

## СУЧАСНІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ГІДРОГЕН ПЕРОКСИДУ

М.Є. Блажеєвський, О.О. Мозгова

*Національний фармацевтичний університет (Харків)*

Гідроген пероксид ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , ГП) є досить проста за будовою сполука, проте має неабияке значення для функціонування живих організмів, у фармацевтичній та клінічній практиці, тваринництві, паперовій, гірничодобувній, текстильній, харчовій промисловості тощо.

ГП є одним з найбільш універсальних окисників, який за окисдаційною активністю перевищує відомі окисники – хлор, діоксид хлору і перманганат калію; внаслідок каталізу  $\text{H}_2\text{O}_2$  може перетворюватися у гідроксильний радикал ( $\text{OH}\cdot$ ), який за реакційною здатністю другий після Флуору. Він може бути як окисником ( $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $E = 1,77 \text{ V}$ ), а також може бути використаний як відновлюючий агент ( $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ ,  $E = -0,15 \text{ V}$ ) [1].

Так, ГП знаходить застосування в різних технологічних процесах, наприклад в текстильній і паперовій промисловості для знебарвлення сировини [2].  $\text{H}_2\text{O}_2$  застосовують для детоксикації органічних забрудників (формальдегіду, фенолу, амінів, поверхнево-активних речовин (ПАР), гербіцидів тощо) [3-5].

Стандартні окисно-відновні потенціали систем  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2\cdot^-/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  варіюють залежно від pH і становлять відповідно 0,88...1,77; 2,0...2,8; 0,7...1,7; -0,08...-0,68 В [6]. Механізми генерування гідроксильних радикалів можуть включати також фотоліз  $\text{H}_2\text{O}_2$ , посилений фотохімічним відновленням  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$  [17]. При оцінці загальної залишкової токсичності очищеної води необхідно враховувати вміст у ній ГП, оскільки така оцінка здійснюється за допомогою біологічних організмів, а вони досить до нього чутливі, а відтак слід постійно контролювати його концентрацію у водному середовищі [7,8]. ГП бере участь у багатьох біохімічних процесах, його вміст є найважливішим кількісним параметром характеристики цих процесів.  $\text{H}_2\text{O}_2$  також є продуктом деяких каталітичних біохімічних реакцій за участю ферментів оксидаз: глюкозооксидази, алкогольоксидази, лактатоксидази, уратоксидази, холестеринок-

сидази, оксидази D-амінокислот, глутаматоксидази, лізиноксидази, оксалатоксидази тощо. За рахунок зв'язування ГП з різними пероксидазами, а відтак активації каталітичних процесів окиснення субстратів, він широко використовується в клінічних аналізах біологічних рідин [9]. У живих організмах, окрім своїх відомих цитотоксичних ефектів,  $\text{H}_2\text{O}_2$  також відіграє істотну роль сигнальної молекули у регуляції різноманітних біологічних процесів, таких як активація імунних клітин, реконструкції судин, апоптоз тощо [10]. Слід зазначити, що  $\text{H}_2\text{O}_2$  був виявлений в тканинах хижих тварин і навіть у тканинах людини, оскільки вважається, що є прямий зв'язок між клітинними порушеннями та підвищеною концентрацією ГП [11,12].

Отже, опрацювання аналітичних методик кількісного визначення  $\text{H}_2\text{O}_2$  має практичне значення як для наукових, медичних, фармацевтичних, так і для промислових цілей. Практичні вимоги до методик визначення концентрації  $\text{H}_2\text{O}_2$  включають такі критерії, як селективність, висока чутливість та швидкість виконання аналізу, а також простота, дешевизна та можливість його здійснення безпосередньо в польових умовах і в режимах on- або off-line.

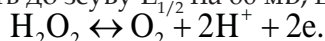
У теперішній часу запропонована велика кількість методів визначення ГП в різноманітних об'єктах довкілля. Систематизація та аналіз наявних відомостей в цьому напрямку і є основною метою нашого огляду.

Для кількісного визначення вмісту ГП переважно застосовують методи: титриметрії [13,14], колориметрії [15], спектрофотометрії [16-18], флуориметрії [19-21], люмінесценції [22,23], іноді з використанням волоконної оптики [24], різних видів хроматографії [25], хемілюмінесценції [26-29] та електрохімічні методи аналізу [30-99].

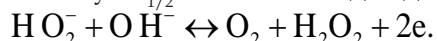
Найбільш селективними, простими та швидкими у виконанні, а також економічно вигідними вважаються електрохімічні методики. Для визначення ГП електрохімічними методами широко використовують пряме окиснення на робочих електродах (наприклад, платинових або вугільних) [30-32].

Досліджено електрохімічне відновлення та окиснення ГП в кислих ( $\text{HClO}_4$ ) та лужних ( $\text{NaOH}$ ) розчинах за відсутності кисню на гладких та платинованих Pt-електродах при повільній зміні потенціалу (0,5-1 мВ/с) при 298 К на ділянці E від -1,1 до +0,8 В (НВЕ). Показано, що на гладкій платині катодна ( $E_{1/2} = -0,762 \text{ V}$ ) та анодна ( $E_{1/2} = +0,28 \text{ V}$ ) хвилі мають однакову висоту, причому катодна хвиля відповідає відновленню  $\text{H}_2\text{O}_2$  до води, а анод-

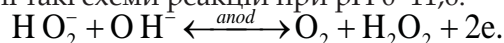
на – окисненню ГП до вільного кисню. Обидва процеси перебігають з великою перенапругою ( $\eta$ ) і залежать від стану поверхні Pt. У лужних розчинах на платиновому електроді спостерігається анодно-катодна хвиля з  $E_{1/2} = -0,118$  В, а виникаючий на полярограмі фон катодний пік обумовлений відновленням оксидів платини, утворення котрих спостерігається при  $E_{1/2} > -0,38$  В.  $E_{1/2}$  в кислих розчинах залежить від рН. Зміна значень рН на одиницю призводить до зсуву  $E_{1/2}$  на 60 мВ, що відповідає реакції:



На ділянці рН 12-14 зсув  $E_{1/2} \sim 30$  мВ внаслідок дисоціації  $\text{H}_2\text{O}_2$ :



Запропоновані такі схеми реакцій при рН 0-11,6:

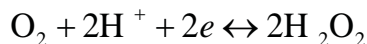
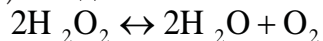


Катодна хвиля добре виражена на досліджуваній ділянці рН, що дає змогу кількісно визначати  $\text{H}_2\text{O}_2$  починаючи від концентрації  $1 \cdot 10^{-5}$  моль  $\text{л}^{-1}$  [30].

У роботі [32] вивчена електрохімічна поведінка ГП на платиновому дисковому електроді у різних умовах, в інтервалі рН 2-12,3 на фоні універсального буферного середовища. При різних значеннях рН, була отримана змішана катодно-анодна хвиля. Анодна хвиля імовірно викликана процесом окиснення ГП до кисню. При значеннях рН < 6 додатково поряд змішаної хвилі спостерігалася ще одна катодна хвиля. Катодна частина змішаної хвилі була пов'язана із відновленням кисню (утворений при каталітичному розкладенні ГП) до ГП. Однак, у зв'язку з відновленням недорозкладеного ГП до води спостерігалась додаткова катодна хвиля. При значеннях рН < 6 висота катодної частини змішаної хвилі зменшується, разом із еквівалентним збільшенням додаткової катодної хвилі. Кінетичні параметри електрода оцінювалися з використанням хроноамперометрії, хронопотенціометрії та вольтамперометрії на обертальному дисковому електроді. Хімізм процесу:

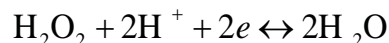
– у кислому середовищі:

а) катодна частина змішаної хвилі:

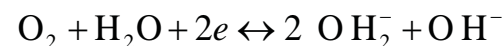
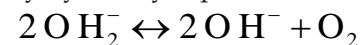


сумарно  $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

б) друга катодна хвиля:



– у лужному середовищі:



сумарно  $\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e \leftrightarrow 3\text{OH}^-$ .

ГП у водних розчинах може бути визначений безпосередньо квадратнохвильовою вольтамперометрією [33]. Метод застосовується до зразків з великим діапазоном рН в матрицях, починаючи від дистильованої, деіонізованої до морської води. Його динамічний діапазон простирається від 0,5 до принаймні  $1000 \cdot 10^{-5}$  моль  $\text{л}^{-1}$  з RSD  $\pm 6-2\%$  при  $2,5 \cdot 10^{-5}$  моль  $\text{л}^{-1}$  та  $215 \cdot 10^{-5}$  моль  $\text{л}^{-1}$  відповідно. У порівнянні з постійно-стумовою та диференціальною імпульсною полярографією цей метод має ряд переваг: час сканування скорочується від декількох хвилин до часток секунди, чутливість збільшується у кілька разів, а динамічний діапазон був значно розширений. Низька межа виявлення цього методу дозволяє його застосовувати для визначення  $\text{H}_2\text{O}_2$  в деяких зразках дощової води.

У серії праць [34-37] були вивчені кінетика та механізм електрохімічного окиснення  $\text{H}_2\text{O}_2$  на платиновому електроді в присутності фосфатних буферів в широкому інтервалі концентрацій і рН. Максимальний сигнал спостерігався при рН 6,8 і помітно зменшувався в більш лужних або кислих умовах. Запропоновані схеми електродних реакцій. Встановлено, що швидкість окиснення помітно зменшувалася в присутності хлориду.

У роботі [38] було вивчено електрокаталітичне окиснення ГП за допомогою йодиду на поверхні вуглецевого пастового електрода. Щоб дослідити придатність йодиду, як посередника для електрокаталітичного окиснення ГП у водному розчині при різних рН, були використані методи циклічної вольтамперометрії та хроноамперометрії. Результати показали, що оптимальним є рН 8,0. Піковий струм каталітичного окиснення лінійно залежав від концентрації ГП в діапазоні концентрацій  $(1-100) \cdot 10^{-5}$  моль  $\text{л}^{-1}$ , LOD  $5,61 \cdot 10^{-6}$  моль  $\text{л}^{-1}$  (3 $\sigma$ ).

Також були досліджені переваги серії мікродискових електродів, покритих платинованою черню, в розчинах  $\text{H}_2\text{O}_2$  у діапазоні концентрацій  $(0,1-500) \cdot 10^{-3}$  моль  $\text{л}^{-1}$ , у фосфатному буферному середовищі з рН 7 [39]. Електроди були отримані шляхом електроосадження Pt на поверхні мікродискових електродів з номінальним радіусом частинок 12,5 мкм, з водних розчинів, що містили гексахлорплатинову кислоту. Вигідні аналітичні характеристики були отримані з вико-

ристанням електроду з відношенням ефективної площі поверхні до геометричної площі електрода близько 24. Динамічний діапазон становив від 0,5 до  $230 \cdot 10^{-3}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ , чутливість  $1,93(\pm 0,06)$  А  $\cdot$  моль $^{-1}$   $\cdot$  л  $\cdot$  см $^{-2}$ , межа виявлення  $0,05 \cdot 10^{-3}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ . Відтворюваність була також дуже хорошою, в межах 2-3%. Запропоновану методику апробовано при аналізі реальних зразків розчинів антисептика на основі ГП.

Стехіометрія утворення ГП з аскорбінової кислоти була досліджена за допомогою квадратнохвильової вольтамперометрії на крапельному ртутному електроді, з використанням вина, як модельної ферментної системи. Аскорбінова кислота і ГП можуть бути визначені в тому ж випробувальному зразку, спочатку з використанням анодного сканування – для аскорбінової кислоти, а потім катодного – для ГП. Лінійні калібрувальні ділянки були отримані для аскорбінової кислоти (до  $235$  мг  $\cdot$  л $^{-1}$ ;  $1,335 \cdot 10^{-3}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ) і ГП (до  $1,2 \cdot 10^{-4}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ) [40].

Для визначення малих кількостей ГП був розроблений кулонометричний метод з контролюванням потенціалу в системі йод-йодид за допомогою платиного обертового електрода [41]. Зразки, що містять  $1$  мкг  $\cdot$  мл $^{-1}$  ГП були проаналізовані з точністю  $\pm 0,2\%$ . Час аналізу від  $3$  до  $7$  хв. Однак, швидкість цих процесів обмежена повільними стадіями електродних реакцій, а відтак – високою перенапругою, які суттєво знижують якість моніторингу, а також спостерігається заважаючий вплив з боку інших електроактивних речовин, таких, як аскорбінова кислота, урати, білірубін тощо.

Як свідчать доступні літературні джерела, сучасні дослідження, спрямовані на розроблення нових сенсорів для визначення  $H_2O_2$ , в основному зосереджені на опрацюванні нових модифікованих електродів, котрим характерні зниження перенапруги та прискорене перенесення електронів. С цією метою для електрокаталітичного визначення  $H_2O_2$  була апробована низка різноманітних матеріалів, а саме: окисно-відновні білки, барвники, перехідні метали, оксиди металів, метал-фталоціанінні комплекси, порфірини металів, окисно-відновні полімери та вуглецеві нанотрубки. У цьому контексті, багато досліджень було виконано стосовно опрацювання модифікованих електродів, а саме: модифікованих пруською блакиттю [106], двошаровим прокриттям – Кадмій-Ферум, Нікол-Ферум та Кадмій-Аргентум гексаціанофератними плівками [42], Купрум гептаціанонітрозилфератом(II) [43]; розроблена низка нових електродів: паладій/золото-вуглецевий електрод [44,45], «платинований» вуглецевий [46], кадмій-модифіковані платинові [47], модифіковані сполуками кобальту [48], водороз-

чинними барвниками [49], модифіковані паладій-іридієвою плівкою [50], йодомодифіковані [51,52], модифікований циклопентадієнільним комплексом Ніколу (II) та основою Шиффа золотий [53] та дигіпридильним комплексом купруму (II) [54] електроди, модифікований берлінською блакиттю ( $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot nH_2O$ ) [55,56].

Ці плівки виступають як посередники (медіатори) між електродом і ГП, який присутній в розчині або утворюється в ході ферментної реакції. Оскільки ця активність має місце при відносно низькому потенціалі ( $-0,05$  В відн. Ag/AgCl), то можна звести до мінімуму кількість присутніх у розчині заважаючих частинок та отримати селективні амперометричні та інші детектори для визначення  $H_2O_2$  [55-57].

Кім зі співроб. [58] розробили детектор для амперометричного визначення ГП в інтервалі від  $0,1$  до  $1$  ммоль  $\cdot$  л $^{-1}$ . Ці автори також запропонували використовувати цей детектор як електрохімічний біосенсор, який був застосований для визначення креатиніну в біологічних рідинах. У праці [59] повідомлені результати порівняльного вивчення можливостей електрохімічного визначення ГП в розчинах з використанням пірографітового, скловуглецевого та модифікованого срібними наночастинками скловуглецевого електродів. Показано, що ГП не може бути виявлений безпосередньо на пірографітовому або скловуглецевому електродах у фосфатному буфері ( $0,05$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ , рН  $7,4$ ), проте, відновлення може бути полегшене шляхом модифікації поверхні скловуглецевого електрода наносріблом. Хвиля спостерігалася при потенціалі  $-0,68$  В відн. НКЕ, за рахунок відновлення ГП на наночастинках срібла LOD  $2,0 \cdot 10^{-6}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ . Показано, що з чутливість методу в п'ять разів вища, ніж така на срібному макроелектроді.

Лін та його колеги для визначення  $H_2O_2$  використовували скловуглецевий електрод, який був модифікований плівкою кобальт(II)-гексаціаноферату [60], заліза [61], хрому [62] та перехідних металів [63].

Окисно-відновні електроди були використані для визначення порівняно низьких [64] та високих [65] концентрацій ГП в зразках дощової води і промислових стоків відповідно. Ці методи засновані на використанні як аналітичної окисно-відновної системи Fe(II)/Fe(III).

Електроди на основі оксидів In/Sn [66] були використані для амперометричного визначення ГП. За оптимальних умов сила дифузійного струму була пропорційна концентрації ГП в інтервалі  $8,4 \cdot 10^{-5}$ - $2,1 \cdot 10^{-3}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$  ( $2,9$ - $71,4$  мг  $\cdot$  л $^{-1}$ ) з LOD  $5,6 \cdot 10^{-1}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$  ( $1,9$  мг  $\cdot$  л $^{-1}$ ). Електрод також характеризувався хорошою репродуктивністю: при хроноамперометричному визначенні  $2,8 \cdot 10^{-4}$  мг  $\cdot$  л $^{-1}$  ГП RSD  $\leq 1,5\%$  ( $n = 20$ ).

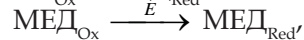
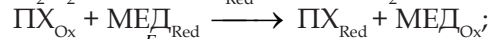
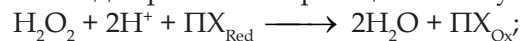


Полярнографічний метод аналізу був успішно використаний для визначення ГП в мийних засобах у текстильній промисловості [67]. Крім методики аналітичного визначення  $\text{H}_2\text{O}_2$  була запропонована оригінальна методика для визначення потенціалу розчиненого кисню, який утворюється в результаті реакції розкладання ГП.

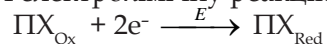
Платиновий ультрамікроелектрод був використаний для кількісного визначення  $\text{H}_2\text{O}_2$  у незараженій воді басейнів методом амперометрії [68]. Завдяки покриттю робочого електрода шаром мембрани NAFION™ були поліпшені властивості детектора та зменшені перешкоди впливу інших можливих складників води басейну.

У праці [69] для електрохімічного визначення  $\text{H}_2\text{O}_2$  у фосфатному буферному розчині з рН 7 був розроблений вбудований 3-в-1 електродний вузол, що містив як робочий електрод суміш наночастинок срібла з Вісмутом, а як допоміжний електрод попередньо окиснений срібний та немодифікований срібний як електрод порівняння (SPAgE-Binano). Лінійність градууювальної залежності спостерігалась при  $(5-100) \cdot 10^{-6}$  моль  $\text{л}^{-1}$  з нахилом  $0,627 \cdot 10^{-5}$  А моль $^{-1}$  л. Різновид детектора на основі SPAgE-Binano був використаний для визначення  $\text{H}_2\text{O}_2$  у розчинах косметичних засобів, отримані результати характеризувалися доброю репродуктивністю в інтервалі 94,75-101,03%.

Також зменшення перенапруги при розробці біосенсорів для визначення ГП широко використовують різноманітні ферменти (пероксидази [70], каталази [71,72] тощо [75]), зокрема пероксидазу хрину (ПХ) як у комбінації з медіаторами, так і без них. При медіаторному визначенні ГП отримання аналітичного сигналу засноване на відновленні окисненого медіатора – посередника ферментної реакції. Каскад перебігаючих реакцій може бути представлений схемою:



де  $\text{ПХ}_{\text{Red}}$ ,  $\text{МЕД}_{\text{Red}}$  – ПХ і медіатор у відновленому стані, а  $\text{ПХ}_{\text{Ox}}$ ,  $\text{МЕД}_{\text{Ox}}$  – в окисненому стані. Як медіатори зазвичай використовують фероцен, тетрафулвалени та тетраціанохінодіметани. Робочий потенціал на електродах – <600 мВ. При безмедіаторному визначенні ГП електрохімічну реакцію можна представити таким чином:



Перенесення електрону у цьому випадку відбувається швидше, ніж з іншими редуцентами.

Опрацьовуючи нові методики проточно-ін'єкційного визначення ГП з використанням автоматизованих систем, автор праці, Кулис [76] запропонував метод визначення ГП, в якому використовуються ферменти класу каталаз. Їх іммобілізували на поліетиленгліколевій (ПЕГ) мембрані кисневого детектора.

У праці [71] запропонований електрохімічний метод визначення  $\text{H}_2\text{O}_2$  у дощовій воді. Концентрацію  $\text{H}_2\text{O}_2$  визначали вольтамперометрично за допомогою обертового дискового електрода. Граничний струм окиснення (+0,4 В відн. НКЕ) пропорційний концентрації ГП від  $10^{-8}$  моль  $\cdot \text{л}^{-1}$  на фоні 1 моль  $\cdot \text{л}^{-1}$   $\text{KNO}_3$ , що містить фосфатний буфер з рН 7,5. Аналітичний зразок готується *in situ* шляхом додавання ферменту каталази. LOD  $5 \cdot 10^{-9}$  моль  $\cdot \text{л}^{-1}$ .

Кампанелла зі співроб. запропонували біосенсор на основі каталази для визначення ГП у лікарських та косметичних засобах [72]. Були проаналізовані креми, емульсії та дезінфікуючі розчини [73]. Вибір розчинника було одним з найважливіших завдань, оскільки аналізованим зразкам притаманна різна розчинність. Були розглянуті такі розчинники як діоксан, суміш вода-діоксан, насичений водою хлороформ і водні розчини [74]. Ябукі зі співроб. [70] запропонував здійснювати визначення ГП за допомогою скловуглецевого електрода, який був модифікований фероценом та пероксидазою. Детектор показав час відгуку 15 с, лінійний діапазон до  $10 \cdot 10^{-6}$  моль  $\cdot \text{л}^{-1}$ , LOD  $0,5 \cdot 10^{-3}$  моль  $\cdot \text{л}^{-1}$ .

Останнім часом розвиток біосенсорів з використанням нових біологічних матеріалів, як біокатализаторів, отримав значний інтерес для заміни ізольованих ферментів. Це було застосовано для моніторингу ГП за допомогою біоелектродів на основі різних біологічних тканинних матеріалів. Прикладами таких сенсорів є біоелектроди на основі тканини виноградної лози [77], кореня хрону [78,79], ананасу [80], кольрабі [81], салату [82], спаржі [83], сої [84], кокосового горіху [85], бактерій [86]. Ці детектори мають ряд переваг, а саме, більш виражену біокаталітичну дію, поліпшену стабільність та порівняно низьку вартість.

Однак нестабільність ферментів перешкоджає розвитку біосенсорів. Тому, виникла необхідність у розробці безферментної та менш кошовної стратегії для чутливого визначення ГП. З іншого боку, наноматеріали, останнім часом, привертають величезну увагу дослідників завдяки їх унікальних хімічних, фізичних та електронних властивостей, які відрізняються від сипучих матеріалів.

## Електрохімічні методи визначення гідроген пероксиду

Метод	Матеріал електроду	Вид лектроду /специфікація	Потенціал/ електрод порівняння	Лінійний діапазон, моль л <sup>-1</sup>	Межа виявлення, моль л <sup>-1</sup>	Посилення
A	СВ	ME / Co <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	-0,1 В (Ag/ AgCl)	(0,05 -1,1) · 10 <sup>-3</sup>	6,25 · 10 <sup>-8</sup>	60
A	СВ	ME /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -хітозан	-0,2 В (Ag/ AgCl)	(0,025-5,0) · 10 <sup>-3</sup>	7,5 · 10 <sup>-5</sup>	61
A	СВ	ME / Cr[Fe(CN) <sub>6</sub> ]	0 В (Ag/ AgCl)	(0,01-1,0) · 10 <sup>-3</sup>	0,03 · 10 <sup>-5</sup>	62
A	СВ	ME /In/SnO	-0,6 В (Ag/ AgCl)	(0,05-5,0) · 10 <sup>-3</sup>	5 · 10 <sup>-6</sup>	66
A	СВ	ME / PLLGA-PL		(0,0025-6,85) · 10 <sup>-3</sup>	1,69 · 10 <sup>-6</sup>	57
A	Графіт, карбоновий електрод	ME /Pd/Au	+0,8 В (Ag/ AgCl)	(0,00010-5,5) · 10 <sup>-3</sup>	0,15 · 10 <sup>-6</sup>	45
A	СВ	ME /Pd/Ir	-0,2 В (Ag/ AgCl)	(0,002-1,8) · 10 <sup>-3</sup>		50
П		Редокс електрод	+0,48 В (Ag/ AgCl)	(10-50) · 10 <sup>-3</sup>		65
П		Редокс електрод			0,4 · 10 <sup>-5</sup>	64
A	Платина	Ультрамикро-електрод	+0,67 В (Ag/ AgCl)	(0,1-150) · 10 <sup>-3</sup>		68
A	Вуглецевий ел-д	Вуглеплатина	+0,5 В (Ag/ AgCl)	(0-1,0) · 10 <sup>-3</sup>		58
A	Датчик кисню	Біосенсор		(0,09-6,0) · 10 <sup>-3</sup>	9 · 10 <sup>-6</sup>	78
A	Платина	Біосенсор/ каталаза	+0,4 В (НКЕ)	Від 9 · 10 <sup>-8</sup>	5 · 10 <sup>-9</sup>	71
A	СВ	Біосенсор	-0,2 В (Ag/ AgCl)	(0-0,10) · 10 <sup>-3</sup>	0,5 · 10 <sup>-5</sup>	70
A	СВ	Біосенсор	-0,05 В (Ag/ AgCl)	(0,001- 1) · 10 <sup>-3</sup>	0,1 · 10 <sup>-5</sup>	56
A	СВ	Біосенсор	+0,09В (Ag/ AgCl)	(0-2,86) · 10 <sup>-3</sup>		38
A	СВ	Біосенсор/ пероксидаза/ золь-гель/ гідрогель	-0,05 В (Ag/ AgCl)	(0,1-3,4) · 10 <sup>-3</sup>	0,5 · 10 <sup>-5</sup>	49
A	СВ	Біосенсор/ CoO	+0,3 В (Ag/ AgCl)	(0,005- 2,0) · 10 <sup>-3</sup>	2,0 · 10 <sup>-7</sup>	97
A	СВ	Біосенсор	-0,1 В (Ag/ AgCl)	(0,2-2,6) · 10 <sup>-3</sup>		94

**Примітки:** А - амперометричний; П - потенціометричний; ME - модифікований електрод, СВ - склоуглець.

Крім того, розмір і структура наноматеріалів може бути адаптована для проектування нової чутливої основи детектора та підвищення продуктивності моніторингу [87].

Разом із швидким розвитком нанотехнологій, стрімко зростає інтерес до освоєння нових наноматеріалів для високочутливого неензимного визначення ГП з використанням каталітичної активності матеріалів зі значним відношенням поверхня/об'єм.

Незважаючи на труднощі у досягненні високої площі поверхні та низького питомого опору, як електрокаталізатори дуже перспективними є комплекси оксидів металів шпінельної структури, оскільки вони характеризуються високою активністю, відносно дешеві та термодинамічно стабільні. Також для іммобілізації ферментів і білків, а отже для виробництва ГП-біосенсорів були успішно використані, різні частинки оксидів металів та наночастинок, такі як; оксид Мангану [88], оксид Цирконію [89], оксид Вольфраму [90], оксид Феруму [91] і оксид Ніколу (II) [92]. Крім того, електроди модифіковані з іншими перехідними металами або оксидами металів, такі як; срібло [63,93], платина [94], золото [95], плівки оксиду Іридію [96], оксид Індію-Стануму [66] та композит оксид Кобальту/Кобальт-порфірин [97] були використані для виявлення мікромолярних кількостей ГП. Зазначено, що деякі з вищевказаних матеріалів в поєднанні з наноматеріалами, мають очевидні переваги перед звичайними матеріалами для визначення H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Так у [209] описана методика електрокаталітичного визначення ГП із зазначенням синергетичного ефекту нанотехнологій та його електрохімічного визначення. Параметри визначення ГП за допомогою електрохімічних методів аналізу представлені в таблиці 1.

## Література

1. Schumb W.C. Hydrogen peroxide / W.C. Schumb, C.N. Satterfield, R.L. Wentworth // ACS Monograph Series. – New York, 1955. – 459 p.
2. Pokhrel D. Treatment of pulp and paper mill wastewater – a review / D. Pokhrel, T. Viraraghavan // Sci. tot. envir. – 2004. – Vol. 333, № 1. – P. 37-58.
3. Fundamentals of ISCO using hydrogen peroxide / B.G. Petri [et al.] // Situ Chem. Oxid. Groundwater Remed. – Springer New York, 2011. – P. 33-88.
4. Contribution of free radicals to chlorophenols decomposition by several advanced oxidation processes / F.J. Benitez [et al.] // Chemosph. – 2000. – Vol. 41, № 8. – P. 1271-1277.
5. Левковець И.А. Оценка токсичности водных растворов ПАВ в процессе их окислительной обработки / И.А.Левковець, Н.Ф. Стародуб, В.И. Назаренко [и др.] // Хим. технол. воды – 2003. – Т. 25, № 1. – С. 30-42.

6. Стародуб Н.Ф. Пероксид водорода: контроль содержания в водных объектах / Н.Ф. Стародуб // *Химия и технология воды*. – 2007. – Т. 29, № 6. – С. 491-505.
7. Deng Y. Factors affecting the levels of hydrogen peroxide in rainwater / Y. Deng, Y. Zuo // *Atmosph. Environ.* – 1999. – Vol. 33, № 9. – P. 1469-1478.
8. Measurements and analysis of hydrogen peroxide rainwater levels / R.M. Peña [et al.] // *Atmosph. Environ.* – 2001. – Vol. 35, № 2. – P. 209-219.
9. Hydrogen peroxide: a metabolic by-product or a common mediator of ageing signals / M. Giorgio [et al.] // *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* – 2007. – Vol. 8, № 9. – P. 722-728.
10. Disposable creatinine sensor based on thick-film hydrogen peroxide electrode system / E.J. Kim [et al.] // *Anal. chim. acta.* – 1999. – Vol. 394, № 2. – P. 225-231.
11. Low levels of hydrogen peroxide and L-histidine induce DNA double-strand breakage and apoptosis / L. Palomba [et al.] // *Eur. J. Pharm.* – 1996. – Vol. 318, № 1. – P. 167-173.
12. Piana G.L.M.G.S.A. Hydrogen peroxide formation in platelets of patients with non-insulin-dependent diabetes mellitus / G.L.M.G.S.A. Piana, M.C.U. Armani // *Platelets.* – 1998. – Vol. 9, № 3-4. – P. 213-217.
13. *Quantitative Chemical Analysis* / I. M. Kolthoff, E.B. Sandell, E.J. Meehan, S. Bruckenstein. - [4th ed.]. – London: Macmillan Pub Co, 1969. – P. 854.
14. Klassen N.V. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> determination by the P<sup>-</sup> method and by KMnO<sub>4</sub> titration / N.V. Klassen, D. Marchington, H.C.E. McGovan // *Anal. Chem.* – 1994. – Vol. 66. – P. 2921-2925.
15. Homogeneous gold nanoparticle-based colorimetric assay of hydrogen peroxide / Z.S. Wu [et al.] // *Anal. Chim. Acta.* – 2007. – Vol. 584. – P. 122-128.
16. Frew E.J. Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide and organic hydroperoxides at low concentrations in aqueous solution / E.J. Frew, P. Jones, G. Scholes // *Anal. Chim. Acta.* – 1983. – Vol. 155. – P. 139-150.
17. Christensen C.S. Determination of hydrogen peroxide in workplace air: interferences and method validation / C.S. Christensen, S. Brodsgaard, P. Mortensen [et al.] // *J. Environ. Monit.* – 2000. – Vol. 2. – P. 339-343.
18. Nogueira R.F.P. Simple and fast spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photo-Fenton reactions using metavanadate / R.F.P. Nogueira, M.C. Oliveira, W. C. Paterlini // *Talanta.* – 2005. – Vol. 66, № 1. – P. 86-91.
19. Peinado J. Fluorometric reaction-rate method for determination of hydrogen peroxide at the nanomolar level / J. Peinado, F. Toribio, B. Perez-Bendito // *Analytical Chemistry.* – 1986. – Vol. 58, № 8. – P. 1725-1729.
20. Schick R. Fluorometric determination of low concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in water: comparison with two other methods and application to environmental samples and drinking water treatment / R. Schick, I. Strasser, H. Stabel // *Water Res.* – 1997. – Vol. 31 (6) – P. 1371-1378.
21. Paital B. A Modified fluorimetric method for determination of hydrogen peroxide using homovanillic acid oxidation principle / B. Paital [Electronic resource] // *BioMed Res. Int.* – 2014. – Vol. 2014. – 8 p. - Access mode: <http://dx.doi.org/10.1155/2014/342958>.
22. Chen H. Fluorescent quenching method for determination of trace hydrogen peroxide in rain water / H. Chen, H. Yu, Y. Zhou, L. Wang // *Spectrochim. Acta Part A.* – 2007. – Vol. 67. – P. 683-686.
23. Optimization of two methods for the analysis of hydrogen peroxide: High performance liquid chromatography with fluorescence detection and high performance

- liquid chromatography with electrochemical detection in direct current mode / M. Tarvina, B. McCord, K. Mount [et al.] // *J. Chromatogr. A.* – 2010. – Vol. 1217. – P. 7564-7572.
24. Zhou X. Internal enzyme fiber-optic biosensors for hydrogen peroxide and glucose / X. Zhou, M. A. Arnold // *Anal. Chim. Acta.* – 1995. – Vol. 304. – P. 147-156.
25. Effkemann S. Peroxide analysis in laundry detergents using liquid chromatography / S. Effkemann, U. Pinkernell, U. Karst // *Anal. Chim. Acta.* – 1998. – Vol. 363. – P. 97-103.
26. Navas M.J. Review of chemiluminescent methods in food analysis / M.J. Navas, A.M. Jimenez, G. Galan // *Atmos. Environ.* – 1996. – Vol. 55(1). – P. 9-17.
27. Navas M.J. Air analysis: determination of hydrogen peroxide by chemiluminescence / M.J. Navas, A.M. Jimenez, G. Galan // *Atmosph. environ.* – 1999. – Vol. 33, № 14. – P. 2279-2283.
28. Multicommutated flow-based system for hydrogen peroxide determination by chemiluminescence detection using a photodiode / O.D. Leitea, O. Fatibello-Filhob, H.J. Vieirac [et al.] // *Analytical Letters.* – 2007. – Vol. 40 (16). – P. 3148-3157.
29. Tsaplev Y.B. Chemiluminescence determination of hydrogen peroxide / Y.B. Tsaplev // *J. Anal. Chem.* – 2012. – Vol. 67, № 6. – P. 506-514.
30. Raspi G. Polarographic behavior of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on a platinum microelectrode with periodic renewal of the diffusion layer / G. Raspi, L. Nucci // *Ricerca sci.* – 1967. – Vol. 37. – P. 509-516.
31. Guidelli R. Voltammetric behaviour of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in strong alkaline medium on platinized platinum / R. Guidelli, L. Nucci, G. Raspi // *Transact. Faraday Soc.* – 1968. – Vol. 64. – P. 3321-3331.
32. Prabhu V.G. Electrochemical studies of hydrogen peroxide at a platinum disc electrode / V.G. Prabhu, L.R. Zarapkar, R.G. Dhaneshwar // *Electrochim. Acta.* – 1981. – Vol. 26, № 6. – P. 725-729.
33. Zhang L.-S. The determination of hydrogen peroxide in aqueous solutions by square wave voltammetry / L.-S. Zhang, G.T.F. Wong // *Talanta.* – 1994. – Vol. 41 (11). – P. 1853-1859.
34. Hall S.B. Electrochemical oxidation of hydrogen peroxide at platinum electrodes. Part 1. An adsorption-controlled mechanism / S.B. Hall, E.A. Khudaish, A.L. Hart // *Electrochim. Acta.* – 1997. – Vol. 43, № 5. – P. 579-588.
35. Hall S.B. Electrochemical oxidation of hydrogen peroxide at platinum electrodes. Part II: effect of potential / S.B. Hall, E.A. Khudaish, A.L. Hart // *Electrochim. Acta.* – 1998. – Vol. 43, № 14. – P. 2015-2024.
36. Hall S.B. Electrochemical oxidation of hydrogen peroxide at platinum electrodes. Part IV: phosphate buffer dependence / S.B. Hall, E.A. Khudaish, A.L. Hart // *Electrochim. Acta.* – 1999. – Vol. 44, № 25. – P. 4573-4582.
37. Hall S.B. Electrochemical oxidation of hydrogen peroxide at platinum electrodes. Part V: inhibition by chloride / S.B. Hall, E.A. Khudaish, A.L. Hart // *Electrochim. Acta.* – 2000. – Vol. 45, № 21. – P. 3573-3579.
38. Ojani R. Electrocatalytic Oxidation of Hydrogen Peroxide Using Iodide as Mediator; Application for its Simple and Selective Determination / R. Ojani, J.-B. Raoof, R. Babazadeh // *J. Chin. Chem. Soc.* – 2010. – Vol. 57. – P. 1042-1049.



39. Kicela A. Platinum black coated microdisk electrodes for the determination of high concentrations of hydrogen peroxide in phosphate buffer solutions / A. Kicela, S. Daniele // *Talanta*. – 2006. – Vol. 68. – P. 1632-1639.

40. Bradshaw M.P. Square-wave voltammetric determination of hydrogen peroxide generated from the oxidation of ascorbic acid in a model wine base/ M.P. Bradshaw, P.D. Prenzlera // *Electroanal.* – 2011. – Vol. 14. – P. 546-550.

41. Fiedler U. Coulometric microdetermination of peroxides-I. Hydrogen peroxide / U. Fiedler // *Talanta*. – 1973. – Vol. 20. – P. 1097-1104.

42. Dostal A. The formation of bilayered nickel-iron, cadmium-iron and cadmium-silver hexacyanoferrates by an electrochemically driven insertion-substitution mechanism / A. Dostal, M. Hermes, F. Scholz // *J. Electroanal. Chem.* – 1996. – Vol. 415, № 1. – P. 133-141.

43. Electrocatalysis and flow-injection analysis of hydrogen peroxide at a chemically modified electrode / P. Li, K. Lui, J. Y. Zh. Gao, A. Ivaska // *Analyt. Chim. Acta*. – 1992. – Vol. 259. – P. 211-218.

44. Gorton L. A glucose sensor based on the adsorption of glucose on a palladium/gold modified carbon electrode / L. Gorton, G. Jönsson // *J. Molecul. Catal.* – 1986. – Vol. 38, № 1. – P. 157-159.

45. Gorton L. An investigation of the influences of the background material and layer thickness of sputtered palladium/gold on carbon electrodes for the amperometric determination of hydrogen peroxide / L. Gorton, T. Svénsson // *J. Molecul. Catal.* – 1986. – Vol. 38, № 1. – P. 49-60.

46. An amperometric biosensor for laboratory determination of glucose / H.P. Bennetto [et al.] // *Int. Analyst.* – 1987. – Vol. 8. – P. 22-27.

47. Akmal N. Detection of hydrogen peroxide at a cadmium modified platinum electrode in a flow injection mode / N. Akmal, H. B. Mark // *Anal. lett.* – 1992. – Vol. 25, № 12. – P. 2175-2186.

48. Nanomolar detection of hydrogen peroxide on glassy carbon electrode modified with electrodeposited cobalt oxide nanoparticles / A. Salimi [et al.] // *Anal. Chim. Acta*. – 2007. – Vol. 594, № 1. – P. 24-31.

49. Wang B. Sol-gel-derived amperometric biosensor for hydrogen peroxide based on methylene green incorporated in Nafion film / B. Wang, S. Dong // *Talanta*. – 2000. – Vol. 51, № 3. – P. 565-572.

50. Cox J.A. Voltammetric reduction and determination of hydrogen peroxide at an electrode modified with a film containing palladium and iridium / J.A. Cox, R.K. Jaworski // *Anal. Chem.* – 1989. – Vol. 61, № 19. – P. 2176-2178.

51. Miah M.R. Cathodic detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> using iodide-modified gold electrode in alkaline media / M.R. Miah, T. Ohsaka // *Analytical chemistry*. – 2006. – Vol. 78, № 4. – P. 1200-1205.

52. Ojania R. Electrocatalytic oxidation of hydrogen peroxide using iodide as mediator; application for its simple and selective determination / R. Ojania, J.B. Raoof, R. Babazadeh // *J. Chin. Chem. Soc.* – 2010. – Vol. 57, № 5A. – P. 1042-1049.

53. Electrocatalytic sensor devices:(I) cyclopenta-dienylnickel (II) thiolato Schiff base monolayer self-assembled on gold / A. Morrin [et al.] // *Talanta*. – 2004. – Vol. 64, № 1. – P. 30-38.

54. Sotomayor M.D.P.T. Tris (2, 2'-bipyridil) copper (II) chloride complex: a biomimetic tyrosinase catalyst in the amperometric sensor construction / M.D.P.T. Sotomayor, A.A. Tanaka, L.T. Kubota // *Electrochim. Acta*. – 2003. – Vol. 48, № 7. – P. 855-865.

55. Sensor for hydrogen peroxide based on Prussian blue modified electrode: Improvement of the operational stability / I.L. De Mattos [et al.] // *Anal. Sci.* – 2000. – Vol. 16, № 8. – P. 795-798.

56. Karyakin A.A. Amperometric biosensor for glutamate using Prussian blue-based "artificial peroxidase" as a transducer for hydrogen peroxide / A.A. Karyakin, E.E. Karyakina, L. Gorton // *Anal. Chem.* – 2000. – Vol. 72, № 7. – P. 1720-1723.

57. Thangamuthu R. Electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide and its determination in antiseptic and soft-glass cleaning solutions at phosphotungstate-doped-glutaraldehyde-cross-linked poly-L-lysine film electrodes / R. Thangamuthu, P. Yu-Ching, C. Shen-Ming // *Sensor Actuat. B-Chem.* – 2011. – Vol. 151. – P. 377-383.

58. Disposable sensor based on thick-film hydrogen peroxide electrode system / E.J. Kim [et al.] // *Anal. Chim. Acta*. – 1999. – Vol. 394, № 2. – P. 225-231.

59. Silver nanoparticle assemblies supported on glassy-carbon electrodes for detection of hydrogen peroxide / C.M. Welch, C.E. Banks, A.O. Simm, R.G. Compton // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2005. – Vol. 382. – P. 12-21.

60. Lin M.S. Determination of hydrogen peroxide by utilizing a cobalt (II) hexacyanoferrate-modified glassy carbon electrode as a chemical sensor / M.S. Lin, B.I. Jan // *Electroanalysis*. – 1997. – Vol. 9, № 4. – P. 340-344.

61. Lin M.S. A Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Based Chemical Sensor for Cathodic Determination of Hydrogen Peroxide / M.S. Lin, H.J. Leu // *Electroanalysis*. – 2005. – Vol. 17, № 22. – P. 2068-2073.

62. Lin M.S. Chromium (III) hexacyanoferrate (II)-based chemical sensor for the cathodic determination of hydrogen peroxide / M.S. Lin, T.F. Tseng // *Analyst*. – 1998. – Vol. 123, № 1. – P. 159-163.

63. Determination of hydrogen peroxide by voltammetric techniques at carbon paste electrodes modified with transition metal phthalocyanines / M.D. Santamaria [et al.] // *Quim. Anal.* – 1998. – Vol. 17, № 3. – P. 147-152.

64. Potentiometric flow-injection determination of trace hydrogen peroxide based on its induced reaction in iron (III)-iron (II) potential buffer containing bromide and molybdenum (VI) / H. Ohura [et al.] // *Talanta*. – 1996. – Vol. 43, № 6. – P. 943-950.

65. Potentiometric flow injection analysis of concentrated hydrogen peroxide by using an Fe (II)-Fe (III) redox potential buffer solution / T. Imato [et al.] // *Talanta*. – 2000. – Vol. 52, № 1. – P. 19-26.

66. Indium-tin oxide film electrode as catalytic amperometric sensor for hydrogen peroxide / X. Cai [et al.] // *Analyst*. – 1995. – Vol. 120, № 10. – P. 2579-2583.

67. Polarographic determination of hydrogen peroxide in perborate containing commercial detergents under the bleaching process condition / D. Sužnjević [et al.] // *Electroanal.* – 1997. – Vol. 9, № 11. – P. 861-864.

68. Schwake A. Chrono amperometric determination of hydrogen peroxide in swimming pool water using an ultramicroelectrode array / A. Schwake, B. Ross, K. Cammann // *Sens. Actuat. B-Chem.* – 1998. – Vol. 46, № 3. – P. 242-248.

69. Cosmetic hydrogen peroxide detection using nano bismuth species deposited built-in three-in-one screen-printed silver electrode / M.-H. Chiu, A. S. Kumar, S. Sornambikai [et al.] // *J. Electrochem. Sci.* – 2011. – Vol.6. – P. 2352-2365.

70. Yabuki S. Hydrogen peroxide determination based on a glassy carbon electrode covered with polyion complex membrane containing peroxidase and mediator / S. Yabuki, F. Mizutani, Y. Hirata // *Sens. Actuat. B-Chem.* – 2000. – Vol. 65, № 1. – P. 49-51.
71. Lagrange J. Voltammetric method for the determination of  $H_2O_2$  in rainwater / J. Lagrange, Ph. Lagrange // *Fres. J. Analyt. Chem.* – 1991. – Vol. 339(7). – P. 452-454.
72. Hydrogen peroxide determination in pharmaceutical formulations and cosmetics using a new catalase biosensor / L. Campanella, R. Roversi, M.P. Sammartino, M. Tomassetti // *J. Pharm. Biom. Anal.* – 1998. – Vol. 18. – P. 105-116.
73. Determination of hydrogen peroxide in disinfectant solutions using a biosensor with two antagonist enzymes / L. Campanella [et al.] // *J. Pharm. Biomed. Anal.* – 2003. – Vol. 32, № 4. – P. 737-751.
74. The effect of organic solvent properties on a catalase enzyme sensor for monitoring hydrogen peroxide in nonaqueous solutions / L. Campanella [et al.] // *Electroanal.* – 1996. – Vol. 8, № 12. – P. 1150-1154.
75. A novel biosensing mechanism based on a poly(N-butyl benzimidazole)-modified gold electrode for the detection of hydrogen peroxide / M.-Yu Huaa, H.-Ch. Chena, R.-Y. Tsaic [et al.] // *Anal. Chim. Acta.* – 2011. – Vol. 693. – P. 114-120.
76. Kulys J. Flow-through amperometric sensor for hydrogen peroxide monitoring / J. Kulys // *Sens. Actuat. B-Chem.* – 1992. – Vol. 9, № 2. – P. 143-147.
77. Wijesuriya D. Grape tissue-based electrochemical sensor for the determination of hydrogen peroxide / D. Wijesuriya, M.S. Lin, G.A. Rechnitz // *Anal. Chim. Acta.* – 1990. – Vol. 234. – P. 453-457.
78. Сафронова О.Г. Биосенсоры для определения концентрации перекиси водорода в растворе на основе растительной ткани *Armoracia Rusticana* / О.Г. Сафронова, В.И. Хиченко // *Автометрия.* – 1993. – № 2. – С. 39-45.
79. Direct electrochemistry-based hydrogen peroxide biosensor formed from single-layer graphene nanoplatelet-enzyme composite film / Q. Lu, X. Dong, L.-J. Li, X. Hu // *Talanta.* – 2010. – Vol. 82. – P. 1344-1348.
80. Lin M. S. Pineapple-tissue based bioelectrode for the determination of hydrogen peroxide / M.S. Lin, S.Y. Tham, G.A. Rechnitz // *Electroanal.* – 1990. – Vol. 2, № 7. – P. 511-515.
81. Kohlrabi-based amperometric biosensor for hydrogen peroxide measurement / L. Chen [et al.] // *Analyt. Lett.* – 1991. – Vol. 24, № 1. – P. 1-14.
82. Lettuce seed meal tissue-based membrane electrode with high biocatalytic activity for hydrogen peroxide / Y. Fang [et al.] // *Electroanal.* – 1992. – Vol. 4, № 8. – P. 819-822.
83. Oungpipat W. A reagentless amperometric biosensor for hydrogen peroxide determination based on asparagus tissue and ferrocene mediation / W. Oungpipat, P.W. Alexander, P. Southwell-Keely // *Anal. Chim. Acta.* – 1995. – Vol. 309, № 1. – P. 35-45.
84. Vreeke M.S. A thermostable hydrogen peroxide sensor based on «wiring» of soybean peroxidase / M.S. Vreeke, K.T. Yong, A. Heller // *Anal. Chem.* – 1995. – Vol. 67, № 23. – P. 4247-4249.
85. Biosensing hydrogen peroxide utilizing carbon paste electrodes containing peroxidases naturally immobilized on coconut (*Cocos nucifera* L.) fibers / J.V.B. Kozan, R.P. Silva, S.H.P. Serrano [et al.] // *Analytica Chimica Acta.* – 2007. – Vol. 591. – P. 200-207.

86. Sumathi R. *Acetobacter peroxydans* based electrochemical biosensor for hydrogen peroxide / R. Sumathi, R. Rajasekar, K.C. Narasimham // *Bull. Electrochem.* – 2000. – Vol. 16, № 1. – P. 25-28.
87. Wang J. Nanomaterial-based electrochemical biosensors / J. Wang // *Analyst.* – 2005. – Vol. 130, № 4. – P. 421-426.
88. Thiagarajan S. Electrochemical fabrication of nano manganese oxide modified electrode for the detection of  $H_2O_2$  / S. Thiagarajan, T.H. Tsai, S.M. Chen // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2011. – Vol. 6. – P. 2235-2245.
89. Direct electrochemistry and electrocatalysis of heme proteins immobilized on self-assembled  $ZrO_2$  film / G. Zhao [et al.] // *Electrochem. comm.* – 2005. – Vol. 7, № 7. – P. 724-729.
90. Feng J.J. Direct electron transfer and electrocatalysis of hemoglobin adsorbed onto electrodeposited mesoporous tungsten oxide / J.J. Feng, J.J. Xu, H.Y. Chen // *Electrochem. comm.* – 2006. – Vol. 8, № 1. – P. 77-82.
91. Zhao G. Fabrication, characterization of  $Fe_3O_4$  multilayer film and its application in promoting direct electron transfer of hemoglobin / G. Zhao, J.J. Xu, H.Y. Chen // *Electrochem. comm.* – 2006. – Vol. 8, № 1. – P. 148-154.
92. Direct voltammetry and electrocatalytic properties of hemoglobin immobilized on a glassy carbon electrode modified with nickel oxide nanoparticles / A. Salimi [et al.] // *Electrochem. Comm.* – 2006. – Vol. 8. – P. 1499-1508.
93. Carbon nanotube decorated with silver nanoparticles via noncovalent interaction for a novel nonenzymatic sensor towards hydrogen peroxide reduction / Y. Shi [et al.] // *J. Electroanal. Chem.* – 2011. – Vol. 656, № 1. – P. 29-33.
94. Li J. Electrocatalytic oxidation of hydrogen peroxide and cysteine at a glassy carbon electrode modified with platinum nanoparticle-deposited carbon nanotubes / J. Li, Q. Yu, T. Peng // *Anal. Sci.* – 2005. – Vol. 21, № 4. – P. 377-382.
95. Hydrogen peroxide biosensor based on myoglobin/colloidal gold nanoparticles immobilized on glassy carbon electrode by a Nafion film / W. Yang [et al.] // *Sens. Actuat. B-Chem.* – 2006. – Vol. 115, № 1. – P. 42-48.
96. Hydrogen peroxide detection at electrochemically and sol-gel derived Ir oxide films / H. Elzanowska [et al.] // *Electroanal.* – 2004. – Vol. 16, № 6. – P. 478-490.
97. Amperometric sensor for glucose based on electrochemically polymerized tetra-ruthenated nickel-porphyrin / M.S.M. Quintino [et al.] // *Anal. Chim. Acta.* – 2005. – Vol. 539, № 1. – P. 215-222.
98. Recent advances in electrochemical sensing for hydrogen peroxide: a review / W. Chen, Sh. Cai, Q.-Q. Ren [et al.] // *Analyst.* – 2012. – Vol. 137. – P. 49-62.

### Резюме

**Блажеєвський М.Є., Мозгова О.О.** Сучасні електрохімічні методи визначення гідроген пероксиду.

Гідроген пероксид (ГП) має неабияке значення для функціонування живих організмів, у фармацевтичній та клінічній практиці, тваринництві, паперовій, гірничодобувній, текстильній, харчовій промисловості тощо. Отже, опрацювання аналітичних методик кількісного визначення  $H_2O_2$  має практичне значення як для наукових, медичних, фармацевтичних, так і для промислових



цілей. Практичні вимоги до методик визначення концентрації ГП включають такі критерії, як селективність, висока чутливість та швидкість виконання аналізу, а також простота, дешевизна та можливість його здійснення за різних умов. У теперішній час запропонована велика кількість методів визначення ГП в різноманітних об'єктах довкілля. Систематизація та аналіз наявних відомостей в цьому напрямку і є основною метою нашого огляду.

**Ключові слова:** гідроген пероксид, електрохімічні методи.

#### Резюме

**Блажеевский Н.Е., Мозговая Е.А.** *Современные электрохимические методы определения пероксида водорода.*

Пероксид водорода (ГП) имеет большое значение для функционирования живых организмов, в фармацевтической и клинической практике, животноводстве, бумажной, горнодобывающей, текстильной, пищевой промышленности и т.п. Поэтому, разработка аналитических методов количественного определения ГП имеет практическое значение как для научных, медицинских, фармацевтических, так и для промышленных целей. Практические требования к методикам определения концентрации ГП включают такие критерии, как селективность, высокая чувствительность и скорость выполнения анализа, а также простота, дешевизна и возможность его осуществления в разных условиях. В настоящее время предложено большое количество методов определения ГП в различных объектах окружающей среды. Систематизация и анализ имеющихся сведений в этом направлении и является основной целью нашего обзора.

**Ключевые слова:** пероксид водорода, электрохимические методы.

#### Summary

**Blazheyevskiy M.Ye., Mozgova O.O.** *Modern electrochemical methods for hydrogen peroxide determination.*

Hydrogen peroxide (HP) has a considerable importance for the functioning of living organisms, pharmaceutical and clinical practice, livestock, paper, mining, textile, food industry. Thus, the study of analytical methods of HP quantitative determination has practical significance for scientific, medical, pharmaceutical and industrial purposes. Practical requirements for the methods of HP concentration determination include such criteria as high sensitivity, selectivity and high speed of analysis, as well as simplicity, low cost and the ability to implement it in different conditions. At the present time a large number of the methods for HP determining in various objects in external medium were proposed. Systematization and analysis of available data in this area is the main purpose of our review.

**Key words:** hydrogen peroxide, electrochemical methods.

**Рецензент:** д.ф.н., проф. С.В. Колісник

УДК 615.451.1:612.015.3:577.122:582.736.3

## ВПЛИВ ЕКСТРАКТУ З ТРАВИ ЛЮЦЕРНИ ПОСІВНОЇ НА БІЛКОВИЙ ОБМІН В УМОВАХ ГІПОПРОТЕЇНЕМІЇ, ВИКЛИКАНОЇ ГІДРОКОРТИЗОНОМ

**Р.Ф. Єрмоєнко, О.М. Шаталова**

*Національний фармацевтичний університет (Харків)*

#### Вступ

Роль білків в організмі дуже різноманітна: їх молекули є високо специфічними, кожний білок має свої особисті фізіологічні функції, які у сукупності і забезпечують життєво важливі функції в організмі: структурну, пластичну, енергетичну, транспортну, регуляторну та тощо. Так, білки гормони керують усіма життєвими процесами організму, його ростом та розмноженням. Зокрема, за хімічною будовою гормони кори наднирників є стероїдами. Механізм дії всіх стероїдних гормонів полягає в прямому впливі на генетичний апарат ядра клітин, стимуляції синтезу відповідних РНК, активації синтезу та транспорті катіонів білків і ферментів, а також підвищенні проникності мембран для амінокислот. Глюкокортикоїди прямо або опосередковано регулюють практично всі види обміну речовин і фізіологічні функції. Метаболічні ефекти глюкокортикоїдів виявляються, перш за все, з боку вуглеводного, білкового та жирового обмінів. Узагальнено ці зрушення можна звести до розпаду білків і ліпідів у тканинах, після чого метаболіти надходять у печінку, де з них синтезується глюкоза, що використовується як джерело енергії [8, 10].

Глюкокортикоїди гальмують синтез білка і збільшують шляхом глюконеогенезу його розпад в лімфоїдній тканині і соматичному відсіку, але не в печінці, де біосинтез багатьох глобулінів і трансаміназ, навпаки, посилюється. У цій якості вони беруть участь у перекиданні амінокислот з соматичного відсіку в вісцеральний під час стресу, голодування, відповіді гострої фази, або синдрому системної запальної реакції, травматичних ушкоджень. Проте синтез печінкових білків врівноважує їх розпад в соматичному відсіку, тому при гіперкортицизмі маються негативний азотистий баланс, гіпераміноацидемія, аміноацидурия. Цей механізм обумовлює клінічний симптомокомплекс – атрофію м'язів, остеопороз, витончення шкіри, гіпоплазію тимико-лімфатичного апарату [4, 8, 10].