

УДК 543.253.577.087

ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ КАК АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ В ЭЛЕКТРОАНАЛИЗЕ

© 1992 г. Будников Г.К., Лабуда Я.

Рассмотрены состояние и перспективы развития нового направления электроаналитической химии – амперометрических сенсоров на основе химически модифицированных электродов. Обсуждены способы конструирования этих электродов, типы модификаторов, механизмы отклика на субстраты. Показаны аналитические возможности химически модифицированных электродов, в том числе и амперометрических биосенсоров на их основе в решении проблем, связанных с экологией, медициной и фармакологией.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение.....	1491
II. Амперометрические сенсоры на основе химически модифицированных электродов.....	1492
III. Применение химически модифицированных электродов в электроаналитической химии.....	1507

I. ВВЕДЕНИЕ

Длительное время в электроаналитической химии господствовало убеждение, что успех исследования и анализа связан со степенью чистоты поверхности электродов. Электроаналитики стремились достигнуть идеальной инертной поверхности, воспроизводимой от измерения к измерению. Такой поверхностью оказалась капля ртути, вытекающая из капилляра (ртутный капающий электрод). Создание ртутного капающего электрода послужило ренессансом в вольтамперометрии и родственных методах. Однако существует ряд факторов, затрудняющих распространение вольтамперометрии в различные сферы практического приложения:

- трудоемкость электроаналитических методик, связанных с применением ртутного капающего электрода;
- токсичность материала этого электрода;
- сложность интерпретации результатов измерений в случаях, когда адсорбция деполаризатора, промежуточных частиц, действие примесей, влияние строения двойного электрического слоя и т.д. осложняют электрохимический процесс.

Кроме ртути для электродов использовали и другие материалы и композиции [2]. Среди них наибольшее признание получили так называемые химически модифицированные электроды (ХМЭ). В 1978 г. появилась работа американских исследователей Миллера и Ван де Марка [3] по применению электрода, покрытого электропроводящей полимерной пленкой. При модификации химическое соединение или полимерную пленку наносят специальным образом на поверхность электрода. При этом меняется его способность к вольтамперометрическому отклику в результате появления новых электрокаталитических свойств. Электрокаталитически активные соединения, например комплексы металлов с органическими лигандами или некоторые органические соединения, способные выполнять функции лигандов, или ферменты, "привязываются" к поверхности электрода либо химически (ковалентно), либо за счет

адсорбции, либо с помощью включения в полимерную пленку. "Загрязнение" электродной поверхности, с которым боролись электроаналитики ранее, стало использоваться во благо, целенаправленно, под контролем. Причем контроль качества модифицирования проводился так же тщательно, как ранее осуществлялась оценка степени чистоты поверхности электрода.

В принципе понятие "химически модифицированный электрод" можно трактовать более широко. Например, к ХМЭ можно отнести любой электрод, на молекулярную структуру поверхности которого было оказано соответствующее воздействие (химическое или физическое), изменяющее характер электрохимического, в частности амперометрического отклика. В опубликованной недавно монографии [4] подробно обсуждены некоторые вопросы модификации электродов полимерными пленками, их электрокаталитические свойства, механизмы переноса зарядов через эти пленки, а также их использование в органической электрохимии.

Химически модифицированные электроды можно использовать для различных целей. Так, с помощью ХМЭ можно достигнуть стереоспецифичности при электросинтезе, что, например, наблюдали при применении циклодекстринов в качестве модификаторов [5]. В работах [6–8] ХМЭ использовали для электроаналитических целей. Поскольку вольтамперометрическую ячейку с двумя электродами можно рассматривать как прототип амперометрического датчика, то интерес к ХМЭ объяснялся стремлением сконструировать на основе такой ячейки своеобразный сенсор со специфическим амперометрическим откликом на определяемое вещество – субстрат. Таким образом, поиск нового типа ХМЭ привел к новому химическому сенсору. В потоке нарастающей информации в этой области к настоящему времени накоплен такой большой материал, что обсуждение всех особенностей действия ХМЭ и способов модификации в одном обзоре невозможны. Поэтому здесь рассмотрены лишь основные направления исследований в области ХМЭ и их практического применения как специфических амперометрических сенсоров.

II. АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

1. Способы модифицирования поверхности электродов

Модифицирование электрода, как отмечалось выше, может быть достигнуто при воздействии на его токопроводящую поверхность различными способами. Чаще всего на поверхность электрода наносят специальным образом химическое соединение – модификатор, который придает электроду новые электрокаталитические свойства. При этом для иммобилизации катализатора применяют такие приемы, как:

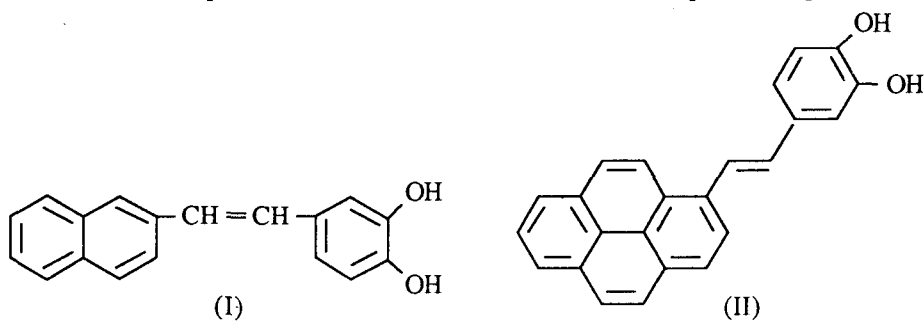
- необратимая адсорбция на поверхности электрода;
- химическое привязывание с фиксацией катализатора через различные группы с образованием ковалентных связей;
- включение в полимерную пленку;
- помещение в пасту из графитовых материалов различных веществ, в том числе и неорганических материалов.

Модифицированные поверхности, содержащие так называемый сенсорный слой, обычно подразделяют на три группы в зависимости от природы этого слоя. Это могут быть: 1) тонкие слои низкомолекулярного соединения, 2) полимерные пленки и 3) неорганические пленки. Провести четкие границы между перечисленными группами не всегда удается [7].

Таким образом, при иммобилизации на поверхности электрода или в его объеме фиксируются электрохимически активные группы, частицы или определенные микроструктуры. При этом молекулы модификатора или его частицы сохраняют свою природу, т.е. свои химические и физико-химические свойства, которыми они обладали, находясь в растворе. Способам иммобилизации модификаторов посвящен ряд обзоров [9, 11].

Наиболее простым способом модифицирования является физическая или химическая адсорбция. Ее преимущество состоит в том, что она не требует специальных реагентов для пришивки катализатора; достаточно провести активацию и очистку поверхности электрода перед нанесением модификатора. Однако время жизни его на поверхности относительно невелико, и модификатор постепенно уходит в раствор. Описаны различные приемы, увеличивающие время удерживания катализатора на электроде; в основном они разработаны для иммобилизации различных биоматериалов при создании биосенсоров на определенный субстрат [11]. Примером может служить адсорбция полициклических ароматических соединений на углеродистых материалах [10, 12]. В основе ее лежит принцип структурного подобия бензольных колец и гексагонов углеродной поверхности. Кроме того, адсорбции способствует низкая растворимость этих соединений в водных растворах.

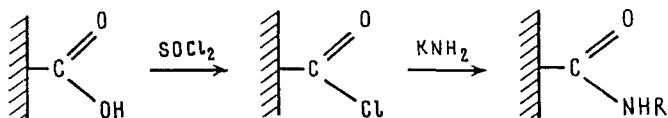
Обычно в результате адсорбции иммобилизуется несколько слоев органического модификатора, например в случае каталитического окисления NADH в системе катехол (соединения I, II) – хинон (окисленные формы I, II). Хинон выступал в качестве медиатора-окислителя, адсорбированного на графитовом углероде. При увеличении числа ароматических колец в катехолах их адсорбция возрастает [10, 13].



Модификатор удерживали на поверхности электрода за счет сил адсорбции при определенном потенциале или его раствор наносили на поверхность электрода с помощью микропипетки с последующим испарением растворителя [10]. Такой способ хорошо воспроизводим.

Для увеличения поверхности платинового электрода его покрывают платиновой чернью. Этот прием распространен для удерживания ферментов как катализаторов в биосенсорах, о чем речь будет идти в дальнейшем.

Более устойчивую иммобилизацию модификатора можно обеспечить с помощью ковалентного связывания [9, 11]. Перед химическим привязыванием реагента, выполняющего функцию модификатора, поверхность электрода активируют. Известно, что поверхность углеродистых материалов после специальной обработки содержит хиноидные, карбоксильные и фенольные группы [2], которые способны образовывать с подходящими группировками модификатора ковалентные связи, например амидную. Амидирование использовали для пришивки к поверхности угольного электрода ряда ароматических аминов – окислителей аскорбиновой кислоты [14, 15]. В этом случае карбоксильные группы на поверхности электрода сначала реагируют с тионилхлоридом или ацетилхлоридом, при этом образуется ковалентная связь C–Cl, которая затем в результате обработки амином превращается в амидную связь [6]:



На рис. 1 приведена схема модификации электрода с помощью ковалентной пришивки.

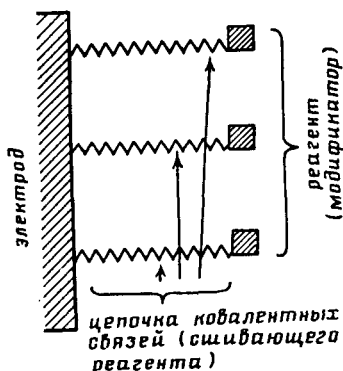
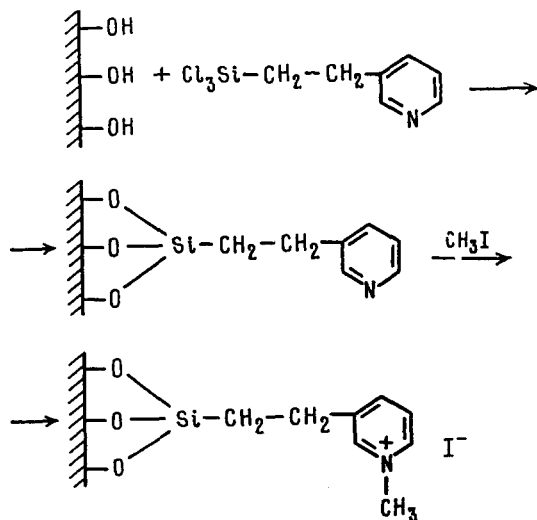


Рис. 1. Схематическое изображение электрода, модифицированного с помощью ковалентной пришивки реагента

Другими примерами ковалентного связывания являются силанизация, образование эфирных и С-С-связей [6, 16]. В этом случае при воздействии сильной кислоты на поверхность металлического электрода, содержащего оксиды, происходит образование многочисленных центров с гидроксильными группами, которые затем взаимодействуют с хлор- или алкоксисиланами



После кватернизации с помощью иодистого метила получают электродные поверхности с новыми свойствами. Покрытие электрода такой пленкой позволяет защитить его поверхность от загрязнений, например сывороточными белками, что особенно важно в случае иммуноферментного анализа [17]. Образующаяся пленка приобретает ионообменные свойства, благодаря чему она способна вовлекать в свою структуру анион переносчика $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, отвечающего за аналитический сигнал.

Подробно способы активации поверхности собственно электрода (химическая, термическая и электрохимическая) рассмотрены в обзоре [6].

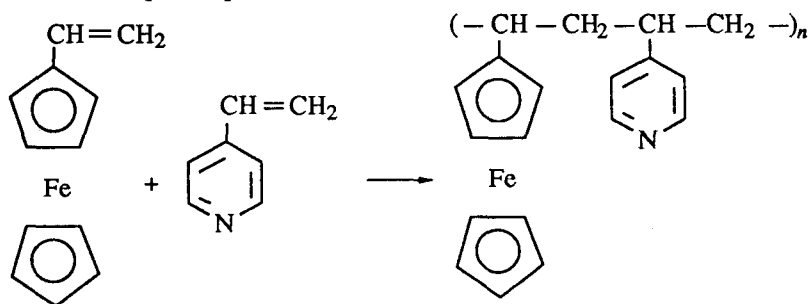
Приемы активации поверхности с последующей иммобилизацией реагента – катализатора за счет ковалентной пришивки описаны в [11]. Такой способ активации используется в основном для конструирования биосенсоров [11], однако он может быть применен и для других ХМЭ.

Наиболее распространенным способом иммобилизации реагента, по-видимому, является удерживание его в полимерной пленке [3, 18–21]. Например, привязывание окислительно-восстановительного модификатора к полимерной пленке на электроде

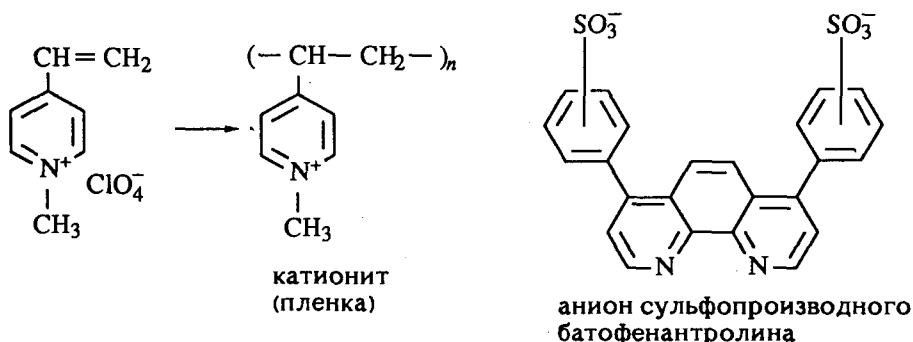
можно осуществить за счет электростатического взаимодействия полианионного или поликатионного электролита с реагентом, несущим противоположный заряд. Такой способ часто используют для иммобилизации многозарядных ионов, например, IrCl_6^{2-} [22], $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$, $\text{Co}(\text{bipy})_3^{2+}$, $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ [23], $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ [24], где bipy —бипиридил.

Наиболее распространенными среди таких полиэлектролитов являются перфторированный нафтион и его аналоги [25, 26]. В первых работах по ХМЭ для модификации применяли электроактивные полимеры типа поливинилферроцена. В дальнейшем было отмечено, что полимерные пленки позволяют реализовать такие реакции и процессы, как ионный обмен, мембранное разделение, осаждение, координация, кислотно-основное и окислительно-восстановительное равновесия, на которых базируется аналитическая химия. В поливинилферроцене электроактивными фрагментами, обуславливающими обратимый перенос электронов, являются мономерные звенья. В других пленках мономерные звенья выполняют функцию лигандов в реакциях с ионами металлов. Например, комплекс $\text{Ru}(\text{III})$ с трилоном в пленке поливинилпиридина удерживается координационными связями [27].

Полимерная пленка может быть полифункциональной, например, она может содержать кроме окислительно-восстановительной пары, комплексообразующую группу. Последняя селективно связывает определяемый ион металла, а редокс-пара обеспечивает контакт с поверхностью электрода. Такой пленкой для ХМЭ служит сополимер винилферроцена (обеспечивает наличие редокс-центров) и винилпиридина (винилдипиридила, винилфенантролина) [28].



В некоторых случаях модификатор удерживается в полимерной пленке за счет ионнообменного взаимодействия: например, между анионной формой модификатора и катионитом



Полимерная пленка может содержать несколько десятков тысяч электроактивных центров [29]. Электропроводность пленок обеспечивает перенос электронов и ионов. Полимерные пленки со связанными электроактивными центрами (ионами или комплексами металлов) проводят ток за счет обмена электронами между восстановленными и окисленными формами этих центров. Чем толще пленки, тем больше их устойчивость,

выше каталитический эффект и соответствующий амперометрический сигнал. Однако в таких пленках могут затрудняться координация определяемого иона металла и транспорт зарядов. Для толстых пленок, даже при невысокой скорости изменения поляризующего напряжения, может наблюдаться неполное участие окислительно-восстановительных центров в актах электрокатализа [30].

На перенос электрона в ХМЭ влияют структура полимера и расположение электроактивных фрагментов в цепи полимера. Формальный редокс-потенциал электроактивного фрагмента зависит от локального окружения его в полимерной структуре. На морфологию полимерной пленки оказывает влияние раствор и фоновый электролит. Перспективными признаны пленки, характеризующиеся хорошей ионообменной емкостью, нерастворимые в воде и набухающие в водных растворах. Хотя

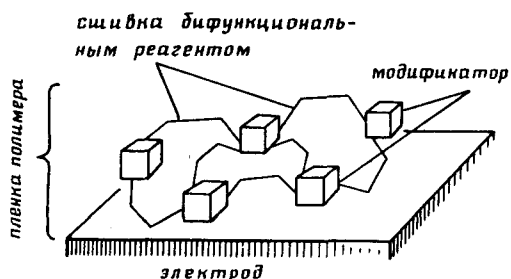


Рис. 2. Схематическое изображение электрода, поверхность которого покрыта пленкой с перекрестно-связанным модификатором

сильно набухающие пленки наиболее пригодны для ХМЭ, поскольку в них перенос электрона происходит наиболее быстро, однако эти пленки могут частично растворяться, особенно если полимер имеет линейное строение. Чтобы этого не происходило, используют перекрестное связывание, осуществляемое с помощью бифункциональных реагентов (например, глutarового альдегида). При этом молекулы модификатора связываются и с полимером, и с поверхностью электрода, и друг с другом (рис. 2). Этот способ применяют в тех случаях, когда требуется долговечность ХМЭ и прочность его сенсорной части.

Покрyтия из полиэлектрoлитов формируют либо погружением электрода в раствор (пленки типа Ленгмюра–Блоджетт), либо испарением аликвотных частей раствора полиэлектрoлита, нанесенного на поверхность электрода. Полиэлектрoлит при этом удерживается на поверхности силами адсорбции. Для покpытия поверхности электродов пленками осуществляют и электрополимеризацию.

Иммобилизация реагентов-модификаторов в пасту угольно-пастового электрода (УПЭ) заслуживает особого внимания благодаря простоте и доступности методики изготовления электрода и удобству при практическом использовании. Модификатор вместе с угольным порошком и связующим гидрофобным наполнителем (масло) в определенных пропорциях по массе тщательно перемешивают до получения гомогенизированной смеси, которую и помещают в полость УПЭ. Поверхность такого ХМЭ легко обновляется механически, количество реагента-модификатора также легко контролируется. Угольно-пастовый электрод можно рассматривать как альтернативный ртутному капельному электроду (р.к.э.), что связано с легкостью обновления его поверхности.

В середине 80-х годов внимание исследователей привлекли неорганические материалы в качестве модификаторов для ХМЭ. Слои на поверхности электронов, главным образом на основе цеолитов, а также различных глин, оксидов металлов, силикатов и т.д. обладают и химической (действие сильных кислот, окислителей и других реагентов), и температурной устойчивостью [31].

Пленки на электроде, образованные цеолитами, содержат уже не двумерные, а трехмерные структуры. Использование размера пор в цеолитах для распознавания определяемых молекул или ионов (ситовый эффект), возможность дискриминации последних по заряду, а также сочетание электрокатализа и гетерогенного катализа,

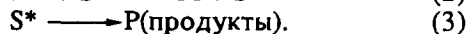
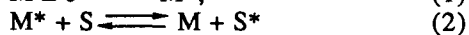
придают таким ХМЭ весьма привлекательные свойства. Немаловажное значение имеет в таких случаях и регулируемая катион-обменная емкость цеолитов. Все это в целом обеспечивает ХМЭ достаточно высокий селективный отклик. Описано использование коммерческих порошков цеолитов [32–34]: алюмосиликатов, алюмофосфатов, силикатоалюмофосфатов ($M = Li, Mg, Be$ или переходный металл). Матрица цеолита в составе пленки ХМЭ выполняет роль "хозяина" для концентрирования или удерживания подходящей по размеру молекулы или другой частицы ("гостя"), которая в ходе последующих реакций на электроде генерирует аналитический сигнал.

Для покрытия поверхности электрода применяют суспензию цеолитовых порошков в растворе полимера. После нанесения капли этой смеси на электрод растворитель испаряют. Удерживающим пленкообразователем является чаще всего полистирол. Воспроизвести поверхность такого ХМЭ не представляет особого труда. Перспективны также и смеси цеолитов и электропроводящих порошков. В этом отношении удобна угольно-пастовая композиция – угольно-пастовый электрод. Описаны и композитные электроды на основе смеси цеолита с угольным порошком и полимером. При этом частицы цеолита и угольного порошка удерживаются с помощью сополимера стирола и перекрестного реагента дивинилбензола. Химически модифицированный с помощью такого композита электрод имеет твердую поверхность, которую можно легко отполировать и воспроизвести. Время отклика такого ХМЭ меньше, чем УПЭ.

Уместно отметить, что концепция гость–хозяин в механизме отклика ХМЭ может быть продуктивной и не только в случае цеолитов как модификаторов. Разнообразные макроциклические соединения, образующие устойчивые комплексы с ионами металлов, в составе сенсорной части ХМЭ обеспечивают достаточно высокую селективность определения, о чем речь будет идти ниже.

2. Электрокатализ на химически модифицированных электродах

Известно, что далеко не все органические вещества электрохимически активны в доступной области потенциалов. Кроме того, электродные реакции некоторых из них протекают с большим перенапряжением, при этом аналитический сигнал может приобретать искаженную форму и быть плохо воспроизводимым. Один из заманчивых подходов для устранения этих нежелательных явлений состоит в использовании медиаторов (M), которые осуществляют транспорт электронов между электродом и определяемым соединением (субстратом). Частицы M и M^* посредника являются компонентами обратимой окислительно-восстановительной системы, способными к последующей химической реакции с субстратом S , протекающей в гомогенных условиях, т.е. в растворе



Таким образом удастся исключить или значительно уменьшить влияние гетерогенных факторов (например, ориентации вещества у поверхности электрода, воздействия поля последнего, шероховатости и чистоты поверхности и т.д.) на скорость и полноту электрохимического превращения S . Экспериментально наблюдаемый прирост тока медиатора в присутствии субстрата по сравнению с током в его отсутствие является источником информации о протекающей гомогенной реакции [10]. Таким путем удастся вовлечь субстрат в электрохимическое превращение при потенциалах, соответствующих нормальному потенциалу пары M/M^* , и понизить перенапряжение, характеризующее электродную реакцию субстрата. При этом регенерация M^* позволяет отнести гомогенный перенос электрона к каталитическим процессам.

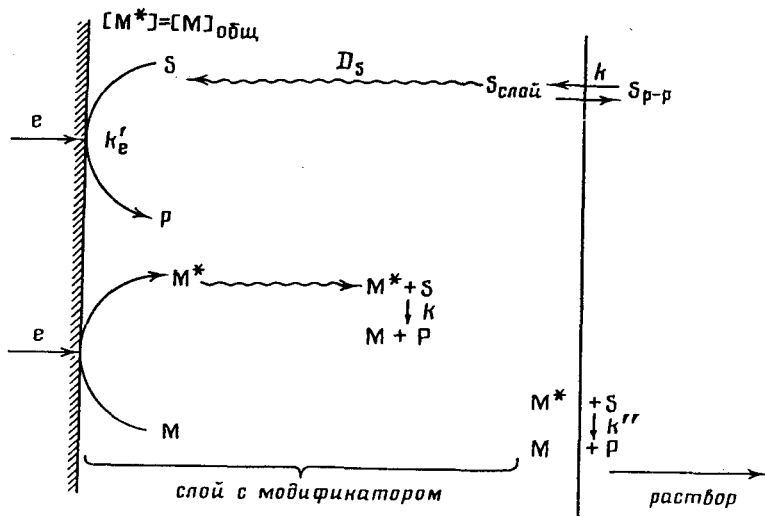


Рис. 3. Схема электрохимического процесса на ХМЭ с полимерным покрытием

Каталитические процессы с последующей гомогенной окислительно-восстановительной реакцией описываются известной схемой (рис. 3) [35].

Необходимым условием протекания гомогенной реакции переноса электрона является стабильность M^* и необратимость превращения S . Прямой перенос электрона на S характеризуется перенапряжением, обусловленным либо замедленностью стадии переноса электрона либо влиянием последующих химических реакций. Механизм гомогенной реакции (2) может быть различным (рис. 3). Если обратимая пара M/M^* выполняет лишь функции переносчика электронов, то имеют дело с окислительно-восстановительным катализом [35] или с гомомедиаторной системой [36]. Если же в ходе реакции образуется аддукт M^*S , который затем распадается с регенерацией M , то имеют дело с химическим катализом [35] или гетеромедиаторной системой [36]. Пути химических превращений аддукта M^*S , определяются условиями проведения опыта (электрод, растворитель) и влияют поэтому на селективность процесса.

Термодинамическое условие осуществления гомогенного катализа состоит в том, что стандартный потенциал пары катализатора E_{M/M^*}^0 должен быть отрицательнее (положительнее) потенциала электродной реакции восстановления (окисления) субстрата $E_{S/P}^0$, где $E_{S/P}^0 - E_S^{1/2}$ есть перенапряжение. В этих условиях регенерация M будет зависеть от скорости необратимой реакции (3) (рис. 3), смещающей равновесие реакции (2) вправо. Необратимая реакция (3) может представлять собой совокупность нескольких стадий, порой влияющих на величину каталитического тока.

Савен [35] рассматривал разность потенциалов E_{M/M^*}^0 и $E_S^{1/2}$ как основной фактор, определяющий значение каталитического эффекта. Этот вывод основан на экспериментальном факте – возрастании каталитического тока с уменьшением ΔE для ряда систем. Полагают, что скорость гомогенного переноса тем выше, чем ближе энергия нижних вакантных молекулярных орбиталей переносчика и субстрата. Скорость гомогенного переноса электрона уже заметна при $\Delta E = 0,2 \div 0,7$ В.

Использование явления гомогенного переноса электрона в электроанализе стимулировало поиск новых путей иммобилизации медиаторов на токопроводящей поверхности с целью создания амперометрических сенсоров на определенный субстрат. Рассмотренные выше способы модифицирования электродов обеспечивают высокую

локальную концентрацию окислительно-восстановительных центров при общем малом количестве катализатора, позволяют экономно его расходовать и избегать специальных операций отделения катализатора от продуктов реакции.

При изучении амперометрического отклика ХМЭ с иммобилизованным медиатором важно установить влияние иммобилизации на электрохимические параметры этого медиатора, распределение редокс-центров внутри покрытия и место протекания каталитической реакции, найти связь между толщиной покрытия, количеством реагента и каталитическим током, определить устойчивость ХМЭ во времени и воспроизводимость аналитического сигнала, т.е. оценить ряд метрологических и потребительских характеристик.

Исследование большой группы медиаторов, ковалентно связанных с поверхностью электрода, и сопоставление их поведения в растворе и в гетерогенных условиях показали, что термодинамические характеристики катализаторов мало чувствительны к акту иммобилизации. Исключение могут составлять случаи, когда ковалентная связь затрагивает электроактивную группировку в молекуле реагента-модификатора. В этом случае максимальное различие в стандартных редокс-потенциалах ΔE^0 составило ~90 мВ [37].

Кинетическое требование быстрого установления электрохимического равновесия $M \rightleftharpoons M^*$ (стадия 1, рис. 3) лучше всего выполняется для соединений, окислительно-восстановительный процесс для которых связан с небольшой величиной энергии Гиббса, характеризующей реорганизацию структуры молекулы реагента и ее сольватной оболочки в результате переноса электрона [38]. Поэтому в качестве таких реагентов-модификаторов применяют комплексы переходных металлов с органическими лигандами [39], или органические соединения со структурой, содержащей сопряженные π -связи или металлоцены.

Среди основных причин, вызывающих отмеченное выше различие в ΔE^0 , можно назвать: 1) повышение энергии реорганизации растворителя и изменение в стереохимии реагента-модификатора, которые могут сопровождать перенос электрона с участием иммобилизованных центров (например, вследствие кулоновского отталкивания); 2) влияние иммобилизации на сохранение плоской структуры медиатора (например, в случае комплекса металла), 3) сильное взаимодействие медиатора с подложкой (что сказывается на потенциале), 4) взаимодействие между молекулами катализатора в окисленной и восстановленной формах [10]. Все эти факторы более или менее ощутимо действуют при любом способе иммобилизации.

Свою функцию переносчика электрона медиатор осуществляет по внешнесферному или по внутрисферному механизму. При внешнесферном взаимодействии M^* и S происходит простой "перескок" электрона между этими частицами (редокс-катализ). При внутрисферном механизме (химический катализ) медиатор выполняет роль переносчика электрона и одновременно связывает субстрат в интермедиат. Так, восстановление кислорода до пероксида водорода, происходящее из ХМЭ на основе порфиринового комплекса кобальта (CoP), включенного в пленку из нафiona, происходит по механизму именно химического катализа [40]. Обмен электронами совершается внутри аддукта субстрата O_2 с модификатором, т.е. внутри комплекса $CoPO_2$. При химическом катализе возможен перенос двух электронов. При достаточно высоком числе каталитических циклов при конструировании ХМЭ можно наносить тонкие пленки (или даже монослой). На практике лучше всего при этом использовать электрод с большой поверхностью контакта, например, из пористого или волокнистого материала [41].

Ниже изложены основные требования, предъявляемые к медиаторам:

- медиатор должен быть стабильным по отношению к кислороду воздуха (его восстановленная форма не должна, например, окисляться на воздухе);
- окислительно-восстановительный потенциал медиатора должен быть низким и практически не зависеть от pH, т.е. потенциал редокс-пары M/M^* не является функцией H^+ ;

– стадия взаимодействия медиатора с субстратом должна быть быстрой, что лучше всего осуществляется при внутрисферном механизме;

– медиатор не должен переноситься с поверхности ХМЭ в испытуемый раствор;

– медиатор должен быть нетоксичным.

Из недостатков, которые встречаются при работе с ХМЭ, отмечают уменьшение активности модификатора при иммобилизации или его изменение во времени, а также возможные побочные реакции, необратимо дезактивирующие модификатор, и некоторые другие побочные процессы. Однако эти недостатки ХМЭ проявляются в большей мере при использовании их для целей электросинтеза, чем в случае электроанализа [41].

Теория переноса заряда в слое иммобилизованного модификатора, а также реакции субстрата, протекающие на ХМЭ, описаны различными авторами [42–53]. В зависимости от способа иммобилизации модификатор, как отмечалось выше, может быть нанесен на поверхность как в виде монослоя, так и в виде пленки, имеющей определенную толщину. В литературе обсуждают, как правило, многослойные покрытия, а монослой рассматривают как частный случай. Протекающие на поверхности ХМЭ процессы весьма разнообразны: здесь появляются новые транспортные стадии и химические реакции, любая из которых может лимитировать скорость общего процесса. На рис. 3 представлена общая схема амперометрического отклика на ХМЭ с полимерной пленкой катализатора [52].

Скорость переноса электрона в направлении редокс-центров через границу раздела поверхность электрода–слой модификатора достаточно велика и определяется потенциалом. В переносе электрона внутри слоя участвуют центры M и M^* [54]. Частично перенос заряда связан или с диффузией противоионов, обладающих окислительно-восстановительными свойствами, если в состав поликатионитной пленки входит ионообменник (см., например [55, 56], или с движением электронов по проводящей полимерной цепи [57]). Общий коэффициент диффузии (D_e) характеризует это движение зарядов.

Полагают, что субстрат поступает в слой модификатора медленно, путем диффузии. Этот процесс характеризуется коэффициентом распределения K . В самой пленке на перемещение частиц S влияют и размер пор [58], и плотность полимерной пленки, пропитанной растворителем [59]. Коэффициент диффузии субстрата (D_s) в слое модификатора может быть на 3–4 порядка ниже чем в растворе [60, 61]. В превращении субстрата могут принимать участие не все иммобилизованные частицы модификатора, а только часть их, что зависит от кинетических и транспортных параметров k , k_e и k'' , D_s и D_e). Восстановление

субстрата S непосредственно на электродной поверхности (определяемое скоростью k_e)

может протекать лишь в случае тонких пленок [62], и не типично для обычных слоев. Различие в поведении модификатора, непосредственно связанного с поверхностью и находящегося в пленке (т.е. в реакционном ее слое), объясняют разницей в его сольватации.

Использование полимерных покрытий, различающихся по строению и составу пленок, открывает еще один путь к достижению селективности аналитических определений. Например, аскорбиновую кислоту и допамин, окисляющиеся на стеклоуглеродном электроде при практически одинаковых потенциалах, можно разделить на ХМЭ, покрытом поливинилпиридином с включенным переносчиком $IrCl_5^{3-}$ [63]. При

этом и потенциалы пиков на вольтамперограммах, и скорость каталитического превращения этих субстратов будут заметно различаться.

Важным является установление толщины покрытия электрода (при максимальной концентрации в нем модификатора), влияющей на каталитическую активность. Протяженность (X) реакционной зоны, определяемой границей модификатор (в плен-

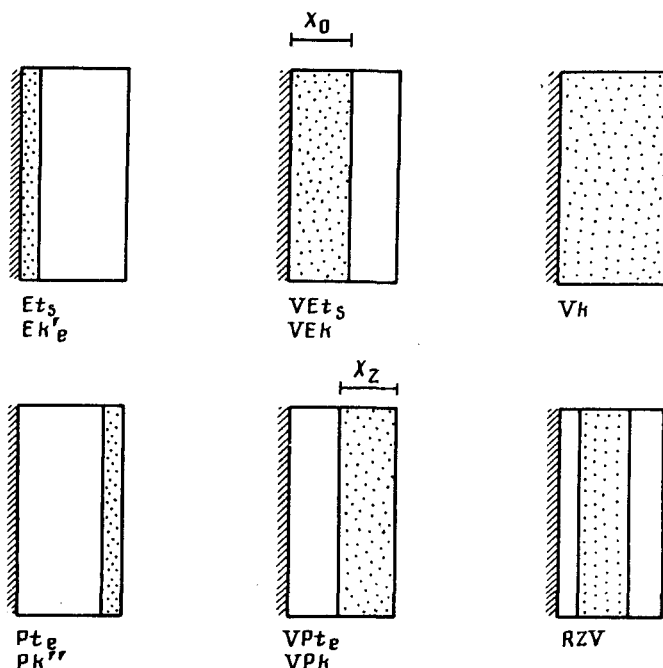


Рис. 4. Типы реакционных зон в пленке модификатора на поверхности ХМЭ. Локализация зоны: Е – электрод; VE – слой при электроде; V – объемный слой; Р – поверхность ХМЭ, обращенная в раствор; VP – слой у поверхности ХМЭ; RZV – реакционная зона в объемном слое. Скоростью определяющая стадия: перенос субстрата (t_s), перенос электрона (t_e). Скорость реакций: электрохимической (k_e), каталитической в слое (k) или на поверхности (k'') модификатора (согласно [64])

ке) / раствор, оценивают из соотношения

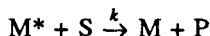
$$X_L = (D_S/k[M]_{\text{общ}})^{1/2} \quad (4)$$

Для граничного слоя поверхность электрод/модификатор это расстояние от поверхности электрода определяется по формуле

$$X_0 = (D_e/kK[S]_{p-p})^{1/2} \quad (5)$$

$[S]_{p-p}$ – концентрация субстрата в растворе на границе около пленки полимера; индексы L и O означают, на каком расстоянии от поверхности собственно электрода начинается реакционная зона.

При детальном рассмотрении механизмов отклика ХМЭ были предложены 10 типов реакционных зон, в зависимости от места локализации модификатора [64] (рис. 4). Формулы (4) и (5) описывают крайние случаи локализации реакционной зоны непосредственно у раствора и собственно у электрода. Если константы скорости реакции



в слое модификатора равна нулю, то субстрат достигает поверхности собственно электрода (тип локализации $E k_e$). Если перенос электрона и массоперенос субстрата

происходят равновесно, то реакция протекает в слое модификатора, и при малой величине k реакционная зона размыта по всей толщине слоя модификатора (тип локализации $V k$), а при большой величине k зона сужается до размеров слоя (тип локализации RZV).

Для реакционных зон, локализованных на поверхности модификатора (типы $P k''$ и

VPk), различают два случая. В зоне, локализованной по типу Pk" имеет место гомогенная реакция, протекающая с большой скоростью (высокий каталитический эффект, величина $k_2 > 10^4 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$). При этом толщина сенсорного слоя не имеет существенного значения. Поскольку для переноса электронов толщина слоя пленки может быть определяющей, лучше использовать для ХМЭ тонкие покрытия или даже монослой модификатора.

Зона VPk реализуется для толстых покрытий электрода. В идеальном случае протяженность такой зоны описывается соотношением (4). Поскольку концентрация электрокаталитических центров в слое во много раз превышает таковую в растворе, то при достаточном массопереносе субстрата в слой ($D_s \sim 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$) величина k_2 в слое может быть заметно меньше, чем в растворе ($k_2 > 10 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$). Для иммобилизации модификатора на таких ХМЭ предлагают использовать пористые пленкообразователи, причем диаметр пор в слое должен быть приблизительно на порядок больше диаметра молекулы субстрата [41], оптимальная толщина слоя составляет $\sim 1 \text{ мкм}$ [52].

Как следует из изложенного выше материала, эффективное каталитическое действие наблюдается тогда, когда весь объем иммобилизованного катализатора вовлечен в процесс (случай Vk), что практически трудно осуществимо, или когда участвует реакционный слой (случай VPk), зона которого максимально удалена от границы раздела модификатор/раствор и простирается в направлении к поверхности собственно электрода. В качестве меры каталитической эффективности ХМЭ принимают отношение предельного каталитического тока на вращающемся дисковом электроде к предельному току, рассчитанному по уравнению Левича. При $X < X_{опт}$ каталитическая эффективность модификатора линейно возрастает с ростом X . При $X > X_{опт}$ требуются слишком большие затраты модификатора (часто дорогостоящего) для незначительного увеличения эффективности.

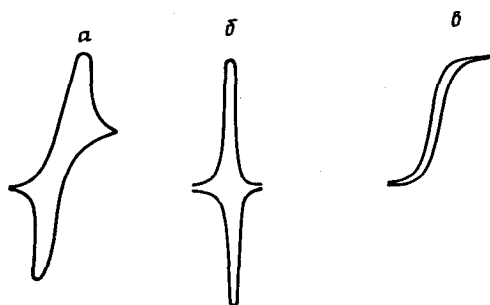
Для качественной оценки наблюдаемых каталитических эффектов, кроме вращающегося дискового электрода, применяют и вольтамперометрию, особенно ее циклический вариант, позволяющий определить константу скорости реакции медиатора с субстратом в растворе (k_2). По циклическим кривым в этом случае можно установить характер каталитической реакции субстрата [65]. При невысокой скорости последующей химической реакции ($M^* + S$) и низкой ее константе $k_f = k_2 [S]$ вольтамперограмма по форме близка к циклической кривой, характерной для обратимого электродного процесса ($i_p \sim V^{1/2}$; $i_{pa}/i_{pc} = 1$; $\Delta E_p \sim 0,057/n$, В, где V – скорость изменения поляризующего напряжения, i_{pa} и i_{pc} – значения токов анодного и катодного пиков, ΔE_p – различие в потенциалах этих пиков, n – число электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции).

При больших значениях k_f вольтамперограмма содержит одну ступень (например, катодную), предельный ток которой пропорционален $k_f^{1/2}$ и не зависит от скорости изменения поляризующего напряжения. В промежуточных ситуациях для средних значений k_f высота катодного пика медиатора M в присутствии субстрата S выше, а анодный пик по высоте ниже, чем в отсутствие S . Эти изменения в величинах токов в пиках более наглядны при невысоких скоростях изменения потенциала ($V = 1 \div 10 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$).

Для качественного описания электрохимического поведения ХМЭ в растворе субстрата применяют диагностические критерии, описанные в литературе для циклической вольтамперометрии [65]. Можно напомнить, что полезную информацию извлекают из зависимости $i_p/V^{1/2}$ от V . Значение k_f находят из серии циклических вольтамперограмм, зарегистрированных при различных скоростях сканирования потенциала [65].

Рис. 5. Типичные циклические вольтамперограммы для различных случаев поведения медиатора в ХМЭ

a – обратимое поведение медиатора в растворе, *б* – то же, но на поверхности ХМЭ, *в* – катализ, протекающий с высокой скоростью k_f



Циклические вольтамперограммы иммобилизованного медиатора в отсутствие последующей химической реакции, затрагивающей редокс-пару, как и следовало ожидать, содержат обратимые пики, причем $i_p \sim V^{1/2}$, $i_{pa}/i_{pc} = 1$, $\Delta E_p = 0$. На рис. 5 для сравнения приведены циклические вольтамперограммы, отвечающие описанным выше случаям.

3. Иммобилизация переносчиков электронов в ХМЭ

Как следует из раздела 1, способы удержания модификаторов на поверхности электродов очень разнообразны, поэтому можно предложить множество путей для фиксации окислительно-восстановительных центров, участвующих в каталитическом отклике ХМЭ. Однако на практике при иммобилизации переносчиков электронов используют в основном полимерные пленки [4, 9]. Причина этого состоит в простоте операции, ее воспроизводимости, достаточной стабильности получаемого ХМЭ, а также возможности варьировать толщину пленки. При этом следует учитывать только, что материал полимера часто является неиндифферентным по отношению к переносчику, что сказывается, например, на величине его формального редокс-потенциала.

Иммобилизацию переносчика электрона в полимерную пленку проводят различными способами. Один из них – электрохимическое получение токопроводящего полимера с одновременным вовлечением в него катализатора. Например, при электрополимеризации пиррола из раствора в присутствии ионов ферроцианида, хинона, порфиринов, фталоцианинов и некоторых других катализаторов получают пленки, содержащие эти переносчики. Полипиррольные пленки применяют чаще других покрытий в ХМЭ, поскольку полипиррол токопроводящ, его толстые пленки не вызывают заметной пассивации электрода, удерживаются и на оксидных поверхностных металлов и на углеродистых материалах и химически устойчивы в течение необходимого для анализа времени.

Использование N-замещенного пиррола как мономера в электрополимеризации приводит к еще более устойчивым пленкам. Их полимеризация сопровождалась иммобилизацией дипиридильных и порфириновых комплексов металлов, ферроцена, антрахинона, фенотиазина, красителей и других соединений [66]. Однако полимерные пленки на основе N-замещенных пиррола обладают меньшей электропроводностью по сравнению с незамещенным аналогом, этого можно избежать, если использовать сополимеризацию пиррола и N-замещенного пиррола [41]. Применяют и другие композиции двух полимеров [67, 68]. Замещенный пиррол как мономер может содержать в своей структуре группировки, участвующие в переносе электронов. Заместители в молекуле пиррола в итоге определяют свойство полимерного покрытия в ХМЭ, влияющего на массоперенос субстрата [69].

Наиболее распространенными переносчиками электронов являются дипиридильные комплексы рутения и осмия [57, 70], железа и кобальта [71]. Их иммобилизуют в пленки на основе поливинилов. Пористость пленок, определяющая их транспортные свойства, достигается различными путями, например, активацией процесса полимери-

зации плазмой [72]. Перенесение частиц, обладающих электрокаталитическими свойствами, из раствора в пленку полимера происходит иногда в течение сравнительно длительного времени [73]. Циклическое изменение потенциала ХМЭ в небольшом интервале в районе формального редокс-потенциала ускоряет этот процесс [61, 74].

Как отмечалось выше, удерживание частиц переносчиков модификаторов может осуществляться за счет сил электростатического взаимодействия. В этих случаях в качестве матрицы удерживания широко применяют ионообменник типа нафiona. Его селективность в процессе переноса зарядов (ионов) является наибольшей по отношению к гидрофобным частицам. Другим полимером использования электростатических взаимодействий для целей иммобилизации служит фиксирование комплексов рутения и ионов феррицианида на анионных или катионных ПАВ, иммобилизованных, в свою очередь, в пленке полистирола [75]. Для обеспечения селективности электрокаталитического отклика, обусловленного размером и формой частиц субстрата, модификатор-переносчик иммобилизуют в различные глины или цеолиты, которые удерживаются на поверхности электрода полимерами, в том числе образованными при электрополимеризации [76]. Модифицированный глиной электрод может адсорбировать некоторые ПАВ, которые затем увлекают из раствора переносчики типа ионов феррицианида, ферроцена и др. [77].

Кроме иммобилизации переносчиков с помощью полимерных пленок используют их адсорбцию на поверхности электрода. Таким путем иммобилизуют комплексы меди и кобальта с органическими лигандами и ароматические соединения. Этот метод часто применяют для иммобилизации ферментов или других биоматериалов при конструировании биосенсоров [78]. Например, адсорбированная пленка микроорганизмов способна удерживать переносчики-электрокатализаторы ионы-феррицианида или комплексы рутения (III) [79]. Нерастворимые ферроцианиды, осажденные на поверхности электрода, также могут функционировать как переносчики [80–83]. Комплексы рутения, ферроцен и бензохинон удерживаются на поверхности стеклогуглерода после электрохимической обработки ее при анодном потенциале [84].

4. Химически модифицированные электроды как биосенсоры

Если в слой ХМЭ, генерирующий сигнал, включен биоматериал, например фермент или ферментсодержащий препарат, то такой электрод называется биосенсором, или биочипом. Имеются и другие названия для такого ХМЭ [85]. Иммобилизацию модификатора, в данном случае фермента, проводят всеми теми же способами, которые были описаны выше для более простых переносчиков. Принципам работы биосенсоров и их применению в настоящее время уделяется большое внимание. Опубликовано ряд специальных обзоров, в том числе и в отечественных журналах [85, 86]. Здесь уместно остановиться на тех проблемах биосенсоров, которые созвучны с возникающими при разработке ХМЭ. Необходимо подчеркнуть, что определенный вклад в расширение биосенсорной тематики внесли исследования по ХМЭ, проводимые независимо и параллельно биосенсорным разработкам. Оказалось, что ряд результатов исследований по ХМЭ продвинул изучение биосенсоров до уровня их практического применения.

В принципе любой биосенсор можно рассматривать как один из вариантов ХМЭ. Поскольку общие принципы функционирования амперометрических сенсоров на основе иммобилизованных ферментов были рассмотрены ранее [85], нет необходимости возвращаться к этому вопросу.

Действие амперометрических биосенсоров основано либо на прямом электронном переносе между активным центром иммобилизованного фермента и поверхностью собственно электрода, либо на участии медиатора. В последнем случае биослой, дающий специфический отклик на субстрат, наносится на модифицированную поверхность, содержащую переносчик электронов. При этой, так называемой объемной технологии индивидуальные компоненты биочипа составляют как бы физический ансамбль. И хотя в настоящее время такие биосенсоры нашли практическое применение

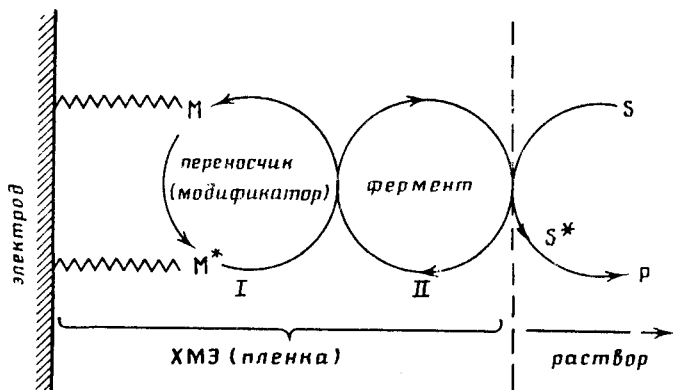


Рис. 6. Схема работы химически модифицированного электрода с двумя каталитическими циклами

ние, имеются трудности в их массовом изготовлении. Кроме того, биотипы со сравнительно толстыми мембранами дают большое время отклика; возникают сложности и при их градуировке.

Основные требования, предъявляемые к медиаторам ХМЭ, сохраняются и в случае биосенсоров на их основе. Следует подчеркнуть, что стадия взаимодействия медиатора с активным центром фермента должна быть достаточно быстрой, т.е. медиатор должен быть, по существу, как бы субстратом фермента. В итоге на таком электроде реализуются два каталитических цикла (рис. 6).

Амперометрические биосенсоры обычно основаны на так называемых оксиредуктазных ферментах, в которых в качестве акцепторов электронов применяют, например, кислород воздуха, никотинамидаденин динуклеотид (NAD^+) или никотинамидаденил динуклеотидфосфат ($NADH^+$). Эти компоненты ХМЭ участвуют в рециклизации фермента после его реакции с субстратом. Ферменты, использующие O_2 как акцептор электронов, обычно называют оксидазами, тогда как ферменты, работающие в паре с NAD^+ или $NADH^+$, называют дегидрогеназами или редуктазами. Из этих двух групп ферментов для конструирования биосенсоров чаще всего привлекают оксидазы [9, 11].

Не останавливаясь подробно на прикладном аспекте проблемы биосенсоров и отсылая читателя к упомянутым обзорам [9, 11], отметим, что их избирательность определяется специфичностью действия фермента и природой собственно электрохимической реакции, в которой участвуют компоненты ферментативного процесса. Оксидазы, как правило, являются высоко специфичными по отношению к определяемым компонентам биологического образца. Напротив, система, преобразующая отклик биологической реакции распознавания молекулы субстрата в электрический ток (система переносчика, медиатора, или, как его еще называют, трансдьюсера), не всегда столь селективна, как этого хотелось бы. Действительно, на платиновом микроэлектроде (трансдьюсер) при потенциале его работы могут окисляться многие метаболиты. Так, при рабочем потенциале +0,6 В на этом электроде окисляются аскорбиновая и мочевая кислоты, аминокислоты, мочевина и другие компоненты анализируемого биологического образца.

Для повышения селективности таких биосенсоров используют специальные пленки, работающие по принципу фильтров. Например, для подавления влияния упомянутых компонентов, а также цистеина и протеинов, которые могут присутствовать в биобразцах, например в сыроворотке крови, применили пленку полимера на основе 1,2-диаминобензола, полученную электрохимической полимеризацией [87]. Такой биосенсор с иммобилизованной глюкозооксидазой дает хорошо воспроизводимые результаты в течение 1–1,5 месяцев. Для повышения термостойкости биослоя можно использовать глутаровый альдегид. Преимущество биосенсора с пленкой,

пропускающей молекулы субстрата только определенного размера, состоит еще и в том, что такие устройства имеют низкий уровень шумов при регистрации полезного сигнала и могут быть использованы в проточно-инжекционном анализе.

В ряде биосенсоров в качестве ферментов могут служить, как упоминалось выше, дегидрогеназы [11]. Эти ферменты работают в паре с NAD^+ или NADH^+ , так называемыми коферментами. В ходе ферментативного процесса они расходуются в количестве, эквивалентном количеству субстрата. Поэтому при работе дегидрогеназных биосенсоров необходима регенерация коферментов. Она осуществляется в каталитическом цикле на основе переносчика электронов, иммобилизованного на поверхности собственно трансдьюсера. Чаще всего для этих целей используют производные хинона-гидрохинона (цикл I, рис. 6). Кофермент участвует во втором каталитическом цикле, определяющем вместе с ферментом специфичность отклика (цикл II, рис. 6).

На таких электродах с иммобилизованным модификатором прикладывают небольшой рабочий потенциал, что обеспечивает им некоторые полезные свойства. Так, преимуществом биосенсоров, работающих на принципах ХМЭ с двойным каталитическим циклом, является возможность повышения селективности отклика за счет ограничения числа компонентов образца, способных электрохимически реагировать при наложении потенциала, и увеличения отношения сигнал-шум. Эти биосенсоры имеют более широкий диапазон линейности отклика, чем биосенсоры без модификатора.

Прямой перенос электронов между активным центром фермента и рабочим электродом, т.е. собственно биоэлектрокатализ, также является способом повышения метрологических и потребительских характеристик биосенсоров. В этом случае, в отличие от предыдущих схем медиатор-переносчик отсутствует. Проблеме прямого переноса электрона также посвящен ряд обзоров и статей [88–92].

Эффективность биокатализа на основе идеализированной модели обсуждена в [88, 89]. Было доказано, что каталитическая способность ферментов на поверхности электродов может быть настолько велика, что амперометрический отклик будет определяться диффузией субстрата, а иммобилизация ферментов может обеспечить высокие плотности токов. В литературе описано ограниченное число примеров прямого переноса электронов с активного центра фермента на электрод. Так, изучена возможность использования цитохрома С в качестве катализатора электровосстановления молекулярного кислорода. В присутствии этого биокатализатора увеличивается скорость образования пероксида водорода [90]. Доказательства возможности прямого переноса электрона с активного центра фермента на электрод получены для системы кислород–лактаза–электрод [91, 92].

Из амперометрических биосенсоров, дающих отклик в отсутствие медиатора, наибольший интерес представляют те, в которых электрод – носитель иммобилизованных ферментов – сконструирован из токопроводящих материалов, например органических солей типа тетрацианхинондиметан–тетратиофульвален ($\text{TCX}^{\ominus} \text{TTФ}^{\oplus}$) [93]. Так, окисление лактата каталитически ускоряется, если цитохром B_2 иммобилизуют на комплексе TCX^{\ominus} с N-метилфеназином. Эта биокаталитическая система положена в основу функционирования биодатчика на лактат [94]. Если в этой системе вместо цитохрома взять глюкозооксидазу, иммобилизованную на той же органической соли за счет необратимой адсорбции, то биосенсор позволит определять глюкозу, причем с активностью, не меняющейся в течение 100 дней [94]. На этом органическом проводнике адсорбируются и другие ферменты. На основе такого ансамбля созданы биосенсоры на пурин, гипоксантин, ксантин [95]. Наконец, следует отметить, что в биосенсорах, в том числе и с амперометрическим откликом, находят применение различные микроорганизмы и клетки, иммобилизованные в биослое (см., например, [86]).

III. ПРИМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В литературе к настоящему времени описаны разнообразные области практического применения ХМЭ. Амперометрические сенсоры и анализаторы на их основе обладают обычно большим диапазоном линейности измеряемого сигнала с концентрацией и более низким пределом обнаружения по сравнению с потенциометрическими сенсорами. Следует отметить, что каждый сенсор, датчик или детектор, работающий на принципах ХМЭ, создается для решения какой-либо конкретной практической задачи и функционирует в строго определенных условиях.

После модифицирования поверхности электрода одним из описанных выше способов полученный ХМЭ вводят в анализируемый раствор. Если определяют ионы металла, то в течение некоторого времени (от нескольких до десятков минут) происходит связывание (поглощение) иона поверхностью или объемом электрода за счет реакции с модификатором. Если в качестве модификатора фигурирует иммобилизованный лиганд, то связывание иона происходит в результате комплексообразования. Селективность определения достигается не только подбором соответствующего лиганда, но и регулированием величины рН и концентрации маскирующих агентов [7]. Накопление на ХМЭ иона металла может происходить и за счет сил электростатического взаимодействия в результате ионного обмена [7, 9, 10]. При этом многозарядные ионы удаётся сконцентрировать из сильно разбавленных растворов.

Регистрация вольтамперометрического отклика после стадии электронакопления дает на кривых пик, высоту которого (или площадь, ограниченную соответствующим контуром) и используют для установления концентрации иона в растворе. Если электрохимическая реакция с участием определяемого иона металла обратима, то для измерения сигнала применяют практически любой вариант вольтамперометрии или дифференциально-импульсную технику. В этом случае ХМЭ позволяет проводить единичные определения, после чего требуется регенерация его поверхности с повторным модифицированием [7]. Если же электродная реакция необратима, и в ходе ее разрушается связь металл-лиганд, но иммобилизованный лиганд не подвергается деградации, то ХМЭ можно использовать многократно [7].

Нижний предел обнаружения с помощью ХМЭ зависит от числа связывающих центров на поверхности электрода, устойчивости образующихся комплексов, параметров распределения ионов между раствором и поглощающей фазой электрода с включенным модификатором, а также от способа регистрации вольтамперометрического сигнала.

Из неорганических ионов наибольшее внимание исследователей привлекают ионы тяжелых металлов, что связано, в первую очередь, с проблемами экологического контроля природных и сточных вод, воздушной среды, почв и продуктов сельскохозяйственного производства. Проблема чувствительности и селективности определения всегда была и остается актуальной, особенно сейчас, когда в обществе возросло значение аналитического контроля.

В последнее время для повышения чувствительности определения используют инверсионную вольтамперометрию в сочетании с ХМЭ. При этом достигают пределов обнаружения ионов металлов на уровне возможностей таких физических методов, как атомная абсорбционная вольтамперометрия, наиболее часто применяемая для этих целей в экологическом контроле. Так, принципы инверсионной вольтамперометрии были использованы при определении меди(II) на УПЭ, модифицированном ди-8-хинолилдисульфидом [96]. Последний после восстановления до хинолил-8-тиола связывает ионы меди(II) в прочный комплекс. Предел обнаружения меди(II) с помощью такого электрода достигает $8 \cdot 10^{-10}$ М, что близко к пределу обнаружения меди с помощью ртутно-плёночного электрода.

Угольный пастовый электрод, модифицированный 2,2'-дитиодипиридилем, предлагают использовать для адсорбционного накопления и последующего вольтамперометрического определения серебра с пределом обнаружения $8 \cdot 10^{-9}$ М. Анализ пре-

Вольтамперометрическое определение неорганических ионов в растворах с помощью ХМЭ

Определяемый ион	Материал электрода	Модификатор	Способ измерения сигнала	Определяемая концентрация, моль/л	Ссылки
Cu(II)	Стеклоуглерод	3-Аминопропил-триэтоксисилан	Инверсионная вольтамперометрия, дифференциально-импульсная техника	$1 \cdot 10^{-9}$ – $3 \cdot 10^{-7}$	[101]
		Поли(пиррол-N-карбодитионат)	Концентрирование при –0,6 В; циклическая вольтамперометрия	10^{-5}	[102]
As(III)	Графит	Цианиды рутения (II, III)	Катализ окисления, вольтамперометрия	$5 \cdot 10^{-6}$ – $2 \cdot 10^{-3}$	[103]
As(III), Te(II)		Комплексы ртути	Инверсионная вольтамперометрия	$3 \cdot 10^{-9}$ – $5 \cdot 10^{-10}$	[104]
Sb(III)		Трифенилметановые красители	–	$3 \cdot 10^{-8}$ – $4 \cdot 10^{-9}$	[104]
Ag(I)	Угольный пастил	Диэтиленetriамин	–	10^{-11} – 10^{-7}	[105]
Bi(III)	Графит	Меркаптаны	–	$1 \cdot 10^{-7}$ – $2 \cdot 10^{-5}$	[106]
Hg(II)		Дифенилсемикарбазон	–	10^{-9}	[99]
UO ₂ ²⁺	Стеклоуглерод	Три-(n-октил)-фосфиноксид	Вольтамперометрия	$4 \cdot 10^{-9}$ – $2 \cdot 10^{-8}$	[107]
DO ₂ ²⁺		–	Инверсионная вольтамперометрия	10^{-8}	[108]
NO ₂ [–]	Платина	Поливинилпиридиньодид	Вольтамперометрия	$4 \cdot 10^{-6}$ – $2 \cdot 10^{-3}$	[109]
	Стеклоуглерод	ICl ₃ ^{3–} в поливинилпиридиновой пленке	Проточно-инжекционный анализ	10^{-4} – 10^{-3}	[110]
		Макроциклический комплекс никеля в нафтионовой пленке	Циклическая вольтамперометрия	10^{-4}	[74]
SCN [–]	Платина	Ацетилцеллюлозная пленка с нитратом	Проточно-инжекционный анализ	$5 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-4}$	[111]
	Стеклоуглерод	–	–	$2 \cdot 10^{-7}$ – $4 \cdot 10^{-6}$	[111]

пятствует присутствию ртути и меди, не мешают при 100-кратном избытке ионы висмута, сурьмы, кадмия, кобальта, никеля и цинка [97].

Стеклоуглеродный электрод, поверхность которого покрыта поли(4-винилпиридином), содержащим ионы ртути(II), позволяет определить ионы тяжелых металлов (свинец, кадмий и медь) [98]. Предварительное накопление проводят при потенциале около –1 В в течение не более 3 мин, после чего регистрируют дифференциально-импульсную вольтамперограмму [98].

Для определения следов ртути(II) в водных растворах предложено использовать графитовый электрод, модифицированный дифенилкарбазоном [99]. Он изготовлен прессованием смеси модификатора с графитовым порошком. Концентрирование ионов ртути(II) производят из растворов, содержащих азотную кислоту. Затем меняют раствор и в новом фоновом электролите регистрируют дифференциально-импульсную

вольтамперограмму. Предел обнаружения равен $5 \cdot 10^{-8}$ М (при накоплении в течение 10 мин). Определению мешают ионы серебра, хромат-ионы и сильные комплексообразующие лиганды.

Принципы инверсионной вольтамперометрии были использованы также при определении малых количеств кобальта с помощью УПЭ [100]. Модификаторами служили катионообменник и фенантролин. Предел обнаружения кобальта(II) – $8 \cdot 10^{-10}$ М. Найдены условия, позволяющие проводить анализ этого иона в присутствии ряда катионов тяжелых металлов.

В табл. 1 в качестве иллюстрации даны сведения по определению некоторых ионов токсичных металлов, характеризующие аналитические возможности ХМЭ в вольтамперометрии и ее модификациях. Хотя табл. 1 и не исчерпывает всех литературных сведений по проблемам использования ХМЭ в аналитической практике, однако величины определяемых концентраций ионов металлов убедительно показывают, что вольтамперометрия в сочетании с ХМЭ конкурентноспособна с таким методом, как атомно-абсорбционная спектрофотометрия.

Концентрированию на поверхности ХМЭ подвергаются не только ионы металлов, но и органические соединения. Проблемы экологии, а также медицины и фармакологии и здесь диктуют выбор объектов анализа. С помощью вольтамперометрии в сочетании с ХМЭ определяют сложные по строению субстраты, белки, лекарственные препараты, витамины, биологически активные соединения, включая пестициды и т.д. В табл. 2 приведены примеры, иллюстрирующие возможности ХМЭ в электроанализе органических веществ. В ней не упоминаются субстраты ферментов, используемых в биосенсорах, поскольку их определение подробно обсуждено в [10, 11, 85].

Как видно из табл. 2, из способов иммобилизации модификаторов на поверхности электрода чаще всего используют внедрение его в пленку полимера или в объем УПЭ. Нетрадиционные решения встречаются редко.

К необычным модификаторам можно отнести различные гидрофобные материалы, наносимые непосредственно на поверхность твердого электрода [120–122]. Так, на модифицированных липидами электродах возможно определение ряда лекарственных веществ, понижающих кровяное давление, типа резерпина и ресцинамина [121]. После нанесения липидной пленки на стеклоуглеродную поверхность электрода производят накопление соединений в течение 10 мин., когда они активно проникают в гидрофобный слой. Затем регистрируют вольтамперограмму. Предел обнаружения – $5 \cdot 10^{-9}$ М.

Полярные электроактивные вещества (до 100-кратного избытка) не влияют на результаты определения. Электроды, модифицированные липидными пленками, дают селективный отклик на присутствие гидрофобных органических веществ, содержащих в своей структуре электроактивные группировки [122]. Гидрофильные соединения при накоплении не способны проникать в липидный слой, что препятствует их реакциям на таком ХМЭ. Исследования липидных пленок, приготовленных на основе дистеарилфосфатидилхолина и диолеонилфосфатидилхолина, показало, что электродные реакции на подобных ХМЭ обусловлены присутствием двойных связей в алкенильных цепях липидов.

Графитовые электроды с нанесенной на их поверхность стеариновой кислотой были использованы для определения диамина и норэпинефрина в тканях мозга крыс *in vivo* [120]. Карбоксильные группировки модификатора влияют на потенциал окисления этих биогенных аминов, смещая его к более положительным значениям. Показана работоспособность этого ХМЭ в присутствии метаболитов, электроактивных и нейрохимических соединений, относящихся к группе катехоламинов, присутствующих в тканевых жидкостях. Полагают, что существует связь между формой вольтамперометрического сигнала и активностью допамина.

В ряде случаев химическое модифицирование электродов меняет параметры электрохимической реакции и делает процесс более обратимым, а форму аналитического

Вольтамперометрическое определение органических соединений в растворах с применением ХМЭ

Определяемое соединение	Материал электрода	Модификатор	Способ измерения сигнала	Определяемая концентрация, моль/л	Ссылки
Аскорбиновая кислота	Стеклоуглерод, угольная паста	Аминофенолы	Вольтамперометрия	10^{-5} – 10^{-3}	[15]
Кахетол-амины	Графит	Полипиррол	Дифференциально импульсная техника	10^{-4}	[112]
	Платина	Иодид-ион		$8 \cdot 10^{-7}$	[113]
Амины	Угольная паста	Поливинилпиридин, бензальдегид-4 карбоновая кислота	Квадратноволновая вольтамперометрия	$3 \cdot 10^{-5}$ – 10^{-2}	[114]
Глутатион	Тот же	Фталоцианин кобальта	ВЭЖХ	10^{-10}	[115]
Тиолы		Ди-(4-пиридил)дисульфид	Тот же	$2,7 \cdot 10^{-9}$	[115]
Ферредоксин			Вольтамперометрия	$4 \cdot 10^{-4}$ – $9 \cdot 10^{-5}$	[116]
Щавелевая	Графит	Комплексы рутения и железа в пленке на-фиона	Вольтамперометрия и хемилюминисценция	$5 \cdot 10^{-2}$	[117]
Гипоксантин	Угольная паста	Гидроксиметилферроцен + ксаптиноксидаза в триацетатцеллюлозной пленке	Вольтамперометрия	$6 \cdot 10^{-7}$	[118]
	Графит	Ферроцен, фталоцианин железа	Вольтамперометрия	$1,5 \cdot 10^{-7}$	[115, 119]
Допамин, норэпинефрин	Стеклоуглерод	Стеариновая кислота	Инверсионная вольтамперометрия	$1,5 \cdot 10^{-7}$	[120]
Резерпин, ресцинамин		Липиды		$5 \cdot 10^{-9}$	[121]
Гидрофобные органические соединения с кратными связями	Платина	Фосфатидилхолин	Вольтамперометрия	$5 \cdot 10^{-9}$	[122]
Спирты	Графит	$\text{Fe}[(\text{CN})_6]^{3-}$ в поливинилпиридиновой пленке	Проточно-инжекционный анализ	$2 \cdot 10^{-6}$	[123]
Фенолы	Стеклоуглерод	Тот же	Циклическая вольтамперометрия, проточная система	$0,5 \cdot 10^{-6}$	[124]
Допамин, аскорбиновая кислота		$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	Циклическая вольтамперометрия	10^{-2}	[125]
	Платина	Ферроцен		10^{-4} – 10^{-3}	[126]
	Стеклоуглерод	IrCl_5^{2-} в поливинилпиридиновой пленке		10^{-3}	[127]
Цистеин		$\text{Os}(\text{bipy})_3^{3+}$ в нафионовой пленке	ВЭЖХ	$2 \cdot 10^{-5}$ – 10^{-3}	[128]

сигнала более удобной. Установлено, что окисление и восстановление одного из коферментов многих биологических катализаторов и стимулятора роста ряда микроорганизмов RQQ (натриевая соль 2,7,9-трикарбокси-1H-пиррол(2,3-f)хинолин-4,5-диона) на платиновых и золотых электродах протекает необратимо. Однако если эти электроды покрыть полипиррольной пленкой, то на циклических вольтамперограммах наблюдаются обратимые двухэлектронные пики [129]. Если электрополимеризацию пиррола проводить в присутствии RQQ, то последний внедряется в матрицу полимера, сохраняя свои окислительно-восстановительные свойства, т.е. он может выполнять роль медиатора. Последнее обстоятельство открывает возможность изготовления биосенсоров для определения сахаров.

В решении проблем мониторинга, непрерывного анализа в реальном масштабе времени по типу on-line или in-line вольтамперометрии и ХМЭ отводят заметное место. В ряде случаев разработки ХМЭ нацелены именно на их использование как амперометрических датчиков в потоке, например, в проточно-инжекционном анализе (ПИА) или высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Частично эти вопросы обсуждены в обзорах [11, 85]. Опубликован специальный обзор, посвященный ХМЭ для детектирования веществ в потоке жидкости [130]. В ПИА и ВЭЖХ модифицированные электроды позволяют обеспечить высокую производительность определения и в итоге собрать большой массив информации.

В последнее время способы модифицирования электродов для придания им специфического отклика начинают использовать при миниатюризации систем аналитического контроля. Это направление исследований и разработок относят к перспективным, поскольку в итоге можно получить такие миниатюрные электроды, которые позволят производить измерения *in vivo* в тканях или даже в их отдельных клетках.

Например, изготовлен ультрамикроэлектрод на основе угольного волокна, модифицированного тетраокси-(3-метокси-4-гидроксифенил)порфирином в полимерной пленке [131]. Он позволяет определять никель в отдельных биологических клетках. Сама пленка на поверхности ультрамикроэлектрода образуется при электроокислении модификатора. Число слоев этой пленки на кончике угольного волокна (диаметр 0,5–1 мкм) достигает 10–90. Градуировочный график линейен в интервале концентраций $5 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-3}$ М. Предел обнаружения составляет $\sim 10^{-6}$ М никеля(II).

Миниатюризация ХМЭ дает возможность сконструировать портативные анализаторы, работающие в автономном режиме и обеспечивающие непрерывный контроль биологически активных веществ во многих сферах человеческой деятельности.

Однако следует отметить, что ХМЭ, включенный в систему анализатора, является продуктом весьма наукоемкого исследования. Хотя эта проблема и актуальна и потребности в подобных сенсорах непрерывно растут, однако потребуется еще некоторое время, чтобы получить устройство или соответствующий прибор с требуемыми потребительскими свойствами. Поэтому высказанное мнение о том что сенсоры – будущее аналитической химии, небезосновательно [85]. Внимание разработчиков ХМЭ и сенсоров на их основе все больше привлекают успехи в смежных областях, в частности в микроэлектронике. Использование так называемый планарной технологии, которую применяют при создании интегральных схем, вместо традиционной объемной при конструировании сенсоров позволит, видимо, перейти к массовому их производству. Микроструктуру поверхности такого электрода, химически модифицируемого с помощью многослойного покрытия, потребуется контролировать уже на молекулярном уровне.

ЛИТЕРАТУРА

1. Будников Г.К. // Журн. аналит. химии. 1986. Т. 41. С. 1733.
2. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. М.: Наука, 1984. 253 с.
3. Miller L.L., Van De Mark M.R. // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. N 1. P. 639.
4. Тарасевич М.Р., Орлов С.Б., Школьников Е.И. и др. Электрохимия полимеров. М.: Наука, 1990. 238 с.

5. Matsue T., Fujihara M., Osa T. // J. Electrochem. Soc. 1979. V. 126. P. 500.
6. Murray R.W. // Accounts Chem. Res. 1980. V. 13. P. 135.
7. Лабуда Я. // Журн. аналит. химии. 1990. Т. 45. С. 629.
8. Murray R.W. // Electroanalytical Chemistry / Ed A. Bard. N.Y.: Marcel Dekker, 1984. V. 13. P. 192.
9. Shaw B.R. // Electrochemistry, Past and Present (ACS Symposium Series 390) / Eds J.T. Stock, M.V. Orna. ACS, Washington: DC, 1989. P. 318.
10. Будников Г.К., Каргина О.Ю., Абдуллин И.Ф. // Журн. аналит. химии. 1989. Т. 44. С. 1733.
11. Stoecker P.W., Yacynych A.M. // Selective Electrode Rev. 1990. V. 12. P. 137.
12. Jaegfeldt H., Torstensson A.B., Corton L.G. et al. // Anal. Chem. 1981. V. 53. P. 1979.
13. Jaegfeldt H., Kuwana T., Johansson G. // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 53. P. 1979.
14. Evans J.F., Kuwana T., Henne M.T., Royer G.P. // J. Electroanal. Chem. 1977. V. 80. P. 409.
15. Stutts K.J., Wightman R.M. // Anal. Chem. 1983. V. 55. P. 1576.
16. Snell K.D., Keenan A.G. // Chem. Soc. Roy. 1979. V. 8. P. 259.
17. Durst R.A., Plant A.L., Brown L.L. // 1-st Bioelectroanalyt. Symp. Matrafured. 1986. Budapest. 1987. P. 3.
18. Van de Mark M.R., Miller L.L. // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 3223.
19. Merz A., Bard A. // Ibid. 1978. V. 100. P. 3222.
20. Doblhofer K., Noelte D., Ulstrup J. // Ber. Bunsenges Phys. Chem. 1978. B. 82. S. 403.
21. Nowak R., Schultz F., Umana M. et al. // J. Electroanal. Chem. 1978. V. 94. P. 219.
22. Anson F., Saveant J.M., Shigehara K. // Ibid. 1983. V. 145. P. 423.
23. Buttry D.A., Anson F. // Ibid. 1981. V. 130. P. 333.
24. Oyama N., Ohsaka T., Okajima T. // Anal. Chem. 1986. V. 58. P. 979.
25. Martin C.R., Rhoades T.A., Ferguson J.A. // Ibid. 1982. V. 54. P. 1639.
26. Oyama N., Ohsaka T., Shimizu T. // Ibid. 1985. V. 57. P. 1526.
27. De Castro E.S., Huber E.W., Villaroll D. et al. // Ibid. 1987. V. 59. P. 134.
28. Guadalupe A.R., Abrima H.D. // Ibid. 1985. V. 57. P. 142.
29. Schneider J.R., Murray R.W. // Ibid. 1982. V. 54. P. 1508.
30. Scott N.S., Oyama N., Anson F. // J. Electroanal. Chem. 1980. V. 110. P. 303.
31. Rolison D.R. // Chem. Rev. 1990. P. 867.
32. Shaw B.R., Creasy K.E., Lanczycki C.J. et al. // J. Electrochem. Soc. 1988. V. 135. P. 869.
33. Li Z., Mallouk T.E. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 643.
34. Creasy K.E., Shaw B.R. // Electrochim acta. 1988. V. 33. P. 551.
35. Andrieux C.P., Dumas-Bouchiat J.M., Saveant J.M. // J. Electroanal Chem. 1978. V. 87. P. 39.
36. Shono T. // Tetrahedron. 1984. V. 40. P. 811.
37. Lenhard J.R., Rocklin R., Abruna H. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 5213.
38. Efimov O.N., Strelets V.V. // Coord. Chem. Rev. 1990. V. 99. P. 15.
39. Electrochemistry / Ed. E. Steckhan. V.I. (Topics of Current Chemistry). Berlin; Heidelberg; N.Y.: Springer, 1987. V. 142. S. 1.
40. Anson F.C., Ni C.L., Saveant J.M. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 3442.
41. Merz A. / Chemically modified electrodes (Topics of Current Chemistry). Berlin; Heidelberg: Springer, 1990. V. 152. S. 49.
42. Andrieux C.P., Saveant J.M. // J. Electroanal. Chem. 1978. V. 93. P. 163.
43. Andrieux C.P., Dumas-Bouchiat J.M., Saveant J.M. // Ibid. 1980. V. 114. P. 159.
44. Andrieux C.P., Dumas-Bouchiat J.M., Saveant J.M. // Ibid. 1982. V. 131. P. 1.
45. Andrieux C.P., Saveant J.M. // Ibid. 1982. V. 134. P. 163.
46. Andrieux C.P., Saveant J.M. // Ibid. 1982. V. 142. P. 1.
47. Laviron E. // Ibid. 1982. V. 131. P. 62.
48. Ikeda T., Leidner C.R., Murray R.W. // Ibid. 1982. V. 138. P. 343.
49. Anson F.C., Saveant J.M., Shigehara K. // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. P. 214.
50. Andrieux C.P., Dumas-Bouchiat J.M., Saveant J.M. // J. Electroanal. Chem. 1984. V. 169. P. 9.
51. Albery W.J., Hillman A.R. // Roy. Soc. Chem. Ann. Rep. 1981. V. 78. P. 377.
52. Albery W.J., Hillman A.R. // J. Electroanal. Chem. 1984. V. 170. P. 27.
53. Leddy J., Bard A.J., Maloy J.T., Saveant J.M. // Ibid. 1985. V. 187. P. 205.
54. Kaufman F.B., Schroeder A.H., Engler E.M. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 1483.

55. Anson F.C., Saveant J.M., Shigehara K. // *Ibid.* 1983. V. 105. P. 1096.
56. Pickup P.G., Murray R.W. // *Ibid.* 1983. V. 105. P. 4510.
57. Denisevich P., Willman K.W., Murray R.W. // *Ibid.* 1981. V. 103. P. 4727.
58. Merz A., Bard A.J. // *Ibid.* 1978. V. 100. P. 3222.
59. Peerce P.J., Bard A.J. // *J. Electroanal. Chem.* 1980. V. 112. P. 97.
60. Andrieux C.P., Haas O., Saveant J.M. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1986. V. 108. P. 8175.
61. Chen X., He P., Faulkner L.R. // *J. Electroanal. Chem.* 1987. V. 222. P. 223.
62. Delamar M., Pham M.C., Lacaze P.-C. et al. // *Ibid.* 1980. V. 108. P. 1.
63. Facci J., Murray R.W. // *Anal. Chem.* 1982. V. 54. P. 772.
64. Bartlett P.N. // *Biosensors, Fundamentals and Applications* / Eds A.P.F. Turner, I. Karube, G.S. Wilson. Oxford: Oxford University Press, 1987. P. 211.
65. Nicholson R., Shain I. // *Anal. Chem.* 1964. V. 36. P. 706.
66. Deronzier A., Moutet J.-C. // *Accounts Chem. Res.* 1989. V. 22. P. 249.
67. Fan F.R., Bard A.J. // *J. Electrochem. Soc.* 1986. V. 133. P. 301.
68. Shimidzu T., Ohlani A., Iyoda T. et al. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986. P. 1415.
69. Downard A.J., Surridge N.A., Meyer T.J. et al. // *J. Electroanal. Chem.* 1988. V. 246. P. 321.
70. Pickup P.G., Kutner W., Leidner C.R. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1984. V. 106. P. 1991.
71. Potts K.T., Usifer D.A., Guadalupe A. et al. // *Ibid.* 1987. V. 109. P. 3961.
72. Bowden E.F., Dautartas M.F., Evans J.F. // *J. Electroanal. Chem.* 1987. V. 219. P. 91.
73. Buttry D.A., Anson F.C. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1984. V. 106. P. 59.
74. Li H.-L., Chambers J.Q., Hobbs D.T. // *J. Electroanal. Chem.* 1988. V. 256. P. 447.
75. Kuwabata S., Maida Y., Yoneyama H. // *Ibid.* 1988. V. 242. P. 143.
76. Oyama N., Anson F.C. // *Ibid.* 1986. V. 199. P. 467.
77. Brahimi B., Labbe P., Reverdy G. // *Ibid.* 1989. V. 267. P. 343.
78. Ikeda T., Fushimi F., Miki K., Senda M. // *Agric Biol. Chem.* 1988. V. 52. P. 2655.
79. Wang J., Martinez T., Darnall D. // *J. Electroanal. Chem.* 1988. V. 259. P. 295.
80. Itaya K., Akahoshi H., Toshima S. // *J. Electroanal. Soc.* 1982. V. 129. P. 1498.
81. Kulesza P.J., Brajter K., Dabek-Zlatorzyska E. // *Anal. Chem.* 1987. V. 59. P. 2776.
82. Cox J.A., Gadd S.E., Das B.K. // *J. Electroanal. Chem.* 1988. V. 256. P. 199.
83. Gao Z., Wang G., Li P., Zhao Z. // *Electrochim. acta.* 1991. V. 36. P. 147.
84. Bowers M.L., Yenser B.A. // *Anal. chim. acta.* 1991. V. 243. P. 43.
85. Будников Г.К., Медянцева Э.П., Бабкина С.С. // *Успехи химии.* 1991. Т. 60. С. 881.
86. Ивницкий Д.М., Курочкин И.Н., Варфоломеев С.Д. // *Журн. аналит. химии.* 1991. Т. 46. С. 1462.
87. Sasso S.V., Pierce R.J., Walla R., Yacjhych A. // *Anal. Chem.* 1990. V. 62. P. 1111.
88. Варфоломеев С.Д. Конверсия энергии биокаталитическими системами. М.: Изд-во МГУ, 1981. 256 с.
89. Ярополов А.И., Березин И.В. // *Успехи химии.* 1985. Т. 54. С. 1448.
90. Tarasevich M.R., Bogdanovskaya V.A. // *Bioelectrochem. Bioenerg.* 1975. V. 2. P. 69.
91. Березин И.В., Богдановская В.А., Варфоломеев С.Д. и др. // *Докл. АН СССР.* 1978. Т. 240. С. 615.
92. Tarasevich M.R., Yaropolov A.I., Bogdanovskaya V.A., Varfolomeev S.D. // *Bioelectrochem. Bioenerg.* 1979. V. 6. P. 393.
93. Кулис Ю.Ю., Швирицкая Г.-Ю.С. // *Докл. АН СССР.* 1979. Т. 245. С. 137.
94. Kulys J.J. // *Anal. Lett.* 1981. V. 14. B. 6. P. 377.
95. McKenna K., Braiter-Toth A. // *Anal. Chem.* 1987. V. 59. P. 954.
96. Sugawara K., Tanaka S., Taga M. // *Analyst.* 1991. V. 116. P. 131.
97. Sugawara K., Tanaka S., Taga M. // *J. Electroanal. Chem.* 1991. V. 304. P. 249.
98. Cassidy J., Lowney C. // *Anal. chim. acta.* 1990. V. 234. P. 479.
99. Labuda J., Plaskon V. // *Ibid.* 1990. V. 228. P. 259.
100. Gao Z., Li P., Zhao Z. // *Fresenius' J. Anal. Chem.* 1991. V. 339. P. 137.
101. Miwa T., Jiv L.-T., Mizuike A. // *Anal. chim. acta.* 1984. V. 100. P. 135.
102. O'Riordan L.M., Wallace G.G. // *Anal. Chem.* 1986. N 58. P. 128.
103. Cox J.A., Kuesza P.J. // *Ibid.* 1984. V. 56. P. 1021.
104. Brainina Kh.Z., Tchernysheva A.V., Stozhko N.Yu. // *Anal. Proc.* 1986. V. 23. P. 204.

105. Cheek G.T., Nelson R.F. // *Anal. Lett.* 1978. V. 11. P. 393.
106. Kalcher K. // *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 1986. B. 325. S. 186.
107. Izutsu K., Nakamura T. // *Rev. Polarogr.* 1980. V. 26. P. 33.
108. Lubert K.H., Schnurrbusch M. // *Anal. chim. acta.* 1986. V. 186. P. 57.
109. Cox J.A., Kuesza P.J. // *Ibid.* 1984. V. 158. P. 335.
110. Cox J.A., Kulkarni K.R. // *Analyst.* 1986. V. 111. P. 1219.
111. Cox J.A., Kulkarni K.R. // *Anal. Chem.* 1988. V. 60. P. 1710.
112. Soraceno R.A., Pack J.G., Ewing A.G. // *J. Electroanal. Chem.* 1986. V. 197. P. 265.
113. Lane R.T., Hubbard A.T. // *Anal. Chem.* 1976. V. 48. P. 1287.
114. Guadalupe A.R., Abruna J.D. // *Ibid.* 1987. V. 59. P. 2436.
115. Halbert M.K., Baldwin R.P. // *Ibid.* 1985. V. 57. P. 591.
116. Шумакович Г.А., Кузнецов Б.А., Гинс В.К., Мухин Е.Н. Новые методы практической биохимии. М.: Наука, 1986. С. 132.
117. Rubinstein I., Bard A. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1980. V. 102. P. 6641.
118. Okuma H., Takahashi H., Sekimukai S. // *Anal. chim. acta.* 1991. V. 244. P. 161.
119. Wring S.A., Hart J.P., Birch B.J. // *Analyst.* 1991. V. 116. P. 123.
120. Lane R., Blaha C. // *Lanmuir.* 1990. V. 6. P. 56; *РЖХим.* 1991. 5Б3390.
121. Wang J., Ozsoz M. // *Analyst.* 1990. V. 115. P. 831.
122. Kaifer A.E., Han M., Garcia O.J. // *J. Electrochem. Soc.* 1990. V. 137. P. 154.
123. Kubiak W.W., Wang J. // *Anal. chim. acta.* 1989. V. 221. P. 43.
124. Bonakdar M., Vilcher J.L., Mottola H.A. // *J. Electroanal. Chem.* 1989. V. 266. P. 47.
125. Li F., Dong S. // *Electrochim. acta.* 1987. V. 32. P. 1511.
126. Peterson M. // *Anal. chim. acta.* 1986. V. 187. P. 333.
127. Facce J., Murray R.W. // *Anal. Chem.* 1982. V. 54. P. 772.
128. Chen X., Chia B., He P. // *J. Electroanal. Chem.* 1990. V. 281. P. 185.
129. Shinohara H., Khan G., Ikariyama Y. *et al.* // *Ibid.* 1991. V. 304. P. 75.
130. Wang J. // *Anal. chim. acta.* 1990. V. 234. P. 41.
131. Bailey F., Malinski T., Kiechle F. // *Anal. Chem.* 1991. V. 63. P. 395.

Казанский государственный университет
Словацкий технический университет

Дата поступления
21.01.1992 г.

CHEMICAL MODIFIED ELECTRODES AS AMPEROMETRIC SENSORS IN ELECTROANALYSIS

Budnikov H., Labuda J.

Modification of solid electrodes with reagents covalently bound to an activated carbon, composite electrodes, electrodes with monolayers and biological macromolecules are presented. These electrodes are discussed as amperometric sensors in electroanalytical chemistry. Applications of them in determinations of some inorganic ions and organic compounds is illustrated.

The bibliography includes 131 references.