

УДК 543.253:541.128.13

ДВОЙНОЙ ПЛАНАРНЫЙ ЭЛЕКТРОД С БИМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМОЙ ЗОЛОТО – ПАЛЛАДИЙ ДЛЯ ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННОГО АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДОФАМИНА И АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ

*Л.Г. Шайдарова, Ю.А. Лексина, И.А. Челнокова,
М.А. Ильина, А.В. Гедмина, Г.К. Будников*

Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, 420008, Россия

Аннотация

Электрокаталитический отклик планарных углеродных электродов с одним или двумя рабочими электродами, модифицированными биметаллической системой золото – палладий, использован для вольтамперометрического и амперометрического проточно-инжекционного определения дофамина и аскорбиновой кислоты. Установлена возможность одновременного определения дофамина и аскорбиновой кислоты при их совместном присутствии. Линейная зависимость аналитического сигнала в проточно-инжекционной системе от концентрации аналитов наблюдается в диапазоне от $5 \cdot 10^{-11}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ М для дофамина и от $5 \cdot 10^{-10}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ М для аскорбиновой кислоты. Предложен способ проточно-инжекционного амперометрического определения этих аналитов на модифицированном биметаллической системой золото – палладий двойном планарном электроде в крови.

Ключевые слова: химически модифицированные электроды, биметаллическая система золото – палладий, двойной планарный электрод, амперометрическое определение дофамина и аскорбиновой кислоты, проточно-инжекционная система

Введение

В связи необходимостью экспресс-анализа большого количества анализируемых образцов в пищевой и фармацевтической промышленности, клинико-диагностических, химико-аналитических и экологических лабораториях в последние годы интенсивно развиваются методы химического анализа с применением средств его автоматизации. Кроме того, наблюдается общая тенденция миниатюризации химического анализа, в результате которой сокращается расход проб, реагентов и образующихся отходов. Решением перечисленных проблем является переход от стандартных методик выполнения анализов к выполнению аналитических процедур в проточных системах [1].

Наиболее широкое распространение в аналитической практике получили методы проточно-инжекционного анализа (ПИА) [1–3]. В проточно-инжекционной системе применяются различные средства обнаружения (масс-спектрометрические, оптические, электрохимические и др.). Из-за высокой чувствительности и низкой стоимости все чаще используют амперометрические детекторы

или сенсоры. Недостатком амперометрического детектирования в потоке является невысокая селективность. Для увеличения чувствительности и селективности поверхность рабочих электродов модифицируют различными микро- и наноматериалами [3, 4], используют многоэлектродные системы, например двойной планарный электрод (ДПЭ) – планарный электрод с двумя независимыми рабочими электродами.

Двойные электроды применяют в качестве электрохимических детекторов в проточно-инжекционных системах для определения органических соединений [5–9]. Например, ДПЭ на основе стеклоуглерода, модифицированный графитизированным хитозаном, предложен для одновременного определения полифенолов в реальных образцах чая [7], ДПЭ на основе золотого и модифицированного медью электрода – для совместного определения глюкозы и аскорбиновой кислоты [8]. Кроме того, ДПЭ на основе платинового электрода позволяет проводить без предварительного концентрирования высокочувствительное определение аминокислот и белка (протеина) в пищевых продуктах в условиях ПИА [9].

Одной из важных задач клинико-лабораторной диагностики является одновременное определение дофамина и аскорбиновой кислоты.

Дофамин (ДА) – 2-(3,4-диоксифенил)-этиламин – является нейротрансмиттером, осуществляет передачу нервных импульсов в определенных отделах мозга, отвечает за настроение человека, поэтому его часто называют «гормоном радости». В результате нарушения медиаторной функции ДА развивается паркинсонизм и другие психопатологические состояния [10].

Аскорбиновая кислота (АК) – гамма-лактон 2,3-дегидро-L-гулоновой кислоты – является природным антиоксидантом и важным витамином в живых системах. АК играет важную роль в формировании коллагена и участвует в усвоении железа. Она используется в качестве вспомогательного лекарственного средства при простуде, психических заболеваниях, бесплодии, раке и СПИДе. Метаболическим продуктом АК является щавелевая кислота, что объясняет тот факт, что избыток АК может приводить к заболеванию почек. Дефицит АК, в свою очередь, может приводить к анемии, кровоизлияниям, снижению сопротивляемости организма к инфекциям, а также к повреждению щитовидной железы и преждевременному старению. С другой стороны, высокий уровень АК вызывает раздражение желудка и диарею [11].

Вышесказанное подтверждает, что разработка простых и экспрессных методов для определения концентраций ДА и АК в физиологических жидкостях является актуальной задачей. Для количественного определения ДА и АК используют титриметрию [12, 13], спектрофотометрию [14–16], хемилюминесценцию [17, 18], потенциометрию [19, 20], иммуноферментный анализ [21] и высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ) [22–24]. Перечисленные методы имеют некоторые недостатки. Так, для титриметрии, спектрофотометрии и потенциометрии характерна низкая чувствительность и селективность, а для ВЭЖХ необходимо проведение предварительной пробоподготовки, иногда включающей длительную дериватизацию [25]. С помощью иммунологических методов можно проводить высокоспецифическое определение только одного компонента. Использование проточно-инжекционной амперометрии на химически модифици-

рованных электродах (ХМЭ) позволяет повысить чувствительность, селективность и экспрессность определения органических соединений [26].

В связи с этим особый исследовательский интерес представляет возможность одновременного амперометрического определения ДА и АК в проточно-инжекционной системе с помощью ДПЭ, модифицированного биметаллической системой золото – палладий.

1. Экспериментальная часть

Вольтамперные кривые снимали с помощью потенциостата-гальваностата μ AUTOLAB III (Metrohm, Нидерланды) и бипотенциостата DropSens μ STAT400 (Испания) с электрохимической ячейкой, содержащей углеродный планарный электрод (ПЭ) фирмы DropSens (Испания) (материал рабочего и вспомогательного электродов – углеродная паста, электрода сравнения – серебряная паста). При регистрации вольтамперных кривых использовали скорость наложения потенциала (v), равную 20 мВ/с.

Модификацию поверхности рабочих электродов проводили электроосажденными частицами биметаллической системы золото – палладий (Au-Pd). Электрохимическое осаждение частиц металлов в результате потенциодинамического электролиза на поверхности ПЭ проводили из растворов, содержащих соединения палладия и золота: хлорид палладия (PdCl_2), тетрахлорозолотую кислоту (H_2AuCl_4) фирмы Aldrich. Растворы хлорида палладия и тетрахлорозолотой кислоты готовили растворением их точных навесок.

ПИА проводили в проточно-инжекционной системе, состоящей из перистальтического насоса PERIMAX 12 (Германия), инжектора, проточной электрохимической ячейки и бипотенциостата DropSens μ STAT400, совмещенного с персональным компьютером. Схема ПИА представлена на рис. 1. Аналит детектировали в электрохимической проточной ячейке “wall-jet” с ПЭ или ДПЭ. Объем ячейки 8 мкл.

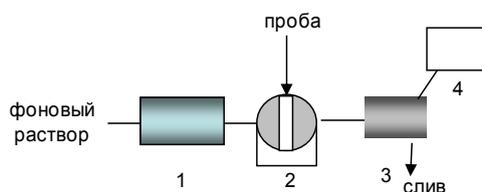


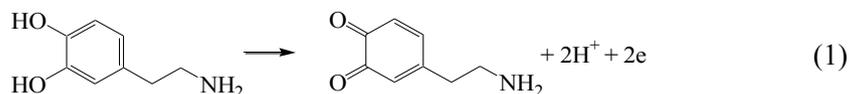
Рис. 1. Схема проточно-инжекционной системы: 1 – перистальтический насос, 2 – инжектор, 3 – проточная электрохимическая ячейка, 4 – бипотенциостат

Диапазон номинальных значений расхода жидкости при использовании проточной тонкослойной ячейки составлял 0.65–4.74 мл/мин. Носители, смеси жидкости подавали и транспортировали по трубкам из поливинилхлорида постоянного внутреннего диаметра 1.4 мм.

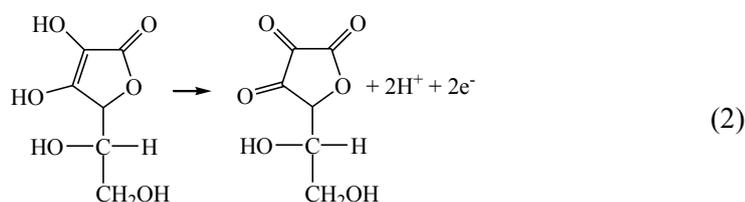
Растворы АК и ДА готовили по точным навескам реактивов фирмы Aldrich квалификации х.ч. Растворы с меньшим содержанием вещества готовили непосредственно перед измерениями путем разбавления раствора. Фоновым электролитом в стационарном режиме и потоком-носителем в проточной системе является 0.1 М раствор H_2SO_4 .

2. Результаты и их обсуждение

Дофамин и аскорбиновая кислота необратимо окисляются на ПЭ в водных средах. Электродный процесс с отрывом двух электронов и переносом двух протонов приводит к образованию *o*-хиноидного фрагмента в структуре продукта окисления этого биогенного амина. Реакция описывается следующей схемой [27]:



При электроокислении АК превращается в дегидроаскорбиновую кислоту, при этом её молекула теряет два электрона и два протона. Реакцию можно представить следующей схемой [28]:



На циклических вольтамперных кривых, полученных для ДА или АК на ПЭ, наблюдается пара анодно-катодных пиков, растянутых по оси потенциалов. Положение пиков по оси потенциалов зависит от природы фонового электролита: ДА окисляется при E_n 0.70 В, а АК – при E_n 0.75 В на фоне 0.1 М раствора H_2SO_4 , хотя равновесные потенциалы их редокс-систем имеют меньшее значение: E^0 0.612 В [29] и -0.326 В [30] для ДА и АК соответственно, то есть ДА и АК на ПЭ окисляются с перенапряжением. Кроме того, в результате адсорбции продуктов электрохимической реакции на поверхности ПЭ наблюдается плохая воспроизводимость вольтамперных кривых. График зависимости тока пика от концентрации аналитов линеен в узком диапазоне концентраций: от $1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ М (ДА) и до $5 \cdot 10^{-4}$ М (АК).

Кроме того, с помощью немодифицированного ПЭ невозможно проводить одновременное определение ДА и АК при совместном присутствии, так как они окисляются при практически одинаковых потенциалах. Модификация поверхности электрода является одним из способов увеличения чувствительности и улучшения избирательности вольтамперметрического определения органических соединений. Ранее была установлена возможность высокочувствительного и селективного вольтамперметрического одновременного определения ДА и АК на стеклоуглеродном электроде, модифицированном биметаллической системой Au-Pd [30]. Поэтому в качестве модификатора ПЭ и ДПЭ использовали эту биметаллическую систему, условия осаждения которой описаны в [30].

На анодной и катодной ветвях циклической вольтамперной кривой, полученной на ПЭ с бинарной системой Au-Pd (Au-Pd-ПЭ) в 0.1 М растворе H_2SO_4 , наблюдаются несколько максимумов тока (рис. 2, а, кривая 1), которые связаны с окислением/восстановлением индивидуальных металлов биметаллической системы или интерметаллидов [31].

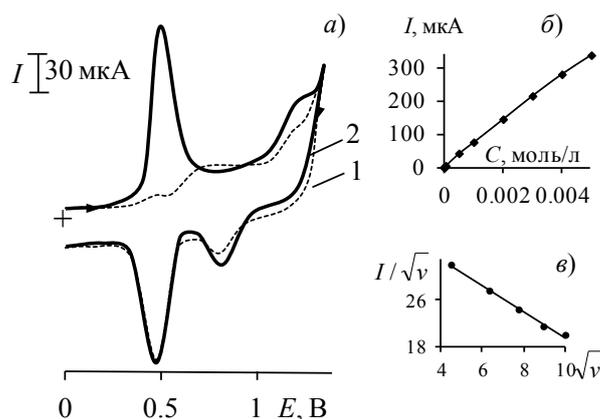


Рис. 2. Циклические вольтамперные кривые, полученные на планарном электроде, модифицированном биметаллической системой Au-Pd, в отсутствие (1) и в присутствии (2) дофамина ($C = 1 \cdot 10^{-3}$ М), фоновый электролит – 0.1 М H_2SO_4 (а); графики зависимости тока от концентрации субстрата (б) и величины I/\sqrt{v} от \sqrt{v} (в) при окислении дофамина на ХМЭ

Электрохимические свойства биметаллической системы Au-Pd зависят от pH среды. С уменьшением pH происходит резкое уменьшение величины максимумов токов и смещение потенциала в анодную область. Хорошая воспроизводимость вольтамперных характеристик наблюдается в кислой среде, поэтому в качестве фонового электролита использовали 0.1 М раствор H_2SO_4 .

Установлена электрокаталитическая активность биметаллической системы Au-Pd, электроосажденной на ПЭ, при окислении ДА и АК. На анодной ветви циклической вольтамперной кривой, полученной при электроокислении ДА или АК на электроде Au-Pd-ПЭ наблюдается один пик. В качестве примера на рис. 2, а (кривая 2) приведена циклическая вольтамперная кривая окисления ДА. Высота пика, регистрируемого в области окисления модификатора, увеличивается с ростом концентрации ДА (рис. 2, б). Как видно из графика зависимости тока пика от скорости изменения потенциала в координатах I/\sqrt{v} от \sqrt{v} (рис. 2, в), процесс окисления ДА осложнен химической реакцией. Такие же зависимости получены и при электроокислении АК.

Увеличение тока окисления модификатора и уменьшение потенциала окисления субстрата указывают на проявление каталитических свойств полученного ХМЭ. Механизм каталитического электроокисления рассматриваемых органических соединений можно представить известной схемой (рис. 3, б): иммобилизованный модификатор M_{red} участвует в обратимой электрохимической реакции с образованием частиц M_{ox} , которые участвуют в химической реакции с субстратом S, с регенерацией M_{red} и образованием продуктов реакции P.

Значения каталитического эффекта находили как отношение величины каталитического тока окисления органического соединения ($I_{\text{КАТ}}$) к току окисления модификатора ($I_{\text{МОД}}$): $I_{\text{КАТ}}/I_{\text{МОД}}$. Вольтамперные характеристики электрокаталитического окисления ДА и АК приведены в табл. 1.

Табл. 1

Вольтамперные характеристики электроокисления органических соединений ($C = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) на планарном электроде, модифицированном биметаллической системой Au-Pd, на фоне 0.1 М H₂SO₄

Субстрат	$E_{\text{МОД}}$, В	$E_{\text{КАТ}}$, В	$I_{\text{КАТ}}$, мкА	$I_{\text{КАТ}}/I_{\text{МОД}}$
Дофамин	0.65	0.55	89	6
Аскорбиновая кислота	0.35	0.35	70	14

$E_{\text{кат}}$, $I_{\text{кат}}$ – потенциалы и токи окисления субстрата на ХМЭ; $E_{\text{МОД}}$ – потенциал окисления иммобилизованного модификатора.

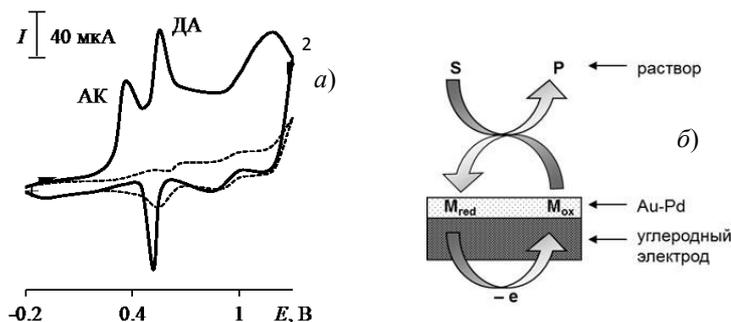


Рис. 3. Циклические вольтамперные кривые, полученные на планарном электроде с биметаллической системой Au-Pd в отсутствие (1) и в присутствии аскорбиновой кислоты и дофамина (2) ($C = 1 \cdot 10^{-3}$ М), фоновый электролит – 0.1 М H₂SO₄ (а). Схема электрокатализа на ХМЭ (б)

Рассмотрена возможность избирательного определения ДА и АК на ХМЭ при совместном присутствии. Потенциалы окисления АК и ДА на электроде Au-Pd-ПЭ равны 0.35 и 0.55 В соответственно (рис. 3, а). Разность потенциалов пиков их окисления составляет 200 мВ, поэтому с помощью электрода Au-Pd-ПЭ ДА и АК могут быть определены совместно по одной вольтамперной кривой.

Логично предположить возможность одновременного определения ДА и АК в условиях ПИА с помощью ДПЭ с двумя рабочими электродами, модифицированными биметаллической и системой Au-Pd.

Разработан способ амперометрического детектирования ДА и АК на ХМЭ с биметаллической системой Au-Pd в проточно-инжекционной системе. Использовали ячейку “wall-jet” с модифицированным ДПЭ. В ячейке такого типа раствор подается перпендикулярно к плоской поверхности электрода. Параллельное расположение рабочих электродов на поверхности ДПЭ позволяет проводить одновременное определение двух веществ при различных потенциалах за одно и то же время (рис. 4, а).

Предварительно для ДА и АК найдены электрохимические и гидродинамические условия регистрации аналитического сигнала на электроде Au-Pd-ПЭ в проточно-инжекционной системе. На рис. 4 представлены зависимости электрокаталитического отклика этого ХМЭ от накладываемого потенциала (E) и скорости потока (u) при проточно-инжекционном определении ДА и АК.

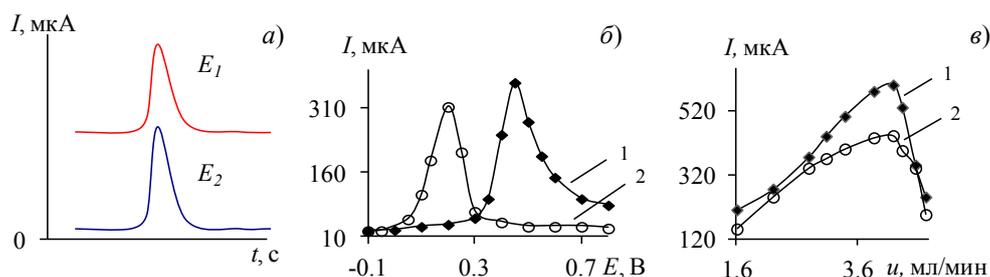


Рис. 4. Аналитический отклик на ДПЭ в условиях ПИА (а), зависимости тока окисления ДА (1) и АК (2) ($C = 5 \cdot 10^{-3}$ М) на ХМЭ с электроосажденной биметаллической системой Au-Pd от накладываемого потенциала (б), от скорости потока (в) в проточно-инжекционной системе, фоновый электролит – 0.1 М H_2SO_4

Табл. 2

Аналитические характеристики определения дофамина и аскорбиновой кислоты на планарном электроде с электроосажденной биметаллической системой Au-Pd на фоне 0.1 М H_2SO_4

Аналит	Диапазон концентраций, М	Уравнение регрессии $\lg I = a + b \lg C$ (I , μA ; C , М)		R
		a	b	
Дофамин	$5 \cdot 10^{-11} \div 5 \cdot 10^{-4}$	3.26 ± 0.01	0.61 ± 0.02	0.9996
Аскорбиновая кислота	$5 \cdot 10^{-10} \div 5 \cdot 10^{-4}$	4.03 ± 0.03	0.66 ± 0.01	0.9997

На основании полученных экспериментальных результатов определены рабочие условия регистрации аналитического сигнала рассматриваемых соединений в проточно-инжекционной системе: $u = 4.2$ мл/мин и E 0.20 и 0.45 В для АК и ДА соответственно. Аналитические характеристики определения органических соединений представлены в табл. 2. В рассматриваемой проточно-инжекционной системе зависимость аналитического сигнала от концентрации аналита в логарифмических координатах линейна в широком диапазоне: от $5 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-11}$ М (ДА) и до $5 \cdot 10^{-10}$ М (АК).

При непрерывном использовании модифицированного электрода в проточно-инжекционной системе электрокаталитический отклик дает хорошую воспроизводимость. Значения относительного стандартного отклонения (S_r) для отклика модифицированного электрода не превышают 2.0 % (при $n = 10$, $P = 0.95$).

Возможность регистрировать два сигнала одновременно приводит к сокращению времени анализа, а также к повышению производительности анализа до 480 определений/час в проточно-инжекционной системе (время отклика ХМЭ составляет 15 с).

ДПЭ с рабочими электродами, модифицированными биметаллической системой Au-Pd, был использован при анализе плазмы крови. Предварительно изучена возможность использования модифицированного электрода при анализе модельной системы, близкой по составу к содержанию АК и ДА в плазме крови здорового человека. Референсные значения содержания АК и ДА в плазме крови здорового человека составляют (30–90) μM и (0.8–1.0) nM соответственно.

Табл. 3

Результаты проточно-инжекционного амперометрического определения дофамина и аскорбиновой кислоты на двойном планарном электроде с биметаллической системой Au-Pd в модельной системе плазмы крови; $n = 6$, $P = 0.95$, $t_{\text{табл}} = 2.57$

Аналит	Содержание мешающего компонента: ДА*, нМ, или АК, мкМ	Введено ДА*, нМ, или АК, мкМ	Найдено ДА*, нМ, или АК, мкМ	S_r
Дофамин	30	2.5*	$2.30^* \pm 0.07$	0.03
	50	2.5*	$2.50^* \pm 0.05$	0.02
Аскорбиновая кислота	0.50*	30	29.0 ± 0.6	0.02
	2.50*	30	31.0 ± 0.6	0.02

Табл. 4

Результаты проточно-инжекционного амперометрического определения дофамина и аскорбиновой кислоты на двойном планарном электроде с биметаллической системой Au-Pd в плазме крови; $n = 6$, $P = 0.95$, $t_{\text{табл}} = 2.57$

Аналит	Референсные значения, М	Найдено, М	S_r
Дофамин	$(0.8-1.0) \cdot 10^{-9}$	$(7.5 \pm 0.3) \cdot 10^{-9}$	0.04
Аскорбиновая кислота	$(3-9) \cdot 10^{-5}$	$(4.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$	0.03

Для оценки взаимного влияния ДА и АК на аналитический сигнал при постоянной концентрации аналита варьировали концентрацию мешающего компонента. Так, определение ДА ($C = 2.5$ нМ) проводили в присутствии 30–50 мкМ АК, а определение АК ($C = 30$ мкМ) – в присутствии 0.50–2.50 нМ ДА. Установлено, что в исследуемом диапазоне концентраций перекрестная активность модификатора не установлена для каждого из этих соединений (табл. 3).

Присутствующие в пробе крови белки могут блокировать поверхность электрода и снижать чувствительность и точность определения, поэтому при анализе крови предварительно их удаляли. Для этих целей к пробе крови добавляли антикоагулянт гепарин и центрифугировали при 3000 об/мин в течение 10 мин, так как используемые по стандартным методикам кислоты для осаждения белков разрушают АК.

Для исключения мешающего влияния мочевой кислоты поверхность рабочего электрода, дающего отклик на ДА, покрывали катионообменной пленкой – нафионом. Присутствующие в плазме крови другие электрофильные соединения не мешают определению ДА и АК, так как не окисляются в рассматриваемой области потенциалов или содержатся в гораздо меньших концентрациях, чем аналиты.

Результаты определения ДА и АК в плазме крови представлены в табл. 4. Установлено, что полученные значения находятся на уровне референсных значений.

Предложенный способ проточно-инжекционного амперометрического определения ДА и АК на модифицированном ДПЭ с каталитическими свойствами способствует повышению чувствительности, селективности, воспроизводимости, а также повышению экспрессности и производительности анализа. Использование двойных планарных электродов в качестве электрохимических детекторов позволяет реализовать многокомпонентный анализ в условиях потока, а использование миниатюрной проточной электрохимической ячейки приводит к сокращению расходов проб, реагентов и образующихся отходов.

Благодарности. Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

Литература

1. Булатов А.В., Москвин А.Л., Москвин Л.Н., Вах К.С., Фалькова М.Т., Шишов А.Ю. Автоматизация и миниатюризация химического анализа на принципах проточных методов (Обзор) // Науч. приборостроение. – 2015. – Т. 25, № 2. – С. 3–26.
2. Яшин Я.А. Амперометрическое детектирование в ВЭЖХ и проточно-инжекционных системах (Обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2012. – Т. 78, № 2. – С. 4–15.
3. Шайдарова Л.Г., Будников Г.К. Амперометрические сенсоры с каталитическими свойствами в органической вольтамперометрии / Под ред. Ю.Г. Власова // Проблемы аналитической химии. Т. 14: Химические сенсоры – М.: Наука, 2011. – С. 203–284.
4. Шайдарова Л.Г., Будников Г.К. Амперометрическое детектирование лекарственных веществ в проточно-инжекционном анализе // Фармацевтический анализ (Серия «Проблемы аналитической химии»). – М. АНРАМАК-МЕДИА, 2013. – С. 580–615.
5. Honeychurch K.C. Design and application of liquid chromatography dual electrode detection // *Electrochemistry*. V. 13 / Eds. C. Banks, R. Mortimer, St. McIntosh. – Royal Soc. Chem., 2015. — P. 1–20. – doi: 10.1039/9781782620273-00001
6. Paixão T.R.L.C., Matos R.C., Bertotti M. Design and characterisation of a thin-layered dual-band electrochemical cell // *Electrochim. Acta*. – 2003. – V. 48, No 6. – P. 691–698. – doi: 10.1016/S0013-4686(02)00738-7.
7. Kumar A.S., Shanmugam R., Nellaiappan S., Thangaraj R. Tea quality assessment by analyzing key polyphenolic functional groups using flow injection analysis coupled with a dual electrochemical detector // *Sens. Actuators, B*. – 2016. – V. 227. – P. 352–361.
8. Paixão T.R.L.C., Matos R.C., Bertotti M. Development of a dual-band amperometric detector for determination of ascorbic acid and glucose // *Electroanalysis*. – 2003. – V. 15, No 23. – P. 1884–1889. – doi: 10.1002/elan.200302773.
9. Fung Y.S., Mo S.Y. Determination of amino-acids and proteins by dual-electrode detection in a flow system // *Anal. Chem*. – 1995. – V, 67, No 6. – P.1121–1124. – doi: 10.102/ac00102a016.
10. Gluck M.R., Santana L.A., Granson H., Yahr M.D. Novel dopamine releasing response of an anti-convulsant agent with possible anti-Parkinson's activity // *J. Neural Transm*. – 2004. – V. 111, No 6. – P. 713–724. – doi: 10.1007/s00702-004-0107-1.
11. Biswas S., Chakraborty D., Das R., Bandyopadhyay R., Pramanik P. A simple synthesis of nitrogen doped porous graphitic carbon: Electrochemical determination of paracetamol in presence of ascorbic acid and p-aminophenol // *Anal. Chim. Acta*. – 2015. – V. 890. – P. 98–107. – doi: 10.1016/j.aca.2015.07.045.
12. Amin D. Titrimetric determination of catecholamines and related compounds via bromine oxidation and substitution // *Analyst*. – 1986. – V. 111, No 2. – P. 255–257.
13. Hugles D.E. Titrimetric determination of ascorbic acid with 2,6-dichlorophenol indophenol in commercial liquid diets // *J. Pharm. Sci*. – 1983. – V. 72, No 2. – P.126–129. – doi: 10.1002/jps.2600720208.
14. Sastry C.S., Das V.G., Rao K.E. Spectrophotometric methods for the determination of o-dihydroxybenzene derivatives // *Analyst*. – 1985. – V. 110, No 4. – P. 395–398.

15. Ruiz B.G., Roux S., Courtois F., Bonazzi C. Spectrophotometric method for fast quantification of ascorbic acid and dehydroascorbic acid in simple matrix for kinetics measurements // *Food Chem.* – 2016. – V. 211. – P. 583–589. – doi: 10.1016/j.foodchem.2016.05.107.
16. Kukoc-Modun L., Biocic M., Radić N. Indirect method for spectrophotometric determination of ascorbic acid in pharmaceutical preparations with 2,4,6-tripyridyl-s-triazine by flow-injection analysis // *Talanta.* – 2012. – V. 96. – P. 174–179. – doi: 10.1016/j.talanta.2011.09.013.
17. Wang S., Du L., Wang L., Zhuang H. Flow injection with inhibited chemiluminescence method for the determination of dopamine hydrochloride // *Anal. Sci.* – 2004. – V. 20, No 2. – P. 315–317. – doi: 10.2116/analsci.20.315.
18. Chen H., Wang Q., Shen Q., Liu X., Li W., Nie Z., Yao S. Nitrogen doped graphene quantum dots based long-persistent chemiluminescence system for ascorbic acid imaging // *Biosens. Bioelectron.* – 2017. – V. 91. – P. 878–884. – doi: 10.1016/j.bios.2017.01.061.
19. Lima J.L.F.C., Montenegro M.C.B.S.M. Dopamine ion-selective electrode or potentiometry in pharmaceutical preparations // *Microchim. Acta.* – 1999. – V. 131, No 3–4. – P. 187–190. – doi: 10.1007/PL00010030.
20. Şahin M., Özcan L., Usta B., Şahin Y. Determination of ascorbic acid by polypyrrole potentiometric detector in ion chromatography // *Biosens. Bioelectron.* – 2009. – V. 24, No 12. – P. 3492–3497. – doi: 10.1016/j.bios.2009.05.005.
21. Kim J., Park H., Ryu J., Jeon O., Paeng I.Rh. Competitive enzyme-linked immunosorbent assay for a selective and sensitive determination of dopamine in the presence of ascorbic acid and uric acid // *J. Immunoassay Immunochem.* – 2010. – V. 31, No 1. – P. 33–44. – doi: 10.1080/15321810903404988.
22. Kumarathasan P., Vincent R. New approach to the simultaneous analysis of catecholamines and tyrosines in biological fluids // *J. Chromatogr. A.* – 2003. – V. 987, No 1–2. – P. 349–358. – doi: 10.1016/S0021-9673(02)01598-4.
23. Ragab G. H., Nohta H., Zaitso K. Chemiluminescence determination of catecholamines in human blood plasma using 1,2-bis(3-chlorophenyl)ethylenediamine as pre-column derivatizing reagent for liquid chromatography // *Anal. Chim. Acta.* – 2000. – V. 403, No 1–2. – P. 155–160. – doi: 10.1016/S0003-2670(99)00637-6.
24. Kand'ár R., Drábková P., Hampl R. The determination of ascorbic acid and uric acid in human seminal plasma using an HPLC with UV detection // *J. Chromatogr. B.* – 2011. – V. 879, No 26. – P. 2834–2839. – doi: 10.1016/j.jchromb.2011.08.007.
25. Зех К. Биогенные амины // *Высокоэффективная жидкостная хроматография в биохимии* / Под ред. А. Хеншен и др.; пер. с англ. А. П. Синицына. – М.: Мир, 1988. – С. 350–382.
26. Шайдарова Л.Г., Будников Г.К. Химически модифицированные электроды на основе благородных металлов, полимерных пленок или их композитов в органической вольтамперометрии // *Журн. аналит. химии.* – 2008. – Т. 63, № 10. – С. 1014–1037.
27. Venton B. J., Wightman R. M. Psychoanalytical electrochemistry: Dopamine and behavior // *Anal. Chem.* – 2003. – V. 75, No 19. – P. 414A–421A. – doi: 10.1021/ac031421c.
28. Matos R.C., Augelli M.A., Lago C.L., Agnes L. Flow injection analysis-ampereometric determination of ascorbic and uric acids in urine using arrays of gold microelectrodes modified by electrodeposition of palladium // *Anal. Chem. Acta.* – 2000. – V. 404, No 1. – P. 151–157. – doi: 10.1016/S0003-2670(99)00674-1.
29. Liu M.-M., Han Sh.-M., Zheng X.-W., Han L.-L., Liu T., Yu Zh.-Y. Experimental and theoretical prediction of the redox potential of dopamine and its supramolecular complex with glycine // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2015. – V. 10, No 1. – P. 235–247.
30. Лурье Ю.Ю. *Справочник по аналитической химии* – М.: Химия, 1971. – 456 с.

31. Шайдарова Л.Г., Челнокова И.А., Гедмина А.В., Будников Г.К. Совместное вольтамперометрическое определение дофамина и аскорбиновой кислоты на электроде, модифицированном бинарной системой золото-палладий // Журн. аналит. химии. – 2009. – Т. 64, № 1. – С. 43–51.

Поступила в редакцию
12.09.17

Шайдарова Лариса Геннадиевна, доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: larisashaidarova@mail.ru

Лексина Юлия Александровна, аспирант кафедры аналитической химии

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: leksina_yulia@mail.ru

Челнокова Ирина Александровна, кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: irina.chelnokova@mail.ru

Ильина Марина Андреевна, ассистент кафедры аналитической химии

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: marina_ilina16@mail.ru

Гедмина Анна Владимировна, кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: anna.gedmina@mail.ru

Будников Герман Константинович, доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: Herman.Budnikov@kpfu.ru

**Dual Screen-Printed Electrode Modified by Gold – Palladium Binary System
for Flow-Injection Amperometric Determination of Dopamine and Ascorbic Acid**

L.G. Shaidarova^{*}, *Y.A. Leksina*^{**}, *I.A. Chelnokova*^{***}, *M.A. Il'ina*^{****},
A.V. Gedmina^{*****}, *H.C. Budnikov*^{*****}

Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia

E-mail: ^{*}*larisashaidarova@mail.ru*, ^{**}*leksina_yulia@mail.ru*, ^{***}*irina.chelnokova@mail.ru*,
^{****}*marina_ilinal6@mail.ru*, ^{*****}*anna.gedmina@mail.ru*, ^{*****}*Herman.Budnikov@kpfu.ru*

Received September 12, 2017

Abstract

The gold – palladium binary system electrode posited on the surface of screen-printed carbon electrodes exhibits electrocatalytic activity in the oxidation of dopamine and ascorbic acid. The effect is reflected in a decrease of overvoltage and an increase of oxidation current of organic compounds. The possibility of simultaneous voltammetric determination of dopamine and ascorbic acid at dual screen-printed electrode modified by gold – palladium binary system has been established. A method of flow-injection amperometric determination of dopamine and ascorbic acid on this electrode has been introduced. A linear dependence of the response on analytes has been observed in the ranges from $5 \cdot 10^{-11}$ to $5 \cdot 10^{-4}$ M and from $5 \cdot 10^{-10}$ to $5 \cdot 10^{-4}$ M for dopamine and ascorbic acid, respectively.

Keywords: chemically modified electrodes, gold – palladium binary system, dual screen-printed electrode, amperometric determination of dopamine and ascorbic acid, flow-injection analysis

Acknowledgments. The work is performed according to the Russian Government Program of Competitive Growth of Kazan Federal University.

Figure Captions

- Fig. 1. The scheme of flow-injection system: 1 – squeeze pump, 2 – injector, 3– flowing liquid junction cell, 4– biopotentiostat.
- Fig. 2. Cyclic voltammetric curves obtained on a screen-printed electrode modified by the Au-Pd binary system in the absence (1) and presence (2) of dopamine ($C = 1 \cdot 10^{-3}$ M), background electrolyte – 0.1 M H_2SO_4 (a); graphs showing the dependence of current parameters on substrate concentration (b) and the value of I/\sqrt{v} on \sqrt{v} (c) in dopamine oxidation on chemically modified electrode.
- Fig. 3. Cyclic voltammetric curves obtained on a screen-printed electrode with the Au-Pd binary system in the absence (1) and presence of ascorbic acid and dopamine (2) ($C = 1 \cdot 10^{-3}$ M), background electrolyte – 0.1 M H_2SO_4 (a). The scheme of electrocatalysis on chemically modified electrode (b).
- Fig. 4. Analytical response on dual screen-printed electrode under the conditions of flow-injection analysis (a), dependence of the oxidation current of dopamine (1) and ascorbic acid (2) ($C = 5 \cdot 10^{-3}$ M) on chemically modified electrode with the Au-Pd electrodeposited binary system on the applied potential (b), and current rate (c) in the flow-injection system, background electrolyte – 0.1 M H_2SO_4 .

References

1. Bulatov A.V., Moskvina A.L., Moskvina L.N., Vakh K.S., Falkova M.T., Shishov A.Yu. Automatization and miniaturization of chemical analysis based on the principles of flow methods (Review). *Nauchn. Priborostr.*, 2015, vol. 25, no. 2, pp. 3–26. (In Russian)

2. Yashin Ya.A. Amperometric detection in HPLC and flow-injection systems (Review). *Zavod. Lab. Diagn. Mater.*, 2012, vol. 78, no. 2, pp. 4–15. (In Russian)
3. Shaidarova L.G., Budnikov G.K. Amperometric sensors with catalytic properties in organic voltammetry. In: *Problemy analiticheskoi khimii* [Problems of Analytical Chemistry]. Vol. 14: Chemical Sensors. Moscow, Nauka, 2011, pp. 203–284. (In Russian)
4. Shaidarova L.G., Budnikov G.K. Amperometric detection of drugs in flow injection analysis. In: *Farmatsevticheskii analiz* [Pharmaceutical Analysis]. Ser.: Problems of Analytical Chemistry. Moscow, ANRAMAK-MEDIA, 2013, pp. 580–615. (In Russian)
5. Honeychurch K.C. Design and application of liquid chromatography dual electrode detection. In: Banks C., Mortimer R., McIntosh St. (Eds.) *Electrochemistry*. Vol. 13. R. Soc. Chem., 2015, pp. 1–20. doi: 10.1039/9781782620273-00001.
6. Paixão T.R.L.C., Matos R.C., Bertotti M. Design and characterisation of a thin-layered dual-band electrochemical cell. *Electrochim. Acta*, 2003, vol. 48, no. 6, pp. 691–698. doi: 10.1016/S0013-4686(02)00738-7.
7. Kumar A.S., Shanmugam R., Nellaiappan S., Thangaraj R. Tea quality assessment by analyzing key polyphenolic functional groups using flow injection analysis coupled with a dual electrochemical detector. *Sens. Actuators, B*, 2016, vol. 227, pp. 352–361.
8. Paixão T.R.L.C., Matos R.C., Bertotti M. Development of a dual-band amperometric detector for determination of ascorbic acid and glucose. *Electroanalysis*, 2003, vol. 15, no. 23, pp. 1884–1889. doi: 10.1002/elan.200302773.
9. Fung Y.S., Mo S.Y. Determination of amino-acids and proteins by dual-electrode detection in a flow system. *Anal. Chem.*, 1995, vol. 67, no. 6, pp. 1121–1124. doi: 10.102/ac00102a016.
10. Gluck M.R., Santana L.A., Granson H., Yahr M.D. Novel dopamine releasing response of an anti-convulsant agent with possible anti-Parkinson's activity. *J. Neural Transm.*, 2004, vol. 111, no. 6, pp. 713–724. doi: 10.1007/s00702-004-0107-1.
11. Biswas S., Chakraborty D., Das R., Bandyopadhyay R., Pramanik P. A simple synthesis of nitrogen doped porous graphitic carbon: Electrochemical determination of paracetamol in presence of ascorbic acid and p-aminophenol. *Anal. Chim. Acta.*, 2015, vol. 890, pp. 98–107. doi: 10.1016/j.aca.2015.07.045.
12. Amin D. Titrimetric determination of catecholamines and related compounds via bromine oxidation and substitution. *Analyst*, 1986, vol. 111, no. 2, pp. 255–257.
13. Hugles D.E. Titrimetric determination of ascorbic acid with 2,6-dichlorophenol indophenol in commercial liquid diets. *J. Pharm. Sci.*, 1983, vol. 72, no. 2, pp. 126–129. doi: 10.1002/jps.2600720208.
14. Sastry C.S., Das V.G., Rao K.E. Spectrophotometric methods for the determination of o-dihydroxybenzene derivatives. *Analyst*, 1985, vol. 110, no. 4, pp. 395–398.
15. Ruiz B.G., Roux S., Courtois F., Bonazzi C. Spectrophotometric method for fast quantification of ascorbic acid and dehydroascorbic acid in simple matrix for kinetics measurements. *Food Chem.*, 2016, vol. 211, pp. 583–589. doi: 10.1016/j.foodchem.2016.05.107.
16. Kukoc-Modun L., Biocic M., Radić N. Indirect method for spectrophotometric determination of ascorbic acid in pharmaceutical preparations with 2,4,6-tripyridyl-s-triazine by flow-injection analysis. *Talanta*, 2012, vol. 96, pp. 174–179. doi: 10.1016/j.talanta.2011.09.013.
17. Wang S., Du L., Wang L., Zhuang H. Flow injection with inhibited chemiluminescence method for the determination of dopamine hydrochloride. *Anal. Sci.*, 2004, vol. 20, no. 2, pp. 315–317. doi: 10.2116/analsci.20.315.
18. Chen H., Wang Q., Shen Q., Liu X., Li W., Nie Z., Yao S. Nitrogen doped graphene quantum dots based long-persistent chemiluminescence system for ascorbic acid imaging. *Biosens. Bioelectron.*, 2017, vol. 91, pp. 878–884. doi: 10.1016/j.bios.2017.01.061.
19. Lima J.L.F.C., Montenegro M.C.B.S.M. Dopamine ion-selective electrode or potentiometry in pharmaceutical preparations. *Microchim. Acta.*, 1999, vol. 131, nos. 3–4, pp. 187–190. doi: 10.1007/PL00010030.
20. Sahin M., Özcan L., Usta B., Sahin Y. Determination of ascorbic acid by polypyrrole potentiometric detector in ion chromatography. *Biosens. Bioelectron.*, 2009, vol. 24, no. 12, pp. 3492–3497. doi: 10.1016/j.bios.2009.05.005.

21. Kim J., Park H., Ryu J., Jeon O., Paeng I.Rh. Competitive enzyme-linked immunosorbent assay for a selective and sensitive determination of dopamine in the presence of ascorbic acid and uric acid. *J. Immunoassay Immunochem.*, 2010, vol. 31, no. 1, pp. 33–44. doi: 10.1080/15321810903404988.
22. Kumarathasan P., Vincent R. New approach to the simultaneous analysis of catecholamines and tyrosines in biological fluids. *J. Chromatogr. A*, 2003, vol. 987, nos. 1–2, pp. 349–358. doi: 10.1016/S0021-9673(02)01598-4.
23. Ragab G. H., Nohta H., Zaitso K. Chemiluminescence determination of catecholamines in human blood plasma using 1,2-bis(3-chlorophenyl)ethylenediamine as pre-column derivatizing reagent for liquid chromatography. *Anal. Chim. Acta*, 2000, vol. 403, nos. 1–2, pp. 155–160. doi: 10.1016/S0003-2670(99)00637-6.
24. Kand'ar R., Drábková P., Hampl R. The determination of ascorbic acid and uric acid in human seminal plasma using an HPLC with UV detection. *J. Chromatogr. B*, 2011, vol. 879, no. 26, pp. 2834–2839. doi: 10.1016/j.jchromb.2011.08.007.
25. Zech K. Biogenic amines. In: Henschen A. (Ed.) *Vysokoeffektivnaya zhidkostnaya khromatografiya v biokhīmii* [High Performance Liquid Chromatography in Biochemistry]. Moscow, Mir, 1988, pp. 350–382. (In Russian)
26. Shaidarova L.G., Budnikov G.K. Chemically modified electrodes based on noble metals, polymer films, or their composites in organic voltammetry. *J. Anal. Chem.*, 2008, vol. 63, no. 10, pp. 922–942. doi: 10.1134/S106193480810002X.
27. Venton B. J., Wightman R. M. Psychoanalytical electrochemistry: Dopamine and behavior. *Anal. Chem.*, 2003, vol. 75, no. 19, pp. 414A–421A. doi: 10.1021/ac031421c.
28. Matos R.C., Augelli M.A., Lago C.L., Angnes L. Flow injection analysis-ampereometric determination of ascorbic and uric acids in urine using arrays of gold microelectrodes modified by electrodeposition of palladium. *Anal. Chem. Acta*, 2000, vol. 404, no. 1, pp. 151–157. doi: 10.1016/S0003-2670(99)00674-1.
29. Liu M.-M., Han Sh.-M., Zheng X.-W., Han L.-L., Liu T., Yu Zh.-Y. Experimental and theoretical prediction of the redox potential of dopamine and its supramolecular complex with glycine. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2015, vol. 10, no. 1, pp. 235–247.
30. Lurie Yu.Yu. *Spravochnik po analiticheskoi khīmii* [Handbook of Analytical Chemistry]. Moscow, Khimia, 1971, 274 p. (In Russian)
31. Shaidarova L.G., Chelnokova I.A., Gedmina A.V., Budnikov G.K. Simultaneous voltammetric determination of dopamine and ascorbic acid on electrode modified by gold-palladium binary system. *J. Anal. Chem.*, 2009, vol. 64, no. 1, pp. 36–43. doi: 10.1134/S1061934809010080.

Для цитирования: Шайдарова Л.Г., Лексина Ю.А., Челнокова И.А., Ильина М.А., Гедмина А.В., Будников Г.К. Двойной планарный электрод с биметаллической системой золото – палладий для проточно-инжекционного амперометрического определения дофамина и аскорбиновой кислоты // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2018. – Т. 160, кн. 1. – С. 40–53.

For citation: Shaidarova L.G., Leksina Y.A., Chelnokova I.A., Il'ina M.A., Gedmina A.V., Budnikov H.C. Dual screen-printed electrode modified by gold – palladium binary system for flow-injection amperometric determination of dopamine and ascorbic acid. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2018, vol. 160, no. 1, pp. 40–53. (In Russian)