

УДК 543.552.054.1

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕДНЫХ ИНДИКАТОРНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ
В ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ****Л.Ю. Мартынов[@], аспирант, А.О. Наумова, студент,
Н.К. Зайцев, профессор, И.Ю. Ловчиновский, доцент**

Кафедра аналитической химии им. И.П. Алимарина,
Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
Москва, 119571 Россия

[@]Автор для переписки, e-mail: martynov_leonid@mail.ru

В обзоре рассматривается применение твердых электродов на основе меди для вольтамперометрического анализа основных классов органических и неорганических веществ за последние пятьдесят лет. Обсуждаются преимущества и недостатки медных электродов по сравнению с электродами из других металлов. Описаны электрохимическое поведение меди в водных растворах и механизмы электрокаталитических превращений вещества на её поверхности. Приведены примеры использования электрохимических медных датчиков для проточно-инжекционного анализа и жидкостной хроматографии. Рассмотрены современные тенденции использования медных микро- и наноструктурированных электродов в электрохимическом анализе. Показаны перспективы применения меди в качестве материала для создания новых электрохимических сенсоров.

Ключевые слова: вольтамперометрия, электрохимический анализ, медный индикаторный электрод, микроэлектроды, наноструктурированный электрод.

THE USE OF COPPER INDICATOR ELECTRODES IN VOLTAMMETRIC ANALYSIS**L.Yu. Martynov[@], O.A. Naumova, N.K. Zaytsev, I.Yu. Lovchinovsky**

Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow, 119571 Russia

[@]Corresponding author e-mail: martynov_leonid@mail.ru

The review describes the application of solid electrodes based on copper for voltammetric analysis of major classes of organic and inorganic substances over the last fifty years. Despite the fact that there are many reviews of individual solid electrodes this review offers the first comprehensive report on all forms of copper electrodes. The advantages and disadvantages of copper electrodes in comparison with electrodes made of other metals are discussed. Varieties of copper electrodes, their basic physico-chemical properties and some specific characteristics of their surface are described. The electrochemical behavior of copper in aqueous solutions and electrocatalytic mechanisms of transformations of matter on its surface are reported. Examples of the use of electrochemical copper sensors for flow-injection analysis and liquid chromatography are given. Recent trends of the use of copper micro- and nanostructured electrodes in electrochemical analysis are reviewed. The prospects of using copper as a material for the creation of new electrochemical sensors are shown.

Keywords: voltammetry, electrochemical analysis, copper indicator electrode, microelectrodes, nanostructured electrode.

Введение

Аналитическая вольтамперометрия (ВА) включает в себя группу методов, основанных на получении и расшифровке вольтамперных зависимостей (то есть зависимостей тока через датчик от напряжения на датчике) межфазной границы поляризующийся электрод/раствор электролита, в которых могут содержаться определяемые электроактивные вещества [1]. Рабочие характеристики вольтамперметрических методов (чувствительность, селективность и точность) существенно зависят от химических и физических свойств материала рабочего электрода, обработки поверхности электродов, используемого диапазона изменения электродного потенциала, состава используемого рабочего раствора (фоновый электролит), а также от гидродинамических условий эксперимента [2]. Геометрическая форма рабочего электрода может влиять не только на процесс диффузии определяемого вещества к датчику, но в некоторых случаях оказывать существенное влияние на целый ряд параметров, включая химизм процесса. Поскольку вольтамперометрия находит применение в современной аналитической практике, поиск новых материалов для электродов и расширение возможностей существующих электродов постоянно привлекают внимание исследователей.

В вольтамперометрии применяют разнообразные индикаторные электроды. Материалом электродов, как правило, являются металлы, среди которых наиболее часто используются платина и золото, а также различные углеродные материалы, разные формы графита, стеклоуглерод, углесталлы. Реже используют серебро, никель и висмут. Особый раздел ВА представляют полярографические методы, в которых в качестве индикаторных используются электроды на основе ртути. Подробное рассмотрение электродов и электродных материалов, используемых в вольтамперметрическом анализе, приведено в ряде монографий [3, 4] и обзорах [5–7].

Твердые электроды представляют собой наиболее быстро растущий класс электродов. Несмотря на сложность контроля за воспроизводимостью состояния их поверхности по сравнению с ртутными электродами, твердотельные электроды обладают важными преимуществами: механической прочностью и твердостью, значительным анодным диапазоном потенциалов и возможностью применения в потоке. Их небольшие размеры и отсутствие токсичности делает возможным применение твердых электродов в естественных условиях для изучения биохимических процессов.

В настоящем обзоре мы рассмотрим использование меди в качестве материала для изготовления электродов и электрохимических сенсоров и их применение в современном вольтамперметрическом

анализе, а также в качестве высокочувствительных сенсоров для хроматографии и проточно-инжекционного анализа.

Использование меди в качестве электродного материала представляет интерес благодаря ее относительной дешевизне, механической прочности, высокой электропроводности, а также в связи с возможностью регенерации и модификации ее поверхности. Медный электрод способен сохранять чувствительность в течение длительного (более 3-х месяцев) времени, тогда как для электродов из благородных металлов характерна пассивация поверхности за счет адсорбции продуктов электрохимической реакции. Металлическая медь легкодоступна в достаточно чистом состоянии в виде проволоки различного диаметра.

Медь является сравнительно малоактивным электроположительным элементом. Стандартный электродный потенциал меди равен +0.34 В, что определяет ее место в ряду стандартных электродных потенциалов правее водорода. Для медного электрода доступна достаточно широкая рабочая область потенциалов, при которой медный электрод еще устойчив.

Характерные степени окисления меди +1 и +2, причем их относительную устойчивость можно регулировать составом раствора. Оксиды меди обладают ярко выраженными основными свойствами, амфотерность меди проявляется крайне слабо. Это позволяет использовать медные электроды в сильнощелочных растворах, причем образующиеся на поверхности электрода оксиды остаются нерастворимыми. Вследствие образования соединений в различных степенях окисления и низкой растворимости оксидов медь и соединения меди способны проявлять электрокаталитическую активность, и эти свойства успешно применяются при определении широкого круга неорганических и органических веществ [8]. Так, за счет селективного электрокаталитического окисления углеводов на медном электроде, используемом в качестве детектора в хроматографии и капиллярном электрофорезе, удалось достичь одного из самых низких пределов обнаружения глюкозы и ее производных [9].

Медь характеризуется высоким сродством к ртути, однако растворимость меди в ртути значительно меньше, чем растворимость серебра. Растворяясь в ртутной капле, металлическая медь играет важную роль в повышении пикового тока за счет изменения состава электродного материала. С элементами As, Se, Te, Cd и Zn медь способна образовывать интерметаллические соединения, поэтому она применяется для вольтамперметрического определения As, Se, Te, хотя оказывает серьезные помехи при определении Cd и Zn.

Медные электроды и комбинированные электрохимические датчики на их основе имеют широкие перспективы использования для анализа различных веществ.

Настоящий обзор является обобщением современных исследований, посвященных применению медных электродов в вольтамперометрическом анализе. При написании обзора использованы также справочные и/или классические сведения по физической и неорганической химии, химической термодинамике и электрохимии.

Электрохимическое поведение немодифицированного медного электрода в растворах

Электрохимическое поведение меди в растворах зависит от таких факторов, как полярность и pH среды, состав и концентрация электролита, наличие комплексообразующих агентов, температура, присутствие в растворе лигандов, способных образовывать с медью координационные соединения.

Зависимость термодинамически устойчивых форм существования меди в водном растворе при различных значениях pH и окислительно-восстановительного потенциала E можно проследить на диаграмме Пурбе, представленной на рис. 1 [10].

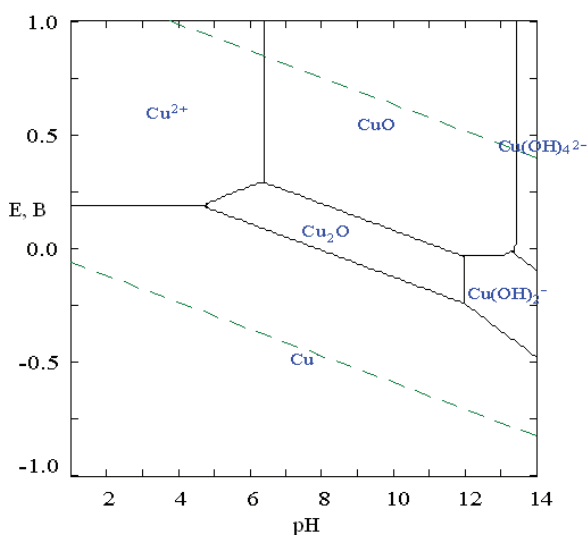


Рис. 1. Диаграмма потенциал – pH (Пурбе) для системы Cu–H₂O ($C_{Cu} = 10^{-6}$ моль/кг, $T = 298.15$ K)

Согласно диаграмме, при pH 4.6 отсутствует область для соединений Cu(I), т.к. это состояние окисления меди неустойчиво, и Cu(I) диспропорционирует на Cu²⁺ и Cu⁰, если не образуется осадок или комплекс. В сильнощелочных растворах медный электрод имеет характерную вольтамперограмму, изображенную на рис. 2.

Данная зависимость впервые была зарегистрирована Миллером (Miller) в 1969 г. [11] в ходе экспериментов на круглом дисковом медном электроде. В области потенциалов от -0.4 до +0.4 В на вольтамперограмме возникают анодные волны, соответствующие

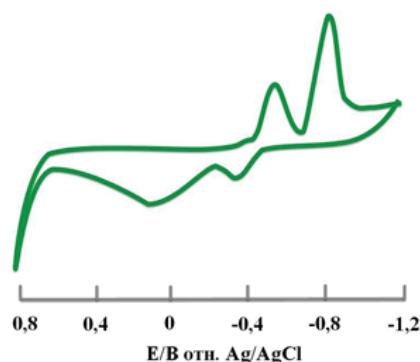
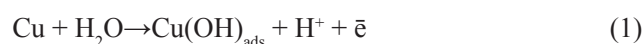


Рис. 2. Циклическая вольтамперограмма на медном макроэлектродном электроде в 0.1 М растворе NaOH.

ющие окислительно-восстановительным процессам Cu(0)/Cu(I) и Cu(I)/Cu(II) (пики А и Б). При потенциалах более +0.4 В на вольтамперограмме формируется сигнал, характерный для окислительно-восстановительной пары Cu(II)/Cu(III) (пик В). Как показал Миллер [11], данный сигнал формируется при потенциале +0.6 В, но зафиксировать его на вольтамперограмме не всегда удается, поскольку потенциал перехода Cu(II)/Cu(III) близок к потенциалу анодного выделения кислорода (+0.8 В), вызванного окислением воды. Халем (Halem) и соавт. [12] показали, что анодный пик Cu(III) может быть обнаружен только в сильнощелочной среде, т.е. при концентрации OH⁻ не менее 0.1 М. Те же авторы обнаружили, что в щелочных растворах с [OH⁻] > 0.1 М соотношение анодных и катодных зарядов больше единицы, то есть интегралы от анодных пиков больше, чем интегралы от соответствующих им катодных пиков. Авторы [12] приписывают такое нарушение стехиометрии образованию на поверхности меди в процессе измерения анодной кривой растворимых соединений, которые переходят в раствор и не проявляются на катодной ветви.

В катодной области потенциалов происходит восстановление меди до Cu(I) и Cu(0), которому отвечают острые пики (то есть интегралы от анодных пиков больше, чем интегралы от соответствующих им катодных пиков) при -0.5 и -0.8 В (пики Г и Д). Кроме того, на основании эллипсометрических исследований установлено, что до образования оксида на поверхности меди могут образовываться нерастворимые ассоциаты Cu_{ads}, Cu_{ads}OH, Cu₂O и Cu_{2ads}O за счет реакций электросорбционного типа



Поэтому детальное изучение процессов электроокисления и электровосстановления меди в щелочных растворах представляется сложной задачей.

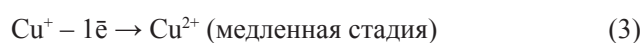
Описанные состояния окисления меди Cu(I), Cu(II) и Cu(III), согласно литературным данным [13],

имеют следующие стандартные потенциалы в щелочной среде:

	$E^0_{298}, \text{ В}$
$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = 2\text{Cu}^0 + 2\text{OH}^-$	-0.58
$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\bar{e} = \text{Cu}^0 + 2\text{OH}^-$	-0.44
$2\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\bar{e} = \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	-0.30
$\text{CuO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + \bar{e} = \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$	+0.52
или $\text{Cu}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = 2\text{CuO} + 2\text{OH}^-$	

Поведение меди в растворах также существенно зависит от наличия в них лигандов. В присутствии таких лигандов, как CN^- , Cl^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, которые образуют стабильные комплексы с медью(I) (pK для комплекса $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ равен 30.3, для $[\text{Cu}(\text{Cl})_3]^{2-}$ 5.63, для $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ он составляет 13.84), металл переходит в раствор исключительно в однозарядном состоянии в широком диапазоне концентраций электролита. Напротив, в электролитах с ионами NO_3^- , SO_4^{2-} и ClO_4^- медь при 25°C окисляется до степени окисления +2 [14].

Механизм ионизации меди в электролитах, анионы которых практически не образуют комплексов с ионами меди, состоит из следующих стадий [15]:



Введение в раствор соединений, образующих прочные комплексы с ионами меди(II), ведет к уменьшению области потенциалов меди(I) на вольтамперной кривой. При высокой концентрации лигандов исчезает также и область меди(II), что связано с образованием прочной пленки комплексной соли меди.

Своеобразно ведет себя медь в растворах KCl и NaClO_4 , содержащих аммиак. При концентрации аммиака от $1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ М определяющую роль в активации меди играют хлориды. С дальнейшим ростом концентрации NH_3 увеличивается область образования Cu(I) . В отсутствие аммиака анодное растворение меди на фоне 1 М NaClO_4 протекает с образованием только Cu(II) [16].

Основными факторами, влияющими на образование Cu(III) , являются концентрация гидроксид-ионов и состояние поверхности электрода. Установлено [17], что предварительная поляризация электрода при потенциале -0.1 В относительно хлоридсеребряного электрода (ХСЭ , Ag/AgCl) в течение 10 с обеспечивает увеличение сигнала Cu(III)/Cu(II) в 10 раз. По данным РФС-спектроскопии при потенциалах отрицательнее -0.08 В начинает образовываться пористый слой Cu_2O , который, по-видимому, способствует образованию Cu(III) .

Таким образом, использование меди в качестве

электродного материала обеспечивает широкий диапазон рабочих потенциалов, подходящий для проведения анодных и катодных реакций. В зависимости от pH и состава среды могут быть тонко подобраны рабочие условия для проведения той или иной реакции на поверхности данного электрода.

Разновидности медных электродов

Электроды на основе меди стали использоваться в электрохимии более пятидесяти лет назад. За время развития твердотельных электродов удалось разработать и создать множество различных конструкций медных электродов. К настоящему моменту электроды на основе меди можно разделить на несколько типов в зависимости от:

- размера – макро-, микро- и ультрамикроэлектроды;
- формы – дисковые, кольцевые, сферические, трубчатые, линейные и др.;
- состояния поверхности – немодифицированные, модифицированные, ртутно-пленочные, твердые амальгамные;
- конструкции – стационарные, вращающиеся, электрод «З в 1», планарные (трафаретные), медно-пленочные.

Кроме того, отдельной разновидностью можно считать электроды нового типа, изготовленные с использованием наночастиц оксидов меди, нанесенных на токопроводящую подложку или диспергированных в соответствующем носителе.

Первоначально в качестве медного электрода использовали стержни из высокочистой меди диаметром 0.1–0.5 см, помещенные в корпус из стекла или фторопласта. Перед началом измерений поверхность меди отшлифовывали и полировали на мелкодисперсных алмазных и корундовых пастах. В зависимости от экспериментальной задачи электрод мог быть предварительно активирован путем наложения отрицательного потенциала в кислой среде в течение 10–15 мин.

При поляризации платинового, золотого или стеклоуглеродного электродов в катодной области потенциалов в кислом электролите, содержащем ионы Cu(II) , на их поверхности может быть получена пленка меди [18–21]. Изготовленные таким образом медные пленочные электроды нашли широкое применение в вольтамперометрических проточных ячейках.

Следующим этапом развития твердотельных электродов на основе меди стало появления микро- и ультрамикроэлектродов (УМЭ). По сравнению с обычными электродами геометрические размеры поверхности УМЭ ($< 10^{-1}$ мм) сопоставимы с толщиной диффузионного слоя, вследствие чего массоперенос вещества осуществляется за счет сферической диффузии. Благодаря этому, при проведении электрохимического анализа на УМЭ достигается

ряд существенных преимуществ, наиболее важными из которых являются высокая чувствительность, быстрота измерений и незначительное влияние омического падения напряжения [22]. Наиболее простыми с точки зрения изготовления УМЭ являются электроды на основе медных микроволокон диаметром 12–50 мкм. Как правило, данные волокна объединяются в ансамбли, которые запаиваются или впрессовываются в стекло или в эпоксидную смолу. Существуют также более технологичные подходы создания массивов. Например, в [23] описан способ изготовления медного микродискового электрода с кольцом, включающий последовательное применение методов химического осаждения из газовой фазы (CVD), электротравления и гальванизации. Более подробно со способами создания микроструктур можно ознакомиться в обзоре [24].

Следуя современной тенденции миниатюризации в электроаналитической химии, в последние несколько лет появились медные «наноструктуры» и «наносенсоры». Большая удельная поверхность, избыточная поверхностная энергия и высокая каталитическая активность наночастиц являются причиной возникновения необычных явлений и реакций. Наночастицами, применяемыми для изготовления наноструктурированных медных электродов, являются, в основном, частицы оксидов Cu_2O и CuO различных форм (нанонити, наноцветы, наноцилиндры) и размеров. Получение данных частиц основано на таких стандартных подходах, как термическое окисление, дегидратация или вакуумное напыление (PVD). В качестве подложек для нанесения наночастиц могут выступать пирографит, стеклоуглерод, углеродные нанотрубки (УНТ), графен, благородные металлы, оксид индия-олова или пасты. С целью стабилизации медных наночастиц к ним может быть добавлен «На-фион». Различные стратегии иммобилизации металлических и металл-оксидных наноматериалов на твердые подложки для аналитических целей обобщены в [25].

Способность меди образовывать с ртутью амальгаму используется для создания различных медных ртутно-пленочных и твердых амальгамных электродов. Основные характеристики и способы изготовления таких электродов описаны Донтенем (Donten) и Кубликом (Kublik). В отличие от других подложек, к примеру, платины или углерода, медь обеспечивает стабильность пленки ртути в течение длительного времени. Имея преимущества ртутного электрода, амальгамные электроды при этом являются менее токсичными и требуют гораздо меньшего расхода ртути при их изготовлении и использовании. Тем не менее, данные электроды обладают рядом ограничений, главными из которых являются недостаточная стабильность и воспроизводимость толщины ртутной пленки, что ограничивает их широкое аналитическое применение.

Аналитическое применение медных электродов в вольтамперометрии

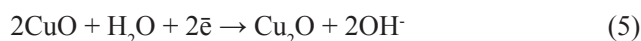
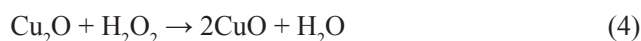
Вольтамперометрическое определение неорганических веществ. Механизм электрокаталитического окисления неорганических веществ.

Оксиды меди могут катализировать окислительно-восстановительные превращения неорганических веществ. Для каждого из этих процессов предложен свой механизм протекания, однако наиболее детально изучен процесс восстановления H_2O_2 .

Пероксид водорода. Каталитическая способность ряда металлов по восстановлению H_2O_2 обсуждается в работе [26], причем медь представляет особый интерес в качестве материала электрода. Процесс восстановления пероксида на меди впервые был изучен Делахаем (Delahay) [27]. Дальнейшие исследования Смирла (Smyrl) [28] и Молдова (Moldov) [29] с использованием вращающегося дискового электрода объяснили каталитический механизм за счет образования электрохимически генерированной Cu(I) .

Реакция в боратном буфере в отсутствие кислорода (рН 9.2) подробно изучена Васкесом (Vazquez) и др. [30]: они предложили механизм, согласно которому электроны с 3d-уровня Cu(I) переходят на пероксид с последующим внутренним восстановлением получающейся Cu(II) электронами с уровня Ферми металла.

Окислительно-восстановительный цикл каталитического восстановления пероксида в боратном буфере на медном электроде с предварительно осажденной тонкой пленкой Cu_2O может быть представлен следующим образом:



Окисление Cu_2O пероксидом термодинамически выгодно, $\Delta G_0 = -227.2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. В присутствии в растворе хлорид-ионов происходит растворение пленки Cu_2O за счет образования комплексов типа $[\text{CuCl}_2]^-$ и $[\text{CuCl}_3]^-$:



Вследствие протекания реакции (6) на кривых Тафеля наблюдается уменьшение токов, что указывает на ингибирование восстановления пероксида. Это доказывает, что именно пара $\text{Cu(I)}/\text{Cu(II)}$ является главным окислительно-восстановительным переносчиком в электрокаталитическом восстановлении H_2O_2 .

При проведении реакции в фосфатном буфере

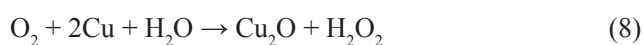
(рН 6.7) [31] восстановление H_2O_2 происходит непосредственно на $\text{Cu}(0)$, поскольку форма $\text{Cu}(\text{I})$ в этом буфере нестабильна и ее восстановление происходит прежде, чем она может быть окислена H_2O_2 . Следовательно, в фосфатном буферном растворе основной каталитический механизм восстановления пероксида управляется посредством генерации $\text{Cu}(\text{I})$ на электроде, т.е.



Описываемый процесс характеризуется константой скорости второго порядка, равной $25 \pm 10 \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Широкий разброс принимаемых значений константы обусловлен неоднородностью поверхности меди после каждого акта полировки.

Важной проблемой, решаемой с использованием медного электрода, является определение пероксида водорода в пищевой и фармацевтической промышленности. С точки зрения электрохимических датчиков H_2O_2 может быть также определен путем окисления на платиновом электроде при $E = +0.7 \text{ В}$ (относительно ХСЭ). Однако столь высокие потенциалы часто приводят к окислению сопутствующих электроактивных примесей, что затрудняет селективное детектирование аналита. Таким образом, состояние поверхности меди играет ключевую роль в восстановлении пероксида водорода, обеспечивая каталитический окислительно-восстановительный механизм данного процесса.

Вольтамперометрическое определение пероксида водорода на медном электроде, как правило, проводят в амперометрическом режиме при заданном потенциале. В работах [31, 32] обсуждается использование медного микроэлектрода для количественного определения пероксида водорода в уксусной кислоте, хлороформе и в антисептических препаратах для полости рта. В области потенциалов от -0.8 до 0.3 В на медном электроде протекает обратимая окислительно-восстановительная реакция между $\text{Cu}(0)$ и $\text{Cu}(\text{II})$, которая катализирует процесс катодного восстановления пероксида. Пределы обнаружения пероксида находятся на уровне $1.5\text{--}3.0 \cdot 10^{-6}$ моль/л, воспроизводимость в зависимости от определяемых концентраций – на уровне 8–13%. Удаление растворенного кислорода из электрохимической ячейки понижает базовую линию, поскольку медь может вступать с ним в реакцию, в результате которой образуется дополнительное количество пероксида:



Кроме того, удаление кислорода оставляет больше участков $\text{Cu}(0)$, доступных для реакции с добавленным извне H_2O_2 , при этом чувствительность определения

увеличивается в полтора раза ($0.211 \text{ mA} \cdot \text{mM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ в присутствии O_2 ; $0.303 \text{ mA} \cdot \text{mM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ при удалении O_2). Определению пероксида также мешает присутствие анионов, образующих комплексы с медью. Для концентрации H_2O_2 460 мкМ постепенное добавление OH^- и Cl^- до уровня 20 мкМ понижает отклик детектора на 60 и 40%, соответственно, от первоначального значения. Дальнейшее увеличение концентрации мешающих ионов не оказывает влияния на величину аналитического сигнала.

Логическим развитием металлических электродов для электрохимического восстановления H_2O_2 стало использование различных наноразмерных соединений. В частности, сенсоры на основе нанонитей CuO , внедренных в слой графита [31], стеклоуглерода [33], «Наффона» [34] позволили увеличить чувствительность и стабильность определения. По сравнению с «классическими» медными макроэлектродами описываемые сенсоры имеют большую площадь поверхности, минимальное сопротивление к массопереносу, высокую энергию поверхности и улучшенный перенос электронов, что обеспечивает электрокаталитическое окисление и восстановление H_2O_2 при более низких перенапряжениях. Другим подходом к повышению эксплуатационных характеристик медных сенсоров является создание микро- и ультрамикроэлектродов, состоящих из ансамблей медных волокон, запаянных в стекло, ПВХ или эпоксидную смолу. Сообщается об использовании микроэлектрода, состоящего из медных волокон диаметром 12 мкм [32]. Определение пероксида в амперометрическом режиме в фосфатном буфере (рН 7.0) при -0.2 В позволило достичь предел обнаружения $2.7 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Другими примерами реакций неорганических веществ на медном электроде являются окисление цианида, сульфит- и нитрит-ионов, и, наоборот, восстановление нитрата и сульфата [35–40].

Система нитрат–нитрит. Исследовано применение свежеполированного медного электрода для прямого восстановления нитрат-иона [35, 36]. С использованием медного микроэлектрода Силва (da Silva) и соавт. определяли нитрат-ион в минеральных водах в диапазоне концентраций 1–1070 мкмоль/л с пределом обнаружения $1.8 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Применение медных катодов для прямого восстановления NO_3^- также было исследовано Плетчером (Pletcher) и Карпентером (Carpenter) [37]. Они обнаружили, что процесс восстановления чувствителен к галогенид-ионам, которые дают эффект сдвига волны восстановления нитрата до более отрицательных потенциалов. Совсем недавно для определения нитрат-ионов предложен высокочувствительный сенсор на основе медных наноструктур, нанесенных на графитовый электрод. Разработанный датчик позво-

лил определять аналит на уровне $1-35 \cdot 10^{-6}$ моль/л в продуктах питания и водах. Известно о создании нитратного сенсора, состоящего из ансамблей медных нанонитей диаметром 400 нм и длиной 10 мкм [38]. В зависимости от способа подготовки описываемого детектора предел обнаружения для NO_3^- -иона составил $1.7-3.0 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Цианид- и сульфит-ионы. За счет электрокаталитического окисления CN^- до CNO^- и SO_3^{2-} до SO_4^{2-} в щелочной среде на медном электроде могут быть определены сульфит- и цианид-ионы [39, 40]. Указанный подход целесообразно сочетать с хроматографией.

Тяжелые металлы. Благодаря способности меди образовывать с ртутью и рядом элементов амальгамы и интерметаллические соединения, о чем говорилось выше, медный электрод может быть использован для обнаружения тяжелых металлов в объектах окружающей среды [41, 42].

Методом квадратноволновой вольтамперометрии на пленочном медно/ртутном электроде анализировали следовые количества свинца и ртути в пресной и морской воде [20]. Имеется ряд примеров использования интерметаллидов Hg–Cu, Co(II)–Cu, Pb–Cu и Sb–Cu для количественного определения Se(IV) и Hg(II), соответственно [20]. Разработан одноразовый экспресс-микросенсор на основе меди для определения Zn(II) в сыворотке крови с пределом обнаружения 140 нМ, чувствительностью 1 мкА/мкМ [43].

Селен, мышьяк, теллур. Стоит отметить ряд работ Зайцева (Zaytsev) и соавт. по определению Se(IV) методом катодной инверсионной вольтамперометрии с применением ртутно-пленочного электрода, модифицированного медью [44]. Метод позволяет определять селен в природных водах различного состава с пределом обнаружения 0.22 мкг/л. В работе [45] описан микроэлектрод на основе интерметаллида Cu_2Se , используемый для вольтамперометрического определения Se(IV), за счет его восстановления в кислой среде. Предлагаемый метод дает удовлетворительные результаты и может быть рекомендован для интервала концентраций ионов Se(IV) от 5 до 50 мкМ в 0.1 М HClO_4 . Относительное стандартное отклонение составляет менее 4% ($n = 10$) для концентрации Se(IV) $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Известны публикации по определению следовых (на уровне нмоль/л) количеств мышьяка и теллура на висящем медно-ртутном амальгамном электроде [46] с хорошей воспроизводимостью ($S_r = 2.5\%$) при накоплении в течение 240 с.

Восстановление диоксида углерода. Круг неорганических веществ, анализируемых на медных модифицированных электродах, продолжает расширяться. В недавней публикации [47], посвященной селективному электрокаталитическому восста-

новлению CO_2 до муравьиной кислоты на медном композитном электроде, указано на потенциальную применимость данного сенсора для определения углекислого газа. По сравнению с металлическим и оксидным (Cu_2O) электродами разработанный детектор обладает высокой селективностью и стабильностью работы.

Определение органических веществ

Вольтамперометрическое определение спиртов. Важным направлением использования медных электродов является создание сенсоров для определения спиртов в продуктах питания, напитках и биотопливах [48]. Описан амперометрический медный датчик для определения этанола в вине и виски [17, 49]. Анализ проводили в проточно-инжекционном режиме, аналитическая частота метода составила 120 образцов в час. Линейность градуировочного графика сохранялась в диапазоне содержаний спирта от 2 до 10% об. Размещение в блоке анализатора гидрофобной ПЭТФ-мембраны, выступающей в роли барьера для примесей, позволило свести к минимуму влияние матрицы за счет ее сепарации. Разработанный сенсор использовали в качестве «электронного носа» для выявления фальсифицированных образцов.

Чтобы оценить, насколько медный электрод эффективен при определении содержания этанола в напитках, токовые сигналы измеряли с помощью медного микроэлектрода [17]. В амперометрическом режиме детектирования электрод показал короткое время отклика, пропорциональное концентрации. Попытки определить содержание этанола непосредственно в некоторых полученных путем дистилляции напитках оказались неудачными из-за матричного влияния прочих органических соединений, электроактивных при рабочем потенциале.

Описан способ определения глицерина в биодизельном топливе с использованием медного электрода [50–52]. При оптимальных экспериментальных условиях пиковый ток возрастает линейно в диапазоне концентрации 3–160 мг/дм³. Чувствительность сенсора составила $5.3 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{дм}^3$, достигнутый предел обнаружения 0.25 мг/дм³. Разработанный метод позволил определять глицерин в реальных образцах биотоплива с высокой точностью.

Вольтамперометрическое определение аминокислот и аминов. Еще одним классом органических соединений, перспективных для определения с помощью медных электродов, являются амины. Анализ данных веществ осуществляется, как правило, методом жидкостной хроматографии с амперометрической детекцией на металлических детекторах [53]. Медь, как электродный материал, обладает в данном случае двумя преимуществами: во-первых, она может участвовать в реакции переноса кисло-

рода от воды к окисляющейся частице, а, во-вторых, ионы Cu(II) образуют очень стабильные комплексные соединения с аминогруппой. В работе [54] сделан вывод, что увеличение тока медного детектора при определении аминов обуславливается, в первую очередь, кинетикой комплексообразования и – в меньшей степени – стабильностью образованного комплекса. Сообщается об использовании модифицированных оксидом меди(I) медного и серебряного электрода для изучения вольтамперометрического поведения алифатических аминов [55]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что модифицированный медный электрод более предпочтителен для амперометрического детектирования алифатических аминов в жидкостной хроматографии, поскольку поведение аминов на серебряном электроде является более сложным и подвержено действию значительно большего числа факторов по сравнению с модифицированным медным электродом.

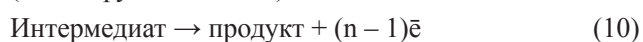
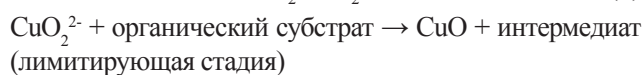
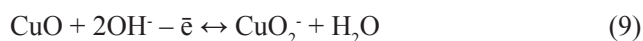
Впервые об использовании медного окисленного электрода для вольтамперометрического определения аминокислот сообщил Кок (Kok) и соавт. [56]. Наилучшие результаты обнаружения аналитов были получены в фосфатном и карбонатном буферах, при этом концентрация буфера должна быть как можно более низкой, а величина pH стремиться к 8–10. В дальнейшем [57] медный электрод использовали в качестве детектора при разделении и определении L-аминокислот методом жидкостной обращенно-фазовой хроматографии в диапазоне концентраций 10^{-6} – 10^{-3} моль/л.

Перспективным типом сенсоров для определения аминокислот можно считать твердый медный амальгамный электрод [58]. В сочетании с методом дифференциальной импульсной вольтамперометрии данный сенсор использован для определения цистеина. Достигнутый предел обнаружения равен $1 \cdot 10^{-8}$ моль/л, S_r составило 7.2%. Разработанный датчик является прочным и практически нетоксичным, а его поверхность может быть легко регенерирована в автоматическом режиме [58].

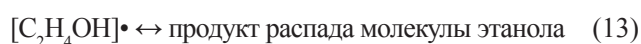
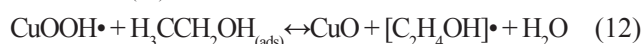
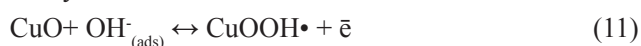
Имеется публикация [59], посвященная анализу симпатомиметиков в проточно-инжекционном режиме с амперометрической детекцией на медном металлическом электроде. Рабочий электрод имеет стабильный отклик, относительное стандартное отклонение составило 4.6% в течение 30 последовательных инъекций норэфедрин на уровне 0.15 мМ. Метод восприимчив к помехам таких веществ, как глюкоза, сахароза, аскорбиновая кислота, поэтому для анализа сложных смесей его необходимо сочетать с жидкостной хроматографией.

Механизм электрокаталитического окисления спиртов и аминов. Пионерской работой по изучению кинетики и механизма электроокисления ряда алифатических спиртов и аминов в щелочной среде на металлических электродах можно считать

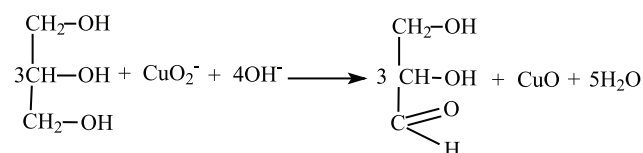
статью Флейшмана (Fleischmann) и соавт. [60]. В ней показано, что реакция электроокисления исследуемых веществ на медном электроде имеет первый порядок по отношению к концентрации органического субстрата и нулевой порядок – по отношению к концентрации гидроксид-ионов. Лимитирующей стадией реакции является образование органической молекулы, адсорбированной на поверхности анода, протекающей по схеме



Как и при электрокаталитическом окислении углеводов, основным посредником в переносе электронов в случае электропревращений спиртов является Cu(III). Так, участие меди(III) при каталитическом окислении этилового спирта было подтверждено экспериментами на медном вращающемся дисковом электроде. Сигнал, наблюдаемый на вольтамперограмме в 0.1 М растворе NaOH при 0.6 В, после добавления этанола претерпевает существенное уменьшение. Изучая механизм анодного окисления этанола, авторы предположили [60], что первой стадией механизма является отрыв протона от субстрата, после чего протекает распад молекулы с образованием радикалов. Таким образом, истинным катализатором является радикал CuOOH•, и для объяснения участия Cu(III) в анодном окислении этанола в щелочном растворе может быть предложена следующая последовательность стадий:



Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) изучен механизм электрокаталитического окисления глицерина на медном электроде [61]. Согласно полученным результатам, окисление спирта начинается на медной подложке при потенциале 0.3 В (относительно ХСЭ). Данное значение потенциала позволяет высказать предположение, что ионы Cu(III) первоначально не принимают участия в окислении глицерина. С увеличением потенциала от 0.6 до 0.8 В на поверхности электрода начинает образовываться медь(III), которая катализирует процесс окисления, согласно следующей схеме:



Таким образом, медь(III) вносит основной вклад в электрокаталитическое окисление спиртов и аминов.

Вольтамперометрическое определение углеводов. Ярким примером использования медного электрода можно считать определение глюкозы методом циклической вольтамперометрии в стационарном и проточно-инжекционном режимах [62]. Впервые об использовании металлического медного электрода для определения сахаров сообщили Александер (Alexander) и Хеддад (Haddad) [63]. Они проводили измерения в режиме проточно-инжекционного анализа, в ходе которого фиксировали потенциал системы в зависимости от содержания ионов Cu(II) и Cu(I) в растворе. Подвижная фаза состояла из ионов Cu(II) в растворе винной кислоты или аммиака. Введение различных сахаров приводило к изменению потенциала медного электрода, зависящего от соотношения $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$, которое определяется количеством окисленных углеводов. Авторами [63] подробно изучено влияние таких факторов, как температура, pH среды, наличие лигандов (тарtrat- и цитрат-ионов, аммиака) и скорости потока. При выбранных оптимальных условиях анализа установлено, что линейность градуировки сохраняется для глюкозы и фруктозы вплоть до 10 и 2 мМ, соответственно.

О создании амперометрического датчика на основе модифицированного медного химического электрода для определения углеводов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии впервые сообщается в [64, 65]. В качестве индикаторного электрода использован стеклоуглеродный электрод, на который наносили пленки меди путем взаимодействия с раствором CuCl_2 . Авторы [65] предполагают, что основным компонентом данной пленки является слой CuCl , наряду с которым может формироваться слой металлической меди и $\text{Cu(OH)}_2/\text{CuO}$. Поверхность медного модифицированного электрода исследовали методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа, которые подтвердили образование на стеклоуглероде слоя хлорида меди(I) в виде шестиугольных кристаллических структур диаметром 1–2 мкм.

По сравнению с такими «классическими» металлическими электродами, как Au, Pt, Ni, Cd и Co, применяемыми для электрокаталитического определения углеводов, разработанный сенсор имел ряд преимуществ: высокая стабильность и воспроизводимость сигнала в течение более чем 2–3 дней, широкий диапазон линейности отклика и низкие пределы обнаружения на уровне 20–30 нг. В случае платиновых и золотых электродов, также обладающих каталитической активностью по отношению к сахарам, в ходе электрохимических превращений на их поверхности происходит постепенная адсорбция продуктов реакции, что приводит к пассивации элект-

родов и быстрому снижению отклика по отношению к аналиту. Поэтому при использовании Pt и Au электродов необходимо проводить десорбцию и операции кондиционирования, чтобы обеспечить стабильную и высокую воспроизводимость реагирования.

Впоследствии разработанный электрод в качестве электрохимического детектора использовали для определения широкого круга углеводов, аминов и спиртов методом жидкостной хроматографии [66]. При сравнении хроматограмм стандартных образцов листьев табака, полученных с использованием разработанного и рефрактометрического детекторов, показано, что предложенный сенсор обеспечивает лучшую воспроизводимость, стабильность и правильность определения. К примеру, предел обнаружения глюкозы при оптимальных условиях измерения равнялся 0.2 нг, а воспроизводимость сигнала после 80–100 инъекций пробы составила 1–5%.

Известен высокоселективный и высокочувствительный детектор на основе частиц меди/оксида меди, диспергированных в пленке «Нафион» (Nafion), для определения углеводов методом жидкостной хроматографии [67]. Мембраны «Нафион», производимые фирмой Dupont с 1964 г., представляют собой катионообменные полимеры на основе фторуглеродных виниловых эфиров, содержащих сульфогруппы. Данный материал характеризуется высокой инертностью в большинстве электролитов. Использование «Нафиона» в качестве подложки повышает механическую стабильность и селективность медного электрода за счет контролируемого трехмерного электроосаждения частиц меди в полимерной матрице. Кроме того, он предотвращает отравление и пассивацию каталитических центров, если в анализируемом растворе содержатся каталитические яды. В частности, добавление 500 мкг/г альбумина и додецилсульфата натрия к 10^{-3} М раствору глюкозы понижает ее отклик для модифицированного «Нафионом» медного электрода на 6 и 8%, соответственно, в то время как при использовании немодифицированного электрода сигнал падает на 75 и 18%. Применение медного электрода, модифицированного «Нафионом», в качестве хроматографического детектора обеспечило эффективное разделение смеси углеводов. Достигнутый предел обнаружения варьировал в диапазоне от 10 до 120 пкмоль. Для 100 последовательных измерений $1 \cdot 10^{-4}$ М раствора глюкозы в течение 18 ч стандартное отклонение составило 4.5%.

Предложен способ изготовления медных электродов с использованием угольной пасты [68, 69]. Модификацию электрода осуществляли либо за счет введения в угольную пасту высокодисперсных порошков Cu_2O , Cu(OH)_2 и CuO , либо с помощью электрогенерации тонкой пленки CuO на слое угольной пасты. Из полученных циклических вольтамперо-

грамм следовало, что наиболее высокий отклик детектора был на электроде, в состав которого входил CuO. С использованием круглого вращающегося дискового CuO/угольно-пастового электрода изучен механизм реакции электроокисления сахаров и определены ее кинетические параметры. Разработанный электрод успешно применяли для разделения смеси углеводов методом анионообменной хроматографии: достигнутый предел обнаружения по 3σ -критерию составил $3 \cdot 10^{-7}$ моль/л, относительное стандартное отклонение 1.79%. Стабильность детектора сохранялась в течение трех месяцев.

Стоит также отметить работы Абдулина (Abdullin) и Будникова (Budnikov) с соавт., посвященные вольтамперометрическому определению глюкозы на медном электроде в сыворотке крови в стационарном и проточно-инжекционном режиме [70]. Линейный диапазон отклика медного детектора находится в интервале $2.5\text{--}10 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Предложенная методика позволяет осуществлять анализ 50 проб в час, S_r не превышает 4% [70].

Описан датчик на основе Cu/CuO модифицированного электрода для определения глюкозы в щелочной среде [9]. При потенциале 0.7 В на электроде протекало селективное каталитическое окисление глюкозы. Присутствие таких мешающих веществ, как аскорбиновая кислота, мочевиная кислота или дофамин, не оказывало существенного влияния на определение целевого аналита. Разработанный датчик использовали для определения уровня глюкозы в сыворотке крови. Предел обнаружения по данной методике составил $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Сравнительный анализ величин относительного окисления различных групп углеводов проведен на основе экспериментальных данных, полученных методом гидродинамической вольтамперометрии [71]. Для проб глюкозы и ее производных с концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ М характерны токи окисления в диапазоне 1.5–2.5 мкА при относительно низком потенциале. Линейность структуры молекулы повышает ее активность к окислению, что проявляется в регистрировании больших значений тока, нежели чем для циклических структур. Блокирование C_1 -гидроксильной группы, как, например, в 1-О-метилглюкозе, приводило к резкому снижению токов. Авторы предполагают [71], что ключевым фактором легкого окисления является наличие значительного числа гидроксильных групп: присутствие, по крайней мере, двух гидроксильных групп является минимальным требованием. На величины токов также могут оказывать влияние стерические факторы.

Дальнейшим развитием рассматриваемого направления исследований стало создание сенсоров на основе наноразмерных Cu и CuO, нанесенных на различные носители. Высокая дисперсность наноча-

стиц меди способствовала увеличению их каталитической активности и тем самым позволяла повысить чувствительность определения углеводов. К примеру, чувствительность медного электрода, покрытого нанонитями (нанопроволокой) CuO, для глюкозы составила $490 \text{ мкА} \cdot \text{мМ}^{-1}$. Использование в качестве подложек графитовых пленок, модифицированного стеклоуглерода, углеродных нанотрубок, оксида индия-олова (ИТО) позволяет существенно расширить эксплуатационные характеристики медных наносенсоров. Совсем недавно был разработан наноструктурированный электрод на основе пористых столбчатых пленок меди, нанесенных методом вакуумного напыления на ИТО [72]. Рабочий диапазон нового сенсора составил от $5 \cdot 10^{-3}$ –1 моль/л, предел обнаружения 0.36 мкмоль/л. Стабильность работы сохранялась в течение трех месяцев.

На основании имеющихся данных можно сделать вывод, что модифицированный медный электрод обладает хорошими аналитическими характеристиками и обеспечивает превосходные возможности для обнаружения углеводов с точки зрения рабочего диапазона концентраций, пределов обнаружения, стабильности и селективности [73].

Механизм электрокаталитического окисления углеводов. Материалы на основе меди и оксидов меди уже в течение длительного времени представляют интерес в области электрокаталитического окисления различных органических веществ. Данные реакции протекают, как правило, в сильнощелочных растворах (0.01–0.5 М раствор NaOH) в анодной области потенциалов. Практическую ценность данных реакций впервые использовал Барресвил (Barreswil) в качестве теста на сахарá. Через несколько лет Фелинг (Feling) разработал аналитическую методику количественного определения глюкозы. Впоследствии было установлено, что медь(II) в щелочной среде является окислителем для широкого спектра органических субстратов [74].

Первой работой, посвященной изучению механизма электроокисления глюкозы на медном электроде, можно считать статью Васильева (Vassilyev) и соавт. [63], в которой при сравнении каталитических свойств электродов из различных металлов было установлено, что наибольшие токи окисления глюкозы регистрировались на медном и золотом электродах. Тем не менее, перенапряжение электроокисления глюкозы было намного больше, чем в случае золотых и платиновых электродов, и начало процесса окисления сдвигалось в сторону более положительных потенциалов.

До настоящего момента механизм окисления глюкозы на меди или модифицированных медных электродах в щелочной среде точно не известен. Наиболее приемлемым объяснением является предпо-

ложение, выдвинутое Мариоли (Marioli) и Каваном (Kuwana) [75]. Согласно их исследованиям, электроокисление происходит за счет депротонирования глюкозы и ее изомеризации в эндиольную форму с последующей адсорбцией на поверхности электрода и окислением поверхностными состояниями Cu(I), Cu(II) и Cu(III). Данный процесс протекает в интервале потенциалов от 0.40 до 0.80 В, в который входит потенциал окисления Cu(II)/Cu(III). Эксперименты на дисковом вращающемся электроде убедительно свидетельствуют о том, что именно Cu(III) играет важную роль в окислении углеводов. В сильнощелочной среде Cu(III) реагирует с гидроксид-ионами с образованием гидроксильных радикалов, которые выступают в роли интермедиатов (посредников) переноса электронов. Указанное предположение подтверждается в работах [76, 77], согласно которым в сильнощелочной среде при потенциалах 0.2–0.5 В протекает пассивация электрода с образованием оксида меди(II), который, в свою очередь, находится в равновесии с куприт-ионами:



Авторы [21] предполагают, что в ходе данной реакции на поверхности электрода образуется реактив Фелинга, который катализирует электроокисление глюкозы до глюконовой кислоты. Для сравнения: на платиновом и графитовом электродах пики окисления глюкозы на фоне NaOH не наблюдаются.

Используя медный вращающийся дисковый электрод, Уеда (Ueda) и соавт. [78] в ходе экспериментов с использованием глюкозы, ксилитозы и сорбитола установили, что реакция окисления углеводов на медном электроде является мультиэлектронным процессом: сорбитол в 0.15 М растворе NaOH при 0.45 В (относительно ХСЭ) окисляется до 6 молекул формиата, отдавая 14 электронов. Глюкоза и ксилитоза окисляются с переносом 12 и 10 электронов, соответственно. Предполагаемый механизм электроокисления глюкозы может быть представлен следующим образом (рис. 3):

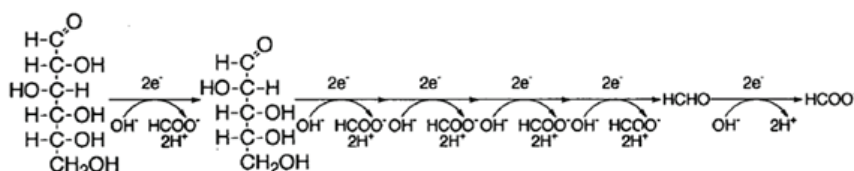


Рис. 3. Механизм электроокисления глюкозы на медном электроде.

Поскольку pK_a большинства углеводов находится в диапазоне от 12 до 13, то в сильнощелочном растворе они будут находиться в диссоциированной форме. Благодаря этому, между кислородом спиртовой группы C_1 -атома и ионами Cu(III) будет образовываться алкоксид, который, вероятно, играет ключевую роль в переносе электронов и генерации радикальных интермедиатов и CuO. В дальнейшем радикалы окисляются непосредственно с образованием формиата, а Cu(II) (или CuO) за счет окисления будет регенерировать каталитически активную форму Cu(III). Образование формиата в качестве конечного продукта подтверждено методами ^{13}C - и ^1H -ЯМР-спектроскопии [74]. Таким образом, в каждом каталитическом цикле осуществляется передача двух электронов.

В дальнейшем изучении механизма каталитического окисления углеводов на примере дисахаридов занимались Торто (Torto) и соавт. [79]. В то время, как для глюкозы количество CuO, катализирующего процесс электроокисления, не оказывает влияния, в случае дисахаридов от его количества существенно меняется число отдаваемых электронов. В частности, использование медного наноструктурированного электрода, модифицированного углеродными нанотрубками, открывает возможность проводить количественное определение глюкозы и аминокислот

на субмикромольном уровне с хорошей воспроизводимостью ($S_r = 3\%$) [80]. В опубликованных в последние годы работах [81, 82] описан способ количественного вольтамперометрического определения нитритов, нитратов и глюкозы с использованием двухслойных платиново-медных (Pt-Cu) и никелево-медных (Ni-Cu) электродов. Данные биметаллические электроды характеризуются большой площадью поверхности в сочетании с очень хорошей каталитической активностью, что делает их отличными сенсорами для количественного вольтамперометрического анализа.

Прочие органические и биологически активные вещества. Постепенно расширяется круг веществ, доступных для вольтамперометрического определения на медном электроде. В последнее время исследователи сконцентрировали свое внимание на биологически активных и лекарственных препаратах, появились публикации по количественному определению аскорбиновой кислоты [83], меламина [84], дофамина [85], противовирусного препарата валацикловира [86] и доксорубина [87] на медных модифицированных электродах.

Заключение

Разработка и применение новых электрохимических сенсоров на основе меди, особенно для приме-

нения в сильнощелочной среде, остается актуальным направлением развития современной электроаналитической химии. В некоторых случаях медные сенсоры позволяют осуществлять определение практически важных субстратов, например, глюкозы в крови, практически без пробоподготовки.

Анализ последних публикаций по использованию медных электродов в вольтамперометрическом анализе показывает, что основной тенденцией в данной области является миниатюризация, модификация и наноструктурирование поверхности электродного материала. Это позволяет повысить селективность и чувствительность анализа, а также проводить определение ранее не доступных для массивных медных электродов веществ. Постепенный отказ от ртутных

электродов способствует распространению твердых биметаллических медных электродов.

В качестве подложек для изготовления модифицированных наноструктурированных медных электродов в настоящий момент особое внимание уделяется углеродным материалам – стеклоуглероду, графиту, углеродным нанотрубкам, графену [88]. Данные материалы обеспечивают хорошее распределение наночастиц меди и обладают высокой электрохимической реакционной способностью, механической твердостью и коммерческой доступностью. Использование углеродных материалов в качестве подложек для электрокаталитически активных медных частиц останется приоритетным направлением, которое продолжает развиваться.

Список литературы:

1. Новый справочник химика-технолога. Аналитическая химия. Ч. I. / Под ред. И.П. Калинкина, В.И. Мосичева, А.А. Карцева и др. СПб.: АНО НПО «Мир и Семья», 2002. 964 с.
2. Ширинян М.А., Осипова Е.А. // Институт истории естествознания и техники имени С.И. Вавилова. Годичная научная конференция. 2012. М.: Ленанд, 2013. С. 40–43.
3. Adams R.N. *Electrochemistry at Solid Electrodes. Monographs in Electroanalytical Chemistry and Electrochemistry.* New York: Marcel Dekker Inc., 1969. V. 73. № 10. 1098 p.
4. Будников Г.К., Евтюгин Г.А., Майстренко В.Н. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. 416 с.
5. Uslu B., Ozkan S.A. // *Comb. Chem. High Throughput Screen.* 2007. V. 10. № 7. P. 495–513.
6. McCreery R.L. // *Chem. Rev.* 2008. V. 108. № 7. P. 2646–2687.
7. Arvia A.J., Salvarezza R.C., Triaca W.E. // *J. New Mat. Electrochem. Syst.* 2004. V. 7. № 2. P. 133–143.
8. Nigh W.G. // *J. Org. Chem.* 1973. V. 5. Part B. P. 1–96.
9. Satheesh Babu T.G., Ramachandran T., Bipin N. // *Microchim. Acta.* 2010. V. 169. № 1. P. 49–55.
10. Takeno N. Atlas of Eh-pH diagrams. Intercomparison of thermodynamic databases // National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) Research Center for Deep Geological Environments, 2005. 285 p.
11. Miller B. // *J. Electrochem. Soc.* 1969. V. 116. № 12. P. 1675–1680.
12. Haleem A.S.M., Ateya B.G. // *J. Electroanal. Chem. & Interfacial Electrochem.* 1981. V. 117. № 2. P. 309–319.
13. Zoski Cynthia G. *Handbook of Electrochemistry.* Elsevier, 2007. 935 p.

References:

1. Novyyiy Spravochnik Khimika-Tehnologa. Analiticheskaya Khimiya [New Handbook of Chemist-Technologist. Analytical Chemistry]. Part I. / Ed. by I.P. Kalinkin, V.I. Mosichev, A.A. Karzeva et al. SPb.: ANO NPO «Mir i Sem'ya», 2002. 964 p. (in Russ.).
2. Shirinyan M.A., Osipova E.A. // Institut istorii estestvoznaniya i tehniki imeni S.I. Vavilova. Godichnaya nauchnaya konferenciya [S.I. Vavilov Institute of the History of Science and Technology. Annual Scientific Conference]. 2012. M.: Lenand, 2013. P. 40–43. (in Russ.).
3. Adams R.N. *Electrochemistry at solid electrodes. Monographs in Electroanalytical Chemistry and Electrochemistry.* New York: Marcel Dekker Inc., 1969. V. 73. № 10. 1098 p.
4. Budnikov G.K., Evtyugin G.A., Maistrenko V.N. *Modificirovannye elektrody dlya Vol'tamperometrii v khimii, biologii i medicine* [Modified Electrodes for Voltammetry in Chemistry, Biology and Medicine]. M.: Binom. Laboratoriya Znaniy, 2014. 416 p. (in Russ.).
5. Uslu B., Ozkan S.A. // *Comb. Chem. High Throughput Screen.* 2007. V. 10. № 7. P. 495–513.
6. McCreery R.L. // *Chem. Rev.* 2008. V. 108. № 7. P. 2646–2687.
7. Arvia A.J., Salvarezza R.C., Triaca W.E. // *J. New Mat. Electrochem. Syst.* 2004. V. 7. № 2. P. 133–143.
8. Nigh W.G. // *J. Org. Chem.* 1973. V. 5. Part B. P. 1–96.
9. Satheesh Babu T.G., Ramachandran T., Bipin N. // *Microchim. Acta.* 2010. V. 169. № 1. P. 49–55.
10. Takeno N. Atlas of Eh-pH diagrams. Intercomparison of thermodynamic databases // National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) Research Center for Deep Geological Environments, 2005. 285 p.
11. Miller B. // *J. Electrochem. Soc.* 1969. V. 116. № 12. P. 1675–1680.

14. Royer D.J., Kleinberg J., Davidson A.W. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1957. V. 4. P. 115–127.
15. Молодов А.И., Лосев В.В. // *Итоги науки. Электрoхимия.* 1971. Т. 7. С. 65–113.
16. Абдулин И.Ф. Гальваностатическая кулонометрия в анализе органических соединений и объектов в неводных и смешанных средах: дис. ... д-ра хим. наук. Казань, 1993. 298 с.
17. Paixão T.R.L.C., Corbo D., Bertotti M. // *Anal. Chim. Acta.* 2002. V. 472. № 1-2. P. 123–131.
18. Prabhu S.V., Baldwin R.P. // *Anal. Chem.* 1989. V. 61. № 8. P. 852–856.
19. Wels B., Johnson D.C. // *J. Electrochem. Soc.* 1990. V. 137. № 9. P. 2785–2791.
20. Jovanovski V., Hrastnik N.I., Hočevar S.B. // *Electrochem. Commun.* 2015. V. 57. P. 1–4.
21. Kiattipoomchai M., Somasundrum M., Tanticharoen M., Kirtikara K. // *Analyst.* 1998. V. 123. P. 2017–2019.
22. Montenegro I., Queirós M.A., Daschbach J.L. *Microelectrodes: Theory and Applications.* Springer Science & Business Media, 2012. 497 p.
23. Kovalcik K.D., Kirchoff J.R., Giolando D.M., Bozon J.P. // *Anal. Chim. Acta.* 2004. V. 507. P. 237–245.
24. Ghane-Motlagh B., Sawan M. // *Mater. Sci. & Appl.* 2013. V. 4. № 8. P. 483–495.
25. Pena-Pereira F., Duarte R.M.B.O., Duarte A.C. // *Trends Anal. Chem.* 2012. V. 40. P. 90–105.
26. Terzi F., Zanfognini B., Dossi N., Ruggeri S., Maccaferri G. // *Electrochim. Acta.* 2016. V. 188. P. 327–335.
27. Delahay P. // *J. Electrochem. Soc.* 1950. V. 97. № 6. P. 205–212.
28. Smyrl W.H., Bell R.T., Atanasoski R.T., Glass R.S. // *Materials Research Soc.* 1987. V. 84. № 1. P. 591–601.
29. Rao K.V., Bhargava N.R.M.R. // *Int. J. Res. Mech. Eng. & Technol. (IJRMET).* 2014. V. 4. № 1. P. 212–217.
30. Vazquez M.V., Sanchez S.R., Calvo E.J., Schiffrin D.J. // *J. Electroanal. Chem.* 1994. V. 374. № 1-2. P. 179–187.
31. Somasundrum M., Kirtikara K., Tanticharoen M. // *Anal. Chim. Acta.* 1996. V. 319. № 1-2. P. 59–70.
32. Dantas L.M.F., Castro P.S., Pena R.C., Bertotti M. // *J. Anal. Methods.* 2014. V. 7. № 6. P. 2112–2116.
33. Jia W., Guo M., Zheng Z., Yu T., Wang Y., Rodriguez E.G., Lei Y. // *J. Electroanalysis.* 2008. V. 20. № 19. P. 2153–2157.
34. Miao X.-M., Yuan R., Chai Y.-Q., Shi Y.-T., Yuan Y.-Y. // *J. Electroanal. Chem.* 2008. V. 612. № 2. P. 157–163.
35. da Silva I.S., de Araujo W.R., Paixão T.R.L.C., Angnes L. // *Sens. Actuator B-Chem.* 2013. V. 188. P. 94–98.
36. Fogg A.G., Scullion S.P., Edmonds T.E. // *Analyst.* 1991. V. 116. P. 573–579.
37. Carpenter N.G., Pletcher D. // *Anal. Chim. Acta.* 1995. V. 317. № 1-3. P. 287–293.
12. Haleem A.S.M., Ateya B.G. // *J. Electroanal. Chem. & Interfacial Electrochem.* 1981. V. 117. № 2. P. 309–319.
13. Zoski Cynthia G. *Handbook of Electrochemistry.* Elsevier, 2007. 935 p.
14. Royer D.J., Kleinberg J., Davidson A.W. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1957. V. 4. P. 115–127.
15. Molodov A.I., Losev V.V. // *Itogi Nauki. Elektrokhimiya [Electrochemistry].* 1971. V. 7. P. 65–113. (in Russ.).
16. Abdulin I.F. *Gal'vanostaticheskaya kulonometriya v analize organicheskikh soedinenii i ob'ektov v nevodnyh i smetshannyh sredah [Galvanostatic coulometry in the analysis of organic compounds and objects in non-aqueous and mixed media]: dis. ... D.Sc. (Chem.).* Kazan', 1993. 298 p. (in Russ.).
17. Paixão T.R.L.C., Corbo D., Bertotti M. // *Anal. Chim. Acta.* 2002. V. 472. № 1-2. P. 123–131.
18. Prabhu S.V., Baldwin R.P. // *Anal. Chem.* 1989. V. 61. № 8. P. 852–856.
19. Wels B., Johnson D.C. // *J. Electrochem. Soc.* 1990. V. 137. № 9. P. 2785–2791.
20. Jovanovski V., Hrastnik N.I., Hočevar S.B. // *Electrochem. Commun.* 2015. V. 57. P. 1–4.
21. Kiattipoomchai M., Somasundrum M., Tanticharoen M., Kirtikara K. // *Analyst.* 1998. V. 123. P. 2017–2019.
22. Montenegro I., Queirós M.A., Daschbach J.L. *Microelectrodes: Theory and Applications.* Springer Science & Business Media, 2012. 497 p.
23. Kovalcik K.D., Kirchoff J.R., Giolando D.M., Bozon J.P. // *Anal. Chim. Acta.* 2004. V. 507. P. 237–245.
24. Ghane-Motlagh B., Sawan M. // *Mater. Sci. & Appl.* 2013. V. 4. № 8. P. 483–495.
25. Pena-Pereira F., Duarte R.M.B.O., Duarte A.C. // *Trends Anal. Chem.* 2012. V. 40. P. 90–105.
26. Terzi F., Zanfognini B., Dossi N., Ruggeri S., Maccaferri G. // *Electrochim. Acta.* 2016. V. 188. P. 327–335.
27. Delahay P. // *J. Electrochem. Soc.* 1950. V. 97. № 6. P. 205–212.
28. Smyrl W.H., Bell R.T., Atanasoski R.T., Glass R.S. // *Materials Research Soc.* 1987. V. 84. № 1. P. 591–601.
29. Rao K.V., Bhargava N.R.M.R. // *Int. J. Res. Mech. Eng. & Technol. (IJRMET).* 2014. V. 4. № 1. P. 212–217.
30. Vazquez M.V., Sanchez S.R., Calvo E.J., Schiffrin D.J. // *J. Electroanal. Chem.* 1994. V. 374. № 1-2. P. 179–187.
31. Somasundrum M., Kirtikara K., Tanticharoen M. // *Anal. Chim. Acta.* 1996. V. 319. № 1-2. P. 59–70.
32. Dantas L.M.F., Castro P.S., Pena R.C., Bertotti M. // *J. Anal. Methods.* 2014. V. 7. № 6. P. 2112–2116.
33. Jia W., Guo M., Zheng Z., Yu T., Wang Y.,

38. Stortini A.M., Moretto L.M., Mardegan A., Ongaro M., Ugo P. // *Sens. Actuator B-Chem.* 2015. V. 207. Part A. P. 186–192.
39. Kiattipoomchai M., Somasundrum M., Tanticharoen M., Kirtikara K. // *Analyst.* 1998. V. 123. P. 2017–2019.
40. Wels B., Johnso D.C. // *J. Electrochem. Soc.* 1990. V. 137. № 9. P. 2785–2791.
41. Zen J.-M., Ting Y.-S. // *Anal. Chim. Acta.* 1996. V. 332. № 1. P. 59–65.
42. Suznjevic D., Blagojevic S., Vidic J., Erceg M., Vucelic D. // *Microchemical J.* 1997. V. 57. P. 255–260.
43. Pei X., Kang W., Yue W., Bange A., Heineman W.R., Papautsky I. // *Anal. Chem.* 2014. V. 86. № 10. P. 4893–4900.
44. Zaytcev N.K., Osipova E.A., Fedulov D.M., Eremenko E.A., Dedov A.G. // *J. Anal. Chem.* 2006. V. 61. № 1. P. 85–91.
45. Зайцев Н.К., Осипова Е.А., Шишмарев Д.С. // *Вестник МГУ.* 2007. Сер. 2. Т. 48. № 6. С. 401–406.
46. Piech R., Baś B., Niewiara E., Kubiak W.W. // *Talanta.* 2007. V. 72. № 2. P. 762–767.
47. Huan T.N., Andreiadis E. S., Heidkamp J., Simon P., Derat E., Cobo S., Royal G., Bergmann A., Strasser P., Dau H., Artero V., Fontecave M. // *J. Mater. Chem.* 2015. V. 3. P. 3901–3907.
48. Riyanto M., Othma R., Salimon J. // *Malaysian J. Anal. Sci.* 2007. V.11. № 2. P. 379–387.
49. Novakowski W., Bertotti M., Paixão T.R.L.C. // *Microchemical J.* 2011. V. 99. № 1. P. 145–151.
50. Maruta A.H., Paixão T.R.L.C. // *Fuel.* 2012. V. 9. № 1. P. 187–191.
51. Hu X., Wang J. // *Electroanalysis.* 2012. V. 24. P. 1639–1645.
52. Dantas L.M.F., de Souza A.P.R., Castro P.S., Paix T.R.L.C., Bertotti M. // *Electroanalysis.* 2012. V. 24. P. 1–5.
53. Chen Z.L., Alexander P.W. // *J. Chromatogr. A.* 1997. V. 758. № 2. P. 227–233.
54. Fried I. // *J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.* 1969. V. 23. № 1. P. A6–A8.
55. Осипова Е.А., Абиат Т., Шпигун О.А. // *Вестник МГУ. Сер. 2. Химия.* 2005. Т. 46. № 6. С. 400–406.
56. Kok W.Th., Hanekamp H.B., Bos P., Frei R.W. // *Anal. Chim. Acta.* 1982. V. 142. P. 31–45.
57. Kok W.Th., Brinkman U.A.Th., Frei R.W. // *J. Chromatogr.* 1983. V. 256. P. 17–26.
58. Yosypchuk B., Novotny L. // *Talanta.* 2002. V. 56. № 5. P. 971–976.
59. Chicharro M., Zapardiel A., Bermejo E., Pérez J.A., Hernández L. // *Anal. Chim. Acta* 1999. V. 379. № 1-2. P. 81–88.
60. Fleischmann M., Korinek K., Pletcher D. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* 1972. № 10. P. 1396–1403.
61. Vassilyev Yu.B., Khazova O.A., Nikolaeva N.N. // *J. Electroanal. Chem. & Interfacial Electrochem.* 1985. Rodriguez E.G., Lei Y. // *J. Electroanalysis.* 2008. V. 20. № 19. P. 2153–2157.
34. Miao X.-M., Yuan R., Chai Y.-Q., Shi Y.-T., Yuan Y.-Y. // *J. Electroanal. Chem.* 2008. V. 612. № 2. P.157–163.
35. da Silva I.S., de Araujo W.R., Paixão T.R.L.C., Angnes L. // *Sens. Actuator B-Chem.* 2013. V.188. P. 94–98.
36. Fogg A.G., Scullion S.P., Edmonds T.E. // *Analyst.* 1991. V. 116. P. 573–579.
37. Carpenter N.G., Pletcher D. // *Anal. Chim. Acta.* 1995. V. 317. № 1-3. P. 287–293.
38. Stortini A.M., Moretto L.M., Mardegan A., Ongaro M., Ugo P. // *Sens. Actuator B-Chem.* 2015. V. 207. Part A. P. 186–192.
39. Kiattipoomchai M., Somasundrum M., Tanticharoen M., Kirtikara K. // *Analyst.* 1998. V. 123. P. 2017–2019.
40. Wels B., Johnso D.C. // *J. Electrochem. Soc.* 1990. V. 137. № 9. P. 2785–2791.
41. Zen J.-M., Ting Y.-S. // *Anal. Chim. Acta.* 1996. V. 332. № 1. P. 59–65.
42. Suznjevic D., Blagojevic S., Vidic J., Erceg M., Vucelic D. // *Microchemical J.* 1997. V. 57. P. 255–260.
43. Pei X., Kang W., Yue W., Bange A., Heineman W.R., Papautsky I. // *Anal. Chem.* 2014. V. 86. № 10. P. 4893–4900.
44. Zaytcev N.K., Osipova E.A., Fedulov D.M., Eremenko E.A., Dedov A.G. // *J. Anal. Chem.* 2006. V. 61. № 1. P. 85–91.
45. Zaytcev N.K., Osipova E.A., Wiwmarev D.S. // *Vestnik MGU. Ser. 2. V. 48. № 6. P. 401–406. (in Russ.).*
46. Piech R., Baś B., Niewiara E., Kubiak W.W. // *Talanta.* 2007. V. 72. № 2. P. 762–767.
47. Huan T.N., Andreiadis E. S., Heidkamp J., Simon P., Derat E., Cobo S., Royal G., Bergmann A., Strasser P., Dau H., Artero V., Fontecave M. // *J. Mater. Chem.* 2015. V. 3. P. 3901–3907.
48. Riyanto M., Othma R., Salimon J. // *Malaysian J. Anal. Sci.* 2007. V.11. № 2. P. 379–387.
49. Novakowski W., Bertotti M., Paixão T.R.L.C. // *Microchemical J.* 2011. V. 99. № 1. P. 145–151.
50. Maruta A.H., Paixão T.R.L.C. // *Fuel.* 2012. V. 9. № 1. P. 187–191.
51. Hu X., Wang J. // *Electroanalysis.* 2012. V. 24. P. 1639–1645.
52. Dantas L.M.F., de Souza A.P.R., Castro P.S., Paix T.R.L.C., Bertotti M. // *Electroanalysis.* 2012. V. 24. P. 1–5.
53. Chen Z.L., Alexander P.W. // *J. Chromatogr. A.* 1997. V. 758. № 2. P. 227–233.
54. Fried I. // *J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.* 1969. V. 23. № 1. P. A6–A8.
55. Osipova E.A., Abiat T., Wpигун О.А. // *Vestnik*

- V. 196. № 1. P. 127–144.
62. Kano K., Torimura M., Esaka Y., Goto M // *J. Electroanal. Chem.* 1994. V. 372. № 1-2. P. 137–143.
63. Alexander P.W., Haddad P.R., Trojanowicz M. // *J. Anal. Lett.* 1985. V. 18. № 16. P. 1953–1978.
64. Prabhu S.V., Baldwin R.P. // *J. Chromatogr.* 1990. V. 503. P. 227–235.
65. Luo P., Prabhu S.V., Baldwin R.P. // *Anal. Chem.* 1990. V. 62. № 7. P. 752–755.
66. Toughill E., Compton R.G. // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2010. V. 5. № 9. P. 1246–1301.
67. Zadeii J.M., Marioli J. // *Anal. Chem.* 1991. V. 63. P. 649–653.
68. You T., Niwa O., Tomita M., Ando H., Suzuki M., Hirono S. // *Electrochem. Commun.* 2002. V. 4. № 5. P. 468–470.
69. Xu Q., Zhao Y., Xu J. Z., Zhu J.-J. // *Sens. Actuator B-Chem.* 2006. V. 114. № 1. P. 379–386.
70. Баканина Ю.Н. Металл- и металлоксидные электроды для определения глюкозы: дис. ... канд. хим. наук. Казань, 1998. 170 с.
71. Luo M.Z., Baldwin R.P. // *J. Electroanal. Chem.* 1995. V. 387. № 1-2. P. 87–94.
72. Salazar P., Rico V., Rodríguez-Amaro R., Espinosa J.P., González-Elipe A.R. // *J. Electrochim. Acta.* 2015. V. 169. P. 195–201.
73. Luo P., Zhang F., Baldwin R.P. // *Anal. Chim. Acta.* 1991. V. 244. P. 169–178.
74. Nigh W.G. Oxidation by Cupric Ion. Oxidation in Organic Chemistry. Part B. / Ed. by W.S. Trahanovski. New York: Academic Press, 1973. P. 1–96.
75. Torto N. // *Bioelectrochem. J.* 2009. V. 76. № 1-2. P. 195–200.
76. Абдуллин И.Ф., Будников Г.К., Баканина Ю.Н. // *Журн. общей химии.* 1998. Т. 68. № 8. С. 1383–1388.
77. Абдуллин И.Ф., Будников Г.К., Баканина Ю.Н., Кукушкина Н.Н. // *Журн. аналит. химии.* 1998. Т. 53. № 10. С. 1075–1080.
78. Kano K., Torimura M., Esaka Y., Goto M., Ueda T. // *J. Electroanal. Chem.* 1994. V. 372. № 1-2. P. 137–143.
79. Torto N., Ruzgas T., Gorton L. // *J. Electroanal. Chem.* 1999. V. 464. № 2. P. 252–258.
80. Gutierrez F.A., Rubianes M.D., Rivas G.A // *J. Electroanal. Chem.* 2016. V. 765. P. 16–21.
81. Salazar P., Rico V., González-Elipe A.R. // *Sens. Actuator B-Chem.* 2016. V. 226. P. 436–443.
82. Amertharaj S., Hasnat M.A., Mohamed N. // *Electrochim. Acta.* 2014. V. 136. P. 557–564.
83. Zhang Z., Li X., Wang C., Zhang C., Liu P., Fang T., Xiong Y., Xu W. // *Dalton Trans.* 2012. V. 41. № 4. P. 1252–1258.
84. de Araujo W.R., Paixão T.R.L.C. // *Electrochim. Acta.* 2014. V. 117. P. 379–384.
85. Oztekin Y., Tok M., Bilici E., Mikoliunaitė L., Yazıcıgil Z., Ramanaviciene A., Ramanavicius A. // *Electrochim. Acta.* MGU. Ser. 2. Khimiya. 2005. V. 46. № 6. P. 400–406. (in Russ.).
56. Kok W.Th., Hanekamp H.B., Bos P., Frei R.W. // *Anal. Chim. Acta.* 1982. V. 142. P. 31–45.
57. Kok W.Th., Brinkman U.A.Th., Frei R.W. // *J. Chromatogr.* 1983. V. 256. P. 17–26.
58. Yosypchuk B., Novotny L. // *Talanta.* 2002. V. 56. № 5. P. 971–976.
59. Chicharro M., Zapardiel A., Bermejo E., Pérez J.A., Hernández L. // *Anal. Chim. Acta* 1999. V. 379. № 1-2. P. 81–88.
60. Fleischmann M., Korinek K., Pletcher D. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* 1972. № 10. P. 1396–1403.
61. Vassilyev Yu.B., Khazova O.A., Nikolaeva N.N. // *J. Electroanal. Chem. & Interfacial Electrochem.* 1985. V. 196. № 1. P. 127–144.
62. Kano K., Torimura M., Esaka Y., Goto M // *J. Electroanal. Chem.* 1994. V. 372. № 1-2. P. 137–143.
63. Alexander P.W., Haddad P.R., Trojanowicz M. // *J. Anal. Lett.* 1985. V. 18. № 16. P. 1953–1978.
64. Prabhu S.V., Baldwin R.P. // *J. Chromatogr.* 1990. V. 503. P. 227–235.
65. Luo P., Prabhu S.V., Baldwin R.P. // *Anal. Chem.* 1990. V. 62. № 7. P. 752–755.
66. Toughill E., Compton R.G. // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2010. V. 5. № 9. P. 1246–1301.
67. Zadeii J.M., Marioli J. // *Anal. Chem.* 1991. V. 63. P. 649–653.
68. You T., Niwa O., Tomita M., Ando H., Suzuki M., Hirono S. // *Electrochem. Commun.* 2002. V. 4. № 5. P. 468–470.
69. Xu Q., Zhao Y., Xu J. Z., Zhu J.-J. // *Sens. Actuator B-Chem.* 2006. V. 114. № 1. P. 379–386.
70. Bakanina Yu.N. Metall- i metalloksidnye elektrody dlya opredeleniya glyukozy [Metal- and metal oxide electrodes for determination of glucose]: diss. ... Ph.D. (Chem.) Kazan', 1998. 170 p. (in Russ.).
71. Luo M.Z., Baldwin R.P. // *J. Electroanal. Chem.* 1995. V. 387. № 1-2. P. 87–94.
72. Salazar P., Rico V., Rodríguez-Amaro R., Espinosa J.P., González-Elipe A.R. // *J. Electrochim. Acta.* 2015. V. 169. P. 195–201.
73. Luo P., Zhang F., Baldwin R.P. // *Anal. Chim. Acta.* 1991. V. 244. P. 169–178.
74. Nigh W.G. Oxidation by Cupric Ion. Oxidation in Organic Chemistry. Part B. / Ed. by W.S. Trahanovski. New York: Academic Press, 1973. P. 1–96.
75. Torto N. // *Bioelectrochem. J.* 2009. V. 76. № 1-2. P. 195–200.
76. Abdullin I.F., Budnikov G.K., Bakanina Yu.N. // *Jurn. Obscshei Khimii (Journal of General Chemistry).* 1998. V.68. № 8. P. 1383–1388.
77. Abdullin I.F., Budnikov G.K., Bakanina Yu.N., Kukushkina N.N. // *Jurn. Analit. Khimii (Journal of Analytic Chemistry).* 1998. V.53. № 10. P. 1075–1080. (in Russ.).

2012. V. 76. P. 201–207.

86. Saleh G.A., Askal H.F., Refaat I.H., Naggar A.H., Abdel-aal F.A.M. // *Arabian J. Chem.* 2016. V. 9. № 1. P.143–151.

87. Tsei M., Hasanpour F., Dehghani E. // *J. Taiwan Inst. Chem. E.* 2015. V. 54. P. 183–190.

88. Shi F., Zheng W., Wang W., Hou F., Lei B., Sun Z., Sun W. // *Biosens. Bioelectron.* 2015. V. 64. P. 131–137.

78. Kano K., Torimura M., Esaka Y., Goto M., Ueda T. // *J. Electroanal. Chem.* 1994. V. 372. № 1-2. P. 137–143.

79. Torto N., Ruzgas T., Gorton L. // *J. Electroanal. Chem.* 1999. V. 464. № 2. P. 252–258.

80. Gutierrez F.A., Rubianes M.D., Rivas G.A // *J. Electroanal. Chem.* 2016. V. 765. P. 16–21.

81. Salazar P., Rico V., González-Elipse A.R. // *Sens. Actuator B-Chem.* 2016. V. 226. P. 436–443.

82. Amertharaj S., Hasnat M.A., Mohamed N. // *Electrochim. Acta.* 2014. V. 136. P. 557–564.

83. Zhang Z., Li X., Wang C., Zhang C., Liu P., Fang T., Xiong Y., Xu W. // *Dalton Trans.* 2012. V. 41. № 4. P. 1252–1258.

84. de Araujo W.R., Paixão T.R.L.C. // *Electrochim. Acta.* 2014. V. 117. P. 379–384.

85. Oztekin Y., Tok M., Bilici E., Mikoliunaite L., Yazicigil Z., Ramanaviciene A., Ramanavicius A. // *Electrochim. Acta.* 2012. V. 76. P. 201–207.

86. Saleh G.A., Askal H.F., Refaat I.H., Naggar A.H., Abdel-aal F.A.M. // *Arabian J. Chem.* 2016. V. 9. № 1. P.143–151.

87. Tsei M., Hasanpour F., Dehghani E. // *J. Taiwan Inst. Chem. E.* 2015. V. 54. P. 183–190.

88. Shi F., Zheng W., Wang W., Hou F., Lei B., Sun Z., Sun W. // *Biosens. Bioelectron.* 2015. V. 64. P. 131–137.