

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

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ АЛЛОПУРИНОЛА НА ЭЛЕКТРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ И СМЕШАННОВАЛЕНТНЫМИ ОКСИДАМИ РУТЕНИЯ И ИРИДИЯ, В УСЛОВИЯХ ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННОГО АНАЛИЗА

Казанский федеральный университет, Химический институт им. А. М. Бутлерова, 420008, Казань, ул. Кремлевская, 18, e-mail: LarisaShaidarova@mail.ru

Установлено, что смешанновалентные оксиды рутения (RuO_x), иридия (IrO_x) и композит на их основе ($\text{IrO}_x\text{-RuO}_x$), электроосажденные на поверхности стеклоуглеродного электрода, немодифицированного и модифицированного функционализированными однослойными углеродными нанотрубками (ФОНТ), проявляют каталитическую активность при окислении аллопуринола. Большой каталитический эффект получен на электроде, модифицированном композитом $\text{IrO}_x\text{-RuO}_x\text{-ФОНТ}$. Разработан способ амперометрического детектирования аллопуринола на этом модифицированном электроде в условиях проточно-инжекционного анализа. Линейная зависимость аналитического сигнала от концентрации аллопуринола наблюдается в интервале от $1 \cdot 10^{-6}$ ÷ $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Ключевые слова: химически модифицированные электроды; смешанновалентные оксиды рутения и иридия; электроокисление аллопуринола; проточно-инжекционный анализ.

Аллопуринол (1-*H*-пиразоло-[3,4-*d*]-пиримидин-4-ол) – лекарственное средство, используемое в основном при гиперурикемии и её осложнениях, например, при подагре. Аллопуринол подавляет ксантиноксидазу – фермент, преобразующий гипоксантин в ксантин, а затем в мочевую кислоту. Вследствие этого понижается содержание уратов в сыворотке крови и предотвращается отложение последних в тканях и почках [1 – 2]. В связи с возрастающими требованиями к качеству выпускаемых лекарственных средств разработка экспрессных и высокочувствительных методов определения аллопуринола для оценки качества лекарственных средств представляет несомненный интерес.

Существуют различные методы количественного определения аллопуринола: спектрофотометрические [3 – 5], хемилюминесцентные [1] и хроматографические методы [6]. Эти методы либо обладают недостаточной чувствительностью и селективностью, либо отличаются сложностью пробоподготовки и длительностью проведения анализа, а также высокой стоимостью. Известны полярографические методы определения аллопуринола на ртутном электроде [7], однако токсичность ртути ограничивает широкое применение этого метода. Использование химически модифицированных электродов (ХМЭ) с каталитическими свойствами для вольтамперометрического анализа лекарственных средств является перспективным направлением. Этот метод отличается высокой чувствительностью, экспрессностью, простотой в эксплуатации и дешевым оборудованием.

Один из основных способов получения ХМЭ состоит в иммобилизации на поверхности углеродных электродов металлов 3*d*- и 4*d*-переходного ряда, а также их оксидов или комплексных соединений [8]. В последнее время привлекают внимание углеродные наноматериалы, например, углеродные нанотрубки (УНТ), которые обладают высокой удельной поверхностью и электропроводностью [9]. Часто УНТ используют в качестве подложки для различных модификаторов [10]. Применение УНТ в качестве подложки для металлов или их соединений позволяет интегрировать преимущества обоих материалов, а иногда получить синергетический эффект, что позволяет повысить активность катализаторов и улучшить аналитические характеристики метода [9].

Сочетание гетерогенного электрокатализа с техникой проточного анализа позволяет значительно расширить аналитические возможности вольтамперометрических методов [8, 11]. Анализ растворов в потоке позволяет автоматизировать процесс, а в сочетании с амперометрическим детектированием — повысить чувствительность и селективность определений.

Поэтому была сопоставлена каталитическая активность смешанновалентных оксидов рутения, иридия и композита на их основе, электроосажденных на электроде из стеклоуглерода (СУ), немодифицированном и модифицированном функционализированными однослойными углеродными нанотрубками (ФОНТ), при окислении аллопуринола в стационарном режиме и в условиях проточно-инжекционного анализа (ПИА) с целью разработки высокочувствительного способа амперометрического детектирования аллопуринола.

Поэтому была сопоставлена каталитическая активность смешанновалентных оксидов рутения, иридия и композита на их основе, электроосажденных на электроде из стеклоуглерода (СУ), немодифицированном и модифицированном функционализированными однослойными углеродными нанотрубками (ФОНТ), при окислении аллопуринола в стационарном режиме и в условиях проточно-инжекционного анализа (ПИА) с целью разработки высокочувствительного способа амперометрического детектирования аллопуринола.

Экспериментальная часть

Циклические и линейные вольтамперограммы регистрировали с помощью анализатора “Экотест-ВА” (ООО “ЭКНИКС-ЭКСПЕРТ”, Россия) в трехэлектродной ячейке. В качестве рабочего электрода применяли электрод из СУ с видимой поверхностью

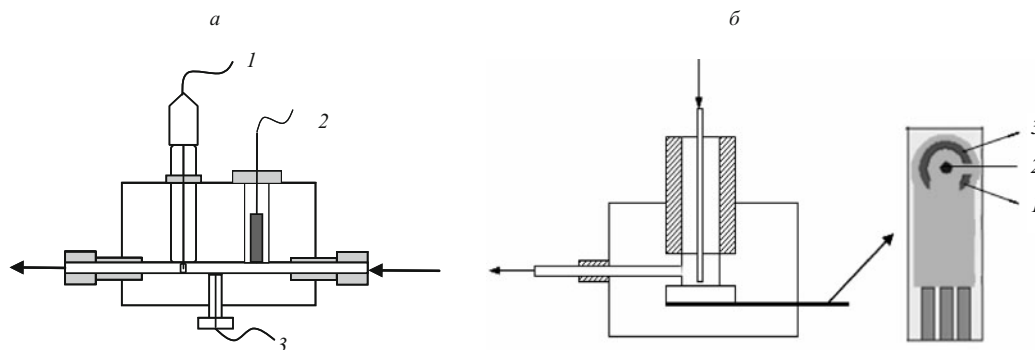


Рис. 1. Схематическое изображение проточных трехэлектродных ячеек: с объемными электродами (а); с планарным электродом (б), где 1 — электрод сравнения, 2 — рабочий электрод, 3 — вспомогательный электрод

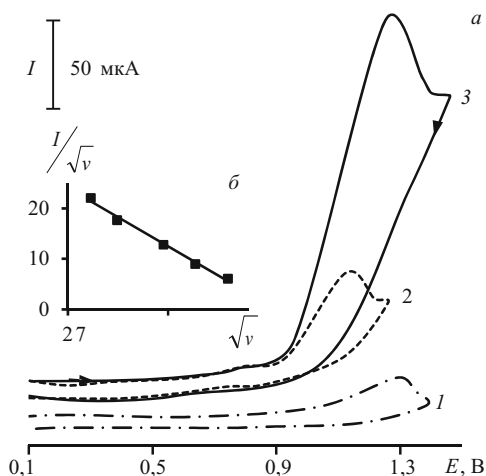


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы на немодифицированном (1) и модифицированном (2, 3) композитом $\text{IrO}_x\text{-RuO}_x\text{-ФОНТ}$ электроде из СУ, в отсутствие (2) и в присутствии (1, 3) $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л аллопуринола на фоне фосфатного буферного раствора с pH 6,86 (а); график зависимости величины I/\sqrt{v} от \sqrt{v} при окислении аллопуринола на ХМЭ с композитом $\text{IrO}_x\text{-RuO}_x\text{-ФОНТ}$ (б).

0,10 см², ХМЭ на основе СУ, немодифицированном и модифицированном ФОНТ, с электроосажденными смешанновалентными оксидами рутения или иридия ($\text{RuO}_x\text{-ФОНТ-СУ}$, $\text{IrO}_x\text{-ФОНТ-СУ}$) и композитом на их основе ($\text{IrO}_x\text{-RuO}_x\text{-ФОНТ-СУ}$). Электродом сравнения служил хлоридсеребряный, вспомогательным — 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.

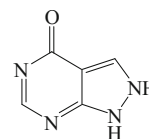
ХМЭ на основе ФОНТ получали путем нанесения суспензии УНТ на поверхность СУ с последующим испарением растворителя на воздухе. Для приготовления суспензий использовали ФОНТ с диаметром 4–5 нм и длиной 0,5–1,5 мкм фирмы Aldrich. Суспензию УНТ в водном растворе хитозана получали в результате ультразвуковой обработки, которую осуществляли с использованием ультразвукового диспергатора WUC A03H (Ultrasonic Cleaner, Корея). Раствор

хитозана получали растворением навески хитозана марки ч. фирмы Aldrich в 10 мл 0,05 М HCl.

Осаждение оксидов RuO_x и IrO_x на поверхности углеродных электродов проводили электрохимически. Для этих целей использовали два способа: потенциодинамическое или потенциостатическое электроосаждение. Имобилизацию композита $\text{IrO}_x\text{-RuO}_x$ проводили путем последовательного электроосаждения каждого из оксидов металлов. Электроосаждение проводили из растворов, содержащих хлорид рутения (RuCl_3) марки “ч” фирмы Aldrich и хлорид иридия (IrCl_3) марки “ч” фирмы Acros Organics на фоне 0,1 М KNO_3 и 0,05 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ соответственно. Растворы этих соединений готовили растворением их точных навесок.

Для проведения ПИА применяли установку, описанную в [12]. Использовали 2 типа электрохимических проточных ячеек: проточную ячейку с 3 объемными электродами и объемом ячейки 200 мкл (рис. 1, а) и ячейку типа отражающей стенки (“wall-jet”) с планарным электродом и объемом 40 мкл (рис. 1, б).

В качестве объекта исследования использовали аллопуринол марки ч. фирмы Aldrich со следующей структурной формулой:



Раствор аллопуринола готовили растворением его точной навески в водном растворе фонового электролита. Серии растворов меньших концентраций готовили разбавлением исходных растворов непосредственно перед измерениями. Растворы лекарственных средств готовили также растворением их точных навесок в растворе фонового электролита. В качестве фоновых электролитов использовали фосфатный буферный раствор с pH 6,86; pH растворов контролировали с помощью pH-метра типа pH-150.

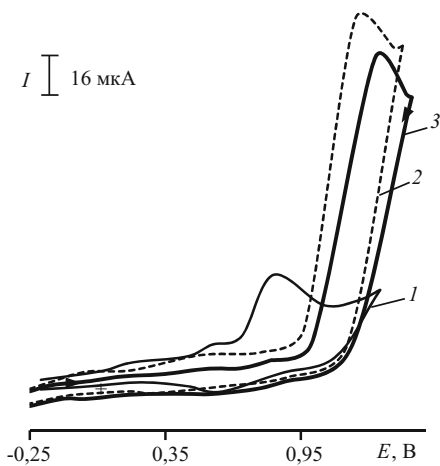
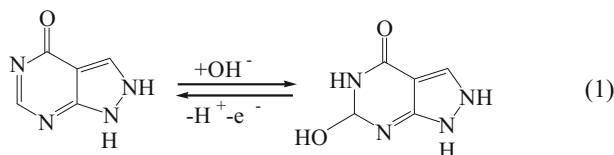


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы, полученные на ХМЭ с электроосажденными оксидами RuO_x (1), IrO_x (2) и композитом $\text{IrO}_x\text{-RuO}_x$ (3) на фоне фосфатного буферного раствора с pH 6,86.

Результаты и их обсуждение

В нейтральной среде аллопуринол окисляется на немодифицированном СУ с перенапряжением при высоких потенциалах (рис. 2, а, кривая 1).

Схему электроокисления аллопуринола представляют следующим образом [1]:



Линейная зависимость анодного тока от концентрации аллопуринола наблюдается в интервале от $5 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Для повышения чувствительности и селективности метода вольтамперометрического определения аллопуринола изучено его электроокисление на ХМЭ на основе ФОНТ и смешанновалентных оксидов RuO_x и IrO_x .

Предварительно изучено электрохимическое поведение электрода, модифицированного ФОНТ и оксидами металлов IrO_x , RuO_x или композитом на их основе. На циклической вольтамперограмме, полученной на ХМЭ на основе RuO_x на фоне фосфатного буферного раствора, начиная с $E = -0,20$ В, наблюдаются 3 максимума тока (рис. 3, кривая 1). По аналогии с [13, 14] можно предположить, что при потенциалах первого

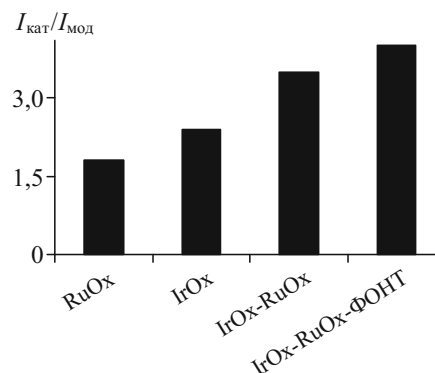


Рис. 4. Зависимость каталитического эффекта от природы модификатора при окислении аллопуринола на ХМЭ

максимума тока ($E = 0,20$ В) происходит электронный перенос $\text{Ru(II)} \rightarrow \text{Ru(III)}$, при потенциалах второго максимума тока ($E = 0,50$ В) — $\text{Ru(III)} \rightarrow \text{Ru(IV)}$, а при потенциалах третьего пика ($E = 0,85$ В) Ru(IV) окисляется до Ru(VI) .

На анодной ветви циклической вольтамперограммы, полученной на электроде $\text{IrO}_x\text{-СУ}$ на фоне фосфатного буферного раствора с pH 6,86, в области потенциалов от 0,0 В до 1,0 В регистрируются 2 максимума тока (рис. 3, кривая 2). При потенциале 0,50 В происходит одноэлектронное окисление иридия Ir(II) до Ir(III) . При $E > 0,80$ В происходит образование оксидов иридия(IV) [15, 16].

Форма вольтамперной кривой, полученной на ХМЭ с композитом $\text{IrO}_x\text{-RuO}_x$, повторяет форму вольтамперограммы на ХМЭ с оксидом иридия (рис. 3, кривая 3) с незначительным смещением потенциалов максимумов токов. Методом атомно-силовой микроскопии показано, что на поверхности этого ХМЭ формируется высокодисперсный наноструктурный осадок модификатора, обладающий более высокой каталитической активностью [17].

При осаждении IrO_x или RuO_x на ФОНТ регистрируется увеличение максимумов тока, что связано с образованием большего количества дефектов и функциональных групп на поверхности ХМЭ на основе ФОНТ, что является благоприятным фактором для осаждения оксидов металлов [18, 19].

Изучено электроокисление аллопуринола на ХМЭ на основе IrO_x , RuO_x или их композита. В качестве примера на рис. 2, а приведена циклическая вольтамперограмма окисления аллопуринола, полученная на

Таблица 1
Аналитические характеристики определения аллопуринола на ХМЭ с композитом $\text{IrO}_x\text{-RuO}_x\text{-ФОНТ}$ в условиях ПИА на фоне фосфатного буфера с pH 6,86

Тип ячейки	Диапазон концентраций, моль/л	Уравнение регрессии $\lg I = a + b \lg v$ (I , мкА, v , моль/л)		R
		$a \pm \Delta a$	$b \pm \Delta b$	
Проточная ячейка с объемными электродами	$5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \pm 0,3$	$0,94 \pm 0,03$	0,9983
Проточная ячейка с планарным электродом	$1 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-3}$	$5,2 \pm 0,4$	$0,86 \pm 0,02$	0,9993

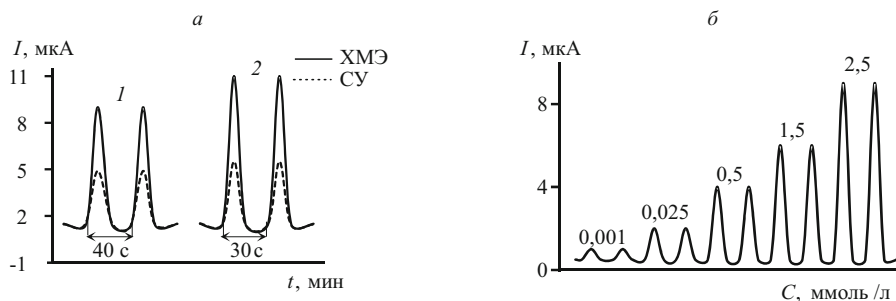


Рис. 5. Зависимость тока окисления аллопуринола на фоне фосфатного буфера с pH 6,86 в ПИА от типа рабочего электрода (СУ или ХМЭ с композитом $\text{IrO}_x\text{-RuO}_x\text{-FONT}$) и от типа ячеек (1 — ячейка с объемными электродами, 2 — ячейка с планарным электродом) при $C = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (а) и от концентрации аналита на планарном ХМЭ с композитом $\text{IrO}_x\text{-RuO}_x\text{-FONT}$ (б).

электроде $\text{IrO}_x\text{-RuO}_x\text{-FONT-SU}$. На анодной ветви этой вольтамперограммы при E 1,25 В наблюдается один пик, высота которого зависит от концентрации субстрата. В этой же области потенциалов происходит окисление модификатора. Но при окислении аллопуринола на ХМЭ регистрируется многократный прирост тока по сравнению с током окисления модификатора и уменьшение перенапряжения его окисления по сравнению с потенциалом окисления субстрата на немодифицированном СУ (рис. 2, а). Зависимость пика тока от скорости изменения потенциала указывает на кинетический характер окисления органического соединения (рис. 2, б). Аналогичная картина наблюдается и при электроокислении аллопуринола на ХМЭ на основе IrO_x или RuO_x и ФОНТ.

На основании полученных результатов предложен каталитический механизм электроокисления аллопуринола. Катализ проявляется в уменьшении перенапряжения окисления субстрата и в увеличении тока окисления модификатора в присутствии субстрата. Каталитический эффект рассчитывали по отношению каталитического тока окисления органического соединения на ХМЭ ($I_{\text{КАТ}}$) к току окисления модификатора ($I_{\text{МОД}}$), то есть $I_{\text{КАТ}}/I_{\text{МОД}}$. Установлено, что каталитический эффект при электроокислении аллопуринола на ХМЭ растет в ряду $\text{RuO}_x < \text{IrO}_x < \text{IrO}_x\text{-RuO}_x < \text{IrO}_x\text{-RuO}_x\text{-FONT}$ (рис. 4).

Наибольшую каталитическую активность проявляет композит $\text{IrO}_x\text{-RuO}_x\text{-FONT}$ (рис. 4), что связано с формированием высокодисперсного наноструктурного осадка на поверхности электрода в отличие от других ХМЭ [17]. Следует отметить, что каталитический отклик ХМЭ на основе композита $\text{IrO}_x\text{-RuO}_x\text{-FONT}$

отличается высокой стабильностью и воспроизводимостью.

Разработан способ амперометрического детектирования аллопуринола на ХМЭ с композитом $\text{IrO}_x\text{-RuO}_x\text{-FONT}$ в условиях ПИА. При исследовании использовали различные типы проточных ячеек и рабочих электродов: трехэлектродную ячейку с объемными электродами и ячейку типа отражающей стенки с планарным электродом (рис. 1). Изучена зависимость каталитического отклика ХМЭ в проточной системе от электрохимических параметров — налагаемого потенциала (E) и гидродинамических параметров — объема инжектируемой пробы (V) и скорости потока (u). На основании полученных экспериментальных результатов определены условия проведения ПИА. Так, аналитический сигнал в проточной ячейке с объемными электродами регистрировали при $E = 1,25 \text{ В}$, $V = 0,60 \text{ мл}$, $u = 15,5 \text{ мл/мин}$, а в проточной ячейке с планарным электродом при $E = 1,25 \text{ В}$, $V = 0,26 \text{ мл}$, $u = 2,7 \text{ мл/мин}$.

Найдены величины коэффициентов дисперсии (D) для различных типов проточных ячеек, которые определяли по отношению концентрации исходного раствора к величине концентрации в максимуме пика в условиях ПИА. Рассчитанные значения коэффициентов дисперсии ($D = 2,8$ для проточной ячейки с объемными электродами и $D = 2,3$ для проточной ячейки с планарным электродом) свидетельствуют о том, что в выбранных условиях физическое разбавление пробы в потоке невелико.

Аналитические характеристики определения аллопуринола на ХМЭ с композитом $\text{IrO}_x\text{-RuO}_x\text{-FONT}$ в условиях ПИА представлены в табл. 1.

Таблица 2
Влияние присутствующих в лекарственных средствах матричных компонентов на результаты определения аллопуринола на ХМЭ с композитом $\text{IrO}_x\text{-RuO}_x\text{-FONT}$ в ПИА; $n = 6$, $P = 0,95$, $t_{\text{табл}} = 2,57$

Лекарственное средство	Матричный компонент	Соотношение матричного компонента/аллопуринол	Введено, мг	Найдено, мг	S_f
Аллопуринол (ОАО "Органика", Россия)	Сахароза	1:5	20,0	$19,0 \pm 0,4$	0,02
	Крахмал	1:1,3	77,7	$78,0 \pm 0,8$	0,01
	Стеарат магния	1:100	1,00	$0,90 \pm 0,02$	0,02
	Желатин	1:76	1,32	$1,30 \pm 0,03$	0,02

Результаты определения аллопуринола в лекарственных средствах методом амперометрии на планарном ХМЭ с композитом IrO_x-RuO_x-ФОНТ в условиях ПИА (метод I) и методом неводного титрования (метод II); $n = 6$, $P = 0,95$, $F_{\text{табл}} = 5,05$, $t_{\text{табл}} = 2,57$

Лекарственное средство	Содержание в препарате, мг	Метод I, мг	Метод II, мг	$F_{\text{расч}}$	$t_{\text{расч}}$
Аллопуринол (ОАО "Органика", Россия)	100 ± 2	99 ± 2	97 ± 4	1,89	1,15
Аллупол (Grodzisk Pharmaceutical Works Polfa Co, Польша)	100 ± 2	101 ± 2	99 ± 3	1,49	1,37
Пуринол (Merckle GmbH, Германия)	100 ± 2	103 ± 1	101 ± 4	2,02	1,18
Санфипуrol (Sanofi-Winthrop, Великобритания)	300 ± 1	305 ± 6	310 ± 9	1,52	1,10
Аллогексал (Salutas Pharma GmbH, Германия)	300 ± 1	300 ± 3	304 ± 9	3,04	1,02

Как было отмечено выше, зависимость ПИА-сигнала на немодифицированном электроде от концентрации аллопуринола линейна в интервале от $5 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Замена немодифицированного электрода из СУ на ХМЭ способствует росту величины аналитического сигнала (рис. 5, а) и соответственно повышению чувствительности и понижению нижней границы определяемых содержаний аллопуринола (рис. 5, б).

Зависимость ПИА-сигнала на ХМЭ от концентрации аналита линейна в широком диапазоне: от $5 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л при использовании проточной ячейки с объемным ХМЭ и от $1 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л при использовании проточной ячейки с планарным ХМЭ (табл. 1). При непрерывном использовании ХМЭ в условиях ПИА каталитический отклик имеет хорошую воспроизводимость. Рассчитанные значения S_r для отклика ХМЭ не превышают 2 % (при $n = 10$, $p = 0,95$).

Применение проточной ячейки с планарным электродом по сравнению с ячейкой с объемными электродами обеспечивает малый расход носителя (фоновый электролит) и меньший объем вводимой пробы, а также приводит к повышению чувствительности определения аллопуринола и понижению нижней границы определяемых содержаний на пол-порядка (табл. 1). Использование каталитического отклика модифицированных объемных электродов позволяет достигнуть теоретической производительности до 90 проб/ч (при времени отклика ХМЭ 40 с), а модифицированных планарных электродов — до 120 проб/ч (при времени отклика ХМЭ 30 с).

Каталитический отклик планарного ХМЭ с композитом IrO_x-RuO_x-ФОНТ был использован при анализе некоторых лекарственных средств. Для приготовления анализируемого раствора предварительно измельчали и растирали анализируемые таблетки. Навеску порошка растертых таблеток растворяли в растворе фонового электролита с рН 6,86 и переносили в мерную колбу на 50 мл, встряхивали и доводили до метки этим же фоновым электролитом. Раствор тщательно перемешивали и фильтровали, затем раствор переносили в электрохимическую ячейку. В исследуемые растворы погружали ХМЭ с композитом IrO_x-RuO_x-ФОНТ,

вспомогательный и хлоридсеребряный электроды и проводили измерения.

Предварительно было установлено, что присутствие матричных компонентов, таких как сахароза, крахмал, желатин, стеарат магния, не мешают определению аллопуринола в лекарственных средствах. Величина S_r не превышает 2 % во всем диапазоне концентраций (табл. 2).

Результаты определения аллопуринола методом амперометрии на ХМЭ с композитом IrO_x-RuO_x-ФОНТ в условиях ПИА сопоставлены с результатами, полученными методом неводного титрования метилатом натрия в диметилформамиде, рекомендуемым международной фармакопией (табл. 3) [20]. Рассчитанные значения F и t -критерий указывают на отсутствие систематической погрешности.

Таким образом, проведение анализа в ПИА-условиях по сравнению со стационарными условиями позволяет автоматизировать процесс, увеличить производительность, экспрессность и чувствительность анализа. Использование проточной ячейки с планарным электродом приводит к уменьшению вводимой пробы, расхода фонового электролита и соответственно химических отходов. По сравнению с другими физико-химическими методами определения предложенный способ определения аллопуринола по каталитическому отклику ХМЭ на основе композита IrO_x-RuO_x-ФОНТ в условиях ПИА отличается простотой, экспрессностью и высокой чувствительностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-03-97031-р_поволжье_a).

ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Chi, J. Xie, G. Chen, *Talanta*, **68**(5), 1544 – 1549 (2006).
2. М. Д. Машковский, *Лекарственные средства*, Новая волна, Москва (1911), с. 1216.
3. S. R. Moamen, G. M. Gehad, A. Fathi, *Bul. Korean Chem. Soc.*, **31**(6), 1535 – 1542 (2010).
4. W. Sh. Khayoon, M. Q. Al-Abaichy, M. Jasim, et al., *J. Phys. Sci.*, **19**(2), 23 – 30 (2008).
5. W. Ali, N. S. Abdelwaha, H. M. Fatatry, et al., *Pharm. Anal. Acta*, **4**(6), 2153 – 2435 (2013).
6. E. J. Eisenberg, P. Conzentino, G. G. Liversidge, et al., *Pharm. Res.*, **8**(5), 653 – 655 (1991).

7. L. G. Chatten, M. Boyce, R. E. Moskalyk, et al., *Analyst*, **106**(1260), 365 – 368 (1981).
8. Л. Г. Шайдарова и Г. К. Будников, в кн.: *Проблемы аналитической химии*, т. 14, *Химические сенсоры*, Ю. Г. Власов (ред.), Наука, Москва (2011), сс. 203 – 284.
9. L. Agui, P. Yanez-Sedeno, J. M. Pingarron, *Anal. Chem.*, **622**(1 – 2), 11 – 47 (2008).
10. Л. Г. Шайдарова, И. А. Челнокова, Е. И. Романова и др., *Учен. зап. КазГУ. Сер. Естеств. Науки*, **153**(1), 29 – 38 (2011).
11. Л. Г. Шайдарова и Г. К. Будников, в кн.: *Фармацевтический анализ. Сер. “Проблемы аналитической химии”*, АНРА-МАК-МЕДИА, Москва (2013), сс. 580 – 615.
12. Л. Г. Шайдарова, С. А. Зарипова, Л. Н. Тихонова и др., *Ж. приклад. химии*, **74**(5), 728 – 732 (2001).
13. Л. Г. Шайдарова, С. А. Зиганшина, Г. К. Будников, *Ж. аналит. химии*, **58**(6), 640 – 645 (2003).
14. J.-M. Zen, A. S. Kumar, J.-Ch. Chen, *J. Molecular Catalysis. A: Chemical*, **165**(1 – 2), 177 – 188 (2001).
15. S. C. Mailley, M. Nyland, P. Mailley, et al., *Mater. Sci. Eng.*, **21**(1 – 2), 167 (2002).
16. Л. Г. Шайдарова, А. В. Гедмина, И. А. Челнокова и др., *Ж. приклад. химии*, **80**(8), 1307 – 1313 (2007).
17. Л. Г. Шайдарова, И. А. Челнокова, Г. Ф. Махмутова и др., *Ж. аналит. химии*, **69**(9), 946 – 956 (2014).
18. О. В. Корчагин, В. Т. Новиков, Э. Г. Раков и др., *Электрохимия*, **46**(8), 939 – 947 (2010).
19. К. Дин, В. Цай, К. Чан, *Электрохимия*, **46**(2), 188 – 195 (2010).
20. А. П. Арзамасцева, *Международная фармакопея*, Т. 2. Спецификации для контроля качества фармацевтических препаратов, Н. Л. Колчинская (ред.), Всемирная организация здравоохранения, Женева (1983), с. 364.

Поступила 12.03.14

AMPEROMETRIC DETECTION OF ALLOPURINOL IN FLOW-INJECTION ANALYSIS ON ELECTRODES MODIFIED BY CARBON NANOTUBES AND MIXED-VALENCE RUTHENIUM AND IRIIDIUM OXIDES

L. G. Shaidarova*, I. A. Chelnokova, G. F. Makhmutova, A. V. Gedmina, and G. K. Budnikov

A. M. Butlerov Chemical Institute, Kazan Federal University, Kazan, Tatarstan, 420008 Russia;

* e-mail: LarisaShaidarova@mail.ru

Mixed-valence oxides of ruthenium (RuO_x) and iridium (IrO_x) and their composite ($\text{IrO}_x\text{-RuO}_x$), electrodeposited on bare glassy carbon electrodes and those modified by functionalized single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) exhibit catalytic activity in allopurinol oxidation. The highest effect was observed for an $\text{IrO}_x\text{-RuO}_x\text{-SWCNT}$ composite. A method of amperometric detection of allopurinol on this modified electrode in flow-injection analysis is proposed. The linear dependence of analytical signal on the allopurinol concentration is observed in a range of $1.0 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-3}$ M.

Keywords: chemically modified electrodes; mixed-valence ruthenium and iridium oxides; electrooxidation of allopurinol; flow injection analysis