциала		Электроосаждение	
	Область потенциалов, В	$I_{п}$, мкА	E_0 , В	$I_{п}$, мкА
Pd	-0.3; +0.3	40	+0.3	17
	-0.3; +0.2	50	+0.1	21
	-0.3; +0.1	53	+0.0	23
	-0.3; +0.0	58	-0.2	26
	-0.4; +0.0	60	-0.4	30
Rh	-0.4; +0.1	28	-0.1	40
	-0.4; +0.0	30	-0.2	48
	-0.4; -0.1	34	-0.4	61
	-0.4; -0.2	35	-0.5	62
Ru	-0.8; +0.0	22	-0.4	44
	-0.8; +0.5	24	-0.6	60
	-0.8; +0.8	30	-0.8	61
	-0.8; +1.0	36	-0.9	62

Получение полимерных пленок на поверхности СУ

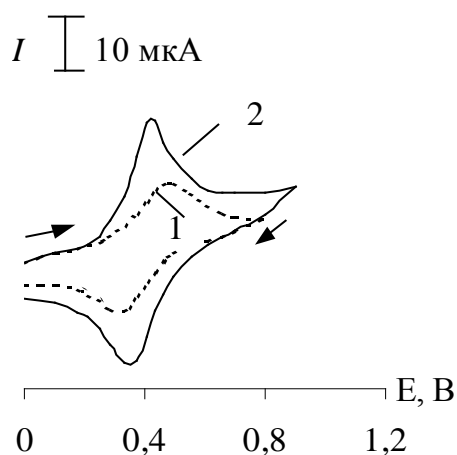


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы окисления 1×10^{-3} М ГХ на фоне 0.1 М Na_2SO_4 на СУ (1) и на ПВП-СУ (2)

ПВП относится к анионообменным непроводящим полимерам, образующим пористую структуру при осаждении на СУ. Из-за электрофобности полимера условия получения ПВП-пленки были определены по току окисления гидрохинона (ГХ) (рис.4, кривая 1).

Покрытие графитового электрода ПВП-пленкой проводили несколькими способами: методом капельного испарения, путем электроосаждения при контролируемом потенциале или циклированием потенциала в определенной области. При окислении ГХ на СУ с ПВП-пленкой, полученной потенциостатическим электролизом, наблюдается промотирующее действие полимера

(рис.4, кривая 2). Это связано с тем, что электропроводностью обладают только заряженные частицы полимера. Использование другого электрохимического способа получения полимерных пленок (циклического изменения потенциала) не приводило к получению более активной пленки. Пленки, полученные методом капельного испарения, не обладали каталитической активностью по отношению к ГХ.

Таким образом, ПВП-пленку на поверхности СУ получали потенциостатическим электролизом при $E_0 = -0.8$ В в течение $t_0 = 10$ минут из ацетонитрильного раствора, содержащего 1.0 мг/мл ПВП и 0.1 М LiClO_4 .

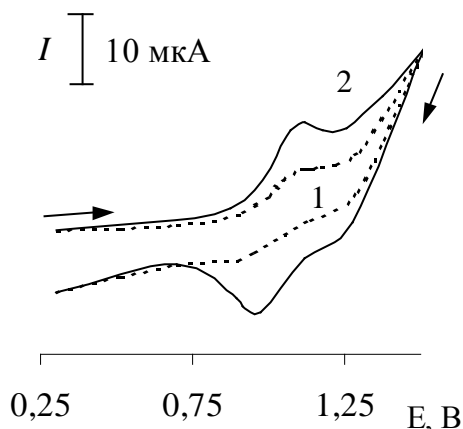


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы окисления 1×10^{-3} М $\text{Ru}(\text{phen})_3\text{Cl}_3$ на фоне 0.1 М Na_2SO_4 на СУ (1) и на НФ-СУ (2)

Нафийон относится к катионообменным непроводящим полимерам. Поэтому рабочие условия получения НФ-пленок рассматривались с помощью обратимой редокс-пара $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+/3+}$ (рис.5, кривая 1). Выбор этой редокс-пары обусловлен отличительной особенностью НФ удерживать большие органические катионы. Нанесение полимера на поверхность СУ проводили методом "капельного испарения" с последующим циклированием потенциала в области от -0.1 В до $+1.0$ В для предотвращения появления трещин в пленке. Максимальное увеличение тока пика окисления комплекса $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$ (рис. 5, кривая 2) наблюдалось при разбавлении исходного 5%-ого раствора НФ в 20

раз, что связано как с уменьшением толщины непроводящего полимерного покрытия, так и с оптимальных проявлением катионообменных свойств нафийона.

Пленки из проводящих полимеров, к которым относится ПАН, в основном получали методом анодной полимеризации из мономера. Механизм полимеризации ПАН представляется следующей схемой:

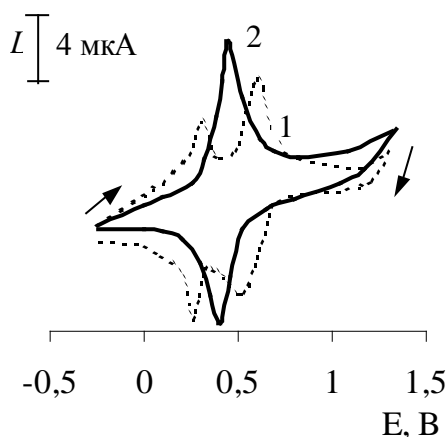
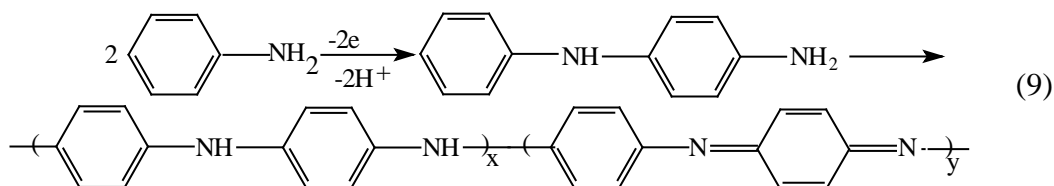
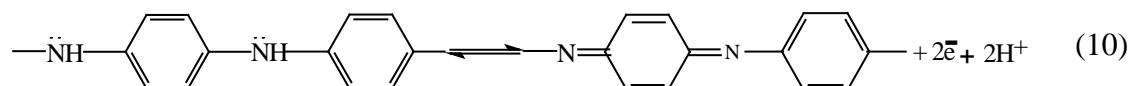


Рис. 6. Вольтамперограммы, полученные на ПАН-СУ через 15 мин (1) и 45 мин (2) электросинтеза в растворе анилина на фоне 0.1 М H_2SO_4

На вольтамперограммах, полученных на СУ с пленкой из ПАН в растворе 0.1 М H_2SO_4 , в зависимости от времени полимеризации наблюдается разное число пиков. Сначала на вольтамперограмме фиксируются хорошо выраженные две пары анодно-катодных пиков при $E_p = 0.35$ В и $E_p = 0.75$ В (рис. 6, кривая 1). При увеличении времени полимеризации более, чем на 45 минут на анодной ветви циклической вольтамперограммы регистрируется один суммарный обратимый пик при $E = 0.44$ В (рис.6, кривая 2), при котором происходит следующая электрохимическая реакция:



Получить ПАн-пленку на поверхности СУ можно двумя способами: сканированием в определенной области потенциалов или электроосаждением в потенциостатических условиях. При потенциостатическом получении ПАн при потенциале в области допирования образуется пленка с низкой электрохимической активностью. А при повышении потенциала электросинтез в условиях потенциостатического электросинтеза более 0.9 В визуально наблюдается ее разрушение. Более однородную пленку с воспроизводимыми электрохимическими характеристиками получили при изменении потенциала в режиме циклической поляризации в интервале от +0.2 В до +1.1 В в течение 15 мин.

Получение композитных пленочных электродов

Композитные полимерные пленки получали в две стадии: сначала на поверхности графитового электрода формировали полимерную пленку, на которую затем электроосаждали металл. ПВП-пленку получали методом потенциостатического электролиза погружения в растворе полимера, НФ-пленку – методом капельного испарения раствора полимера, а полианилиновую пленку, проводя электрополимеризацию в растворе мономера. Электроосаждение Pd проводили путем сканирования потенциала в фиксированной области. Осадки частиц Rh и Ru получали в условиях потенциостатического электролиза. Оптимальные условия получения композитных пленок с лучшими электрохимическими характеристиками представлены в табл. 2.

Таблица 2

Условия получения композитных пленочных электродов

Состав пленки	Способ получения пленки	Способ осаждения металла
Pd-ПВП	Электроосаждение при $E_3 = -1.5$ В, $t_3 = 10$ мин	Сканирование потенциала в интервале (-0.3; +0.0) В в течение 5 циклов
Pd-ПАн	Электросинтез в области от +0.2 В до +1.1 В, $t_3 = 15$ мин	Сканирование потенциала в интервале (+0.0; +0.3) В в течение 5 циклов
Rh-ПВП	Электроосаждение при $E_3 = -1.5$ В, $t_3 = 10$ мин	Электроосаждение при $E_3 = -0.4$, $t_3 = 5$ мин
[Rh(bipy) ₃]Cl ₃ -НФ	Капельное испарение	Выдерживание НФ-СУ в растворе [Rh(bipy) ₃]Cl ₃ ($C = 1 \times 10^{-4}$ М) в течение 3 часов
[Ru(phen) ₃]Cl ₃ -НФ	Капельное испарение	Выдерживание НФ-СУ в растворе [Ru(phen) ₃]Cl ₃ ($C = 1 \times 10^{-3}$ М) в течение 3 часов

Получение неорганической пленки из ГЦМ на основе рутения

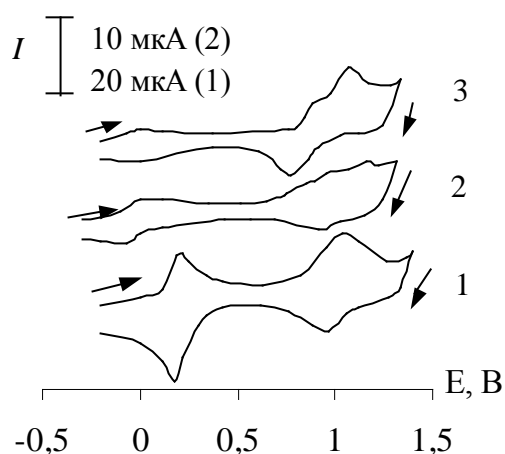


Рис.7. Вольтамперограммы, полученные на СУ, модифицированном пленками FeO-FeCN (1), RuO-FeCN (2), RuO-RuCN (3) в растворе фонового электролита (0.1M K₂SO₄, 0.01M H₂SO₄)

Известным примером использования ГЦМ в электрокатализе является ГЦФЖ. На вольтамперограмме электрода с ГЦФЖ-пленкой имеются две пары анодно-катодных пиков, отвечающих окислению циано- и акваформ железа (II) (рис.7, кривая 1). Однако, на этом электроде не всегда удается воспроизвести сигнал, так как со временем происходит разрушение ГЦМ-пленки. Повышение стабильности таких пленок наблюдается в результате перекрестного связывания частиц гексацианометаллатов различными ионами благородных металлов, например, ионами рутения (рис.7, кривые 2,3). Отличие в электрохимических характеристиках гексацианометаллатов рутения, по сравнению с гексацианоферратом железа(II,III) состоит в том, что рутений может окисляться до более

высоких степеней окисления, чем +3 с образованием оксо-рутениеевых частиц.

На вольтамперной кривой, регистрируемой на электроде с пленкой из гексацианорутената рутения(II,III), наблюдаются три пары обратимых анодных и катодных пиков (рис. 7). Механизм окисления гексацианорутената рутения(II,III) можно представить в соответствии с уравнениями (6-8). Устойчивость ГЦМ-пленок проявляется только в кислой среде. В щелочных растворах пленки разрушаются с образованием соответствующих гидроксидов, что приводит к исчезновению электрохимических сигналов.

2. Электрокаталитическое окисление органических соединений на композитных пленочных электродах

Были сопоставлены электрокаталитические свойства платиновых металлов и их соединений, включенных в полимерные пленки, при электроокислении ряда органических соединений (табл.3). По сравнению с немодифицированным электродом каталитический эффект проявляется в увеличении тока окисления субстрата и уменьшении его потенциала. Установлено, что селективность отклика композитного электрода определяется природой металла-катализатора. Среди рассматриваемого ряда платиновых металлов палладий проявляет наибольшую каталитическую активность по отношению к органическим кислотам (щавелевой, аскорбиновой, гликолевой и муравьиной кислотам). Родий и его соединения проявляют большую активность при окислении гидрохинона и его производных (рис. 8 а).

Таблица 3

Вольтамперные характеристики электроокисления органических соединений на СУ и электродах, модифицированных композитными полимерными пленками

Субстрат (S)	Композит	E_S , В	I_S , мкА	E_M , В	I_M , мкА	$E_{кат}$, В	$I_{кат}$, мкА
Муравьиная кислота	Pd-ПВП	1.08	1.3	0.65	78	0.65	170
Гликолевая кислота		1.32	1.8	0.65	78	0.35 0.65	19 100
Щавелевая кислота		1.20	0.8	0.65	78	0.65 0.85	264 40
Аскорбиновая кислота		0.54	23	0.65	78	0.32 0.64	110 140
Щавелевая кислота	Pd-ПАн	1.20	0.8	0.65	102	0.72 0.90	378 8
Аскорбиновая кислота		0.54	23	0.65	102	0.35 0.68	150 82
Гидрохинон	Rh-ПВП	0.65	60	0.55	76	0.46	383
	$[Rh(bipy)_3]^{3+}$ -НФ			0.55	3.6	0.47	20
	Rh-ПАн			0.70	47	0.74	118
Этанол	Ru-ПВП	-	-	0.64	40	0.64	40
	$[Ru(phen)_3]^{3+}$ -НФ			1.05	115	1.05	115
	RuCl ₃ -НФ			1.05	3	1.05	18
	Ru-НФ			0.45 0.90	7.5 9	0.45 0.90	7.5 15
				0.64 1.05	45 120	0.80	140

E_S и I_S - потенциал и ток окисления субстрата на СУ; E_M и I_M - потенциал и ток окисления медиатора; $E_{кат}$ и $I_{кат}$ - потенциал и ток окисления субстрата на ХМЭ

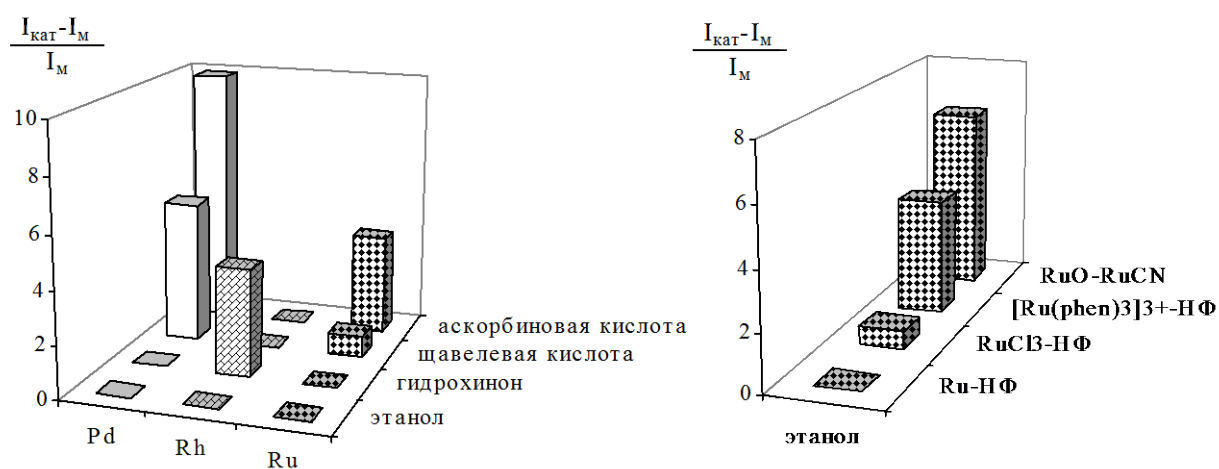


Рис. 8. Зависимость каталитического эффекта некоторых органических субстратов от природы медиатора (а) и от формы его существования на поверхности электрода (б)

Этанол окисляется только на электроде, модифицированном соединениями рутения (рис. 8 б). Каталитические свойства платиновых металлов улучшаются при включении Pd в ПАН и ПВП, Rh в ПВП, а соединений Ru в НФ (табл.3).

При окислении органических кислот на электродах с осажденным палладием большой каталитический эффект наблюдается для щавелевой и аскорбиновой кислот.

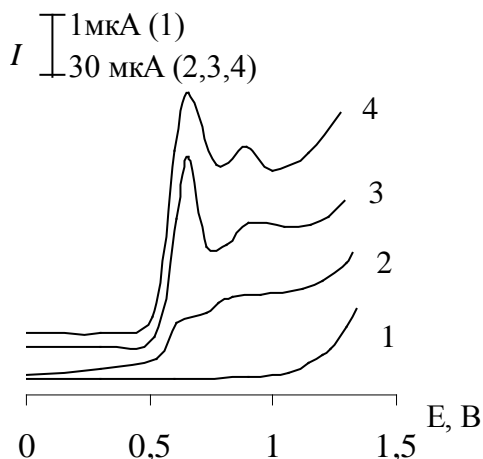


Рис. 9. Вольтамперограммы, полученные на СУ (1), СУ-Pd (2-3) и на СУ-ПВП-Pd (4) в отсутствие (2) и в присутствии 5×10^{-3} М щавелевой кислоты (1,3,4) на фоне 0.1 М раствора H_2SO_4

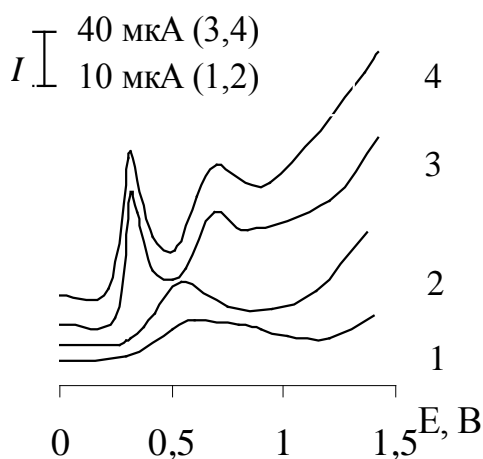
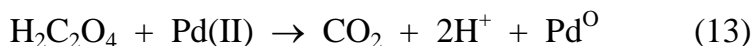
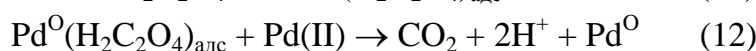
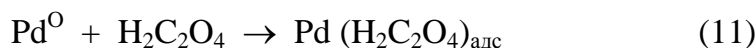


Рис.10. Вольтамперограммы окисления 5×10^{-3} М аскорбиновой кислоты на фоне 0.1 М раствора H_2SO_4 , полученные на СУ (1), ПВП-СУ (2), Pd-СУ (3) и на Pd -ПВП-СУ (4)

Щавелевая кислота электронеактивна на СУ в рассматриваемых условиях (рис. 9, кривая 1). При электроокислении этой кислоты на Pd-СУ на вольтамперограмме появляются два пика, высота которых зависит от концентрации субстрата (рис. 9, кривые 3,4). На основе изученных зависимостей величины тока пиков от скорости изменения потенциала, начального потенциала и времени задержки начального потенциала предложен следующий механизм окисления этого соединения. Сначала окислению подвергаются адсорбированные на Pd молекулы $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, а затем происходит гетерогенное окисление кислоты электрогенерированными частицами PdO:



Аскорбиновая кислота в отличие от щавелевой кислоты окисляется на СУ, но необратимо (рис. 10, кривая 1). На вольтамперограмме, полученной на ХМЭ, наблюдаются два пика. Высота первого пика при $E_{\text{п}} = 0.32$ В в несколько раз превышает пик окисления аскорбиновой кислоты на СУ и увеличивается с ростом концентрации субстрата. Было предположено, что при потенциалах первого пика окисляются не адсорбированные на поверхности электрода молекулы кислоты, не связанные с поверхностью электрода. При потенциалах второго пика электродный процесс, включает электроокисление модификатора с образованием частиц палладия(II), которые далее окисляют адсорбированный субстрат (S).



На примере окисления аскорбиновой кислоты на ХМЭ зафиксировано влияние природы подложки электрода на электрокатализ, в качестве которой использовали металлические и графитовые электроды. Протекание электрокатализа при потенциалах первого пика в области ~ 0.3 В наблюдается только при использовании графитовых электродов, что можно объяснить изменением свойств подложки в присутствии металла-катализатора. Возможно, при электроосаждении палладия происходит электрохимическая активация СУ, что ведет к облегчению электроокисления молекул аскорбиновой кислоты.

Как уже отмечалось, при окислении гидрохинона каталитический эффект был установлен на электродах с полимерными пленками, содержащими частицы родия, что связано с близостью редокс-потенциалов медиатора и субстрата. Использование полимерной матрицы способствует увеличению каталитической активности металла (табл.3). Однако, ожидаемого большего каталитического эффекта на электронпроводящей ПАН-матрице по сравнению с ПВП-пленкой получить не удалось, так как электроосаждение родия на пленку проводили в области дедопирования ПАН. При использовании НФ-подложки платиновый металл вводили в форме $[\text{Rh}(\text{bipy})_3]^{3+}$. На этом ХМЭ регистрировали больший относительный прирост тока, чем на электроде Rh-ПВП-СУ. Для вольтамперометрического определения ГХ был рекомендован электрод Rh-ПВП-СУ, так как на этом электроде получили лучшую воспроизводимость аналитического сигнала.

На примере электроокисления этанола удалось проследить влияние на электрокатализ не только природы модификатора-медиатора, но и формы его существования на поверхности электрода.

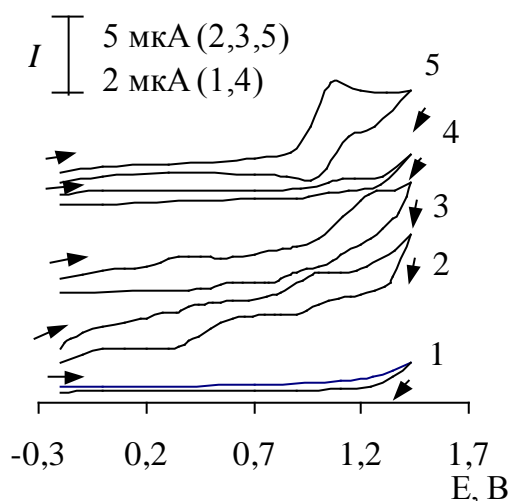


Рис. 11. Вольтамперограммы, полученные в отсутствие (2,4) и в присутствии (1,3,5) этанола ($C = 0.1$ М) на СУ (1), RuCl_3 -НФ-СУ (2,3), $[\text{Ru}(\text{phen})_3]\text{Cl}_3$ -НФ-СУ (4,5) на фоне боратного буфера с $\text{pH} = 9.0$ (1,4,5) и на фоне 0.1 М H_2SO_4 (2,3).

Этанол не окисляется на СУ в рассматриваемой области потенциалов (рис.11,12, кривая 1). При окислении этанола на электроде Ru-НФ-СУ наблюдается только незначительное смещение потенциала максимума окисления рутения(IV) (табл. 3). На электроде, модифицированном пленкой из НФ с включенными комплексами рутения, происходит электрокаталитическое окисление этанола. При этом на вольтамперной кривой, полученной на электроде с RuCl_3 , наблюдается увеличение тока пика при потенциалах, характерных для перехода $-\text{Ru}(\text{IV})\text{O} \rightarrow -\text{Ru}(\text{VI})\text{O}$ (рис. 11, кривая 3). Большой каталитический эффект при окислении этанола регистрируется на электроде с НФ-пленкой, содержащей фенантролиновый комплекс рутения(III) (рис. 11, кривая 5).

В качестве медиатора в этом случае выступает редокс-пара $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{3+/2+}$. Значительно больший каталитический эффект при окислении этанола проявляется на СУ с электроосажденной пленкой из ГЦРР (рис.12, кривая 3).

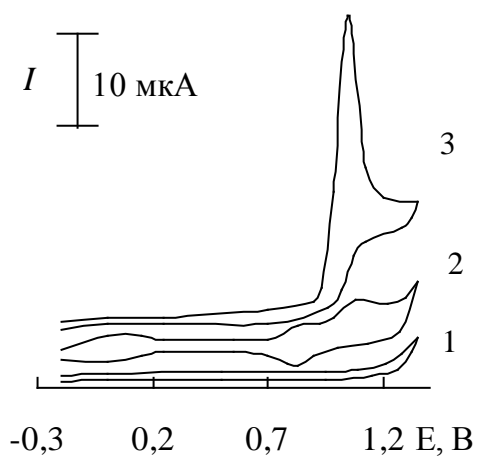


Рис. 12. Вольтамперограммы, полученные на СУ в 0.05M раствора этанола на фоне 0.1M H_2SO_4 (1), на СУ с пленкой ГЦРР в отсутствие (2) и в присутствии (3) этанола на фоне 0.1M H_2SO_4

При сопоставлении электроокисления этанола на электродах, покрытых разными ГЦМ-пленками, установлено, что на пленочном электроде с ГЦФЖ окисление этанола не происходит, а на пленке ГЦФР регистрируется прирост тока в той же области потенциалов, что и на пленке ГЦРР, но значительно меньший (табл. 4). На вольтамперной кривой окисления этанола на ХМЭ наблюдается увеличение тока пика с $E_{\text{п}}=1.05$ В (рис.12, кривая 3), в этой же области потенциалов на фоновой кривой (рис.12, кривая 2), наблюдается максимум тока, характерный для перехода $-\text{Ru}(\text{IV})\text{O} \rightarrow -\text{Ru}(\text{VI})\text{O}$. Многократный прирост тока и уменьшение перенапряжения окисления субстрата позволяет отнести электрохимический процесс к каталитическому, протекающему по следующей схеме:

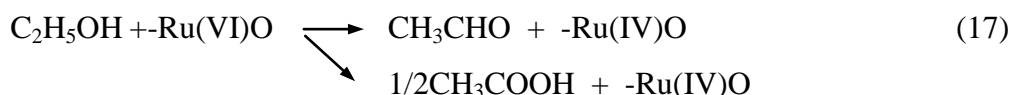


Таблица 4

Вольтамперные характеристики электроокисления этанола ($c = 1 \times 10^{-2}$ моль/л) на СУ, модифицированном пленкой из ГЦМ на фоне 0.1M H_2SO_4

Пленка	E_{M} , В	I_{M} , мкА	$E_{\text{кат}}$, В	$I_{\text{кат}}$, мкА	$\frac{I_{\text{кат}} - I_{\text{M}}}{I_{\text{M}}}$
ГЦФЖ	0.25	38	0.25	38	0
	1.08	62	1.08	62	0
ГЦФР	0.9	1.4	0.9	1.4	0
	1.1	8.0	1.1	42	4.3
ГЦРР	0.8	15	0.8	15	0
	1.05	15	1.05	110	6.3

С увеличением алкильного заместителя в молекуле спирта изменяется форма сигнала. Для бутанола и пропанола электрохимический сигнал регистрируется уже в виде волны. Следует отметить, что для этих субстратов проявляется больший каталитический эффект, чем для этанола, но величина каталитического тока резко падает с уменьшением концентрации субстрата.

Было установлено, что ацетальдегид и бензальдегид, не являющиеся электроактивными соединениями в рассматриваемой области потенциалов, также окисляются на рассматриваемом пленочном электроде по медиаторному механизму. Каталитический эффект и в этом случае проявлялся в увеличении тока окисления медиатора при $E=1.05$ В и уменьшении потенциала окисления (табл. 5).

Муравьиная и уксусная кислота на рассматриваемом ХМЭ не окисляется. Не обнаружен каталитический эффект и при окислении щавелевой кислоты. Однако, некоторые замещенные карбоновые кислоты способны окисляться на этом электроде и со значительным уменьшением перенапряжения. Например, установлен электрокаталитический эффект при окислении салициловой, фумаровой и гликолевой кислот на ХМЭ на основе ГЦРР-пленки.

Сопоставление вольтамперных характеристик окисления этих кислот на ХМЭ на основе ГЦРР и Pd-ПВП приводит к заключению, что фумаровая кислота окисляется только на электроде ГЦРР-СУ, а оксикислоты окисляются на обоих электродах (рис.13). И несмотря на то, что на ХМЭ с включенными частицами палладия удается значительно уменьшить перенапряжение, наибольший прирост тока регистрируется на электроде, покрытом пленкой из ГЦРР (табл. 5, рис.13).

Таблица 5

Вольтамперометрические характеристики окисления субстратов на СУ, модифицированном пленкой из ГЦРР на фоне $0.1M H_2SO_4$

Субстрат	E_S , В	I_S , мкА	E_M , В	I_M , мкА	$E_{кат}$, В	$I_{кат}$, мкА
Этанол	–	–	0.8 1.05	15 15	1.05	110
Пропанол	–	–			1.05	140
Бутанол	–	–			1.05	186
Этаналь	–	–			1.05	414
Бензальдегид	–	–			1.05	218
Салициловая кислота	1.15	20			1.05	196
Фумаровая кислота	–	–			1.05	90
Гликолевая кислота	–	–			1.05	158
Парацетамол	0.9	12.5			0.8	94
			1.05	15		

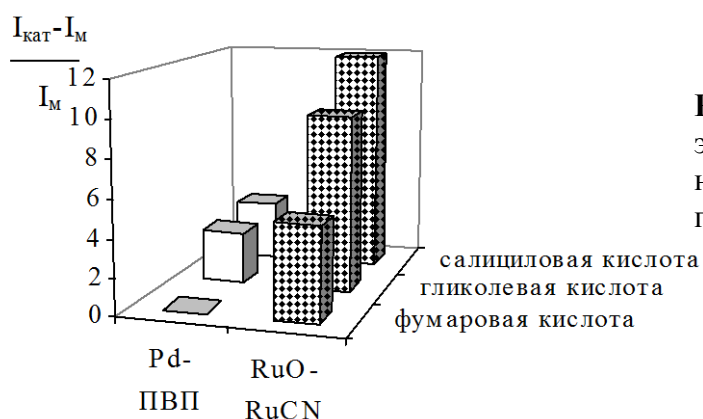


Рис. 13. Зависимость каталитического эффекта при электроокислении некоторых органических кислот от природы композитной пленки.

3. Применение композитных пленочных электродов для определения органических соединений

Как было установлено, при окислении муравьиной, щавелевой и аскорбиновой кислот наибольшие электрокаталитические эффекты проявляются на электродах, модифицированных ПВП- и ПАН-пленками с электроосажденными частицами палладия, при окислении ГХ - на электроде, модифицированном ПВП-пленкой с электроосажденным родием, а при окислении этанола - на ХМЭ на основе пленки $[\text{Ru}(\text{phen})_3]\text{Cl}_3\text{-НФ}$. На электроде, модифицированном пленкой ГЦРР, можно определять целый ряд органических соединений, содержащих гидроксильную и карбонильную функциональные группы. Аналитические характеристики вольтамперометрических способов определения рассматриваемых спиртов, альдегидов и органических кислот приведены в табл. 6,7.

Таблица. 6

Аналитические характеристики определения органических соединений на композитных пленочных электродах

Субстрат	Электрод	Диапазон концентраций, моль/л	Уравнение регрессии $I = a + b c$		R
			a	b	
Муравьиная кислота	Pd-ПВП-СУ	$1 \times 10^{-5} - 5 \times 10^{-2}$	83.3 ± 0.4	8.2 ± 0.3	0.994
Щавелевая кислота		$1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-2}$	150 ± 7	1.8 ± 0.1	0.997
Аскорбиновая кислота		$1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-2}$	5.7 ± 0.3	1.9 ± 0.3	0.9999
Гидрохинон	Rh-ПВП-СУ	$1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-2}$	136 ± 5	2.11 ± 0.4	0.998
Этанол	$[\text{Ru}(\text{phen})_3]\text{Cl}_3\text{-НФ-СУ}$	$1 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-1}$	3.65 ± 0.03	1.9 ± 0.9	0.9999

Таблица. 7

Аналитические характеристики определения органических соединений на СУ, модифицированном пленкой ГЦРР

Субстрат	Диапазон концентраций, моль/л	Уравнение регрессии $I = a + b c$		R
		$a \pm \Delta a$	$b \pm \Delta b$	
Этанол	$1 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-1}$	8.89 ± 0.02	1.9 ± 0.9	0.9999
Пропанол	$5 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-1}$	19.5 ± 0.2	2.4 ± 0.3	0.9970
Бутанол	$1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-1}$	10.5 ± 0.3	3.2 ± 0.3	0.9991
Этаналь	$1 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-1}$	15.0 ± 0.1	8.1 ± 0.3	0.9998
Бензальдегид	$1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-1}$	16.5 ± 0.3	3.7 ± 0.4	0.9980
Диэтиленгликоль	$1 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-1}$	3.65 ± 0.03	8.3 ± 0.4	0.9999
Фумаровая кислота	$5 \times 10^{-5} - 5 \times 10^{-3}$	6.7 ± 0.3	1.7 ± 0.1	0.9992
Гликолевая кислота	$1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-3}$	21.5 ± 0.4	1.4 ± 0.1	0.9980
Салициловая кислота	$5 \times 10^{-6} - 5 \times 10^{-3}$	9.4 ± 0.2	3.7 ± 0.3	0.9985
Парацетамол	$1 \times 10^{-6} - 8 \times 10^{-2}$	3.9 ± 0.1	2.5 ± 0.7	0.995

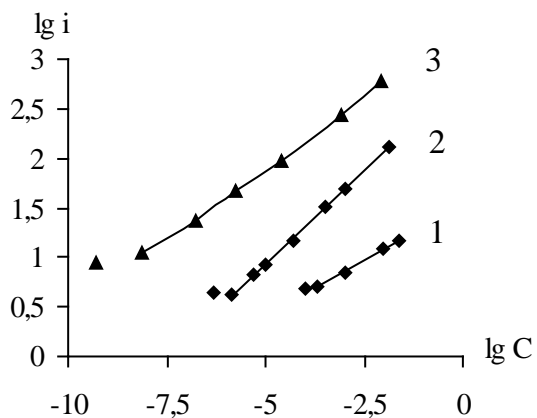


Рис. 14. Зависимости величины тока пика i_p окисления аскорбиновой кислоты от ее концентрации, полученные на СУ(1), Pd-ПВП-СУ (2) и Pd-ПАн-СУ (3) в логарифмических координатах

Для иллюстрации преимуществ композитных пленочных электродов на рис. 14 представлены логарифмические зависимости тока окисления аскорбиновой кислоты на разных электродах от ее концентрации. Использование ХМЭ по сравнению с немодифицированным электродом позволяет увеличить диапазон определяемых концентраций и понизить нижнюю границу определяемых содержаний аскорбиновой кислоты на два (Pd-ПВП-СУ) и даже на четыре (Pd-ПАн-СУ) порядка.

Кроме того, показана возможность использования композитных пленочных электродов для амперометрического детектирования аскорбиновой кислоты в

условиях ПИА. Для этого была изучена зависимость электрокаталитического отклика электродов Pd-ПВП-УПЭ и Pd-ПАн-УПЭ от потенциала и от гидродинамических параметров проточной системы: объема инжектируемой пробы (V) и скорости потока (u). Максимальная величина ПИА-сигнала на обоих электродах наблюдается при $V = 0.75$ мл и $u = 4.6$ мл·мин⁻¹. При этих гидродинамических параметрах была изучена зависимость величины тока от накладываемого потенциала. Максимум этой зависимости наблюдается при $E = 0.35, 0.75$ В (Pd-ПАн-УПЭ) и при $E = 0.3; 0.6$ В (Pd-ПВП-УПЭ). Было установлено повышение чувствительности, воспроизводимости и стабильности электрокаталитического отклика модифицированных электродов в ПИА-условиях, причем для электрода Pd-ПАн-СУ в большей степени, так как ПИА-определения проводили в потенциостатическом режиме при потенциалах электролиза внутри области допирования.

Электрокаталитический отклик ХМЭ на основе композитных пленок был использован при анализе фармпрепаратов. Предложены методики определения аскорбиновой кислоты, адреналина, норадреналина и парацетамола. Определение аскорбиновой кислоты проводили на электродах Pd-ПВП-СУ и Pd-ПАн-СУ, адреналина, норадреналина - на Rh-ПВП-СУ, а парацетамола - на электроде с пленкой ГЦРР. Результаты определения этих соединений в различных фармпрепаратах приведены в таблицах (11-15).

Было изучено влияние на результаты определения аскорбиновой кислоты и парацетамола различных компонентов, присутствующих в лекарственных материалах. Из табл. 12 видно, что в присутствии представленного круга соединений наблюдается хорошая сходимость результатов определения аскорбиновой кислоты. Это объясняется тем, что матричные компоненты или не являются электроактивными, или окисляются при более положительных потенциалах.

Таблица 11

Результаты определения аскорбиновой кислоты в фармпрепаратах методом вольтамперометрии на СУ, модифицированном ПВП-пленкой с электроосажденными частицами Pd; $n = 6$, $P = 0.95$, $t_{\text{табл}} = 2.57$

Фармпрепараты (в таблетках и драже)	Опорное значение, г	Найдено, г	S_r	$t_{\text{расч}}$
1. Аскорбиновая кислота с глюкозой	0.100	0.096±0.005	0.005	2.0
2. Гексавит	0.030	0.026±0.004	0.004	2.4
3. Аскорутин	0.250	0.243±0.009	0.008	2.1
4. Каринат	0.010	0.014±0.006	0.006	1.6
5 Долматин С	0.050	0.054±0.008	0.008	1.2
6. Мумивит	0.030	0.027±0.003	0.003	2.4

Таблица 12

Влияние присутствующих в фармпрепаратах матричных компонентов на результаты определения аскорбиновой кислоты методом вольтамперометрии на электроде, модифицированном ПВП-пленкой с электроосажденными частицами Pd;

$n = 6$, $P = 0.95$, $t_{\text{табл}} = 2.57$

Фармпрепарат	Матричный компонент	Соотношение	Введено, г	Найдено, г	S_r
1. Аскорбиновая кислота с глюкозой	Глюкоза	1:8	0.050	0.048±0.001	0.02
2. Гексавит	Витамин А	1:40	0.080	0.076±0.004	0.05
	Витамин В ₁	1:35	0.100	0.097±0.003	0.03
	Витамин В ₂	1:35	0.200	0.198±0.002	0.01
	Витамин В ₆	1:35	0.240	0.243±0.002	0.009
	Никотинамид	1:4	0.080	0.077±0.003	0.04
3. Аскорутин	Витамин Р (рутин)	1:1	0.025	0.025±0.004	0.015
4. Каринат	β-каротин	1:12	0.01	0.0096±0.0004	0.04
	Витамин Е	1:6	0.15	0.147±0.003	0.02
5 Долматин С	Кальций	1:10	0.045	0.043±0.002	0.04
	Магний	1:20	0.03	0.029±0.001	0.03
6. Мумивит	Мумие	1:10	0.3	0.297±0.006	0.02

В табл. 15 представлены результаты определения парацетамола в присутствии ряда соединений таких, как анальгин, кофеин, фенobarбетал, какао, аспирин, кодеин, лимонная кислота, которые входят в состав соответствующих фармпрепаратов, но не мешают определению парацетамола. Установлено (табл. 15), что в присутствии этого круга соединений наблюдается хорошая сходимость результатов определения парацетамола ($S_r < 5\%$).

Таблица 13.

Результаты вольтамперометрического определения адреналина и норадреналина в фармпрепаратах на электроде, модифицированном ПВП-пленкой с частицами Rh; $n = 6$, $P = 0,95$, $t_{\text{табл}} = 2,57$.

Фармпрепарат	Диапазон концентраций, моль/л	Опорное значение, % (в ампуле),	Найдено, %	S	$t_{\text{расч}}$
1. Адреналин гидрохлорид	$1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-2}$	0.10	0.11 ± 0.01	0.01	2.45
2. Норадреналин гидротартрат	$1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-2}$	0.20	0.17 ± 0.04	0.02	1.23

Таблица. 14

Результаты вольтамперометрического определения парацетамола в фармпрепаратах на СУ, модифицированном пленкой ГЦРР; $n = 6$, $P = 0.95$, $t_{\text{табл}} = 2.57$

Фармпрепарат	Опорное значение m (в таблетке), г	Найдено, m , г	S	$t_{\text{расч}}$
1. Парацетамол	0.500	0.495 ± 0.005	0.01	2.47
2. Цитрамон	0.180	0.176 ± 0.007	0.04	1.40
3. Седалгин-нео	0.300	0.304 ± 0.008	0.03	1.23
4. Аскофен	0.200	0.194 ± 0.009	0.04	1.73

Таблица. 15

Влияние присутствующих в фармпрепаратах матричных компонентов на результаты вольтамперометрического определения парацетамола на СУ, модифицированном пленкой ГЦРР; $n = 6$, $P = 0.95$, $t_{\text{табл}} = 2.57$

Фармпрепарат	Матричный компонент	Соотношение	Введено, г	Найдено, г	S_r
1. Седалгин-нео	Анальгин	1:2	0.3	0.29 ± 0.01	0.04
	Кофеин	1:6	0.25	0.242 ± 0.008	0.03
	Фенобарбитал	1:20	0.4	0.398 ± 0.008	0.05
	Кодеин	1:30	0.35	0.36 ± 0.01	0.04
2. Цитрамон П	Аспирин	1:1	0.180	0.176 ± 0.009	0.05
	Кофеин	1:6	0.20	0.19 ± 0.01	0.03
	Какао	1:8	0.15	0.140 ± 0.008	0.05
	Лимонная кислота	1:36	0.250	0.255 ± 0.005	0.03
3. Солпадеин	Кофеин	1:60	0.500	0.470 ± 0.005	0.01
	Кодеин	1:2	0.4	0.42 ± 0.01	0.03

Пленочный электрод из гексацианорутената рутения(II,III) был использован для определения этанола в алкогольных напитках. Присутствие в них алифатических спиртов, альдегидов и оксикислот, которые также окисляются на предлагаемом ХМЭ, не оказывает влияния на определение этанола, так как содержание этих сопутствующих компонентов меньше этанола в несколько сот или тысяч раз. Полученные данные сопоставлены с результатами определения крепости алкогольного напитка гостированной методикой по F- и t-критериям. Анализ результатов, приведенных в табл.16, показывает, что выбранные методы равнозначны ($F_{\text{расч.}} < F_{\text{табл.}}$), а расхождения между средними результатами не значимы ($t_{\text{расч.}} < t_{\text{табл.}}$). Из этого следует, что систематическая погрешность определения этанола в алкогольных напитках отсутствует и предлагаемый способ вольтамперометрического определения этанола с применением графитового электрода, модифицированного пленкой из гексацианорутената(II) рутения(III), является правильным.

Таблица 16

Результаты определения этанола в алкогольных напитках методом вольтамперометрии с ХМЭ на основе пленки из ГЦРР (метод I) и ГОСТ-методом* (метод II), $n=3$, $P=0.95$, $t_{\text{табл}} = 2.57$, $F_{\text{табл}} = 5.05$.

Алкогольный напиток	Маркерочное значение, %	Метод I ЦВА($c \pm \delta$), %	Метод II ($c \pm \delta$), %	$F_{\text{расч}}$	$t_{\text{расч}}$
1. Вино «Пино Фран»	9-11	9,5±0,2	9,6±0,2	1,8	1,96
2. Вино «Кагор №32»	16	15,9±0,3	16,1±0,2	1,0	1,05
3. Вино «Мускат серебрянный»	9,5	9,4±0,2	9,6±0,3	0,5	1,57
4. Коньяк «Арагат»	40	39,0±0,4	39,4±0,5	0,7	1,53

*В соответствии с ГОСТ измерение содержания этанола проводили с помощью ареометра в дистилляте после перегонки спирта из анализируемого напитка.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны способы изготовления химически модифицированных электродов на основе композитных пленок. Композитные полимерные пленки создавали в две стадии: сначала на поверхности графитового электрода получали полимерную пленку, на которую затем осаждали металл. Определены рабочие условия получения композитных пленок. ПВП-пленку получали методом потенциостатического электролиза, НФ-пленку – методом "капельного испарения", а ПАН-пленку, используя метод электрополимеризации. Электроосаждение Pd на пленки проводили, сканируя потенциал в фиксированной области, а Rh и Ru – в потенциостатическом режиме. Включение комплексов $[\text{Ru}(\text{phen})_3]\text{Cl}_3$ и $[\text{Rh}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_3$ в состав полимерной пленки осуществляли выдерживанием электрода НФ-СУ в растворе этих соединений. Неорганические пленки из гексацианометаллатов получали электрохимически, циклически изменяя потенциал.

2. Установлено, что в ряду платиновых металлов, осажденных на полимерных пленках, палладий проявляет наибольшую каталитическую активность по отношению к органическим кислотам (щавелевой, аскорбиновой, гликолевой и муравьиной кислотам), родий проявляет большую активность при окислении гидрохинона, а этанол окисляется только на электроде, модифицированном соединениями рутения(III). Каталитические свойства платиновых металлов повышаются при включении Pd в ПАН и ПВП, Rh в ПВП, а соединений Ru в НФ-пленку. Смешанновалентные оксо-соединения рутения в составе неорганической пленки из гексацианометаллатов, проявляют электрокаталитическую активность при окислении спиртов (этанола, пропанола, бутанола), альдегидов (ацетальдегида, бензальдегида) и некоторых органических кислот (фумаровой, гликолевой, салициловой кислот).

3. Химически модифицированные электроды на основе композитных пленок были использованы для вольтамперометрического определения органических соединений, которые окисляются при крайне положительных потенциалах, либо не электроактивны на немодифицированных электродах. Установлена возможность использования электродов Pd-ПВП-УПЭ и Pd-ПАН-УПЭ для амперометрического детектирования аскорбиновой кислоты в условиях ПИА. Определены динамические условия регистрации ПИА-сигнала. Использование электрокаталитического отклика ХМЭ позволяет снизить нижнюю границу определяемых содержаний на 1-4 порядка, например, до 1×10^{-8} моль/л при определении аскорбиновой кислоты, до 1×10^{-6} моль/л при определении гидрохинона, щавелевой, гликолевой и салициловой кислот и до 1×10^{-4} моль/л при определении этанола и ацетальдегида. Относительное стандартное отклонение не превышает 5 % во всем диапазоне исследуемых концентраций.

4. Химически модифицированные электроды были использованы для анализа фармпрепаратов: электрод, покрытый пленкой Pd-ПВП, использовался для определения аскорбиновой кислоты, электрод на основе Rh-ПВП – для определения адреналина, норадреналина и СУ, покрытый пленкой из гексацианорутенатом рутения (II,III), – для определения парацетамола в фармпрепаратах. С помощью электрода, модифицированного этим же ГЦМ, контролировали содержание этанола в различных алкогольных напитках.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Шайдарова Л.Г., Гедмина А.В., Будников Г.К. Вольтамперометрия редокс-пары бензохинон/гидрохинон на электроде, модифицированном поливинилпиридиновой пленкой с фталоцианином кобальта // Журн. аналит. химии. 2003. Т.58. № 2. С. 193-198.
2. Шайдарова Л.Г., Гедмина А.В., Челнокова И.А., Будников Г.К. Электрокаталитический отклик при окислении щавелевой кислоты на электроде, модифицированном поливинилпиридиновой пленкой с электроосажденным палладием // Журн. аналит. химии. 2003. Т.58. № 9. С. 992-997.

3. Шайдарова Л.Г., Гедмина А.В., Будников Г.К. Определение аскорбиновой кислоты по электрокаталитическому отклику электрода, модифицированного поливинилпиридиновой пленкой с электроосажденным палладием // Журн. прикладной химии. 2003. Т.76. Вып.5. С.783-790.
4. Гедмина А.В., Шайдарова Л.Г., Будников Г.К. Электрокаталитический отклик электродов, модифицированных поливинилпиридиновой пленкой с включенными металлокомплексами // Тез. докл. III всероссийской конференции молодых ученых. Саратов, 2001. С. 229.
5. Шайдарова Л.Г., Гедмина А.В., Будников Г.К. Электрокаталитические свойства фталоцианина кобальта, включенного в состав поливинилпиридиновой пленки, при электроокислении гидрохинона // Тезисы докладов Поволжской конференции по аналитической химии. Казань, 2001. С. 55.
6. Гедмина А.В., Зиганшина С.А., Шайдарова Л.Г., Будников Г.К. Выбор медиатора химически модифицированного электрода для электрокаталитического определения системы бензохинон/гидрохинон // Тезисы докладов II Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского госуниверситета "Материалы и технологии XXI века". Казань, 2001. С. 23.
7. Гедмина А.В., Шайдарова Л.Г., Будников Г.К. Использование электрода, модифицированного поливинилпиридиновой пленкой с включенным фталоцианином кобальта для электрокаталитического определения адреналина и норадреналина // Всероссийская конференция "Актуальные проблемы аналитической химии". Тезисы докладов. Т. 2. Москва, 2002. 123 С.
8. Shaidarova L.G., Ziganshina S.A., Gedmina A.V., Budnikov H.K. Electrocatalytic response of electrode modified by cobalt(II) phthalocyanine during oxidation of some organic compounds // 9th International Conference on Electroanalysis, Poland, Cracow, 2002. P 13.
9. Гедмина А.В., Шайдарова Л.Г., Будников Г.К. Композитные электроды на основе поливинилпиридиновой пленки с включенными частицами палладия и их использование для электрокаталитического определения аскорбиновой кислоты // Тезисы доклада III Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета "Материалы и технологии XXI века", Казань, 2003, С.30.
10. Гедмина А.В., Шайдарова Л.Г., Челнокова И.А., Будников Г.К. Электрокаталитическое окисление этанола на электродах, модифицированных полимерными пленками с включенными соединениями рутения // Тезисы доклада IV Всероссийской конференции молодых ученых. Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии. Саратов. 2003. С. 146.
11. Шайдарова Л.Г., Гедмина А.В., Челнокова И.А., Будников Г.К. Электрокатализ некоторых органических соединений на электродах, модифицированных включенными в полимерную пленку платиновыми металлами // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии Тезисы докладов. Казань, 2003. С.497.