

УДК 543.253:541.128.13

**КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ  
И ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
ЦИСТЕИНА НА ЭЛЕКТРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ  
ПЛЕНКОЙ ГЕКСАЦИАНОКОБАЛЬТАТА  
ИЛИ ГЕКСАЦИАНОРУТЕНАТА ОСМИЯ**

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

**Аннотация**

Неорганическая пленка из гексацианокобальтата(III) или гексацианорутената(II) осмия(III), осажденная на поверхности стеклоуглеродного электрода, проявляет электрокаталитическую активность при окислении цистеина. Каталитический эффект выражается в уменьшении потенциала его окисления и многократном увеличении тока. Наибольший каталитический эффект наблюдается на электроде с пленкой из гексацианокобальтата осмия. Найдены рабочие условия получения этой полимерной пленки на поверхности стеклоуглерода и регистрации максимального электрокаталитического эффекта на модифицированном электроде. Предложен способ амперометрического детектирования цистеина на этом электроде в условиях проточно-инжекционного анализа. Линейная зависимость аналитического сигнала от концентрации аналита наблюдается до  $5 \cdot 10^{-6}$  М в стационарном режиме и до  $5 \cdot 10^{-7}$  М в проточных условиях.

**Ключевые слова:** электрокатализ, химически модифицированные электроды, гексацианометаллаты, электроанализ, вольтамперометрическое определение цистеина, проточно-инжекционный анализ.

**Введение**

Гексацианометаллаты (ГЦМ) переходных металлов – это класс неорганических комплексных соединений, обладающих ионообменными, электрохимическими, электрохромными и электрокаталитическими свойствами [1–4]. Пленки ГЦМ – типичный пример электроактивных полимеров, неподвижные редокс-центры которых могут обмениваться электронами, что приводит к наличию у них проводимости [5]. Среди ГЦМ, используемых для модифицирования электродов, наиболее полным набором полезных свойств, включая форму, размер, заряд, физическую и химическую устойчивость, высокую способность к ионному обмену в микроскопическом окружении, обладают твердые гексацианоферраты металлов (ГЦФМ) [1, 6–8]. Интерес к этим соединениям вызван прежде всего их эффективными медиаторными свойствами, а также доступностью и простотой их получения.

Существует множество способов получения ГЦМ на поверхности электрода: химическое и электрохимическое осаждение, адсорбция, введение в полимерную матрицу, механическая иммобилизация ГЦМ на поверхности электрода

или ковалентная сшивка, например ГЦФ с монослоями серосодержащего соединения на золотом электроде [6].

Немало работ посвящено исследованию структуры и свойств ГЦФ переходных металлов: ГЦФ хрома [9], марганца [10], железа [3], кобальта [11, 12], никеля [4, 7], меди [13], цинка [14], рутения [15], палладия [16], индия [17, 18], осмия [19]. Металлические или углеродные электроды с сформированными на их поверхности тонкими пленками ГЦФМ являются типичными примерами модифицированных электродов.

Среди ГЦМ-пленок наиболее хорошо изучены свойства берлинской лазури и ее аналогов [20, 21]. В качестве недостатков таких пленок можно отметить невысокую электрокаталитическую активность и стабильность отклика электрода, что ограничивает их применение в электроанализе. Использование неорганических пленок, полученных в результате перекрестного связывания частиц ГЦМ с ионами платиновых металлов, позволяет устранить этот недостаток [22, 23]. Поэтому поиск и разработка ХМЭ на основе неорганических проводящих полимерных пленок, проявляющих высокую электрокаталитическую активность и стабильность аналитического сигнала, является перспективным направлением электроаналитической химии.

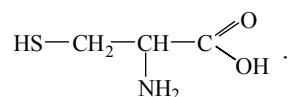
В настоящей статье рассмотрена возможность вольтамперометрического определения цистеина на электроде из стеклоуглерода (СУ), модифицированном пленками из гексацианокобальтата(III) осмия(III) (ГЦКО) и гексацианорутената(II) осмия(III) (ГЦРО).

## 1. Экспериментальная часть

Циклические вольтамперограммы регистрировали с помощью вольтамперографа Экотест-ВА (ООО «ЭКОНИКС-ЭКСПЕРТ», Россия). При регистрации вольтамперных кривых использовали трехэлектродную ячейку. В качестве индикаторного электрода применяли электрод из СУ с рабочей поверхностью  $0.1 \text{ см}^2$ , а также СУ с электроосажденными пленками гексацианорутената(II) осмия(III) (ГЦРО-СУ) и гексацианокобальтата(III) осмия(III) (ГЦКО-СУ). Электродом сравнения служил хлоридсеребрянный электрод, вспомогательным – платиновая проволока. Циклические вольтамперограммы регистрировали при скорости наложения потенциала ( $v$ ) 20 мВ/с. При изучении природы предельного тока и некоторых кинетических параметров окисления цистеина рассматривали зависимости величины тока и потенциала окисления от скорости наложения потенциала, которую варьировали в диапазоне от 10 до 100 мВ/с. Перед модификацией электрод из СУ шлифовали на фильтровальной бумаге и кальке, промывали бидистиллированной водой и активировали многократным сканированием потенциала в 0.5 М растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Пленку ГЦРО получали из водного раствора 1 мМ  $\text{OsCl}_3$  и 1 мМ  $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$  (марки «ч.» фирмы Aldrich) в 0.01 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а пленку ГЦКО – из раствора 1 мМ  $\text{OsCl}_3$  и 1 мМ  $\text{K}_4[\text{Co}(\text{CN})_6]$  (марки «ч.» фирмы Aldrich) в 0.1 М  $\text{NaCl}$  в присутствии 0.01 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Электроосаждение неорганических полимерных пленок проводили потенциодинамически, изменяя потенциал в области от  $-0.20$  до  $0.60$  В в течение 15 циклов со скоростью  $v$  100 мВ/с.

Объектом исследования является серосодержащая аминокислота – цистеин со структурной формулой



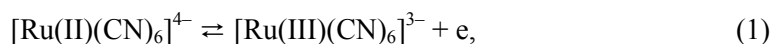
Стандартный раствор цистеина с концентрацией  $1 \cdot 10^{-3}$  М готовили растворением его точной навески в водном растворе фоновго электролита. Растворы с меньшими концентрациями получали последовательным разбавлением исходного стандарта. В качестве фоновых электролитов использовали 0.01 М раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в том числе с 0.1 М NaCl или 0.1 М KCl. Контроль pH растворов осуществляли с помощью pH-метра типа pH – 150. Измерения в условиях ПИА проводили на установке, включающей перистальтический насос, инжектор, проточную электрохимическую ячейку и регистрирующее устройство [24]. Подачу и слив растворов осуществляли по проточным коммуникациям, изготовленным из силиконовых трубок с внутренним диаметром 2.0 мм. Инъекцию осуществляли микрошприцем через уплотнительную мембрану.

## 2. Результаты и их обсуждение

**Электрохимическое поведение электроосажденной на стеклоуглеродном электроде пленки гексацианорутената(II) осмия(III).** На рис. 1, а представлена циклическая вольтамперограмма осаждения ГЦРО-пленки из раствора, содержащего 1 мМ  $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$  и 1 мМ  $\text{OsCl}_3$  в 0.01 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . На анодной ветви вольтамперограммы при начальном циклировании потенциала наблюдается пик при  $E \sim +0.80$  В, соответствующий окислению Os(III) до Os(IV). При последующем циклировании потенциала наблюдается появление нового обратимого пика  $E +0.55$  В, который растет при каждом последующем сканировании потенциала, при этом пик при  $E \sim +0.80$  В уменьшается. Пик при  $E +0.55$  В относят к редокс-паре  $\text{Ru}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Ru}(\text{CN})_6^{2-}$ , то есть к окислению внутрисферного рутения [25]. Рост пленки наблюдается только при осаждении ее из кислых растворов (pH фоновго электролита при этом можно варьировать от 2 до 4), при pH > 4 электроосаждение пленки не происходит.

На циклической вольтамперограмме, полученной на ХМЭ с пленкой ГЦРО на фоне 0.01 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , регистрируются три хорошо выраженных анодных и обратных катодных пиков (рис. 1, б). Пики, наблюдаемые при  $E +0.55$  В, можно отнести к окислению внутрисферного рутения в форме  $\text{Ru}(\text{CN})_6^{2-}$ , а при  $E +0.80$  и  $+1.10$  В – к изменению степени окисления оксо-форм внешнесферного осмия по аналогии с электрохимическим поведением осадка оксида осмия [26], на вольтамперограмме которого регистрируются две пары анодно-катодных пиков, соответствующие электронным переходам  $\text{Os(II)} \rightarrow \text{Os(III)}$  и  $\text{Os(III)} \rightarrow \text{Os(IV)}$ .

Наблюдаемые пики на кривых, регистрируемых в области потенциалов от  $-0.2$  до  $+1.2$  В, можно отнести к стадиям:



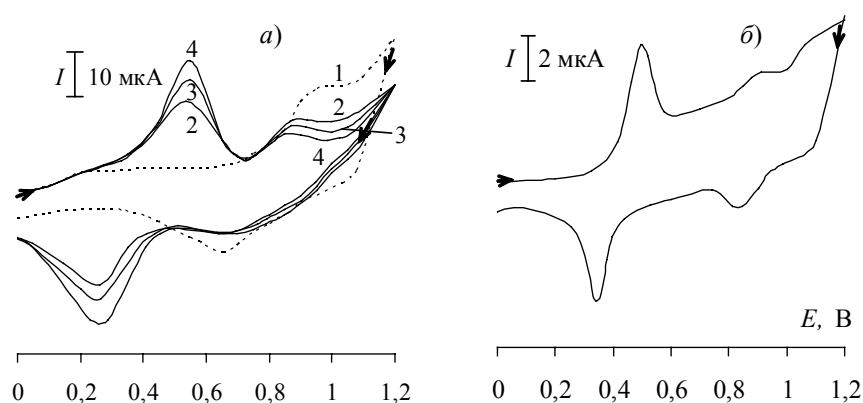


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы электроосаждения ГЦРО-пленки на СУ из раствора, содержащего 1 мМ  $K_4[Ru(CN)_6]$  и 1 мМ  $OsCl_3$  в 0.01 М  $H_2SO_4$  от количества циклов сканирования в выбранной области потенциала (а), циклическая вольтамперограмма, регистрируемая на электроде ГЦРО-СУ в растворе 0.01 М  $H_2SO_4$  (б)

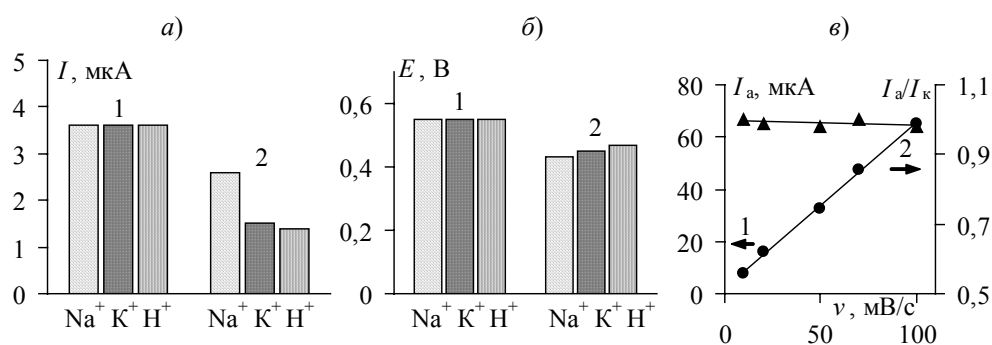


Рис. 2. Зависимость тока (а) и потенциала пика (б) на вольтамперограмме, полученной на ХМЭ с пленкой ГЦРО (1) и ГЦКО (2), от природы катиона фонового электролита, зависимость тока пика окисления (1) и отношения токов анодного и катодного пиков (2) на вольтамперограмме, полученной на ХМЭ с пленкой ГЦРО при  $E +0.55$  В от скорости наложения потенциала (в)

Стабилизация вольтамперных характеристик ХМЭ с пленкой из ГЦРО облегчается благодаря способности осмия, как и рутения, образовывать кислородные мостики [27].

Введение в состав фонового электролита (0.01 М  $H_2SO_4$ ) иона щелочного металла или варьирование природы иона щелочного металла ( $Na^+$  или  $K^+$ ) существенного влияния на электрохимические характеристики ГЦРО не оказывает (рис. 2, а, б, диаграмма 1).

На форму циклической вольтамперограммы изменение скорости наложения потенциала в диапазоне от 10 до 100 мВ/с не влияет. Величина анодного пика линейно зависит от скорости наложения потенциала ( $\nu$ ) (рис. 2, в, зависимость 1), а зависимость отношения анодного тока пика к катодному току пика ( $I_a/I_k$ ) от  $\nu$  практически не меняется (рис. 2, в, зависимость 2), что характерно для поверхностно-контролируемых процессов.

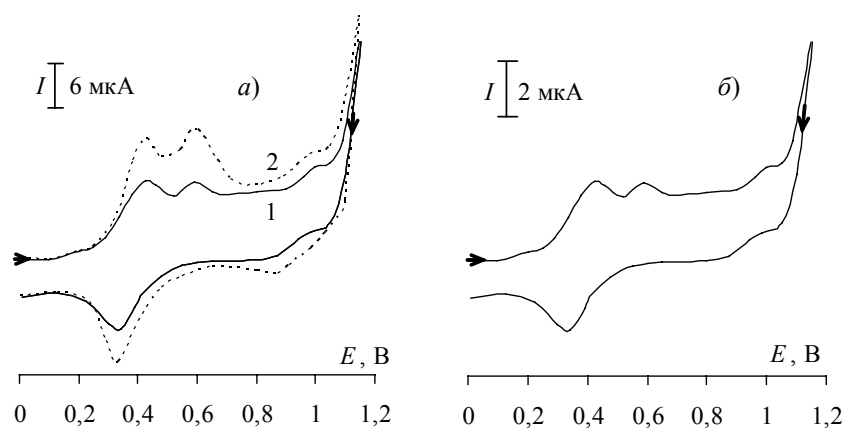
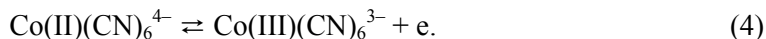


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы электроосаждения ГЦКО-пленки на СУ из раствора, содержащего 1.0 мМ (кривая 1) и 2.5 мМ (кривая 2)  $K_3[Co(CN)_6]$  и 1.0 мМ  $OsCl_3$  (а) и циклическая вольтамперограмма, полученная на ХМЭ с пленкой ГЦКО, на фоне 0.1 М  $NaCl$  с рН 2.0 (б)

**Электрохимическое поведение электроосажденной на стеклоуглеродном электроде пленки гексацианокобальтата(III) осмия(III).** На рис. 3, а представлена циклическая вольтамперограмма осаждения ГЦКО-пленки из раствора, содержащего 1 мМ  $OsCl_3$  и 1 мМ  $K_4[Co(CN)_6]$  в 0.1 М  $NaCl$  в присутствии 0.01 М  $H_2SO_4$ .

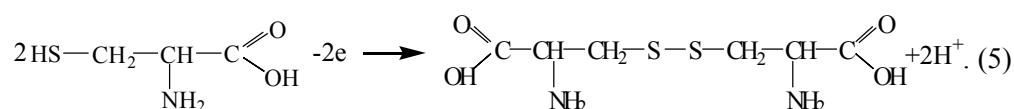
На анодной ветви циклической кривой, полученной на электроде ГЦКО-СУ, в области потенциалов от +0.3 до +0.6 В (рис. 3, а, кривая 1) наблюдается разделение пика, что обычно связывают с электроокислением различных стехиометрических форм гексацианометаллата. В литературе указаны разные причины такого разделения, а именно химическое взаимодействие между ионами фонового электролита и иммобилизованной пленкой ГЦМ, электростатические факторы, а также поляризационная способность катионов [28]. Такое же разделение пика наблюдается и на циклической вольтамперограмме, полученной на ХМЭ с пленкой ГЦКО (рис. 3, б). При увеличении концентрации соединения  $K_3[Co(CN)_6]$  в растворе, из которого проводили осаждение неорганической пленки, наблюдался рост высоты двух пиков при  $E +0.42$  В и  $E +0.58$  В (рис. 3, а, кривая 2). Можно предположить, что при этих потенциалах происходит окисление внутрисферного кобальта в двух разных по стехиометрическому составу комплексов ГЦКО согласно схеме:



Пик, наблюдаемый в области потенциалов +0.90 В на вольтамперограмме осаждения пленки ГЦКО на СУ и на ХМЭ с пленкой ГЦКО, можно отнести к окислению оксо-форм осмия по аналогии с электрохимическими свойствами оксидов осмия [24]. Для пленки из ГЦКО установлено влияние фонового электролита на ее электрохимические характеристики (рис. 2, а, б, диаграмма 2). Так, наилучшие вольтамперные характеристики (большее значение тока и меньшее значение потенциала пика окисления внутрисферного металла) наблюдаются на фоне солей ионов  $Na^+$  при рН 2.0 (рис. 2, а, б, диаграмма 2).

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

**Электрокаталитическое окисления цистеина на модифицированных гексацианометаллатами электродах.** Цистеин окисляется на немодифицированном СУ в кислой среде (0.01 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) необратимо и с перенапряжением при  $E_p + 0.85$  В (рис. 4, а). Электродная реакция включает перенос двух электронов, который сопровождается переносом 2 протонов с образованием окисленной формы цистеина – цистина:



При повторной регистрации вольтамперограммы электрохимический сигнал не воспроизводится, что значительно затрудняет использование электрода из СУ для вольтамперометрического определения цистеина.

Сопоставлено электроокисление цистеина на рассматриваемых ХМЭ.

При окислении цистеина на ХМЭ с пленками из ГЦРО и ГЦКО на анодной ветви циклических вольтамперограмм (рис. 4, б, з, кривая 2) наблюдается значительное увеличение тока в пике при  $E + 0.55$  В. В этой же области потенциалов на фоновых кривых ХМЭ с пленками ГЦРО и ГЦКО наблюдаются максимумы тока, характерные для редокс-пары Ru(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>/Ru(CN)<sub>6</sub><sup>2-</sup> (рис. 4, б, кривая 1) и Co(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>/Co(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup> (рис. 4, з, кривая 1) соответственно.

Многokратный прирост тока при  $E + 0.55$  В и линейная зависимость величины тока пика от концентрации субстрата (рис. 4, в) позволяют отнести этот ток окисления цистеина к каталитическому. Наибольший электрокаталитический эффект, выраженный в отношении величин каталитического тока ( $I_{\text{кат}}$ ) и тока окисления модификатора ( $I_{\text{мод}}$ ), регистрируется на ХМЭ с пленкой из ГЦКО, для которого  $I_{\text{кат}}/I_{\text{мод}}$  равно 29.0. Уменьшение потенциала каталитического окисления цистеина на этом ХМЭ ( $E_{\text{кат}}$ ) по сравнению с потенциалом его окисления на СУ ( $E_S$ ) ( $\Delta E = E_S - E_{\text{кат}}$ ) составляет ~300 мВ (табл. 1). Поэтому дальнейшие исследования проводили на ХМЭ с пленкой ГЦКО.

Для выяснения особенностей электроокисления цистеина на ХМЭ изучена зависимость тока пика ( $I_p$ ) от скорости наложения ( $\nu$ ) потенциала (рис. 5).

Значение критерия Семерано (коэффициента скорости электродного процесса), полученное из логарифмической зависимости величины тока пика от скорости наложения потенциала ( $\text{tg } \alpha = \Delta \lg I_p / \Delta \lg \nu$ ) [29]), равно 0.38 (рис. 5, а, зависимость 1), что свидетельствует о кинетической природе тока. В то же время

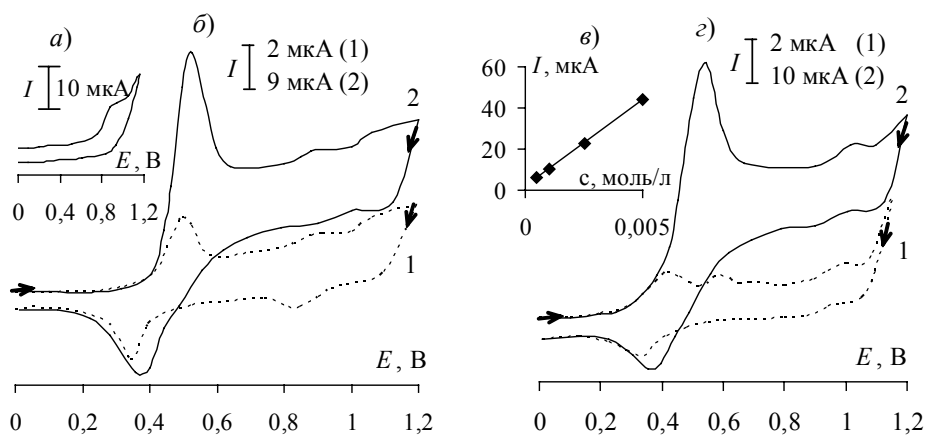


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы, полученные на СУ (а), ГЦРО-СУ (б) и ГЦКО-СУ (с) в отсутствие (б, с кривая 1) и в присутствии (а, б, с, кривая 2) цистеина на фоне 0.01 М раствора  $H_2SO_4$  (а, б) и 0.1 М раствора NaCl с pH 2.0 (с); зависимость тока окисления цистеина на ХМЭ с пленкой ГЦКО от его концентрации (д)

Табл. 1

Вольтамперные характеристики, полученные при окислении цистеина на ХМЭ

Электрод	$I_{\text{мод}}$	$E_{\text{мод}}$	$I_{\text{кат}}$	$E_{\text{кат}}$	$I_{\text{кат}}/I_{\text{мод}}$
$I_S = 12 \text{ мкА}, E_S = +0.85 \text{ В}$					
ГЦРО-СУ	3.5	0.55	52.4	0.55	14.90
ГЦКО-СУ	1.5	0.42	43.5	0.55	29.00

$I_S$  и  $E_S$  – ток и потенциал пика окисления цистеина на СУ.

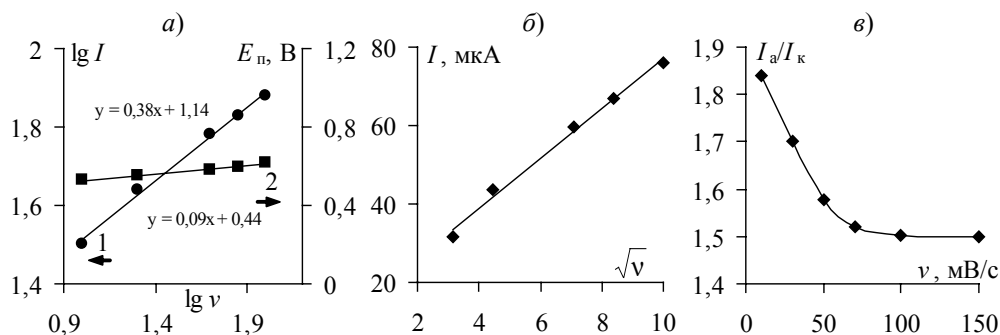


Рис. 5. Зависимость логарифма тока пика (1) и потенциала пика (2) от логарифма скорости наложения потенциала (а), зависимость тока пика от квадратного корня из скорости наложения потенциала (б), зависимость отношения анодного тока пика к катодному току пика от скорости наложения потенциала (с) при электроокислении цистеина на ХМЭ с пленкой ГЦКО

линейная зависимость тока в пике от квадратного корня из скорости наложения потенциала является типичной для электрохимических процессов с диффузионным контролем (рис. 5, б). Полученная форма зависимости  $I_a/I_k$  от  $v$  характерна для ЕС-процессов (рис. 5, в). Величина потенциала пика электроокисления цистеина с ростом значения  $v$  сдвигается в анодную область (рис. 5, а, зависимость 2), что указывает на кинетическое лимитирование реакции субстрата

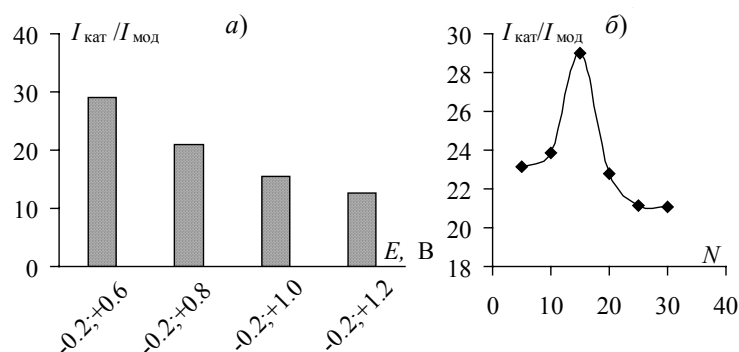
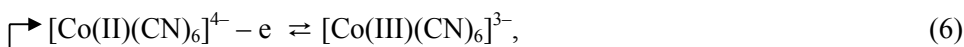


Рис. 6. Зависимость величины электрокаталитического эффекта при окислении цистеина на ХМЭ с пленкой ГЦКО от области циклирования потенциала (а) и числа циклов (б) на стадии осаждения неорганической пленки

с редокс-центрами электрокаталитически активных частиц [30]. Можно предположить, что суммарный процесс окисления имеет смешанную природу и контролируется двумя процессами: массопереносом и кинетикой переноса заряда.

Из уравнения зависимости  $E_n$  от  $v$  (рис. 5, а, зависимость 2) были рассчитаны величины наклона кривой Тафеля (b), коэффициента переноса электрона ( $\alpha$ ) и константы скорости электрокаталитической реакции ( $k_s$ ) [30, 31]. Наклон кривой Тафеля и коэффициент переноса электрона находили по формуле, предложенной Лавероном:  $E_n = b/2 \lg v + \text{const}$ . Для расчета константы скорости электронного переноса использовали формулу, предложенную Савеном [31]:  $\lg k_s = \alpha \lg(1 - \alpha) + (1 - \alpha) \lg \alpha - \lg RT/nFv - \alpha(1 - \alpha)nF\Delta E_n/2.3RT$ , где  $\Delta E_n$  – разница потенциалов катодного и анодного пиков,  $v$  – скорость наложения потенциала (20 мВ/с). Получены следующие кинетические характеристики электрокаталитического окисления цистеина на ХМЭ с пленкой ГЦКО:  $b = 180$  мВ,  $\alpha = 0.84$  и  $k_s = 1.15 \cdot 10^2 \text{ с}^{-1}$ .

Можно предположить следующую схему окисления цистеина на ХМЭ с пленкой ГЦКО, которая включает окисление цианидного комплекса кобальта  $[\text{Co(II)(CN)}_6]^{4-}$  до  $[\text{Co(III)(CN)}_6]^{3-}$  с последующим его взаимодействием с субстратом, в результате чего регенерируется исходная форма комплекса  $[\text{Co(II)(CN)}_6]^{4-}$  и образуется продукт окисления цистин. Схему электрокатализа можно представить в следующем виде:



где RSH – цистеин, RSSR – цистин.

Величина электрокаталитического эффекта при окислении цистеина на этом ХМЭ зависит от способа формирования неорганической пленки на поверхности СУ. Так, максимальный прирост тока окисления модификатора в присутствии изучаемого субстрата фиксируется при получении пленки методом сканирования потенциала в области от  $-0.20$  до  $+0.60$  В в течение 15 циклов (рис. 6).



Совокупность данных показывает, что лучшие электрокаталитические свойства проявляются у ХМЭ с пленкой ГЦКО, поэтому этот электрод использовали в аналитических целях. Применение ХМЭ с каталитическими свойствами приводит к уменьшению перенапряжения окисления цистеина, росту тока и улучшению воспроизводимости вольтамперных характеристик.

**Вольтамперметрическое определение цистеина на ХМЭ с пленкой ГЦКО.** Разработан способ вольтамперметрического определения цистеина на ХМЭ с пленкой ГЦКО.

*Методика.* В мерную колбу на 10 мл вносят фиксированный объем стандартного раствора цистеина, добавляют 5 мл 0.2 М раствора NaCl (рН 2.0) и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор переносят в электрохимическую ячейку, содержащую ХМЭ с пленкой ГЦКО, вспомогательный и хлорид-серебряный электроды. Затем регистрируют циклическую вольтамперограмму в интервале от 0.0 до 1.2 В. Величину тока измеряют при  $E_{\text{п}} + 0.60$  В. Величина тока пика пропорциональна содержанию цистеина в интервале концентраций от  $5 \cdot 10^{-6}$  до  $5 \cdot 10^{-3}$  М. Эта зависимость описывается уравнением:

$$I_{\text{п}} = (1.9 \pm 0.2) + (8.4 \pm 0.2) \cdot 10^3 \cdot C; \quad (I_{\text{п}}, \text{мкА}; C, \text{М}); \quad R = 0.9998. \quad (8)$$

Предел обнаружения, рассчитанный по 3s-критерию [32], составляет  $2 \cdot 10^{-6}$  М. Правильность методики оценена методом «введено – найдено» (табл. 2). Относительное стандартное отклонение ( $S_r$ ) не превышает 5% во всем диапазоне исследуемых концентраций.

Табл. 2

Метрологические характеристики определения цистеина на ХМЭ с пленкой ГЦКО в стационарном режиме и в условиях ПИА\*,  $n = 6$ ,  $P = 0.95$

Условия определения	Введено, мкМ, нмоль*	Найдено, $(x \pm \Delta x)$ , мкМ, нмоль*	$S_r$
Стационарные	5.0	$4.7 \pm 0.2$	0.05
	10.0	$10.2 \pm 0.4$	0.04
	100	$99 \pm 2$	0.02
ПИА	3.0	$2.8 \pm 0.1$	0.02
	60.0	$60 \pm 1$	0.02
	120.0	$116 \pm 1$	0.01

Изучена возможность использования ХМЭ с пленкой ГЦКО для амперометрического детектирования цистеина в условиях ПИА. Оценено влияние электрохимических и гидродинамических факторов на величину ПИА-сигнала. Максимум зависимости величины тока от накладываемого потенциала наблюдается при  $E + 0.60$  В (поток-носитель – раствор 0.1 М NaCl с рН 2.0) (рис. 7, а). Величина ПИА-сигнала зависит от объема инжектируемой пробы ( $V$ ) и выходит на предел при  $V 0.60$  мл (рис. 7, б). Зависимость этого сигнала от скорости потока ( $u$ ) проходит через максимум при  $u 25$  мл/мин (рис. 7, в).

На основе полученных зависимостей были выбраны рабочие условия регистрации ПИА-сигнала на ХМЭ с пленкой ГЦКО.

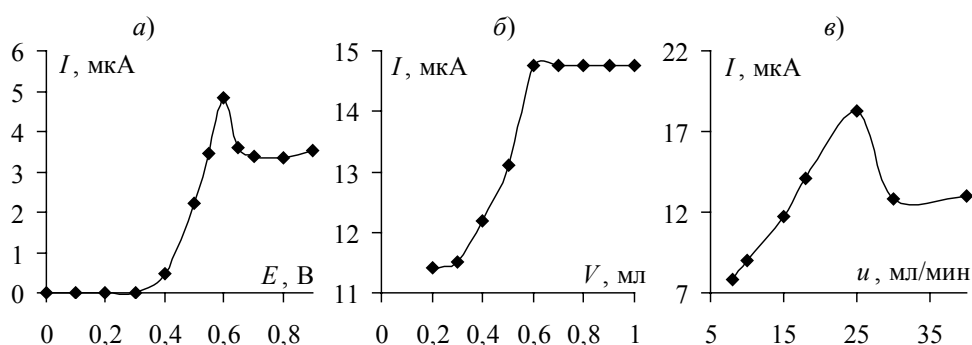


Рис. 7. Зависимость ПИА-сигнала окисления цистеина на ХМЭ с пленкой ГЦКО от накладываемого потенциала (а), объема инжектируемой пробы (б) и скорости потока (в), поток-носитель – 0.1 М раствор NaCl с pH 2.0

Величина ПИА-сигнала пропорциональна содержанию цистеина в интервале концентраций от 5.0 нмоль до 5.0 мкмоль. Эта зависимость описывается уравнением

$$I_{\text{п}} = 0.18 + (1.8 \pm 0.2) \cdot 10^7 \cdot n; \quad (I_{\text{п}}, \text{мкА}; n, \text{мкмоль}); \quad R = 0.999. \quad (9)$$

Метрологическая обработка результатов определения цистеина на ХМЭ в условиях ПИА представлена в табл. 2. При определении цистеина на ХМЭ с пленкой ГЦКО получили удовлетворительную воспроизводимость результатов как в стационарных, так и в проточных условиях (табл. 2). Однако в проточной системе достигается лучшая воспроизводимость результатов определения ( $S_r < 0.02$ ) по сравнению со стационарными условиями ( $S_r < 0.05$ ), что можно связать с нивелированием вклада адсорбции продуктов окисления цистеина на поверхности ХМЭ в условиях потока.

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

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 12-03-97031, 13-03-01101).

#### Литература

1. Будников Г.К., Евтюгин Г.А., Майстренко В.Н. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине. – М.: Бином ЛЗ, 2009. – 416 с.
2. Vittal R., Gomathi H., Rao G.P. Influence of a cationic surfactant on the modification of electrodes with nickel hexacyanoferrate surface films // *Electrochim. Acta.* – 2000. – V. 45, No 13. – P. 2083–2093.
3. Ricci F., Arduini F., Amine A., Moscone D., Paleschi G. Characterisation of Prussian blue modified screen-printed electrodes for thiol detection // *J. Electroanal. Chem.* – 2004. – V. 563, No 2. – P. 229–237.

4. *Malik M.A., Miecznikowski K., Kulesza P.J.* Quartz crystal microbalance monitoring of mass transport during redox processes of cyanometallate modified electrodes: complex charge transport in nickel hexacyanoferrate films // *Electrochim. Acta.* – 2000. – V. 45, No 22–23. – P. 3777–3784.
5. *Huggins R.A.* Mixed-conducting host structures into which either cations or anions can be inserted // *Solid State Ionics.* – 1998. – V. 113–115. – P. 533–544.
6. *Salimi A., Abdi K.* Enhancement of the analytical properties and catalytic activity of a nickel hexacyanoferrate modified carbon ceramic electrode prepared by two-step sol-gel technique: application to amperometric detection of hydrazine and hydroxyl amine // *Talanta.* – 2004. – V. 63, No 2. – P. 475–483.
7. *Zamponi S., Berrettoni M., Kulesza P.J., Miecznikowski K., Malik M.A., Schmidt R., Makowski O., Marassi R.* Influence of experimental conditions on electrochemical behavior of Prussian blue type nickel hexacyanoferrates film // *Electrochim. Acta.* – 2003. – V. 48, No 28. – P. 4261–4269.
8. *Иванов В.Д., Каплун М.М., Кондратьев В.В., Тихомирова А.В., Зигель В.В., Яковлева С.В., Малеев В.В.* Влияние толщины пленки и природы противоионов на транспорт заряда в пленках гексацианоферратов железа и кобальта // *Электрохимия.* – 2002. – Т. 38, № 2. – С. 200–209.
9. *Lin M.S., Tsehg T.F., Shih W.C.* Chromium(III) hexacyanoferrate(II)-based chemical sensor for the cathodic determination of hydrogen peroxide // *Analyst.* – 1998. – V. 123, No 1. – P. 159–163.
10. *Wang P., Jing X., Zhang W., Zhu G.* Renewable manganous hexacyanoferrate-modified graphite organosilicate composite electrode and its electrocatalytic oxidation of L-cysteine // *J. Solid State Electrochem.* – 2001. – V. 5, No 6. – P. 369–374.
11. *Шанкаран Д.Р., Нараянан С.С.* Модифицированный гексацианоферратом кобальта электрод для амперометрического определения гидразина // *Электрохимия.* – 2002. – Т. 38, № 9. – С. 1098–1103.
12. *Shankaran D.R., Narayanan S.S.* Amperometric sensor for glutathione based on a mechanically immobilized cobalt hexacyanoferrate modified electrode // *Bull. Chem. Soc. Jap.* – 2002. – V. 75, No 3. – P. 501–505.
13. *Wang J., Zhang X., Prakash M.* Glucose microsensors based on carbon paste enzyme electrodes modified with cupric hexacyanoferrate // *Anal. Chim. Acta.* – 1999. – V. 395, No 1–2. – P. 1–4.
14. *Pournaghi-Azar M.H., Nahalparvari H.* Zinc hexacyanoferrate film as an effective protecting layer in two-step and one-step electropolymerization of pyrrole on zinc substrate // *Electrochim. Acta.* – 2005. – V. 50, No 10. – P. 2107–2115.
15. *Fu C., Wang L., Fang Y.* Determination of nonelectroactive cations by capillary electrophoresis with amperometric detection at a graphite electrode modified with a thin film of mixed-valent ruthenium-iron cyanide // *Anal. Chim. Acta.* – 1999. – V. 391, No 1. – P. 29–34.
16. *Pournaghi-Azar M.H., Dastango H.* Electrochemical characteristics of an aluminum electrode modified by a palladium hexacyanoferrate film, synthesized by a simple electroless procedure // *J. Electroanal. Chem.* – 2002. – V. 523, No 1–2. – P. 26–33.
17. *Wang P., Wang X., Ren Ch., Zhu G.* Surface renewable graphite organosilicate composite electrode containing indium(III) hexacyanoferrate(II)/(III) // *J. Mater. Chem.* – 2000. – V. 10, No 12. – P. 2863–2867.
18. *Курдакова В.В., Кондратьев В.В., Левин О.В., Малеев В.В.* Циклическая вольтамперометрия и импеданс электродов, модифицированных пленками гексацианоферрата индия(III) // *Электрохимия.* – 2002. – Т. 38, № 11. – С. 1319–1326.

19. *Chen S.-M., Liao C.-J.* Preparation and characterization of osmium hexacyanoferrate films and their electrocatalytic properties // *Electrochim. Acta.* – 2004. – V. 50, No 1. – P. 115–125.
20. *Pan C.C., Chuang C.-S., Cheng S.-H., Su Y.O.* Electrocatalytic reaction of nitric oxide on Prussian Blue film modified electrodes // *J. Electroanal. Chem.* – 2001. – V. 501, No 1–2. – P. 160–165.
21. *Карякин А.А., Карякина Е.Е.* Амперометрические биосенсоры на основе поликристаллов берлинской лазури // *Рос. хим. журн.* – 1998. – Т. 42, № 1–2. – С. 86–95.
22. *Kumar A.S., Zen J.-M.* Organic redox probes for the key oxidation states in mixed valence ruthenium oxide/cyanometallate (ruthenium Prussian blue analogue) catalysts // *Electroanalysis.* – 2004. – V. 16, No 15. – P. 1211–1220.
23. *Cataldi T.R.I., De Benedetto G., Bianchini A.* Enhanced stability and electrocatalytic activity of a ruthenium-modified cobalt-hexacyanoferrate film electrode // *J. Electroanal. Chem.* – 1999. – V. 471, No 1. – P. 42–47.
24. *Шайдарова Л.Г., Зарипова С.А., Тихонова Л.Н., Будников Г.К., Фицев И.М.* Электрокаталитическое определение оксалат-ионов на химически модифицированных электродах // *Журн. прикл. химии.* – 2001. – Т. 74, Вып. 5. – С. 728–732.
25. *Chen S.-M., Liao C.-J., Vasantha V.S.* Preparation and characterization of osmium oxide/hexacyanoruthenate films modified electrode for catecholamines and sulfur oxoanions // *J. Electroanal. Chem.* – 2006. – V. 589, No 1. – P. 15–23.
26. *Петрий О.А., Калинин В.Д.* Электрокаталитические свойства электролитических осадков осмия // *Электрохимия.* – 1999. – Т. 35, № 6. – С. 699–707.
27. *Шайдарова Л.Г., Будников Г.К.* Амперометрические сенсоры с каталитическими свойствами в органической вольтамперометрии // *Проблемы аналитической химии.* Т. 14: Химические сенсоры / Под ред. Ю.Г. Власова. – М.: Наука, 2011. – С. 203–284.
28. *Иванов В.Д., Алиева А.Р.* Влияние природы катиона фонового электролита на электрохимическое поведение электрода, модифицированного пленкой гексацианоферрата кобальта // *Электрохимия.* – 2001. – Т. 38, № 8. – С. 966–975.
29. *Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р.* Основы современного электрохимического анализа. – М.: Мир: Бином ЛЗ, 2003. – 592 с.
30. *Laviron E.* General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems // *J. Electroanal. Chem.* – 1979. – V. 101, No 1. – P. 19–28.
31. *Andrieux C.P., Saveant J.M.* Heterogeneous (chemically modified electrodes, polymer electrodes) vs. homogeneous catalysis of electrochemical reactions // *J. Electroanal. Chem.* – 1978. – V. 93, No. 2. – P. 163–168.
32. *Чарыков А.К.* Математическая обработка результатов химического анализа: Методы обнаружения и оценки ошибок. – Л.: Химия, 1984. – 168 с.

Поступила в редакцию  
18.10.13

---

**Шайдарова Лариса Геннадиевна** – доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии, Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия.

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

**Гедмина Анна Владимировна** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры аналитической химии, Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия.

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

**Жалдак Эльвира Ринатовна** – аспирант кафедры аналитической химии, Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия.

E-mail: *E.Hafizova@gmail.com*

**Челнокова Ирина Александровна** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры аналитической химии, Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия.

E-mail: *Irina.Chelnokova@mail.ru*

**Будников Герман Константинович** – доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии, Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия.

E-mail: *Herman.Budnikov@kpfu.ru*

\* \* \*

### CATALYTIC OXIDATION AND VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF CYSTEINE AT AN ELECTRODE MODIFIED BY FILMS OF OSMIUM HEXACYANOCOBALTATE OR OSMIUM HEXACYANORUTHENATE

*L.G. Shaidarova, A.V. Gedmina, E.R. Zhaldak, I.A. Chelnokova, H.C. Budnikov*

#### Abstract

An inorganic film of osmium(III) hexacyanocobaltate(III) or osmium(III) hexacyanoruthenate(II) electrodeposited on the surface of a glassy carbon electrode shows electrocatalytic activity during cysteine oxidation. The catalytic effect reveals itself in decreasing oxidation potential and increasing current of substrate oxidation. The greatest catalytic effect appears on the electrode with a film of osmium hexacyanocobaltate. The working conditions for obtaining this polymeric film on the surface of the glassy carbon electrode and for registering the maximum electrocatalytic effect on the modified electrode are defined. A technique for amperometric detection of cysteine on this modified electrode in the conditions of flow injection analysis is proposed. The linear dependence of the analytic signal on the analyte concentration is observed to  $5 \cdot 10^{-6}$  M in a stationary mode and to  $5 \cdot 10^{-7}$  M in the flow conditions.

**Keywords:** electrocatalysis, chemically modified electrodes, hexacyanometallate, electroanalysis, voltammetric determination of cysteine, flow injection analysis.

#### References

1. Budnikov H.C., Evtugyn G.A., Maistrenko V.N. Modified Electrodes for Voltammetry in Chemistry, Biology and Medicine. Moscow, Binom LZ, 2009. 416 p. (In Russian)
2. Vittal R., Gomathi H., Rao G.P. Influence of a cationic surfactant on the modification of electrodes with nickel hexacyanoferrate surface films. *Electrochim. Acta*, 2000, vol. 45, no. 13, pp. 2083–2093.
3. Ricci F., Arduini F., Amine A., Moscone D., Palleschi G. Characterisation of Prussian blue modified screen-printed electrodes for thiol detection. *J. Electroanal. Chem.*, 2004, vol. 563, no. 2, pp. 229–237.
4. Malik M.A., Miecznikowski K., Kulesza P.J. Quartz crystal microbalance monitoring of mass transport during redox processes of cyanometallate modified electrodes: complex charge transport in nickel hexacyanoferrate films. *Electrochim. Acta*, 2000, vol. 45, no. 22–23, pp. 3777–3784.
5. Huggins R.A. Mixed-conducting host structures into which either cations or anions can be inserted. *Solid State Ionics*, 1998, vol. 113–115, pp. 533–544.
6. Salimi A., Abdi K. Enhancement of the analytical properties and catalytic activity of a nickel hexacyanoferrate modified carbon ceramic electrode prepared by two-step sol-gel technique: application to amperometric detection of hydrazine and hydroxyl amine. *Talanta*, 2004, vol. 63, no. 2, pp. 475–483.
7. Zamponi S., Berrettoni M., Kulesza P.J., Miecznikowski K., Malik M.A., Schmidt R., Makowski O., Marassi R. Influence of experimental conditions on electrochemical behavior of Prussian blue type nickel hexacyanoferrates film. *Elektrochim. Acta*, 2003, vol. 48, no. 28, pp. 4261–4269.

1. Ivanov V.D., Kaplun M.M., Kondratiev V.V., Tikhomirova A.V., Siegel V.V., Yakovleva S.V., Maleev V.V. Effect of film thickness and the nature of counterions on charge transport in the films of iron and cobalt hexacyanoferrate. *Elektrokhim.*, 2002, vol. 38, no. 2, pp. 200–209. (In Russian)
1. Lin M.S., Tsehng T.F., Shih W.C. Chromium(III) hexacyanoferrate(II)-based chemical sensor for the cathodic determination of hydrogen peroxide. *Analyst*, 1998, vol. 123, no. 1, pp. 159–163.
2. Wang P., Jing X., Zhang W., Zhu G. Renewable manganous hexacyanoferrate-modified graphite organosilicate composite electrode and its electrocatalytic oxidation of L-cysteine. *J. Solid State Electrochem.*, 2001, vol. 5, no. 6, pp. 369–374.
3. Shankaran D.R., Narayanan S.S. Cobalt hexacyanoferrate-modified electrode for amperometric determination of hydrazine. *Elektrokhim.*, 2002, vol. 38, no. 9, pp. 1098–1103. (In Russian)
4. Shankaran D.R., Narayanan S.S. Amperometric sensor for glutathione based on a mechanically immobilized cobalt hexacyanoferrate modified electrode. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 2002, vol. 75, no. 3, pp. 501–505.
5. Wang J., Zhang X., Prakash M. Glucose microsensors based on carbon paste enzyme electrodes modified with cupric hexacyanoferrate. *Anal. Chim. Acta*, 1999, vol. 395, nos. 1–2, pp. 1–4.
6. Pournaghi-Azar M.H., Nahalparvari H. Zinc hexacyanoferrate film as an effective protecting layer in two-step and one-step electropolymerization of pyrrole on zinc substrate. *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 50, no. 10, pp. 2107–2115.
7. Fu C., Wang L., Fang Y. Determination of nonelectroactive cations by capillary electrophoresis with amperometric detection at a graphite electrode modified with a thin film of mixed-valent ruthenium-iron cyanide. *Anal. Chim. Acta*, 1999, vol. 391, no. 1, pp. 29–34.
8. Pournaghi-Azar M.H., Dastango H. Electrochemical characteristics of an aluminum electrode modified by a palladium hexacyanoferrate film, synthesized by a simple electroless procedure. *J. Electroanal. Chem.*, 2002, vol. 523, nos. 1–2, pp. 26–33.
9. Wang P., Wang X., Ren Ch., Zhu G. Surface renewable graphite organosilicate composite electrode containing indium (III) hexacyanoferrate (II)/(III). *J. Mater. Chem.*, 2000, vol. 10, no. 12, pp. 2863–2867.
10. Kurdakova V.V., Kondratiev V.V., Levin O.V., Maleev V.V. Cyclic voltammetry and impedance of electrodes modified with indium hexacyanoferrate (III) films. *Elektrokhim.*, 2002, vol. 38, no. 11, pp. 1319–1326. (In Russian)
11. Chen S.-M., Liao C.-J. Preparation and characterization of osmium hexacyanoferrate films and their electrocatalytic properties. *Electrochim. Acta*, 2004, vol. 50, no. 1, pp. 115–125.
12. Pan C.C., Chuang C.-S., Cheng S.-H., Su Y.O. Electrocatalytic reaction of nitric oxide on Prussian Blue film modified electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 2001, vol. 501, nos. 1–2, pp. 160–165.
13. Karyakin A.A., Karyakina E.E. Amperometric biosensors based on polycrystalline samples of Prussian blue. *Russ. Khim. Zh.*, 1998, vol. 42, nos. 1–2, pp. 86–95. (In Russian)
14. Kumar A.S., Zen J.-M. Organic redox probes for the key oxidation states in mixed valence ruthenium oxide/cyanometallate (ruthenium Prussian blue analogue) catalysts. *Electroanalysis*, 2004, vol. 16, no. 15, pp. 1211–1220.
15. Cataldi T.R.I., De Benedetto G., Bianchini A. Enhanced stability and electrocatalytic activity of a ruthenium-modified cobalt-hexacyanoferrate film electrode. *J. Electroanal. Chem.*, 1999, vol. 471, no. 1, pp. 42–47.
16. Shaidarova L.G., Zaripova S.A., Tikhonova L.N., Budnikov H.C., Fitsev I.M. Electrocatalytic determination of oxalate ions on chemically modified electrodes. *Zh. Prikl. Khim.*, 2001, vol. 74, no. 5, pp. 728–732. (In Russian)
17. Chen S.-M., Liao C.-J., Vasantha V.S. Preparation and characterization of osmium oxide/hexacyanoruthenate films modified electrode for catecholamines and sulfur oxoanions. *J. Electroanal. Chem.*, 2006, vol. 589, no. 1, pp. 15–23.
18. Petrii O.A., Kalinin V.D. Electrocatalytic properties of electrolytic deposits of osmium. *Elektrokhim.*, 1999, vol. 35, no. 6, pp. 699–707. (In Russian)
19. Shaidarova L.G., Budnikov H.C. Amperometric sensors with catalytic properties in organic voltammetry. *Problems of Analytical Chemistry. Vol. 14: Chemical Sensors* (Ed. by Yu.G. Vlasov). Moscow, Nauka, 2011, pp. 203–284. (In Russian)

20. Ivanov V.D., Alieva A.R. Effect of the nature of the supporting electrolyte cation on the electrochemical behavior of the electrode modified with cobalt hexacyanoferrate film. *Electrochim.*, 2001, vol. 38, no. 8, pp. 966–975. (In Russian)
21. Budnikov H.C., Maistrenko V.N., Vyaselev M.R. Fundamentals of Modern Electrochemical Analysis. Moscow, Mir: Binom LZ, 2003. 592 p. (In Russian)
22. Laviron E. General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems. *J. Electroanal. Chem.*, 1979, vol. 101, no. 1, pp. 19–28.
23. Andrieux C.P., Saveant J.M. Heterogeneous (chemically modified electrodes, polymer electrodes) vs. homogeneous catalysis of electrochemical reactions. *J. Electroanal. Chem.*, 1978, vol. 93, no. 2, pp. 163–168.
24. Charykov A.K. Mathematical Treatment of Chemical Analysis Results: Methods of Error Detection and Evaluation. Leningrad, Khimiya, 1984, 168 p. (In Russian)

Received  
October 18, 2013

---

**Shaidarova Larisa Gennadevna** – Doctor of Chemistry, Professor, Department of Analytical Chemistry, A.M. Butlerov Institute of Chemistry, Kazan Federal University, Kazan, Russia.

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

**Gedmina Anna Vladimirovna** – PhD in Chemistry, Senior Research Fellow, Department of Analytical Chemistry, A.M. Butlerov Institute of Chemistry, Kazan Federal University, Kazan, Russia.

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

**Zhaldak Elvira Pinatovna** – PhD Student, Department of Analytical Chemistry, A.M. Butlerov Institute of Chemistry, Kazan Federal University, Kazan, Russia.

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

**Chelnokova Irina Aleksandrovna** – PhD in Chemistry, Senior Research Fellow, Department of Analytical Chemistry, A.M. Butlerov Institute of Chemistry, Kazan Federal University, Kazan, Russia.

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

**Budnikov Herman Constantinovich** – Doctor of Chemistry, Professor, Department of Analytical Chemistry, A.M. Butlerov Institute of Chemistry, Kazan Federal University, Kazan, Russia.

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