

СЕЛЕКТИВНОЕ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРОКСИПУРИНОВ НА ЭЛЕКТРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

*Л.Г. Шайдарова, И.А. Челнокова, Г.Ф. Махмутова, М.А. Дегтева,
А.В. Гедмина, Г.К. Будников*

*Казанский федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова
Российская Федерация, 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18
LarisaShaidarova@mail.ru*

Поступила в редакцию 6 июля 2013 г.

Углеродные нанотрубки (УНТ), нанесенные на поверхность стеклоуглеродного электрода, проявляют каталитическую активность при окислении ксантина, гипоксантина и мочевой кислоты, что отражается в уменьшении перенапряжения и в увеличении тока окисления гидроксипуринов. Установлена возможность совместного вольтамперометрического определения ксантина, гипоксантина и мочевой кислоты, на электроде, модифицированном УНТ. Линейная зависимость аналитического сигнала от концентрации субстратов наблюдается в интервале от $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л до $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л для мочевой кислоты и до $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л для ксантина и гипоксантина.

Ключевые слова: химически модифицированный электрод, углеродные нанотрубки, хитозан, гидроксипурины

Шайдарова Лариса Геннадиевна – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского федерального университета, область научных интересов – электроаналитическая химия, количество публикаций – 99.

Челнокова Ирина Александровна – к.х.н., старший научный сотрудник кафедры аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского федерального университета, область научных интересов – электроаналитическая химия, количество публикаций – 31.

Махмутова Гузель Фаргатовна – аспирант кафедры аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского федерального университета, область научных интересов – электроаналитическая химия, количество публикаций – 4.

Дегтева Марина Андреевна – студент Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского федерального университета, область научных интересов – электроаналитическая химия, количество публикаций – 3.

Гедмина Анна Владимировна – к.х.н., старший научный сотрудник кафедры аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского федерального университета, область научных интересов – электроаналитическая химия, количество публикаций – 36.

Будников Герман Константинович – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского федерального университета, область научных интересов – электроаналитическая химия, количество публикаций – 605.

Введение

Гидроксипурины – ксантин (Кс), гипоксантин (ГКс) и мочевая кислота (МК), играют важную роль в организме человека. Контроль содержания этих веществ позволяет диагностировать на ранней стадии многие заболевания, например, гиперу-

рикемию, подагру, гипоурикемию, ксантинурию, почечную недостаточность и др [1, 2].

Для определения Кс, ГКс и МК используют различные физико-химические методы [2, 3-7], в том числе вольтамперометрию [8]. На немодифицированных углеродных электродах гидроксипурины окисляются практически при одних и тех же потенциалах, поэтому их определение при

совместном присутствии затрудняется из-за перекрывания пиков. Для повышения чувствительности и селективности определения Кс, ГКс и МК используют химически модифицированные электроды (ХМЭ) [9-11], обладающие способностью повышать чувствительность и селективность определения биологически активных веществ [12].

В последнее время в качестве модификаторов широко применяют УНТ [13, 14] благодаря их уникальным структурным и физико-химическим свойствам. Одним из главных преимуществ ХМЭ на основе УНТ является их необычно высокая чувствительность к электроактивным веществам по сравнению с традиционными углеродными и металлическими электродами [13]. Так, например, модификация электрода углеродными нанотрубками приводит к значительному уменьшению перенапряжения и увеличению тока окисления никотинамидадениндинуклеотида [14], катехоламинов [15, 16], глюкозы [17], серосодержащих аминокислот [18] и инсулина [19]. Высокую активность таких ХМЭ связывают с большой удельной поверхностью УНТ и наличием на ней функциональных групп или топологическими дефектами поверхности, имеющей атомарный масштаб и спецификой электронной структуры нанотрубок [20].

В данной работе изучена возможность совместного определения Кс, ГКс и МК на электроде из стеклоуглерода (СУ), модифицированном многослойными УНТ.

Условия экспериментов

Циклические и линейные вольтамперограммы регистрировали на вольтамперометрическом анализаторе «Экотест-ВА» (ООО «ЭКОНИК-ЭКСПЕРТ», Россия). При регистрации вольтамперных кривых использовали трехэлектродную ячейку. В качестве рабочего электрода применяли электроды из СУ с видимой поверхностью 0.10 см² или СУ, покрытый многослойными УНТ (УНТ-СУ). Электродом сравнения служил хлоридсеребряный, вспомо-

гательным – платиновая проволока. Циклические вольтамперограммы регистрировали при скорости наложения потенциала (v) 20 мВ/с. Коэффициент скорости электродной реакции определяли, варьируя величину v в интервале от 10 до 100 мВ/с.

ХМЭ на основе УНТ получали путем нанесения суспензии УНТ на поверхность СУ с последующим испарением растворителя на воздухе. Для приготовления суспензий использовали многослойные УНТ фирмы Aldrich, которые имеют внутренний диаметр 2-6 нм, внешний диаметр 10-15 нм, длину 0.1-10 мкм или внешний диаметр 110-170 нм и длину 5-9 мкм.

Суспензию УНТ в ацетоне, диметилформамиде (ДМФА) или водно-спиртовом растворе с добавлением нафтона (НФ) получали в результате ультразвуковой обработки в ультразвуковой ванне WiseClean WUC – A03H. Водно-спиртовой раствор НФ получали разведением 5 % исходного раствора полимера НФ в фосфатном буфере с pH = 6.86. Раствор хитозана получали растворением точной навески хитозана в 0.05 М растворе HCl.

Растворы гидроксипуринов (Кс, ГКс и МК) готовили путем растворения точно взятых навесок в буферных растворах с pH = 6.86. Серии растворов меньших концентраций готовили разбавлением исходных растворов непосредственно перед измерениями. pH растворов контролировали на pH-метре типа pH-150.

Электроокисление гидроксипуринов на немодифицированном стеклоуглеродном электроде

В нейтральной среде Кс, ГКс и МК окисляются на немодифицированном СУ с перенапряжением, при высоких потенциалах. Например, на фоне фосфатного буферного раствора с pH = 6.86 МК окисляется при $E_n = 0.65$ В, Кс – при $E_n = 0.95$ В, а ГКс в рабочей области потенциалов не окисляется (рис. 1, а). При этом Кс и ГКс теряют два электрона и два протона. Продуктом окисления Кс является

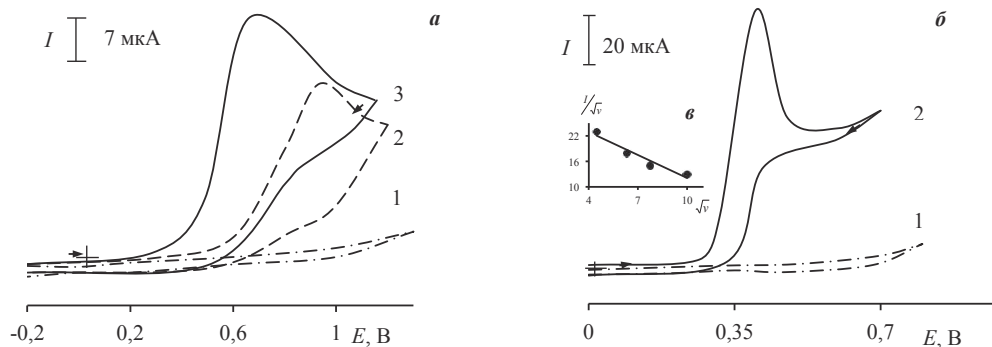
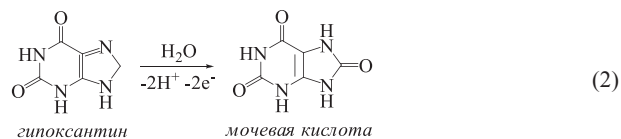
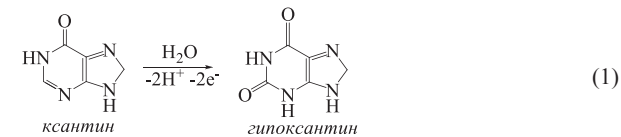
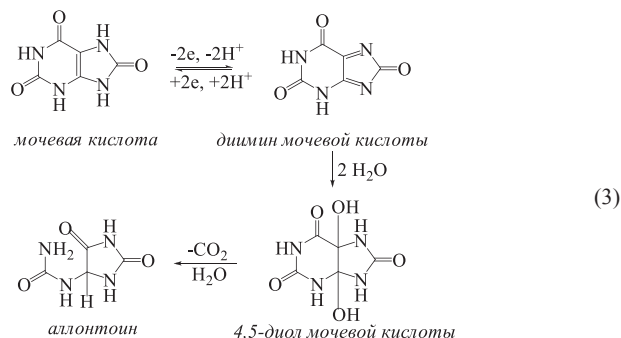


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы, полученные на электроде из СУ в присутствии $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л гипоксантина (1), ксантина (2) и мочевой кислоты (3) на фоне фосфатного буферного раствора с pH = 6.86 (а); циклические вольтамперограммы, полученные на ХМЭ на основе УНТ в отсутствие (1) и в присутствии (2) $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л мочевой кислоты на фоне фосфатного буферного раствора с pH = 6.86 (б); график зависимости величины I/\sqrt{v} от \sqrt{v} при окислении мочевой кислоты на электроде УНТ-СУ (в)

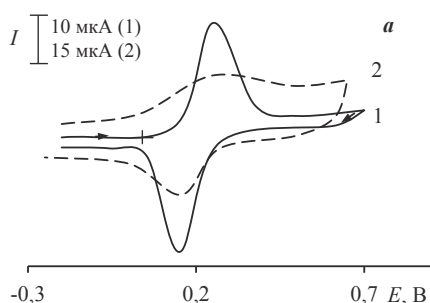
ГКс, а ГКс – МК. Электрохимический процесс соответствует следующим уравнениям [21-23]:



Электрохимическое окисление МК происходит в несколько стадий. Сначала МК окисляется до нестабильного диимина мочево́й кислоты, затем в результате полной гидратации диимин превращается в 4,5-диол мочево́й кислоты, который при pH = 7.0 разрушается с образованием аллантаина [22, 23]. Схемы электроокисления МК в нейтральной среде обычно представляют следующими уравнениями [22]:



Линейная зависимость анодного тока от концентрации гидроксипуринов наблюдается в интервале от $5 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Как видно из рис. 1, а, перекрытие широких пиков окисления МК и Кс препятствует определению этих органических соединений при совместном присутствии. Для повышения чувствительности и селективности вольтамперометрического метода определения гидроксипуринов рассмотрено их электроокисление на ХМЭ на основе УНТ.



Получение модифицированных углеродными нанотрубками электродов

Основным способом иммобилизации УНТ на поверхности электрода является капельное нанесение – нанесение на поверхность электрода капли суспензии УНТ с органическим растворителем и дальнейшее испарение растворителя.

Изучено влияние состава суспензии и природы УНТ на их свойства. В качестве электроактивного соединения использовали гексацианоферрат-анион – $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Циклические вольтамперограммы $5 \cdot 10^{-3}$ М раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ на фоне 0.1 М H_2SO_4 приведены на рис. 2, а, на которых наблюдаются анодные и катодные пики при $E = 0.25$ и 0.10 В соответственно. Установлено, что большее значение тока окисления комплексного аниона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ при $E = 0.25$ В наблюдается при использовании суспензии УНТ на основе хитозана (рис. 2, б), что, вероятно, связано со способностью макромолекул хитозана адсорбироваться на поверхности УНТ и действовать как полимерное катионное поверхностно-активное вещество, способное образовать устойчивую дисперсию с УНТ [24].

Получена зависимость тока окисления комплексного аниона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ при $E = 0.25$ В от концентрации УНТ и хитозана в суспензии. Установлено, что максимальное значение тока наблюдается при содержании 2.5 мг/мл УНТ (рис. 3, а) и 0.5 % хитозана (рис. 3, б).

При варьировании геометрических параметров УНТ было установлено, что лучшие вольтамперные характеристики (больше высота, меньше полуширина пиков и разность потенциалов анодно-катодных пиков) наблюдаются на ХМЭ, полученными из суспензии УНТ с диаметром 110-170 нм в растворе хитозана (рис. 2, а), что, вероятно, связано с их более высокой удельной поверхностью.

Итак, при дальнейших исследованиях использовали ХМЭ на основе УНТ, изготовленных из суспензии многослойных УНТ с диаметром 110-170 нм в 0.5 % растворе хитозана.

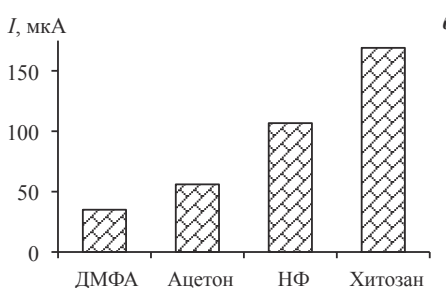


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы окисления $5 \cdot 10^{-3}$ М $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ на ХМЭ на основе УНТ с диаметром 110-170 нм (1) или 10–15 нм (2) (а); зависимость тока окисления $5 \cdot 10^{-3}$ М $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ на электроде УНТ-СУ при $E = 0.25$ В от природы органической фазы в суспензии (б)

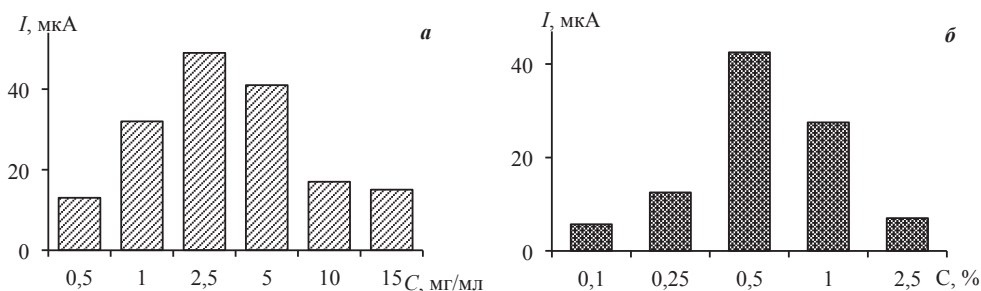


Рис. 3. Зависимость тока окисления $5 \cdot 10^{-3} \text{ M K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ на электроде УНТ-СУ при $E = 0.25 \text{ В}$ от концентрации УНТ (а) и хитозана (б) в суспензии

Электроокисление гидроксипуринов на модифицированном углеродными нанотрубками электроде

Использование многослойных УНТ для модификации поверхности СУ приводит к значительному уменьшению перенапряжения и увеличению тока окисления гидроксипуринов. Разность потенциалов пиков (E_p) окисления субстратов на ХМЭ и СУ составляет на 200 мВ и 250 мВ для Кс и МК соответственно, значение тока в пике (I_p) окисле-

Таблица 1

Вольтамперные характеристики окисления гидроксипуринов ($C = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) на СУ и ХМЭ на фоне фосфатного буферного раствора с $\text{pH} = 6.86$

Субстрат	Электрод	E_p , В	I_p , мкА
Ксантин	СУ	0.95	22
	УНТ-СУ	0.75	70
Гипоксантин	СУ	-	-
	УНТ-СУ	1.20	209
Мочевая кислота	СУ	0.65	43
	УНТ-СУ	0.40	104

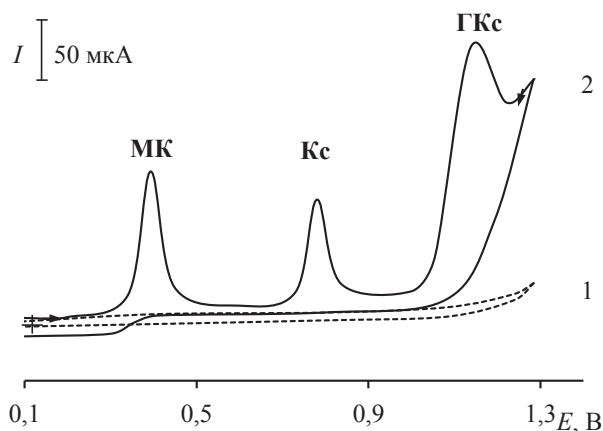


Рис. 4. Вольтамперограмма, полученная на ХМЭ на основе УНТ в отсутствие (1) в присутствии (2) в растворе мочевой кислоты, ксантина и гипоксантина ($C = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) на фоне фосфатного буферного раствора с $\text{pH} = 6.86$

ния этих органических соединений на ХМЭ и СУ отличаются в 2.4-3.2 раза (табл. 1). В качестве примера на рис. 1, б приведена вольтамперограмма окисления МК, полученная на электроде УНТ-СУ. На анодной ветви наблюдается одна ступень, имеющая форму пика, высота которой зависит от концентрации гидроксипурина. Изучена зависимость величины тока от скорости наложения потенциала. Установлено, что зависимость I/\sqrt{v} от \sqrt{v} имеет отрицательный наклон (рис. 1, в), что свидетельствует об электродном процессе, осложненном химической реакцией.

Окисление Кс, ГКс и МК на электроде УНТ-СУ происходит при разных потенциалах: при $E_p = 0.40 \text{ В}$ (МК), 0.75 В (Кс) и 1.20 В (ГКс) (табл. 1). Разность потенциалов пиков окисления этих соединений составляет 350-450 мВ. Поэтому с помощью этого ХМЭ возможно совместное определение гидроксипуринов по токам пиков, регистрируемых на одной вольтамперограмме (рис. 4).

Предложен способ совместного определения гидроксипуринов на электроде, модифицированном УНТ.

Вольтамперометрическое определение гидроксипуринов на модифицированном углеродными нанотрубками электроде

ХМЭ на основе УНТ использовали для вольтамперометрического определения Кс, ГКс и МК. Определение проводили на фоне фосфатного буферного раствора с $\text{pH} = 6.86$. Содержание гидроксипуринов находили по токам пиков окисления МК, Кс и ГКс при $E_p = 0.40 \text{ В}$, 0.75 В и 1.20 В соответственно. Линейная зависимость тока от концентрации аналита для МК наблюдается в интервалах от $5 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а для Кс и ГКс – от $5 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Результаты регрессионного и корреляционного анализа представлены в табл. 2.

Правильность результатов определения оценена методом «введено-найдено». Установлено, что определяемые концентрации гидроксипуринов в серии параллельных результатов практически совпадают. Величина S_r не превышает 0.05 ($n = 10$).

Каталитический отклик ХМЭ стабилен в течение недели. Для улучшения метрологиче-

Таблица 2

Аналитические характеристики определения гидроксипуринов на ХМЭ на основе УНТ на фоне фосфатного буферного раствора с pH = 6.86

Аналит	Диапазон концентраций, моль/л	Уравнение регрессии $\lg I = a + b \lg C$, (I , мкА; C , моль/л)		R
		a	b	
Ксантин	$5 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-6}$	4.1 ± 0.2	0.62 ± 0.03	0.9985
Гипоксантин	$5 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-6}$	2.7 ± 0.2	0.32 ± 0.02	0.9991
Мочевая кислота	$5 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-5}$	2.6 ± 0.1	0.47 ± 0.03	0.9979

ских характеристик можно ежедневно проводить электрохимическую регенерацию поверхности ХМЭ в потенциодинамическом режиме в растворе фонового электролита.

Итак, использование электрода УНТ-СУ позволяет повысить селективность и чувствительность определения гидроксипуринов и его можно предложить в качестве химического сенсора для совместного определения этих органических соединений.

Рассмотрено взаимное влияние этих соединений на аналитический сигнал, регистрируемый на ХМЭ. Для этого варьировали концентрации мешающего компонента при постоянной концен-

трации аналита в соответствии с установленными значениями нижней границы определяемых содержаний для каждого органического соединения. Например, МК с концентрацией в растворе 50 мкмоль/л определяли в присутствии 300-500 мкмоль/л Кс и ГКс, Кс с концентрацией в растворе 5 мкмоль/л – в присутствии 100-300 мкмоль/л МК и ГКс, а ГКс с концентрацией в растворе 5 мкмоль/л – в присутствии 100-300 мкмоль/л МК и Кс. Как видно из табл. 3, величина S_r при определении гидроксипуринов не превышает 0.03 во всем диапазоне исследуемых концентраций. Следовательно, перекрестная активность модификатора в иссле-

Таблица 3

Взаимное влияние гидроксипуринов на результаты их вольтамперометрического определения на ХМЭ на основе УНТ на фоне фосфатного буферного раствора с pH = 6.86 ($n = 6$, $P = 0.95$, $t_{\text{табл}} = 2.57$)

Определение Кс в присутствии МК и ГКс	С(МК), мкмоль/л	С(ГКс), мкмоль/л	Введено Кс, мкмоль/л	Найдено Кс, мкмоль/л	S_r
	–	–	5	4.9 ± 0.1	0.02
	100	100	5	5.0 ± 0.1	0.02
	200	200	5	5.2 ± 0.1	0.02
	300	300	5	4.9 ± 0.1	0.02
Определение ГКс в присутствии МК и Кс	С(МК), мкмоль/л	С(Кс), мкмоль/л	Введено ГКс, мкмоль/л	Найдено ГКс, мкмоль/л	S_r
	–	–	5	5.2 ± 0.1	0.02
	100	100	5	4.8 ± 0.1	0.03
	200	200	5	5.1 ± 0.1	0.02
	300	300	5	4.9 ± 0.2	0.03
Определение МК в присутствии Кс и ГКс	С(Кс), мкмоль/л	С(ГКс), мкмоль/л	Введено МК, мкмоль/л	Найдено МК, мкмоль/л	S_r
	–	–	50	50.0 ± 0.5	0.01
	300	300	50	51 ± 1	0.02
	400	400	50	49.5 ± 0.9	0.02
	500	500	50	49.8 ± 0.9	0.02

Таблица 4

Результаты определения ксантина, гипоксантина и мочевой кислоты в модельной системе крови на электроде, модифицированном УНТ, в модельной системе крови ($n = 6$, $P = 0.95$, $t_{\text{табл}} = 2.57$)

Аналит	С, мкмоль/л (норма [25])	Введено, мкмоль/л	Найдено, мкмоль/л	S_r
Ксантин	1-131	5.0	4.9±0.2	0.04
Гипоксантин	8.5	9.0	8.7±0.3	0.04
Мочевая кислота	120-420	125	120±4	0.03

двум интервалами концентраций для каждого из этих соединений отсутствует.

Проведено определение Кс, ГКс и МК в модельной системе крови на основе физиологического буферного раствора, количественный состав которого соответствует неорганической составляющей крови в ммоль/л: 150 NaCl, 5.0 KCl, 2.4 CaCl₂, 1.2 MgSO₄, 1.2 KH₂PO₄, 25 NaHCO₃. Мешающего влияния неорганических ионов на определение гидроксипуринов не наблюдали. Содержание гидроксипуринов находили по градуировочным графикам. Результаты определения Кс, ГКс и МК в модельной системе крови, представлены в табл. 4.

Разработанный способ может быть использован для определения гидроксипуринов в биологических жидкостях при клинической диагностике заболеваний.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Кольман Я., Рём К.-Г. Наглядная биохимия. М.: Мир, 2000. 469 с.
2. Ваş S.Z., Gülce H., Yıldız S. Amperometric xanthine biosensors based on electrodeposition of platinum on polyvinylferrocenium coated Pt electrode // J. Mol. Cat. B: Enzymatic. 2011. V. 72, № 3-4. P. 282-288.
3. Determination of uric acid by voltammetry and coulometric titration / I. Abdullin et [al.] // J. Anal. Chem. 2001. V. 56, № 5. P. 453-456.
4. Lawal A. T., Adeloju S.B. Mediated xanthine oxidase potentiometric biosensors for hypoxanthine based on ferrocene carboxylic acid modified electrode // Food Chem. 2012. V. 135, № 4. P. 2982-2987.
5. Khajehsharifi H., Pourbasheer E. Simultaneous spectrophotometric determination of xanthine, hypoxanthine and uric acid in real matrix by orthogonal signal correction-partial least squares // J. Iranian Chem. Soc. 2011. V. 8, № 4. P. 1113-1119.
6. Bi-enzymatic and capillary electrophoretic analysis of non-fluorescent compounds in microfluidic devices: Determination of xanthine / T. Richter et [al.] // Sens. Actuators B: Chem. 2002. V. 81, № 2-3. P. 369-376.
7. Czauderna M., Kowalczyk J. Quantification of allantoin, uric acid, xanthine and hypoxanthine in ovine urine by high-performance liquid chromatography and photodiode array detection // J. Chromatogr. B: Biomed. Sci. Appl. 2000. V. 744, № 1. P. 129-138.
8. Improved sensitivity and selectivity of uric acid voltammetric sensing with mechanically grinded carbon/graphite electrodes / S. Hason et [al.] // Electrochim. Acta. 2009. V. 54, № 6. P. 1864-1873.
9. Simultaneous electrochemical determination of xanthine and uric acid at a nanoparticle film electrode / Y. Sun et [al.] // Anal Bioanal Chem. 2003. V. 375, № 4. P. 544-549.
10. Вольтамперометрическое определение мочевой кислоты на электроде, модифицированном самоорганизующимся монослоем цистамина с наночастицами золота / Л.Г. Шайдарова и [др.] // Учен. зап. Казан. Ун-та. Сер. Естествозн. науки. 2010. Т.152, Кн. 1. С. 71-78.
11. Electrocatalytic activity of [Ru(bpy)₃]²⁺ for hypoxanthine oxidation studied by rotating electrode methods / X. Yan et [al.] // Bioelectrochem. 2009. V. 74, № 2. P. 310-314.
12. Шайдарова Л. Г., Будников Г. К. Амперометрические сенсоры с каталитическими свойствами в органической вольтамперометрии // Проблемы аналитической химии. Т.14: Химические сенсоры. / Под ред. Власова Ю.Г. М.: Наука, 2011. С. 203-284.
13. Gooding J.J., Nanostructuring electrodes with carbon nanotubes: A review on electrochemistry and applications for sensing // Electrochim. Acta. 2005. V. 50, № 15. P. 3049-3060.
14. Wang J., Musameh M. Carbon nanotube / teflon composite electrochemical sensors and biosensors // Anal. Chem. 2003. V. 75, № 7. P. 2075-2079.
15. Rubianes M.D., Rivas G.A. Carbon nanotubes paste electrode // Electrochem. Commun. 2003. V. 5, № 5. P. 689-694.
16. Salimi A., Banks C.E., Compton R.G. Abrasive immobilization of carbon nanotubes on a basal plane pyrolytic graphite electrode: application to the detection of epinephrine // Analyst. 2004. V. 129, № 3. P. 225-228.
17. Nonenzymatic glucose detection using multiwalled carbon nanotube electrodes / J-Sh. Ye et [al.] // Electrochem. Commun. 2004. V. 6, № 1. P. 66-70.
18. Salimi A., Hallaj R. Catalytic oxidation of thiols at preheated glassy carbon electrode modified with abrasive immobilization of multiwall carbon nanotubes: applications to amperometric detection

of thiocytosine, l-cysteine and glutathione // *Talanta*. 2005. V. 66, № 4. P. 967-975.

19. Zhang M., Mullens C., Gorski W. Insulin oxidation and determination at carbon electrodes // *Anal. Chem.* 2005. V. 77, № 19. P. 6396-6401.

20. Раков Э.Г. Химия и применение углеродных нанотрубок // *Успехи химии*. 2001. Т. 70, № 10. С. 934-973.

21. Dutt J.S.N., Cardosi M.F., Davis J. Electrochemical tagging of urate: developing new redox probes // *Analyst*. 2003. V. 128, № 7. P. 811-813.

22. Dryhurst G. Primary products of electrochemical oxidation of uric acid in aqueous and methanolic

solution // *J. Electrochem. Soc.* 1971. V. 118, № 5. P.699.-701.

23. Direct measurements of xanthine in 2000-fold diluted xanthinuric urine with a nanoporous carbon fiber sensor / Kathiwala M. et [al.] // *Analyst*. 2008. V. 133, № 6. P. 810-816.

24. Decoration of carbon nanotubes with chitosan / Liu Y. et [al.] // *Carbon*. V.43, № 15. P. 3178-3180.

25. Кушманова О.Д., Ивченко Г.М. Руководство к лабораторным занятиям по биологической химии. М.: Медицина, 1983. 272 с.

SELECTIVE VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF HYDROXYPURINS ON ELECTRODE MODIFIED BY CARBON NANOTUBES

L.G. Shaidarova, I.A. Chelnokova, G.F. Mahmutova, M.A. Degteva, A.V. Gedmina, H.C. Budnikov

*Kazan Federal University, A.M. Butlerov Chemical Institute
Kremlevskaya str., 168, Kazan, 420008, Russian Federation*

Carbon nanotubes (CNT) deposited on the surface of glassy carbon electrode show catalytic activity in the oxidation of uric acid, xanthine and hypoxanthine that is exhibited in decreasing overvoltage and increasing oxidation current of hydroxypurins. The method of simultaneous voltammetric determination of uric acid, xanthine and hypoxanthine at the electrode modified by carbon nanotubes is suggested. The linear dependence of analytical signal from substrates concentration is observed in the range from 5×10^{-3} to 1×10^{-5} mol/l of uric acid, and to 1×10^{-6} mol/l of xanthine and hypoxanthine.

Key words: chemically modified electrode, carbon nanotubes, chitosan, hydroxypurins.