

На правах рукописи



АРТАМОНОВА МАРТА ЛЕОНИДОВНА

**КОМПОЗИТНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ
С ВКЛЮЧЕННЫМИ МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНАМИ ДЛЯ
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

02.00.02 – аналитическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань – 2013

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет" Министерства образования и науки Российской Федерации

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Шайдарова Лариса Геннадиевна

Официальные оппоненты: **Улахович Николай Алексеевич**,
доктор химических наук, профессор
кафедры неорганической химии ФГАОУ ВПО
«Казанский (Приволжский) федеральный
университет», г. Казань

Приймак Елена Валентиновна,
кандидат химических наук, доцент
кафедры аналитической химии, сертификации
и менеджмента качества ФГБОУ ВПО
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет», г. Казань

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный
технологический университет», г.Краснодар

Защита состоится " 5 " декабря 2013 г. в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного Совета Д 212.081.30 по химическим наукам Казанского (Приволжского) федерального университета по адресу: г. Казань, ул. Кремлевская, 18, Химический институт им. А.М. Бутлерова, КФУ, Бутлеровская аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского Казанского (Приволжского) федерального университета

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу:
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, КФУ, Научная часть.

Автореферат разослан " " октября 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного Совета,
кандидат химических наук, доцент

М.А. Казымова

Актуальность темы исследования. Органический электрохимический анализ с применением химически модифицированных электродов (ХМЭ) продолжает привлекать внимание исследователей. Химическая модификация электродной поверхности придает ей особые свойства. Использование в вольтамперометрии ХМЭ с каталитическим откликом позволяет не только уменьшить энергетический барьер протекающей окислительно-восстановительной реакции, но и ускорить её, и тем самым повысить чувствительность определения, чем объясняется повышенный интерес к созданию электрокаталитически модифицированных электродов. Один из способов получения таких ХМЭ состоит в иммобилизации на поверхности углеродных электродов макроциклических комплексов 3d-переходных металлов с органическими лигандами. Среди металлокомплексов этого типа особого внимания заслуживают металлофталоцианины (МРс), которые отличаются механической и химической стабильностью, высокой электрокаталитической активностью при окислении как неорганических, так и органических соединений, в том числе проявляющих биологическую активность.

Для получения электродов-сенсоров на основе МРс используют различные способы их иммобилизации такие, как необратимая адсорбция, химическое связывание с образованием ковалентных связей, введение в объем пасты из углеродных материалов, электрохимический синтез полимерной пленки на поверхности электрода, а также формирование самоорганизующихся монослоев (СОМС). В последнее время отдают предпочтение пленочным и композитным электродам.

Использование ХМЭ на основе МРс в электроанализе различных объектов позволяет улучшить аналитические и метрологические характеристики вольтамперометрического определения биологически активных веществ (БАВ) как в стационарных, так и в проточных условиях. Поэтому создание новых ХМЭ с каталитическими свойствами для вольтамперометрического определения органических соединений в стационарных условиях и их амперометрического детектирования в потоке является актуальной задачей.

Работа выполнялась в соответствии с планами научно-исследовательских работ Казанского (Приволжского) федерального 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 № 08-03-00749, 12-03-97031).

Цель и задачи исследования. Целью исследования является создание новых и усовершенствование существующих способов получения химически модифицированных электродов на основе фталоцианиновых комплексов с 3d-переходными металлами и их применение для вольтамперометрического определения органических соединений в стационарном режиме и амперометрического детектирования в условиях проточно-инжекционного анализа (ПИА).

В связи с вышеизложенным в настоящей работе поставлены следующие задачи:

- разработать композитные электроды, используя различные способы иммобилизации МРс: электрохимический синтез полимерных пленок из комплекса тетрасульфоталоцианина никеля (II) (**NiTSPc**), включение в электропроводящую пленку из полианилина (**ПАН**) комплексов тетрасульфоталоцианина металлов (**MTSPc**, где $M = \text{Fe(II)}$, Ni(II) и Cu(II)) в качестве допирующих агентов, а также формирование самоорганизующихся монослоев МРс ($M = \text{Fe(II)}$, Co(II) и Cu(II));
- изучить каталитические свойства макрокомплексов МРс, иммобилизованных на поверхности СУ, при окислении аминокислот (цистеина, цистина, метионина), алифатических спиртов (этанола, пропанола, бутанола, диэтиленгликоля), оксикислот (гликолевой и винной кислот) и катехоламинов (дофамина (**ДА**), адреналина (**АД**)); выявить факторы, влияющие на каталитическую активность МРс;
- разработать новые способы вольтамперометрического определения органических соединений на ХМЭ на основе МРс с высокими аналитическими и метрологическими характеристиками, определить возможность использования полученных ХМЭ для амперометрического детектирования рассматриваемых органических соединений в условиях ПИА;
- показать возможность использования разработанных способов вольтамперометрического определения органических соединений в анализе биологических жидкостей, лекарственных препаратов, витаминных комплексов, косметических средств и пищевых кормов для животных.

Научная новизна:

- разработаны электроды-сенсоры на основе МРс с различными способами их иммобилизации такими, как электрохимическая полимеризация водорастворимого комплекса **NiTSPc**, включение в электропроводящую пленку из **ПАН** в качестве допирующего агента **MTSPc**, а также формирование **COMC** комплексов МРс ($M = \text{Fe(II)}$, Co(II) и Cu(II)), прослежено изменение морфологии поверхности электрода при иммобилизации на них МРс методом сканирующей зондовой микроскопии, установлено образование наноструктурированных частиц или монослойного покрытия;
- установлены особенности электроокисления некоторых органических соединений (аминокислот, алифатических спиртов, оксикислот, и катехоламинов) на ХМЭ на основе МРс, иммобилизованных разными способами, предложены схемы электроокисления рассматриваемых органических субстратов;
- сопоставлены каталитические, метрологические и операционные характеристики ХМЭ с иммобилизованными различными способами МРс, найдены условия получения ХМЭ и регистрации аналитического сигнала, при которых проявляются наибольшие каталитические эффекты для всех рассматриваемых субстратов; показана избирательная активность катализатора в зависимости от природы металлокомплекса, способа его иммобилизации и pH раствора;

- разработаны способы вольтамперометрического определения на ХМЭ некоторых органических соединений, а именно, цистеина, цистина, метионина, этанола, гликолевой кислоты, дофамин и адреналина, на композитных электродах в стационарных условиях; установлена возможность их амперометрического детектирования в условиях ПИА; показано, что использование каталитического отклика ХМЭ на основе МРс по сравнению с немодифицированным электродом улучшает как чувствительность, так и воспроизводимость определения БАВ.

Практическая значимость работы. Разработанные ХМЭ на основе МРс использованы в качестве электродов-сенсоров для вольтамперометрического определения и амперометрического детектирования в условиях ПИА алифатических спиртов, оксикислот, серосодержащих аминокислот и катехоламинов. Каталитический отклик ХМЭ использован при анализе различных объектов: ХМЭ с пленкой CuTSPc-ПАн – для определения дофамина и адреналина в лекарственных средствах и биологических жидкостях, ХМЭ с пленкой poly-NiTSPc – для определения цистеина, метионина и цистина в лекарственных средствах, витаминах, в кормах для животных и гликолевой кислоты в косметических средствах, ХМЭ на основе монослоя FePc – для определения цистеина в витаминных комплексах.

На защиту выносятся:

- Способы получения ХМЭ с каталитическими свойствами на основе иммобилизованных МРс такие, как электрохимический синтез полимерных пленок из комплекса тетрасульфоталоцианина никеля (II), включение в электропроводящую пленку ПАн комплексов MTSPc ($M = \text{Fe(II)}, \text{Ni(II)} \text{ и } \text{Cu(II)}$) в качестве допирующих агентов, а также формирование самоорганизующихся монослоев МРс ($M = \text{Fe(II)}, \text{Co(II)} \text{ и } \text{Cu(II)}$). Выбор рабочих условий получения ХМЭ с лучшими электродными характеристиками.

- Результаты исследования электрохимического поведения органических соединений таких, как серосодержащие аминокислоты (цистеин, цистин, метионин), алифатические спирты (этанол, пропанол, бутанол, диэтиленгликоль), оксикислоты (гликолевая и винная кислота) и катехоламины (дофамин, адреналин) на разработанных ХМЭ с каталитическими свойствами; выявление факторов, влияющих на каталитическую активность МРс, нахождение условий регистрации максимального каталитического эффекта.

- Новые способы вольтамперометрического определения и амперометрического детектирования в условиях ПИА рассматриваемых органических соединений на разработанных ХМЭ; совокупность факторов, определяющих величину аналитического сигнала; аналитические и метрологические характеристики ХМЭ, данные об устойчивости и воспроизводимости каталитического отклика в стационарных и проточных условиях.

Степень достоверности и апробация работы.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современных методов вольтамперометрии, а также математической статистики.

Результаты исследований были доложены и обсуждены на международных и российских конференциях и изложены в материалах: X Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского (Приволжского) федерального университета «Материалы и технологии XXI» (Казань, 2011), XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011), VIII Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа «ЭМА – 2012» (Уфа, 2012), Втором съезде аналитиков России (Москва, 2013) и Итоговой научной конференции Казанского (Приволжского) федерального университета (Казань, 2013).

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

Личный вклад автора. Основная экспериментальная работа и выводы сделаны самим автором.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, трех глав результатов исследований и их обсуждения, заключения, выводов и списка используемой литературы. Работа изложена на 163 страницах, содержит 54 рисунка, 37 таблиц и список литературы из 170 наименований. Первая глава (литературный обзор) дает представление о современных способах иммобилизации МРС и возможностях использования ХМЭ на основе МРС в электроанализе. Во второй главе формулируется постановка задачи, описываются условия проведения эксперимента и объекты исследования. Третья глава посвящена разработке ХМЭ на основе МРС, нанесенных на поверхность углеродных электродов разными способами. В четвертой главе приведены результаты изучения особенностей электроокисления органических соединений на изготовленных ХМЭ. В пятой главе демонстрируется возможность определения органических соединений по каталитическому отклику ХМЭ в различных объектах.

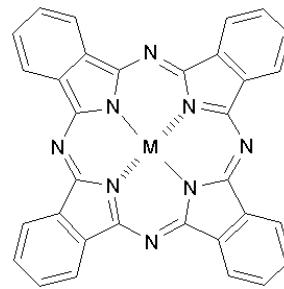
Методы исследования.

Электроокисление органических соединений на ХМЭ изучали методом постоянноточковой вольтамперометрии с трехэлектродной ячейкой. В качестве рабочего электрода применяли электрод из стеклогуглерода (СУ) или высокоориентированного пирографита (ВОПГ), а также ХМЭ с электрополимеризованными макрокомплексами NiTSPc (poly-NiTSPc), NiCyclam (poly-NiCyclam) или с осадком Ni(OH)₂, ХМЭ на основе пленки ПАН с включенным MTSPc (MTSPc-ПАН), а также ХМЭ с электроосажденным слоем золота с иммобилизованным монослоем 4-меркаптопиридина (МРуг) и самоорганизующимся монослоем МРС (МРС-МРуг-Au). Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод, вспомогательным – платиновая проволока. Изучение морфологии поверхности электродов проводили методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Определение органических соединений в модельных системах и реальных объектах проводили, используя вольтамперометрию на ХМЭ и ПИА с амперометрическим детектированием.

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю доктору химических наук, профессору Шайдаровой Л.Г., научным консультантам: академику РАЕН и МАНВШ, доктору химических наук, профессору Будникову Г.К., кандидату химических наук Гедминой А.В.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Металлофталоцианины – это сложные полиеновые азотсодержащие комплексы металлов. К достоинствам этих металлокомплексов следует отнести их химическую стойкость и разнообразие быстрых редокс-переходов. МРС катализируют большой круг электрохимических реакций. Каталитический эффект проявляется в увеличении тока окисления медиатора в присутствии субстрата по сравнению с током, регистрируемым в его отсутствие, а иногда в уменьшении потенциала окисления субстрата.



Поэтому при исследовании электроокисления органических соединений на ХМЭ с каталитическими свойствами проводили сопоставление потенциала ($E_{\text{мод}}$) и тока ($I_{\text{мод}}$) окисления модификатора ХМЭ в отсутствие субстрата в растворе фонового электролита с потенциалом ($E_{\text{кат}}$) и током ($I_{\text{кат}}$) каталитического окисления субстрата, регистрируемыми на этом ХМЭ в этих же условиях. Эффективность катализатора устанавливали по отношению $I_{\text{кат}}/I_{\text{мод}}$.

Для иммобилизации МРС на поверхности электродов использовали различные способы. Ранее на кафедре аналитической химии КФУ проводились систематические исследования по разработке ХМЭ с каталитическими свойствами на основе МРС, полученных путем сорбции или включения их в угольную пасту. В продолжение этих исследований рассмотрены другие способы иммобилизации МРС и сопоставлена их каталитическая активность.

1. Электроды, модифицированные полимерными пленками из тетрасульфопфталоцианина никеля (II)

Один из способов иммобилизации МРС заключается в электрохимической полимеризации металлокомплекса.

1.1 Электрохимическое поведение иммобилизованных полимерных пленок из тетрасульфопфталоцианина никеля (II)

Электрохимические и электрокаталитические свойства полимерных пленок на основе комплексов никеля (II) в щелочных растворах являются предметом активных исследований. Полимерная пленка poly-NiTSPc на поверхности электрода формируется в результате потенциодинамического электролиза из раствора тетрасульфопфталоцианина никеля (II) в щелочных средах за счет образования кислородных мостиков, связывающих центральные атомы металлокомплекса (рисунок 1.1).

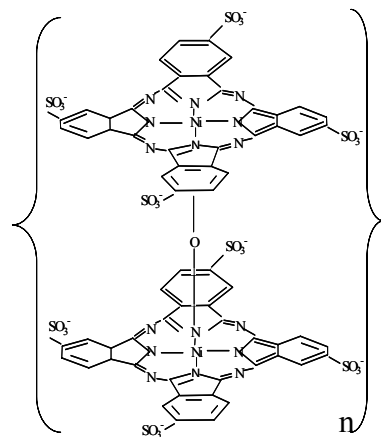


Рисунок 1.1. Структура металлокомплексного полимера

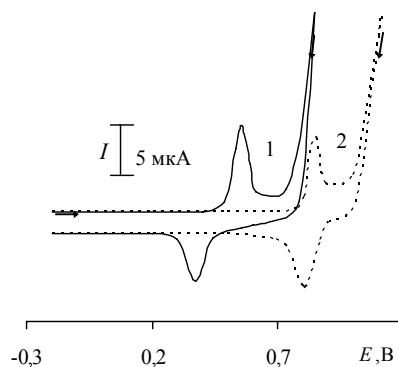


Рисунок 1.2. Циклическая вольтамперограмма, полученная на ХМЭ с пленкой poly-NiTSPc на фоне 0.1 М NaOH (1) и боратного буферного раствора с pH 9.0 (2).

На циклической вольтамперограмме, полученной на ХМЭ с пленкой poly-NiTSPc на фоне 0.1 М NaOH регистрируется одна пара катодно-анодных пиков (рисунок 1.2). На анодной ветви циклической вольтамперограммы наблюдается пик при потенциале +0.52 В, который относится к окислению координированного Ni(II) до Ni(III). С уменьшением pH раствора потенциал этого пика сдвигается в анодную область (рисунок 1.2). В кислых и нейтральных средах полимерная пленка не формируется. На циклической вольтамперограмме в этом случае наблюдается только вольтамперная кривая фонового электролита. Значения тока пика окисления пленки poly-NiTSPc при E_p 0.52 В зависят от области циклического изменения потенциала (ΔE_{oc}) и от

количества циклов (N) при осаждении этой пленки (таблица 1.1). Наибольшая величина тока наблюдается при электрополимеризации NiTSPc в области потенциалов от 0.0 В до +1.0 В, в течение 15 циклов.

Таблица 1.1. Электрохимические характеристики окисления иммобилизованной на СУ пленки poly-NiTSPc в растворе 0.1 М NaOH (pH 13.0) в зависимости от условий ее осаждения

Область циклического изменения потенциалов при $N = 15$, В	I_p , мкА	Количество циклов при циклировании потенциала в области (0.0 ÷ +1.0) В	I_p , мкА	E_p , В
0.0 ÷ +0.6	2.0	3	6.5	0.50
-0.2 ÷ +0.8	4.3	5	8.4	0.50
0.0 ÷ +0.8	10.2	10	10.5	0.51
0.0 ÷ +1.0	12.5	15	12.5	0.52

Для оценки влияния природы лиганда на свойства металло-комплекса были сопоставлены электрохимические свойства иммобилизованных пленок poly-NiTSPc, poly-NiCyclam и осадка Ni(OH)₂. Предварительно были установлены условия получения таких ХМЭ. Полимерную пленку poly-NiCyclam, также как и пленку

poly-NiTSPc, получали электрохимически из 1×10^{-3} М раствора металло-комплекса на фоне 0.1 М NaOH в результате потенциодинамического электролиза. Электрохимическое генерирование частиц Ni(OH)₂ проводили в две стадии: сначала электрохимически осаждали на поверхности СУ частицы никеля, затем полученный электрод переносили в раствор 0.1 М NaOH и циклически изменяли потенциал в области от 0.0 В до 1.0 В для образования на поверхности ХМЭ осадка гидроксида Ni (II).

Как видно из рисунка 1.3а, величина тока пиков окисления на ХМЭ с пленками poly-NiTSPc и poly-NiCyclam меньше по сравнению с током, регистрируемым на электроде $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-CY}$ при тех же условиях. Это, по-видимому, связано с меньшим количеством электрохимически активных центров на поверхности пленочных электродов. Для подтверждения этого предположения были сопоставлены топографии поверхности этих ХМЭ. Как следует из АСМ изображений этих электродов, (рисунок 1.4) для электрода $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-ВОПГ}$ характерна плотная упаковка покрытия поликристаллической структуры осадка с диаметром частиц 80-180 нм, а в случае пленок poly-NiTSPc и poly-NiCyclam образуется сетчатая структура осадка с меньшими размерами: на электроде poly-NiTSPc-ВОПГ формируются нанокластеры с диаметром 15-50 нм, на электроде poly-NiCyclam-ВОПГ – с диаметром 20-50 нм. Формирование изолированных наноструктурированных частиц модификатора по сравнению с плотной поликристаллической структурой $\text{Ni}(\text{OH})_2$ может привести к росту каталитической активности полимерной пленки.

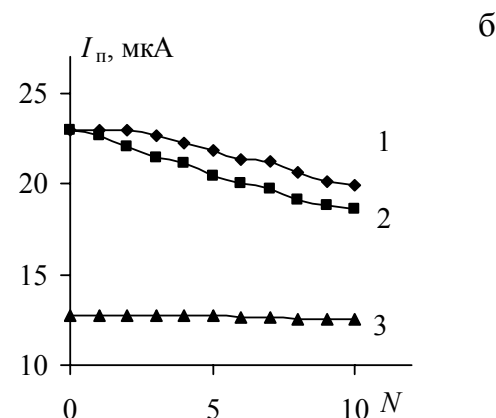
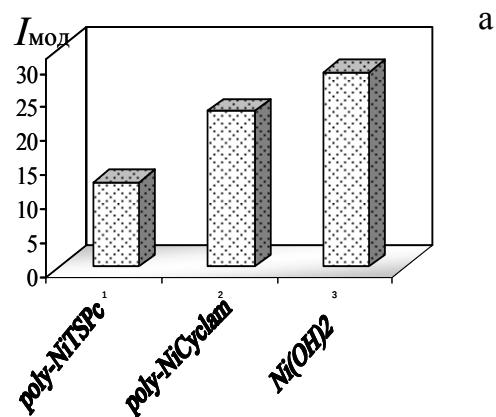


Рисунок 1.3. Зависимость тока окисления модификатора от его природы (а), зависимость величины тока в области $E \sim 0.50$ В от числа воспроизведений вольтамперограмм (N), полученных на электродах poly-NiCyclam-CY (1), $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-CY}$ (2) и poly-NiTSPc-CY (3) (б)

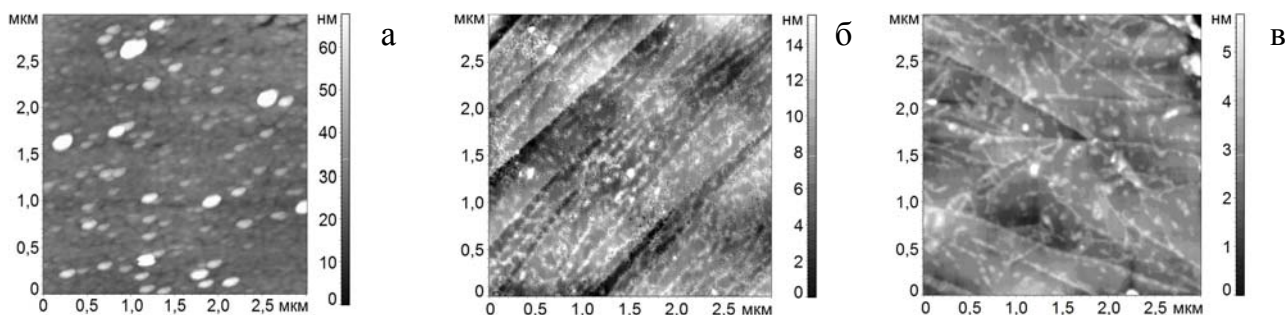


Рисунок 1.4. АСМ изображения поверхности электродов $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-ВОПГ}$ (а), poly-NiCyclam-ВОПГ (б) и poly-NiTSPc-ВОПГ (в)

Стабильность отклика этих ХМЭ различается. Установлено, что при многократном воспроизведении вольтамперограмм значение тока пика для пленки poly-NiTSPc практически не меняется, а в случае пленки poly-NiCyclam и осадка $\text{Ni}(\text{OH})_2$ монотонно уменьшается (рисунок 1.3б).

1.2. Электрокаталитические свойства электродов, модифицированных полимерными пленками из тетрасульфоталочанина никеля (II)

Электроокисление серосодержащих аминокислот

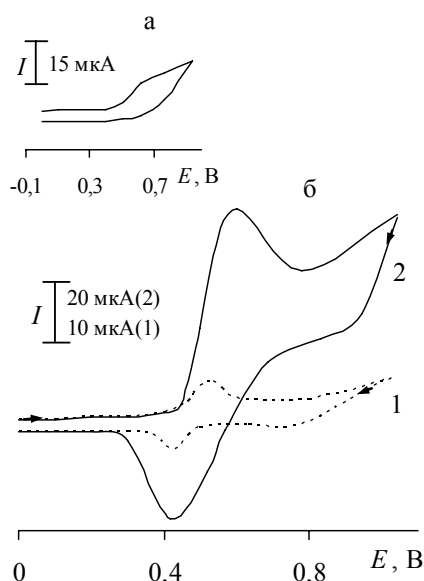
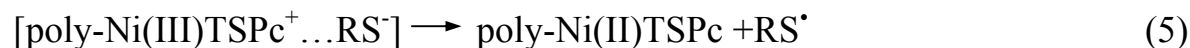
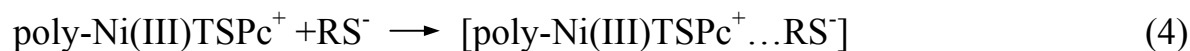
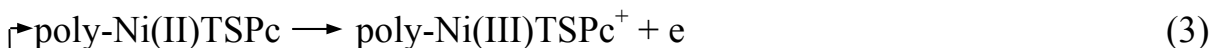
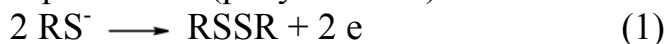


Рисунок 1.5. Циклические вольтамперограммы, полученные на СУ в присутствии цистеина ($c=5 \times 10^{-3}$ М) (а) и на ХМЭ с пленкой poly-NiTSPc в отсутствие (1) и в присутствии (2) цистеина ($c=5 \times 10^{-3}$ М) на фоне 0.1 М раствора NaOH (б)

Ni(III)/Ni(II) (рисунок 1.5б). Ток пика линейно увеличивается с ростом концентрации этой аминокислоты и многократно превышает величину тока пика окисления модификатора. Все эти факторы позволяют отнести процесс окисления цистеина к каталитическому. Согласно диаграмме распределения pH-форм, SH-группа цистеина в растворах с pH 13.0 находится в депротонированном состоянии, что способствует взаимодействию цистеина с центральным атомом металлокомплекса MPc ($pK(\text{COOH})=1.71$, $pK(\text{NH}_2)=8.33$, $pK(\text{SH})=10.78$). В связи с этим электрокаталитическое окисление цистеина на этом ХМЭ в сильно-щелочных растворах можно представить следующими уравнениями:



Цистеин на углеродных электродах окисляется до цистина необратимо и с перенапряжением (рисунок 1.5а) по схеме:



Анодное окисление метионина и цистина протекает более сложно. Окисление метионина, содержащего сульфидную связь, сопровождается образованием сульфоксидов, сульфонов или дисульфидов, а окисление цистина сопровождается расщеплением связи S-S и приводит к кислородсодержащим продуктам, структура которых зависит от условий окисления.

Изучено электрохимическое поведение серосодержащих аминокислот на ХМЭ с пленкой poly-NiTSPc. При окислении цистеина на этом ХМЭ на фоне 0.1 М раствора NaOH (pH 13.0) на анодной ветви циклической вольтамперограммы регистрируется пик при $E+0.52$ В, в этой же области потенциалов на фоновой кривой происходит окисление модификатора с участием редокс-пары

Сопоставлены каталитические свойства ХМЭ с пленками poly-NiTSPc, poly-NiCyclam и осадком $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (рисунок 1.6). Установлено, что наибольшую каталитическую активность по отношению к цистеину проявляют электрохимически генерированные оксоформы никеля (III) из пленки poly-NiTSPc, что, вероятно, связано с экстраординационным взаимодействием металлокомплекса с субстратом.

С понижением pH фонового электролита каталитические свойства poly-NiTSPc ухудшаются. Так, при окислении цистеина на ХМЭ с этой пленкой в боратном буферном растворе с pH 9.0 на вольтамперограмме регистрируются две ступени. При потенциалах первой ступени происходит окисление аминокислоты, а при потенциалах второй – окисление модификатора (таблица 1.2), то есть каталитический эффект в этом случае не проявляется, так как не выполняется термодинамическое условие электрокатализа.

Установлена каталитическая активность ХМЭ с пленкой poly-NiTSPc при электроокислении метионина и цистина в растворах с pH 9.0 (таблица 1.2). В сильно-щелочных растворах каталитические свойства этого модификатора по отношению к цистину и метионину не проявляются, что вероятно связано с большой разностью потенциалов окисления модификатора и субстрата.

Таким образом, варьирование значений pH фонового электролита приводит к избирательному проявлению каталитической активности модификатора poly-NiTSPc при окислении серосодержащих аминокислот, что в свою очередь позволяет разработать способы селективного определения цистеина, метионина и цистина.

Электроокисление алифатических спиртов и оксикислот

На немодифицированном СУ этанол (а также пропанол-2, бутанол и диэтиленгликоль) не окисляется в рассматриваемой области потенциалов, хотя равновесный потенциал редокс-системы $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ равен 0.19 В.

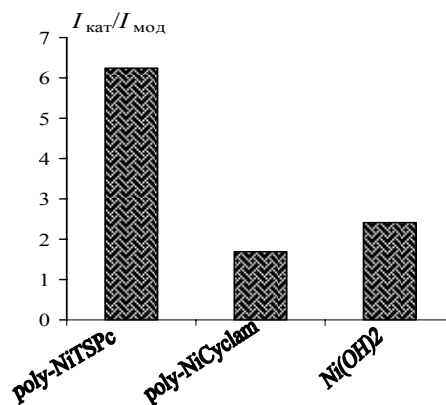


Рисунок 1.6. Зависимость электрокаталитического эффекта при окислении цистеина ($c=5 \times 10^{-3}$ М) на ХМЭ на фоне 0.1 М раствора NaOH от природы модификатора

Таблица 1.2. Вольтамперные характеристики, полученные при окислении цистеина, метионина ($c=5 \times 10^{-3}$ М) и цистина ($c=1 \times 10^{-3}$ М) на СУ и ХМЭ с пленкой poly-NiTSPc-СУ

Субстрат	E _s	I _s	E _{мод}	E _{кат}	I _{кат}	I _{кат} /I _{мод}
0.1 М NaOH (pH 13.0)						
Цистеин	0.60*	8.5	0.52	0.52	75.0	6.25
Цистин	0.90	4.5		0.52	12.5	—
Метионин	0.90	6.4		0.52	12.5	—
Боратный буферный раствор (pH 9.0)						
Цистеин	0.65*	7.2	0.75	0.65*	7.2	—
				0.75	10.2	
Цистин	1.05	4.0		0.77	45.9	4.5
Метионин	1.03	5.3		0.78	135.7	13.3

* - потенциал полуволны

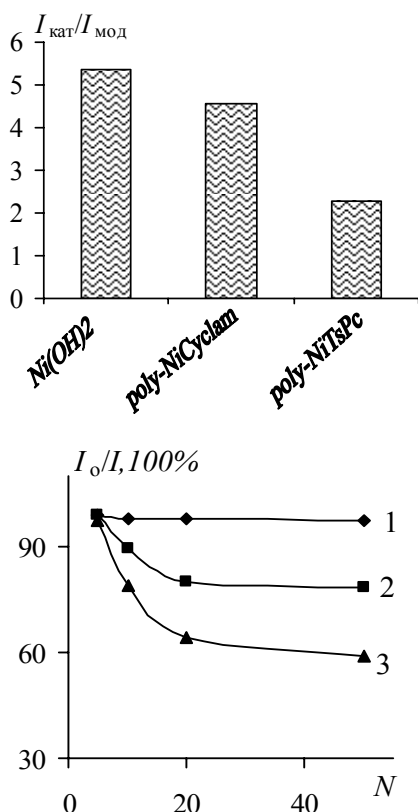


Рисунок 1.7. Зависимость каталитического эффекта при окислении этанола от природы модификатора (а), зависимость отношения тока при $N=1$ (I_0) к значению тока после N -воспроизведений (I), от числа воспроизведений вольт-амперограмм N при окислении этанола на ХМЭ с пленкой poly-NiTSPc (1), poly-NiCyclam (2), и осадком $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (3) (б)

при окислении оксикислот, как и в случае спиртов, проявляет $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (рисунок 1.8б). Более высокая воспроизводимость и стабильность каталитического отклика наблюдается на ХМЭ на основе пленки poly-NiTSPc , поэтому в дальнейшем именно этот электрод использовали для аналитических целей.

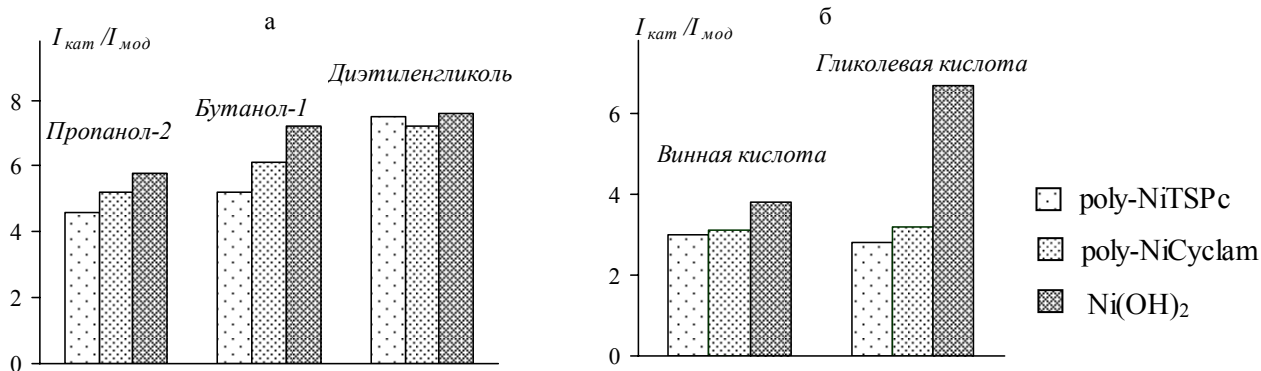


Рисунок 1.8. Зависимость электрокаталитического эффекта при окислении алифатических спиртов ($c=1 \times 10^{-2}$ М) (а) и оксикислот (б) ($c=5 \times 10^{-3}$ М) на ХМЭ

Установлены каталитические свойства электрогенерированных оксо-форм никеля из полимерных пленок poly-NiTSPc , poly-NiCyclam и осадка $\text{Ni}(\text{OH})_2$ при окислении этанола (рисунок 1.7а). Среди рассматриваемых модификаторов большие значения каталитического тока и каталитического эффекта регистрируются на электроде с осадком $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -СУ. Вероятно, это связано с большим числом каталитически активных центров на поверхности электрода с осадком $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Однако лучшая воспроизводимость каталитического отклика наблюдается на ХМЭ с пленкой poly-NiTSPc (рисунок 1.7б).

Пропанол, бутанол и диэтиленгликоль также, как и этанол, окисляются на рассматриваемых ХМЭ по медиаторному механизму. С увеличением алкильного заместителя в структуре молекулы спирта значения каталитических токов и каталитических эффектов, регистрируемых при окислении спиртов на рассматриваемых ХМЭ, увеличиваются, а в случае диэтиленгликоля – практически не меняются (рисунок 1.8а), что вероятно связано с более сложным механизмом его окисления.

Среди оксикислот механизм электрокатализа установлен при окислении гликолевой и винной кислот, причем наибольшую электрокаталитическую активность при окислении оксикислот, как и в случае спиртов, проявляет $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (рисунок 1.8б).

Более высокая воспроизводимость и стабильность каталитического отклика наблюдается на ХМЭ на основе пленки poly-NiTSPc , поэтому в дальнейшем именно этот электрод использовали для аналитических целей.

2. Композитные электроды на основе полианилина с включенным тетрасульфоталлоцианином металла

Другой способ иммобилизации МРс на поверхности трансдьюсера состоит во включении металлокомплекса в качестве допирующего агента в матрицу электропроводящего полимера, например, ПАН.

2.1. Электрохимическое поведение композитов на основе полианилина с включенным тетрасульфоталлоцианином металла

Сопоставлено электрохимическое поведение пленок из ПАН, электрополимеризованных в отсутствие и присутствии комплексов МТСПс (М = Fe(II), Ni(II) и Cu(II)) в качестве допирующих агентов.

На вольтамперограмме, полученной на СУ с электрополимеризованной ПАН-пленкой на фоне 0.1 М H_2SO_4 , регистрируются две пары анодно-катодных пиков при E_p 0.15 и 0.60 В (рисунок 2.1). Электрохимическое окисление ПАН в кислых электролитах обычно описывают двумя основными редокс-переходами: лейкоэмеральдин/эмеральдин и эмеральдин/пернигранилин. Наибольшие и хорошо воспроизводимые токи пика окисления ПАН получены при потенциодинамическом электроосаждении полимерной пленки в интервале потенциалов от +0.2 В до +1.1 В.

На циклической вольтамперограмме, полученной на ХМЭ с композитом CuTSPс-ПАН, наблюдается смещение потенциала первого пика в анодную, а второго пика наоборот в катодную область потенциалов (рисунок 2.1), что связано с изменением катионно-анионного механизма ионного обмена на катионный в процессе допирования-дедопирования ПАН, при этом в полимерной пленке происходит перемещение только протонов, а CuTSPс остается в матрице ПАН по схеме:

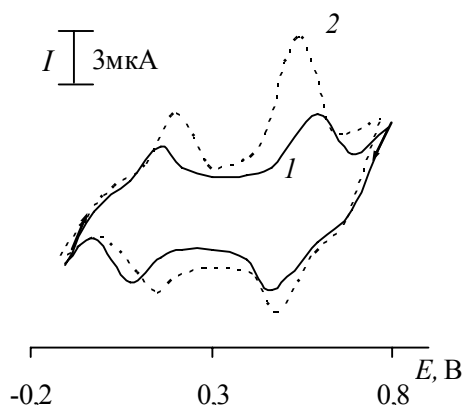
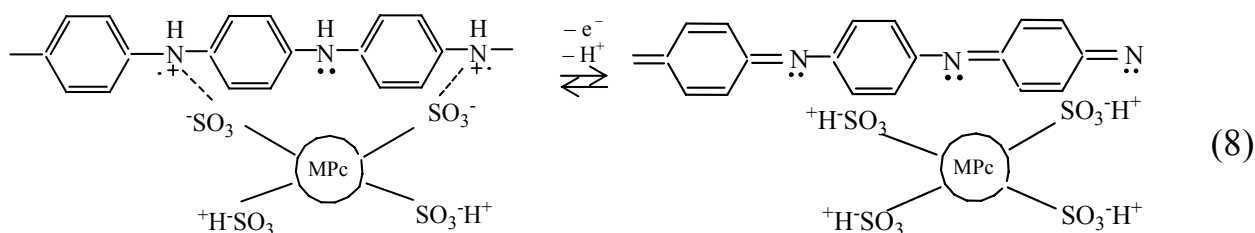
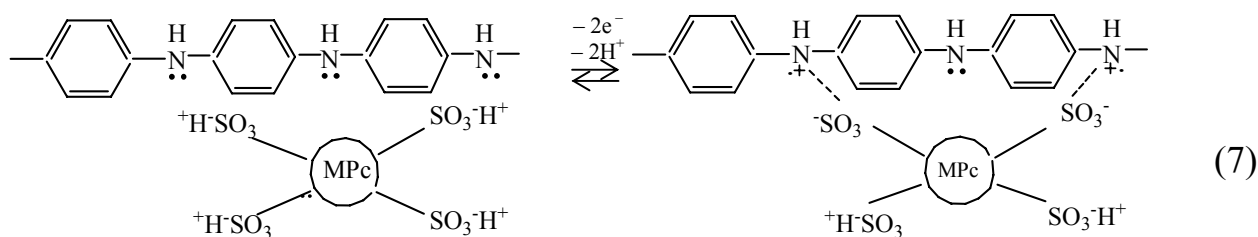


Рисунок 2.1. Циклические вольтамперограммы, полученные на электродах ПАН-СУ (1) и CuTSPс-ПАН-СУ (2) в 0.1 М растворе H_2SO_4



2.2. Электрокаталитические свойства композитных электродов на основе полианилина с включенным тетрасульфоптаоцианином металла

Электроокисление серосодержащих аминокислот

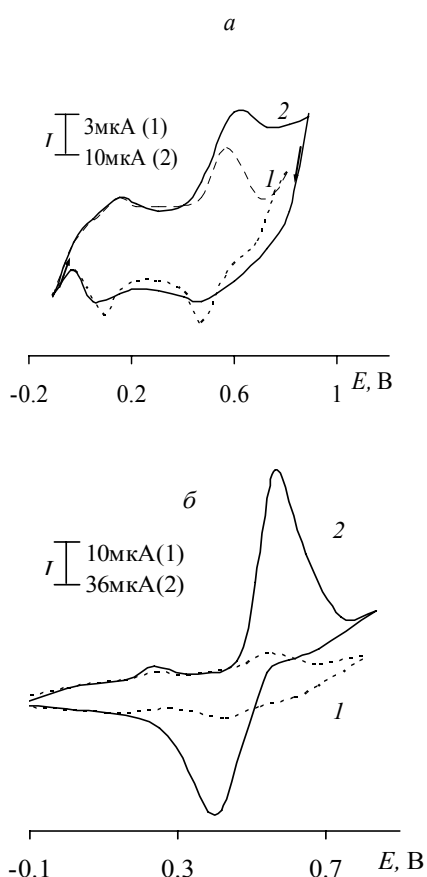


Рисунок 2.2. Циклические вольтамперограммы, полученные на электродах ПАН-СУ (а) и CuTSPc-ПАН-СУ (б) в отсутствие (1) и в присутствии (2) дофамина ($c=5 \times 10^{-3}$ М) в 0.1 М растворе H_2SO_4

CuTSPc в полимерную пленку приводит как к смещению потенциала пика окисления ДА на 250 мВ, так и к значительному увеличению каталитического тока и каталитического эффекта (рисунок 2.2б, таблица 2.1). Катализ по току и потенциалу наблюдаются и при окислении АД на таких ХМЭ (таблица 2.1).

Таблица 2.1.

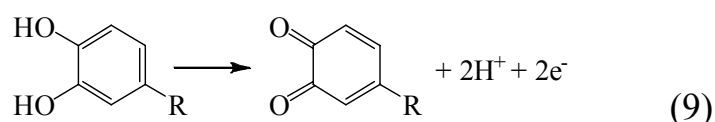
Вольтамперные характеристики окисления дофамина и адреналина ($c=5 \times 10^{-3}$ М) на ХМЭ на фоне 0.1 М раствора H_2SO_4

Модификатор	$E_{\text{мод}}$	$E_{\text{кат}}$	$I_{\text{кат}}$	$I_{\text{кат}}/I_{\text{мод}}$	$E_{\text{кат}}$	$I_{\text{кат}}$	$I_{\text{кат}}/I_{\text{мод}}$
Дофамин ($E_s = 0.85$ В, $I_s = 25$ мкА)				Адреналин ($E_s = 0.86$ В, $I_s = 34$ мкА)			
ПАН	0.60	0.60	20	5.0	0.60	16	4.2
CuTSPc-ПАН	0.54	0.55	198	41	0.56	86	18
НФ-CuTSPc-ПАН	0.54	0.60	600	100	0.62	180	30

При окислении цистеина, цистина и метионина на ХМЭ каталитическая активность композита CuTSPc-ПАН практически не проявляется. Например, прирост тока окисления модификатора в присутствии цистеина ($I_{\text{кат}}/I_{\text{мод}}$) в растворе с рН 4.0 составляет лишь 1.4. Поэтому представляет интерес рассмотреть каталитическую активность этого ХМЭ по отношению к другим органическим соединениям, например, биогенным катехоламинам.

Электроокисление катехоламинов

Дофамин и адреналин окисляются на немодифицированном СУ необратимо. Схему электроокисления катехоламинов представляют следующим уравнением:



где R = $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ (дофамин)
 $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_3$ (адреналин)

Сопоставлены каталитические свойства ПАН-пленок и композита MTSPc-ПАН при электроокислении биогенных катехоламинов – ДА и АД (таблица 2.1). Каталитические свойства ПАН-пленки по отношению к ДА проявляются в уменьшении перенапряжения окисления ДА на 200 мВ и в незначительном приросте тока окисления ПАН (рисунок 2.2а). Включение

Установлена зависимость каталитического эффекта от природы центрального атома МТСПс, иммобилизованного в ПАН. Наибольшее значение каталитического эффекта регистрируется на ХМЭ с пленкой CuTSPc-ПАН (рисунок 2.3). Это связано с проявлением синергизма электрокаталитических свойств ПАН и CuTSPc при окислении ДА.

Известно, что пленку ПАН получают и используют только в кислых растворах, так как при $\text{pH} > 4$ ПАН неэлектроактивен и не проявляет каталитические свойства, что связано с переходом полимера в непроводящее дедопированное состояние. Рассмотрена зависимость величины каталитического эффекта и потенциала каталитического окисления ДА на электроде CuTSPc-ПАН-СУ от pH фонового электролита. Установлено, что электрохимическая и электрокаталитическая активность композита ПАН с включенным CuTSPc сохраняется при увеличении pH раствора в интервале от 1 до 7, что является явным преимуществом этого ХМЭ.

Биогенные катехоламины в биологических объектах содержатся в малых количествах – на уровне $\sim 1 \times 10^{-7}$ моль·л⁻¹, поэтому способы их определения должны характеризоваться низким пределом обнаружения. В связи с этим ХМЭ на основе ПАН с включенным CuTSPc покрывали пленкой из НФ. В этом случае проявляются катионообменные свойства полимера по отношению к протонированной форме ДА, образующейся в кислой среде. Использование композита НФ-CuTSPc-ПАН привело к улучшению электрохимических характеристик окисления ДА ($I_{\text{кат}}/I_{\text{мод}} = 100$) за счет сочетания двух механизмов функционирования ХМЭ – электрокатализа и концентрирования субстрата.

Аналогичный каталитический эффект наблюдается и при окислении АД на ХМЭ с композитом CuTSPc-ПАН ($I_{\text{кат}}/I_{\text{мод}} = 18$.) и CuTSPc-ПАН-НФ ($I_{\text{кат}}/I_{\text{мод}} = 30$) (таблица 2.1).

3. Композитные электроды с монослоем металлофталоцианина

Значительный интерес представляет способ иммобилизации МРс, основанный на формировании самоорганизующегося монослоя МРс в результате аксиального взаимодействия макромолекулы металлокомплекса с самоорганизующимся монослоем 4-меркаптопиридина на золотой поверхности. Этот способ позволяет получить высокоориентированные ультратонкие монослойные пленки на поверхности электрода.

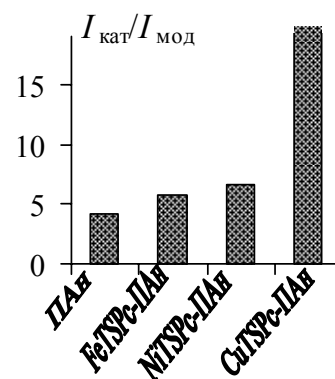


Рисунок 2.3. Зависимость электрокаталитического эффекта при окислении дофамина ($c = 5 \times 10^{-3}$ М) на ХМЭ

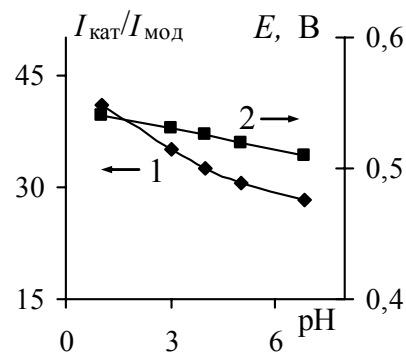


Рисунок 2.4. Зависимость каталитического эффекта (I) и потенциала пика (2) при окислении дофамина на электроде CuTSPc-ПАН-СУ от pH фонового электролита

3.1. Электрохимическое поведение композитов с монослоем металлофталоцианина

Сопоставлены электрохимические свойства иммобилизованного осадка золота и самоорганизующегося монослоя МРс ($M = \text{Fe(II)}$, Co(II) и Cu(II)) на золотой поверхности с нанесенным монослоем 4-меркаптопиридина.

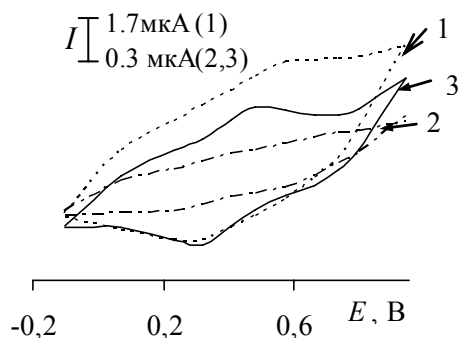


Рисунок 3.1. Циклические вольтамперограммы, полученные на электродах Au-CU (1), МРуг-Au-CU (2) и FePc-МРуг-Au-CU (3) на фоне буферного раствора с pH 4,0

Анодный пик, наблюдаемый при E 0,50 В, относится к окислению металлокомплекса Fe(II)Pc по уравнению:



Определена поверхностная концентрация модификатора (Γ) на поверхности ХМЭ на основе монослоя МРс. Рассчитанное значение Γ , равное $2,9 \times 10^{-10}$ моль/см² указывает на образование монослойного покрытия FePc. Методом АСМ получены изображения поверхности электродов на каждой стадии изготовления электрода FePc-МРуг-Au-CU (рисунок 3.2.). Как видно из АСМ изображений, на электроде Au-ВОПГ формируется плотная упаковка покрытия поликристаллической структуры на всей поверхности носителя со средним диаметром частиц золота 40 нм. На электроде МРуг-Au-ВОПГ наблюдается уменьшение размера равномерно распределенных по поверхности ХМЭ частиц по диаметру до 20 нм и высоте до 10 нм, связанное с формированием монослоя МРуг. Дальнейшее уплотнение осадка по высоте до 6 нм, наблюдаемое на электроде FePc-МРуг-Au-ВОПГ, вероятно, связано с формированием монослоя FePc.

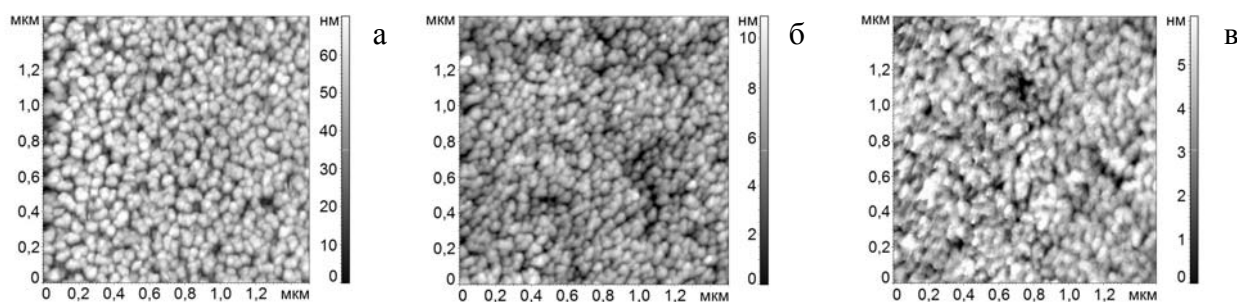


Рисунок 3.2. АСМ изображения, полученные на электродах Au-ВОПГ (а), МРуг-Au-ВОПГ (б) и FePc-МРуг-Au-ВОПГ (в)

3.2. Электрокаталитические свойства композитных электродов на основе монослоя металлофталоцианина

Электроокисление серосодержащих аминокислот

Сопоставлена каталитическая активность электроосажденного осадка золота и самоорганизующегося монослоя МРс по отношению к цистеину.

При электроокислении цистеина на электроде Au-CU наблюдается пик при $E_{\text{п}}$ 0.90 В, многократно превышающий значение тока окисления модификатора и тока окисления цистеина на немодифицированном СУ (рисунок 3.3а,б). При окислении цистеина на ХМЭ с СОМС FePc наблюдается значительное увеличение анодного тока в пике уже при $E + 0.50$ В (рисунок 3.3в). Многократный прирост тока, линейная зависимость величины тока пика от концентрации субстрата позволяют отнести электрохимический процесс окисления к каталитическому.

Среди иммобилизованных МРс с различной по природе металлами (Fe, Co и Cu) наибольшая каталитическая активность по отношению к цистеину регистрируется на электроде с монослоем FePc (таблица 3.1). Каталитический эффект электроокисления цистеина зависит от pH раствора. С ростом значения pH раствора наблюдается закономерное уменьшение потенциала, и значительное уменьшение каталитического эффекта, особенно в сильно-щелочных средах (рисунок 3.4), что связано с разрушением пленки из-за десорбции слоя МРуг с поверхности электрода Au-CU в соответствии с уравнением:



где M^+ – ион щелочного металла фонового электролита, RS^- – меркаптид.

Таблица 3.1. Вольтамперные характеристики, полученные при окислении цистеина ($c = 5 \times 10^{-3}$ М) на ХМЭ на фоне буферного раствора с pH 4.0

Модификатор	$E_{\text{мод}}$	$E_{\text{кат}}$	$I_{\text{кат}}$	$I_{\text{кат}}/I_{\text{мод}}$
Au	0.90	0.90	32	5.7
FePc-MPyр-Au	0.50	0.50	37	185
CoPc-MPyр-Au	0.55	0.55	28	93
CuPc-MPyр-Au	0.25	0.25	-	-

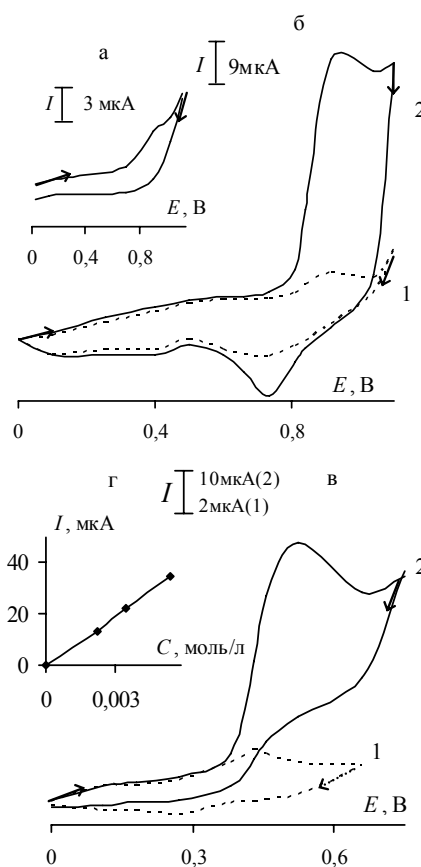


Рисунок 3.3. Циклические вольтамперограммы окисления цистеина ($c = 5 \times 10^{-3}$ М) на фоне буферного раствора с pH 4.0 на СУ (а) и на электродах Au-CU (б) и FePc-MPyр-Au-CU (в) в отсутствие (1) и присутствии цистеина (2), зависимость тока пика окисления цистеина на этом ХМЭ от его концентрации (г)

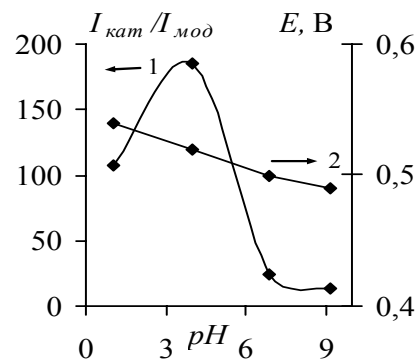


Рисунок 3.4. Зависимость каталитического эффекта (а) и потенциала пика (б) окисления цистеина ($c = 5 \times 10^{-3}$ М) на электроде FePc-MPyр-Au-CU от pH раствора

Электрокаталитическая активность COMC FePc по отношению к метионину и цистину на фоне буферного раствора с pH 4.0 не проявляется, что вероятно связано с большой разностью потенциалов окисления медиатора и субстратов.

4. Применение модифицированных металлофталоцианинами электродов для определения органических соединений

На основании полученных результатов разработаны способы вольтамперометрического определения рассматриваемых органических соединений на ХМЭ на основе МРс (таблица 4.1). Использование каталитического отклика ХМЭ на основе МРс по сравнению с немодифицированным СУ приводит к росту чувствительности и уменьшению нижней границы определяемых содержаний аналитов на 1-4 порядка.

Таблица 4.1. Аналитические характеристики определения органических соединений на ХМЭ на основе МРс

Аналит	Модификатор	pH	Диапазон концентраций моль/л	Уравнение регрессии $I = a + bc$, (I , мкА; c , моль/л)		R
				$a \pm \Delta a$	$b \pm \Delta b$	
Цистеин	poly-NiTSPc	13.0	$5 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-6}$	14.1 ± 0.2	$(1.2 \pm 0.1) \times 10^4$	0.9998
	FePc-MPyg-Au	4.0	$5 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-6}$	0.20 ± 0.04	$(0.70 \pm 0.05) \times 10^4$	1.0000
Метионин	poly-NiTSPc	9.0	$5 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-6}$	18.7 ± 0.3	$(2.3 \pm 0.2) \times 10^4$	0.9997
Цистин			$5 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-5}$	12.6 ± 0.3	$(0.73 \pm 0.05) \times 10^4$	0.9995
Этанол	poly-NiTSPc	13.0	$5 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{-4}$	13.2 ± 0.3	$(1.6 \pm 0.2) \times 10^3$	0.9998
Пропанол-2			$5 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{-4}$	13.1 ± 0.2	$(2.8 \pm 0.4) \times 10^3$	0.9995
Бутанол-1			$5 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{-4}$	12.8 ± 0.1	$(7.4 \pm 0.5) \times 10^3$	0.9990
Диэтилен-гликоль			$5 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{-4}$	12.5 ± 0.3	$(1.2 \pm 0.1) \times 10^3$	0.9991
Гликолевая кислота	poly-NiTSPc	13.0	$5 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-5}$	13.9 ± 0.5	$(3.0 \pm 0.2) \times 10^3$	1.0000
Винная кислота			$5 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-6}$	11.5 ± 0.6	$(2.7 \pm 0.2) \times 10^4$	1.0000
Дофамин	CuTSPc-ПАн	1.0	$5 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-6}$	8.4 ± 0.4	$(3.8 \pm 0.3) \times 10^4$	0.9999
	HФ-CuTSPc-ПАн		$5 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-8}$	10.1 ± 0.5	$(1.8 \pm 0.2) \times 10^5$	0.9998
	CuTSPc-ПАн	6.8	$5 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-5}$	9.3 ± 0.3	$(4.5 \pm 0.3) \times 10^3$	0.9989
Адреналин	CuTSPc-ПАн	1.0	$5 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-5}$	6.1 ± 0.3	$(0.8 \pm 0.1) \times 10^4$	0.9998
	HФ-CuTSPc-ПАн		$5 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-6}$	7.5 ± 0.3	$(3.4 \pm 0.3) \times 10^4$	0.9998
	CuTSPc-ПАн	6.8	$5 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-4}$	8.2 ± 0.3	$(3.7 \pm 0.2) \times 10^3$	0.9989

Как видно из таблицы 4.1, широкий диапазон определяемых концентраций удалось достигнуть при определении цистеина на ХМЭ с композитом FePc-MPyr-Au (pH 4.0) и с пленкой poly-NiTSPc (pH 13.0), а при определении метионина и цистина на ХМЭ с пленкой poly-NiTSPc (pH 9.0). Использование композитного пленочного электрода НФ-CuTSPc-ПАн по сравнению с немодифицированным электродом позволяет увеличить диапазон определяемых концентраций дофамина и понизить нижнюю границу определяемых содержаний на четыре порядка за счет сочетания упомянутых выше двух механизмов функционирования модифицированного электрода – электрокатализа и концентрирования аналита.

Правильность предлагаемых способов вольтамперометрического определения органических соединений на ХМЭ оценена методом «введено-найдено». При использовании перечисленных выше ХМЭ относительное стандартное отклонение (S_r) не превышала 5 % во всем диапазоне концентраций. Разработанные способы предложены для вольтамперометрического определения органических соединений в различных объектах.

ХМЭ на основе пленки poly-NiTSPc был использован для определения метионина и суммарного содержания метионина и цистина в комбикормах, используемых для питания сельскохозяйственных животных и птиц. Предварительно было установлено отсутствие мешающего влияния матричных компонентов и других электрофильных соединений, таких как лизин, треонин, на величину аналитического сигнала из-за отсутствия их электрохимической активности в условиях эксперимента. Результаты определения метионина и суммарного содержания метионина и цистина в комбикормах, представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2. Результаты вольтамперометрического определение аминокислот на ХМЭ с пленкой poly-NiTSPc-CU в кормах для сельскохозяйственных животных; $n = 6$, $P = 0.95$, $t_{\text{табл}} = 2.57$

Объект исследования	Аналит	Содержание, г	Найдено, г	S_r
Метионин кормовой	Метионин	0.97	0.95 ± 0.03	0.03
Комбикорм для птиц	Метионин и цистин (суммарное содержание)	0.0095	0.0097 ± 0.0002	0.02
Комбикорм для крупного рогатого скота		0.0041	0.0039 ± 0.0001	0.03

Определение серосодержащих аминокислот в лекарственных средствах и витаминных комплексах проводили на электродах FePc-MPyr-Au-CU и poly-NiTSPc-CU. Предварительно было установлено отсутствие влияния различных компонентов, присутствующих в лекарственных средствах и витаминах на результаты определения. Результаты определения рассмотренных серосодержащих аминокислот в некоторых лекарственных средствах и витаминах представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3. Результаты вольтамперометрического определения органических соединений в витаминах, лекарственных и косметических средствах; $n = 6$, $P = 0.95$, $t_{\text{табл}} = 2.57$

Объект исследования	Аналит	Модификатор	Содержание аналита	Найдено	S_r
<i>Серосодержащие аминокислоты (в мг)</i>					
«Эксперт волос» (витамины)	Цистин	poly-NiTSPc	50	48±2	0.05
«Lady's formula» (витамины)	Цистеин	FePc-MPyr-Au	20	21±1	0.03
		poly-NiTSPc	20	21±1	0.05
Метионин	Метионин	poly-NiTSPc	250	244±8	0.03
<i>Катехоламины (в %)</i>					
Дофамин гидрохлорид (в ампулах)	Дофамин	НФ-CuTSPc-ПАн	0.50	0.49±0.01	0.02
Адреналин гидрохлорид (в ампулах)	Адреналин	НФ-CuTSPc-ПАн	0.100	0.102±0.002	0.02
<i>Оксикислоты (в %)</i>					
Гликолевая кислота (в ампулах)	Гликолевая кислота	poly-NiTSPc	1.00	0.98±0.02	0.02

ХМЭ с пленкой poly-NiTSPc использовали в анализе косметических средств, например, для определения гликолевой кислоты в растворах, применяемых для мезопилинга. Результаты определения приведены в таблице 4.3. Композитный электрод НФ-CuTSPc-ПАн-СУ был использован для вольтамперометрического определения катехоламинов в лекарственных средствах и в биологических жидкостях. Результаты определения дофамина, адреналина в лекарственных средствах приведены в таблице 4.3.

При диагностике некоторых заболеваний (гипертонии, шизофрении, болезнь Паркинсона, нейроblastомы и др.) определяют содержание дофамина в моче. Результаты определения дофамина в моче приведены в таблице 4.4. Установлено, что присутствующие в моче другие электрофильные соединения (креатинин, мочевая кислота, мочеви́на, ксантин и гипоксантин) окисляются в другой области потенциалов, либо содержатся в гораздо меньших концентрациях, чем аналиты, и поэтому не мешают определению.

Таблица 4.4. Результаты вольтамперометрического определения дофамина на электроде НФ-CuTSPc-ПАн-СУ в моче; $n = 6$, $P = 0.95$, $t_{\text{табл}} = 2.57$

Объект исследования	с, мкМ (для здорового человека)	Найдено, с мкМ	S_r
проба урины №1	0.4-3.3	3.2±0.1	0.03
проба урины №2		2.9±0.1	0.04

Высокая стабильность каталитического отклика разработанных ХМЭ на основе МРс позволяет проводить высокочувствительное определение рассматриваемых органических соединений в условиях ПИА. Для каждого соединения установлены электрохимические и гидродинамические условия регистрации ПИА-сигнала на рассматриваемых ХМЭ. Получены зависимости каталитического отклика ХМЭ на основе МРс от объема пробы, скорости потока и накладываемого потенциала, на основании которых определены рабочие условия регистрации ПИА-сигнала на ХМЭ. Аналитические характеристики проточно-инжекционного определения органических соединений на ХМЭ на основе МРс представлены в таблице 4.5. Зависимость ПИА-сигнала от концентрации линейна в широком интервале.

Таблица 4.5. Аналитические характеристики определения органических соединений на ХМЭ в условиях проточно-инжекционного анализа

Аналит	Модификатор	pH	Диапазон концентраций, моль/л	Уравнение регрессии $I = a + bc$, I_p , мкА, с, моль/л		R
				$a \pm \Delta a$	$(b \pm \Delta b) \times 10^4$ или $\times 10^3$ *	
Цистеин	poly-NiTSPc	12.0	$5 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-7}$	0.28 ± 0.01	2.10 ± 0.05	0.9980
	FePc-MPyr-Au	4.0	$5 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-7}$	0.50 ± 0.02	4.8 ± 0.1	0.9998
Метионин	poly-NiTSPc	9.0	$5 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-7}$	0.15 ± 0.01	1.90 ± 0.04	0.9985
Цистин	poly-NiTSPc	9.0	$5 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-7}$	0.12 ± 0.01	$4.1 \pm 0.1^*$	0.9993
Дофамин	CuTSPc-ПАн	2.0	$5 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-7}$	0.37 ± 0.02	1.5 ± 0.2	0.9990
Гликолевая кислота	poly-NiTSPc	13.0	$5 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-6}$	0.24 ± 0.02	0.2 ± 0.1	0.9991
Этанол	poly-NiTSPc	9.0	$5 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-5}$	0.12 ± 0.01	$0.3 \pm 0.1^*$	0.9992

Использование каталитического отклика ХМЭ в ПИА позволяет автоматизировать процесс анализа, увеличить его производительность, воспроизводимость и понизить нижнюю границу определяемых содержаний исследуемых органических соединений примерно на порядок по сравнению со стационарными условиями.

Проведенные исследования показывают преимущества модификации поверхности электрода в результате полимеризации металлокомплекса NiTSPc, включения CuTSPc в электропроводящую пленку ПАн и образования СОМС из FePc. Именно в этом случае удастся получить тонкие полимерные пленки МРс или наноструктурированные композиты на их основе, обладающие высокой каталитической активностью. По сравнению с электродами, модифицированными другими способами, такими как адсорбция, включение в угольную пасту, на таких ХМЭ регистрировали большие значения токов или

каталитических эффектов и соответственно более высокую чувствительность определения, а также лучшую воспроизводимость и стабильность отклика, что позволило достичь высоких аналитических и метрологических характеристик при определении органических соединений. Поэтому композиты на основе МРс являются весьма перспективными электродными материалами для разработки различных электродов-сенсоров.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны различные способы получения модифицированных металлофталоцианинами электродов: электрохимический синтез полимерной пленки из раствора тетрасульфоталоцианина Ni (II), электрохимический синтез композитной полимерной пленки из полианилина с включенными тетрасульфоталоцианинами Fe (II), Ni (II), Cu (II), а также формирование самоорганизующегося монослоя фталоцианина Fe(II), Co(II) и Cu (II). Методом атомно-силовой микроскопии зафиксированы изменения морфологии поверхности электрода при иммобилизации модификатора. Установлено образование наноструктурированных частиц или монослойного покрытия.

2. Сопоставлена каталитическая активность электродов, модифицированных металлофталоцианинами, при окислении серосодержащих аминокислот (цистеина, цистина, метионина), алифатических спиртов (этанола, бутанола, пропанола, диэтиленгликоля), оксикислот (гликолевой и винной) и катехоламинов (дофамина и адреналина). Выявлены факторы, влияющие на каталитические свойства модифицированного электрода: природа металлокомплекса, способ и условия его иммобилизации, pH раствора.

3. Среди электродов модифицированных пленками poly-NiTSPc, poly-NiCyclam и осадком гидроксида никеля наибольший каталитический эффект или лучшая стабильность отклика наблюдается при окислении серосодержащих аминокислот, оксикислот и алифатических спиртов на электроде с пленкой poly-NiTSPc. Показана избирательная активность электрогенерированных оксоформ Ni (III) в зависимости от pH раствора: при окислении цистина и метионина каталитический эффект регистрируется в растворах с pH 9.0, а при окислении цистеина – в электролитах с pH 13.0.

4. Обнаружена высокая каталитическая активность композитной пленки из полианилина с включенным комплексом CuTSPc при окислении дофамина и адреналина в растворах с pH 1.0, а композита с самоорганизующимся монослоем FePc – при окислении цистеина в растворах с pH 4.0.

5. Разработаны способы вольтамперометрического определения рассматриваемых органических соединений на модифицированных электродах в стационарных и проточно-инжекционных условиях. Использование модифицированных металлофталоцианинами электродов по сравнению с немодифицированными позволяет снизить нижнюю границу определяемых содержаний на один-четыре порядка. Способы апробированы при анализе различных объектов.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях

1. Шайдарова, Л.Г. Вольтамперометрическое определение дофамина по электрокаталитическому отклику электрода, модифицированного полианилиновой пленкой с включенным тетрасульфоталлоцианином меди (II) / Л.Г. Шайдарова, А.В. Гедмина, М.Л. Артамонова, И.А. Челнокова, Г.К. Будников // Журн. аналит. химии. – 2013. – Т. 68, № 6. – С. 575.
2. Шайдарова, Л.Г. Электрокаталитическое окисление и проточно-инжекционное определение серосодержащих аминокислот на стеклоуглеродном электроде, модифицированном пленкой политетрасульфоталлоцианина никеля (II) / Л.Г. Шайдарова, А.В. Гедмина, М.Л. Артамонова, И.А. Челнокова, Г.К. Будников // Журн. аналит. химии. – 2013. – Т. 68, № 6. – С. 596.
3. Шайдарова, Л.Г. Вольтамперометрическое определение цистеина на электроде, модифицированном самоорганизующимся монослоем 4-меркаптопиридина с фталоцианином железа (II) / Л.Г. Шайдарова, А.В. Гедмина, М.Л. Артамонова, И.А. Челнокова, Г.К. Будников // Ученые записки Казанского университета. Естественные науки. – 2012. – Т. 154, № 4. – С. 112.
4. Шайдарова, Л.Г. Вольтамперометрическое определение и амперометрическое детектирование дофамина на электроде, модифицированном полианилиновой пленкой с включенным тетрасульфоталлоцианином меди (II) / Л.Г. Шайдарова, А.В. Гедмина, М.Л. Артамонова, И.А. Челнокова, Г.К. Будников // В сб. научных трудов «Новые химико-фармацевтические технологии». – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012, вып. 184. – С. 245.
5. Шайдарова, Л.Г. Вольтамперометрические определения цистеина на электроде, модифицированном пленкой политетрасульфоталлоцианина никеля (II) / Л.Г. Шайдарова, А.В. Гедмина, И.А. Челнокова, М.Л. Артамонова, Г.К. Будников // Ученые записки Казанского университета. Естественные науки. – 2010. – Т. 152, № 4. – С. 228.
6. Шайдарова, Л.Г. Вольтамперометрическое определение глутатиона на электродах, модифицированных металлофталоцианинами / Л.Г. Шайдарова, А.В. Гедмина, М.Л. Артамонова, М.М. Муртазина, И.А. Челнокова, Г.К. Будников // Второй съезд аналитиков России. Материалы конференции. – Москва, 2013. – С.392.
7. Шайдарова, Л.Г. Каталитическое определение дофамина на электроде, модифицированном полианилиновой пленкой с включенными тетрасульфоталлоцианинами металлов / Л.Г. Шайдарова, А.В. Гедмина, М.Л. Артамонова, И.А. Челнокова, Г.К. Будников // VIII Всероссийская конференция по электрохимическим методам анализа «ЭМА-2012». Материалы конференции. – Уфа – Абзаково, 2012. – С.61.
8. Шайдарова, Л.Г. Вольтамперометрическое определение одно- и многоатомных спиртов на пленочных электродах с электрогенерированными оксо-частицами никеля (II) / Л.Г. Шайдарова, А.В. Гедмина, М.Л. Артамонова, А.Р. Гатауллина, И.А. Челнокова,

- Г.К. Будников // VIII Всероссийская конференция по электрохимическим методам анализа «ЭМА-2012». Материалы конференции. – Уфа – Абзаково, 2012. – С.80.
9. Шайдарова, Л.Г. Вольтамперометрическое определение некоторых аминокислот на пленочных электродах с электрогенерированными оксо-частицами никеля (II) / Л.Г. Шайдарова, А.В. Гедмина, И.А. Челнокова, М.Л. Артамонова, Г.К. Будников // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов. – Волгоград, 2011. – С. 433.
10. Артамонова, М.Л. Вольтамперометрическое определение дофамина на электроде, модифицированном полианилиновой пленкой с включенным тетрасульфоталоцианином никеля (II) / М.Л. Артамонова, А.В. Гедмина, И.А. Челнокова, Л.Г. Шайдарова, Г.К. Будников // X Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского (Приволжского) федерального университета «Материалы и технологии XXI». Тезисы докладов. – Казань: изд-во Казанского университета, 2011. – С.11.