

УДК 543.55:543.865/867:541.138/138.3

^{1,2}Ткач В.В., к.х.н., н.с., постдок; ^{1,3}Іванушко Я.Г., к.м.н., доц.;
^{1,3}Куковська І.Л., к.м.н., доц.; ²С.С. де Олівейра, Ph.D., ад'юнкт-проф.;
¹Ягодинець П.І., д.х.н., проф.; ⁴Кормош Ж.О., к.х.н., проф.

ДОСЛІДЖЕННЯ СТІЙКОСТІ СТАЦІОНАРНОГО СТАНУ ПРИ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОМУ ВИЗНАЧЕННІ АСКОРБІНОВОЇ ТА СЕЧОВОЇ КИСЛОТ НА КАРБОНОВОМУ АБО ПОЛІМЕРНОМУ ЕЛЕКТРОДІ, МОДИФІКОВАНОМУ СПЕЦИФІЧНИМ ЕСТЕРОМ МОЛІБДЕНОВОЇ КИСЛОТИ

¹Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича,
58000, м. Чернівці, вул. Коцюбинського, 2, Україна

²Федеральний університет штату Мату-Гроссу-ду-Сул, Інститут Хімії,
пр. Сен. Фелінту Мюллера. 1555, 79074 - 460, Федеративна Республіка Бразилія

³Буковинський державний медичний університет,
58012, Чернівці, пл. Театральна, 3, Україна

⁴Східноєвропейський національний університет ім. Лесі Українки,
43021, м. Луцьк, пр. Волі, 13, Україна; e-mail: kormosh@eenu.edu.ua

Як аскорбінова, так і сечова кислота є біологічно важливими. Наприклад, аскорбінова кислота – одна із важливих речовин людського метаболізму, відома як вітамін С [1]. В свою чергу, сечова кислота – кінцевий продукт метаболізму пуринів [2], а також вихідний продукт секреції деяких тварин, наприклад, риб, амфібій та рептилій [3].

Аскорбінова кислота є важливою через свої властивості водорозчинного антиоксиданту. Її застосовують для профілактики ряду захворювань, в першу чергу, цинги [4-6]. В той же час, надлишок аскорбінової кислоти також призводить до певних патологічних станів, наприклад, оксалурії [4]. З іншого боку, сечова кислота теж є важливою з точки зору підтримання гомеостазу. Її секреція – генетично визначений процес, а її роль у оксидативному стресі все ще точно не визначена. Її нестача спричиняє симптоми гіпоурикемії, пов'язані з деякими патологічними станами, як-от хвороба Вілсона та Синдром Фанконі. З іншого боку, гіперфункція сечової кислоти спричиняє інші хвороби – такі як синдром Леша-Найхана [7-9]. Концентрації обох кислот можуть бути використані як маркери патологічних станів, таким чином, розробка нових методів визначення цих концентрацій

– важливе завдання для діагностичних, медичних та інших цілей. Це пояснює високу кількість робіт, що описують різні методи визначення їхньої концентрації [6, 10-12]. З посеред них, електроаналітичні методи стають все більш застосованими, з огляду на їхню простоту, низьку вартість, високу селективність та швидкодню [13-16].

Незважаючи на це, найбільшими проблемами їхнього одночасного електрохімічного визначення є високі значення перенапруги електроокиснення обох речовин, а також близькі значення потенціалів їхнього окиснення, що дає ефект злиття піків, які відповідають цим процесам. Обидві проблеми можуть бути розв'язані з допомогою хімічної модифікації аноду [17-25]. Із модифікаторів особливе значення мають матеріали на основі карбону та провідні полімери.

Електровідні полімери – це одні із найчастіше використовуваних модифікаторів електроду протягом останніх декількох десятиліть, через їхню здатність поєднувати в собі властивості пластмас, легкість у модифікуванні та провідність металів [26-40]. Зазвичай, спряжені провідні полімери отримуються на базі алкінів, карбо- (поліанілін, полі-1,5-діамінонафтален, поліфеноли, полі-

алізарин та ін.) та гетероциклічних (політіофен, поліфуран, поліпірол та ін). Наявність спряженої системи π -зв'язків надає їм своєрідні властивості медіатора передачі електронів.

В свою чергу, sp^2 - та sp -гібридні карбоніві модифікації також є гнучкими матеріалами, з властивостями, схожими на властивості провідних полімерів [41-46]. Їх можна доповнити сполуками типу фероцену, оксидами металів, ензимами та ін., з утворенням електродів із запрограмованими властивостями [47-50].

Незважаючи на вищевказане, іншою проблемою можуть бути електрохімічні нестійкості (осциляторна і монотонна), які можуть ускладнити інтерпретацію аналітичного сигналу, а також невизначеність у механізмі реакцій, що призводять до його утворення.

Феноменологічний опис, хоч і може базуватися на логічних аргументах, підкріплених експериментом, не має строгої теоретичної бази. Цю базу дає розробка та аналіз математичної моделі, здатної адекватно описати процеси у системі. Окрім цього, моделювання дає можливість описати не лише одну систему, але і їй подібні, що покращує розуміння механізму.

У роботі [51], з метою покращення інтерпретації електроаналітичного сигналу, електрод із нанотрубок карбону було модифіковано специфічним комплексом на основі шестивалентного молібдену. В даній роботі дія даного сенсору розглядається з теоретичної точки зору, з метою визначення найімовірнішого механізму появи електроаналітичного сигналу. Це дає змогу, в тому числі, передбачити поведінку даного сенсора в процесі визначення інших речовин, а також порівняти її з поведінкою подібних систем [52].

Система та її моделі

Перед введенням математичної моделі, на нашу думку, є доречним описати деякі аспекти хімічного складу молібденового комплексу (рис.), описаного у роботі [51].

Як видно з формули, дана сполука є фактично естером молібденової кислоти H_2MoO_4 і дигідроксисполуки, що містить фенольний та спиртовий гідроксил. Також, з

огляду на те, що координаційне число шестивалентного молібдену дорівнює 8, атом молібдену утворює, окрім 6 ковалентних зв'язків також 2 координаційних, один із яких є внутрішньо молекулярний, а інший – міжмолекулярний із присутнім у розчині метанолом.

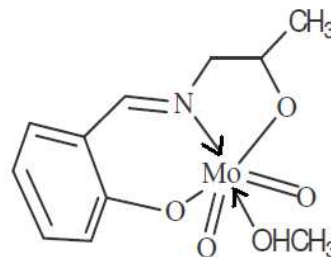


Рис. Специфічний естер молібденової кислоти.

Те, що сполука є естером сильної мінеральної кислоти, який, до того ж, є стабілізованим координаційними зв'язками, пояснює його стійкість у нейтральних, слабо та помірно кислих середовищах. В той самий час, сполуки з активнішою аміногрупою (наприклад, катехоламіни – допамін, нор-адреналін, адреналін), змінюють структуру комплексу, з утворенням нових координаційних зв'язків, що порушує селективність сенсора, як описано у роботі [51].

Таким чином, для опису електроаналітичної системи з визначенням аскорбінової та сечової кислот вносимо відповідні позначення: С – концентрація аскорбінової кислоти у приповерхневому шарі; u – концентрація сечової кислоти у приповерхневому шарі; Т – ступінь заповнення поверхні відновленою формою комплексу.

Для спрощення розрахунків, ми припускаємо, що розчин інтенсивно перемішується, а фоновий електроліт додається до системи в надлишку, що дозволяє нам знехтувати конвективним і міграційним потоками. Також припускається, що концентраційний розподіл у приповерхневому шарі є лінійним, а його товщина – стала і дорівнює δ .

Аналіти, в даному випадку, аскорбінова та сечова кислоти, потрапляють у приповерхневий шар внаслідок дифузії і окиснюються молібденовим комплексом. Для аскорбінової кислоти також можливе комплексоутворення з естером. Таким чином,

балансові рівняння для концентрацій аналітів запишуться як:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{D}{\delta} (C_B - C) - r_1 - r_c \right) = F_1 \quad (1)$$

$$\frac{du}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{\Delta}{\delta} (u_B - u) - r_2 \right) = F_2 \quad (2)$$

де C_B і u_B – концентрації аналітів у товщі розчину, r_1 і r_2 – швидкості реакцій окиснення аналітів, а D і δ – їхні коефіцієнти дифузії.

У цій системі, комплекс модифікується через реакції з аналітами (окиснення та комплексоутворення), після чого відновлена форма піддається окисненню. Таким чином, балансове рівняння концентрації модифікованої форми комплексу запишеться як:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{G} (r_1 + r_2 + r_c - r_3) \quad (3)$$

де G – максимальна поверхнева концентрація естеру, а r_3 – швидкість окиснення його відновленої форми.

Швидкості відповідних реакцій можуть бути записаними як:

$$r_1 = k_1 C (1 - T) \quad (4)$$

$$r_2 = k_2 u (1 - T) \quad (5)$$

$$r_c = k_c C (1 - T) \exp(\alpha \phi_0) \quad (6)$$

$$r_3 = k_3 T \exp(\beta \phi_0) \quad (7)$$

де параметри k – константи відповідних реакцій, ϕ_0 – стрибок потенціалу, відносно потенціалу нульового заряду, α і β – параметри, що описують зміни у подвійному електричному шарі (ПЕШ), спровоковані комплексоутворенням та електроокисненням. Точна формула знаходження параметра β представлена у роботі [52].

Результати та їх обговорення

З метою дослідження поведінки сенсора, проаналізуємо систему диференціальних рівнянь (1-3) з допомогою лінійної теорії стійкості. Стаціонарні елементи функціональної матриці Якобі можуть бути записаними як:

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \quad (8)$$

де:

$$a_{11} = \frac{2}{\delta} \left(-\frac{D}{\delta} - \frac{r_1}{C} - \frac{r_c}{C} \right) \quad (9)$$

$$a_{12} = 0 \quad (10)$$

$$a_{13} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{r_1}{1-T} - \alpha \phi_0 \chi \right) \quad (11)$$

$$a_{21} = 0 \quad (12)$$

$$a_{22} = \frac{2}{\delta} \left(-\frac{\Delta}{\delta} - \frac{r_2}{u} \right) \quad (13)$$

$$a_{23} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{r_2}{1-T} \right) \quad (14)$$

$$a_{31} = \frac{1}{G} \left(\frac{r_1}{C} + \frac{r_c}{C} \right) \quad (15)$$

$$a_{32} = \frac{1}{G} \left(\frac{r_2}{u} \right) \quad (16)$$

$$a_{33} = \frac{1}{G} \left(-\frac{r_1}{1-T} + \alpha \phi_0 \chi - \frac{r_2}{1-T} - \frac{r_3}{T} + \beta \phi_0 \chi \right) \quad (17)$$

Задля уникнення появи громіздких виразів при аналізі якобіану, введемо нові змінні, і, відтак, детермінант матриці запишеться як:

$$\frac{4}{\delta^2 G} \begin{vmatrix} \kappa - X_1 & 0 & -X_2 \\ 0 & \xi - \Omega_1 & \Omega_2 \\ X_1 & \Omega_1 & X_2 - \Omega_2 + \Pi \end{vmatrix} \quad (18)$$

Стійкість стаціонарного стану. Використовуючи критерій Рауса-Гурвіца і розв'язуючи нерівність $\text{Det } J < 0$, що із нього випливає, можна отримати умову стійкості стаціонарного стану, записану в формі:

$$\kappa < \frac{X_1 \xi X_2 + X_1 \xi \Omega_2 - X_1 \xi \Pi + \Omega_1 X_1 \Pi}{\xi X_2 - \xi \Omega_2 + \xi \Pi - \Omega_1 X_2 - \Omega_1 \Pi} \quad (19)$$

Можна побачити, що стійкість стаціонарного стану може бути контрольованою як дифузиею (негативні значення параметрів κ та ξ), так і поверхневими факторами (при негативних значеннях X_2 , тобто при перевазі стабілізуючих впливів у ПЕШ над дестабілізуючими, або при відсутності останніх (нульові значення параметрів α та β). Такі самі тези стосуються і електрохімічної реакції (негативне значення параметру Π).

У роботі [51] були зроблені певні висновки щодо контролю реакції. Дана модель підтверджує і навіть доповнює їх.

Перенапруга. Коли перенапруга окиснення низька, електрохімічна реакція стає повільнішою за дифузію та хімічні реакції на першій стадії, і стійкість стаціонарного стану, відповідно, контролюється нею, іншими словами, переходить у кінетичний режим.

Вже тоді, коли перенапруга достатньо висока, електрохімічна реакція може бути швидшою за дифузію і реакції на першому етапі. Для цього випадку дійсні спостереження, описані нижче.

Кількість активних центрів та концентрація аналіту. Якщо швидкість електрохімічної реакції висока, стійкість стаціонарного стану визначається кількістю активних центрів та концентрацією аналітів.

Якщо реакції на першій стадії швидші за дифузію, при низькій концентрації аналітів, то електроаналітичний процес дифузійно-контрольований. В іншому випадку, він є реакційно-контрольований, що співставляється із експериментальними даними, описаними у [51].

З електроаналітичної точки зору, стійкість стаціонарного стану відповідає лінійній залежності між електрохімічним параметром (наприклад, струмом) та концентрацією аналіту.

Монотонна нестійкість. Може спостерігатися експериментально, в вигляді N-подібного фрагменту вольтамперограми, що відповідає множинності стаціонарних станів. Умова появи цієї нестійкості виглядає як:

$$K = \frac{X_1 \xi X_2 + X_1 \xi \Omega_2 - X_1 \xi \Pi + \Omega_1 X_1 \Pi}{\xi X_2 - \xi \Omega_2 + \xi \Pi - \Omega_1 X_2 - \Omega_1 \Pi} \quad (20),$$

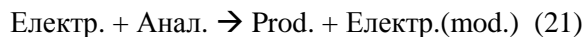
що відповідає рівноцінності стабілізуючих та дестабілізуючих впливів на ПЕШ.

Осциляторна нестійкість. Умови її появи визначаються умовами реалізації біфуркації Хопфа. Загалом, необхідно (але недостатньо), щоби в головній діагоналі матриці Якобі були позитивні елементи.

Єдині головні діагональні елементи, які теоретично можуть бути позитивними – це X_2 і Π , і їхні позитивні значення відповідають впливу комплексоутворення та електроокиснення на ПЕШ. Цей фактор є

характерний і для схожих систем [52], однак, у цьому випадку, окрім електроокиснення, він спричиняється ще й комплексоутворенням.

Механізм дії сенсора. З огляду на вищевказане, можна записати механізм дії сенсора як:



З таким же успіхом, його можна застосувати до гідрокінонних сполук, а також деяких пуринових похідних (кофеїну, теоброміну, теакрину) і алкалоїдів акридинового ряду (інсубозинів).

Висновки

Для опису сенсора концентрації аскорбінової та сечової кислоти на основі специфічного естеру молібденової кислоти, було запропоновано механізм, який підтверджується математичною моделлю та експериментом:

1. Стійкість стаціонарного стану регулюється рядом факторів – перенапругою, концентрацією аналіту, кількістю активних місць, а також кінетичною швидкістю реакцій, що призводять до появи аналітичного сигналу.

2. Монотонна нестійкість в даній системі є можливою. Реалізується вона за умови рівноцінності стабілізуючих та дестабілізуючих впливів на ПЕШ.

3. Осциляторна нестійкість, в даному випадку, також можлива, однак в цій системі вона спричинюється впливом не лишень електрохімічної реакції на ПЕШ, але й комплексоутворенням.

Список використаних джерел

1. Kuellmer V. Krik-Othmer encyclopedia of Chemical Technology, 5th Edition. Wiley, New York, 2007. V. 25. P. 22950.
2. Mondino M. G. Compostos heterocíclicos. Estudo e Aplicações Sintéticas. Editora Atheneu, São Paulo, 2014. P. 450.
3. Wells K.D. The Ecology and Behavior of Amphibians, Science, New York, 2010. P. 1400.
4. Choi H.K., Gao X., Gurhan G. Vitamin C Intake and the Risk of Gout in Men. A Prospective Study. Arch. Intern. Med. 2009, 169(5), 502–507.

5. Alexandrescu D.T., Dasanu C.A., Kauffman C.L. Acute scurvy during treatment with interleukin-2. *Clin. Exp. Dermatol.* 2009, 34(7), 811–814.
6. Polidori M.C., Stahl W., Eichler O., Niestroj I., Sies H. Profiles of antioxidants in human plasma. *Free Radical Biol. Med.* 2001, 30(5), 456–462.
7. Alderman M.H. Uric acid and cardiovascular risk. *Curr. Opin. Pharmacol.* 2002, 2(2), 126–130.
8. Curhan G.C., Taylor E.N. Urolithiasis / Endourology. *J. Urol.* 2009, 181(4), 1721–1724.
9. Jinnah H.A. Lesch-Nyhan disease: from mechanism to model and back again. *Dis. Models Mech.* 2009, 2(3–4), 116–121.
10. Zhao Y., Yang X., Lu W., Liao F. Uricase Based Methods for Determination of Uric Acid in Serum. *Microchim. Acta.* 2009, 164(1), 1–6.
11. Feng S.L., Wang J., Chen X.G., Fan J. Kinetic spectrofluorimetric determination of trace ascorbic acid based on its inhibition on the oxidation of pyronine Y by nitrite. *Spectrochim. Acta, Part A.* 2005, 61, 841–844.
12. Gazdik Z., Zitka O., Petrlova J. Determination of Vitamin C (Ascorbic Acid) Using High Performance Liquid Chromatography Coupled with Electrochemical Detection. *Sensors.* 2008, 8(11), 7097–7112.
13. Raof J.B., Ojani R., Beitollahi H. Electrocatalytic Determination of Ascorbic Acid at Chemically Modified Carbon Paste Electrode with 2, 7-bis (Ferrocenyl ethynyl) Fluoren-9-one. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2007, 2, 534–548.
14. Zheng D., Ye J., Zhou L., Yu C. Simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid and uric acid on ordered mesoporous carbon/Nafion composite film. *J. Electroanal. Chem.* 2009, 625(1), 82–87.
15. Beitollahi H., Ardakani M. M., Naeimi H., Ganjipour B. Electrochemical characterization of 2, 2'-[1, 2-ethanediylbis (nitriloethylidene)]-bis-hydroquinone-carbon nanotube paste electrode and its application to simultaneous voltammetric determination of ascorbic acid and uric acid. *J. Solid State Electrochem.* 2009, 13(3), 353–363.
16. Sekli-Belaidi F., Temple-Boyer P., Gros P. Voltammetric microsensor using PEDOT-modified gold electrode for the simultaneous assay of ascorbic and uric acids. *J. Electroanal. Chem.* 2010, 647, 159–168.
17. Kozan J.V.B., Silva R.P., Serrano S.H.P., Angnes L. Biosensing hydrogen peroxide utilizing carbon paste electrodes containing peroxidases naturally immobilized on coconut (*Cocos nucifera* L.) fibers. *Anal. Chim. Acta.* 2007, 591(2), 200–207.
18. Karimi-Maleh H., Keyvanfard M., Alizad K., Fouladgar M., Beitollahi H., Mokhtari A., Gholami-Orimi F. Voltammetric Determination of N-Acetylcysteine Using Modified Multiwall Carbon Nanotubes Paste Electrode. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2011, 6, 6141–6150.
19. Beitollahi H., Raof J.B., Hosseinzadeh R. Fabrication of a nanostructure-based electrochemical sensor for simultaneous determination of N-acetylcysteine and acetaminophen. *Talanta.* 2011, 85(4), 2128–2134.
20. Muti M., Erdem A., Caliskana A., Sinag A., Yumak T. Electrochemical behaviour of carbon paste electrodes enriched with tin oxide nanoparticles using voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. *Colloids Surf.* 2011, 86(1), 154–157.
21. Beitollahi H., Sheikhshoae I. Selective voltammetric determination of norepinephrine in the presence of acetaminophen and folic acid at a modified carbon nanotube paste electrode. *J. Electroanal. Chem.* 2011, 661(2), 336–342.
22. Lin Z., Sun J., Chen J., Guo L., Chen Y., Chen G. Electrochemiluminescent Biosensor for Hypoxanthine Based on the Electrically Heated Carbon Paste Electrode Modified with Xanthine Oxidase. *Anal. Chem.* 2008, 80(8), 2826–2831.
23. Raof J.B., Ojani R., Beitollahi H. Electrocatalytic Determination of Ascorbic Acid at Chemically Modified Carbon Paste Electrode with 2, 7-bis (Ferrocenyl ethynyl) Fluoren-9-one. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2007, 2, 534–548.
24. Raof J., Kiani A., Ojani R., Valliolahi R. Electrochemical Determination of Dopamine Using Banana-MWCNTs Modified Carbon Paste Electrode. *Anal. Bioanal. Electrochem.* 2011, 3(1), 59–66.
25. C. das Dores Campos Conceição. Construção e aplicação analítica de eletrodos de pasta de carbono, modificada com ftalocianina de cobalto para determinação de analitos de interesse. *Tés. Doct., UFSCar, São Carlos, SP, 2006.* P. 197.
26. Singh R. Prospects of Organic Conducting Polymer Modified Electrodes: Enzymosensors. *Int. J. Electrochem.* 2012. Article ID 502707. 14 p.
27. Zane D., Appetecchi G. B., Bianchini C., Passerini S., Curulli A. An impedimetric glucose biosensor based on overoxidized polypyrrole thin film. *Electroanalysis.* 2011. 23(5), 1134–1141.
28. Ojani R., Raof J.-B., Maleki A.A., Safshekan S. Simultaneous voltammetric determination of ascorbic acid and dopamine at the surface of electrodes modified with selfassembled gold nanoparticle films. *Chin. J. Cat.* 2014, 35(3), 423–429.
29. Rovira J.P. Tosar. Estudio de la inmovilización de oligonucleótidos a electrodos modificados de oro: polipirrol, y detección electroquímica de secuencias complementarias. *Tes. Lic. Bioquím., Universidad de la República, Montevideo, 2008.* P. 6.
30. Shu H. Applications of poly(3-hexylthiophene) thin film as a hydrazine-sensitive chemoresistor. *M. Sc. Thesis, Auburn, Alabama, 2006.* P. 112.
31. Ojani R., Raof J.B., Ahmady A., Hosseini S.R. Highly improved methanol oxidation onto carbon

- paste electrode, modified by poly(2,5-dimethylaniline). *Casp. J. Chem.* 2013, 2, 45–49.
32. V.M. de Andrade. Confecção de biossensores através da imobilização de biocomponentes por eletropolimerização de pirrol. *Tés. M. Eng. UFRS.*, Porto Alegre, 2006. P. 112.
33. Ojani R., Raouf J.B., Hosseini S.R. Electrochemical oxidation of methanol on carbon paste electrode modified by nickel ions dispersed into poly(1,5-diaminonaphthalene) film. *Electrochimica Acta.* 2008, 53(5), 2402–2407.
34. Takeda S., Yagi H., Mizuguchi S. A highly sensitive amperometric adenozyne triphosphate sensor, based on molecularly imprinted overoxidized polypyrrole. *J. Flow Inj. Anal.* 2008, 25(1), 77–79.
35. Ansari R., Mosayebzadeh Z., Arvand M., Mohammad-khan A. A potentiometric solid state copper electrode based on nanostructure polypyrrole conducting polymer film doped with 5-sulfosalicylic acid. *Nanostruct J. Chem.* 2013, 33(3), 9.
36. Amiri-Aref M., Raouf J.B., Ojani R. A highly sensitive electrochemical sensor for simultaneous voltammetric determination of noradrenaline, acetaminophen, xanthine and caffeine based on a flavonoid nanostructured modified glassy carbon electrode. *Sens. Act. B. Chem.* 2014, 192, 634–641.
37. Basáez L., Arredondo O., Bustos F., Sanchez C. Rivas B.L. Electropolymerization of pyrrole and aniline in the presence of copper. *Bol. Soc. Chil. Quím.* 2001, 46(3), 261–269.
38. Aksimentyeva O.I. Physico-chemical regulaments of obtaining and properties of conducting polymers in thin films. *Sc. D. Thesis Rec. 02.00.04 – Physical Chemistry*, 2000.
39. Peters E. Mackenzie. Preparation and properties of electrically conducting polymers formed by electropolymerization of heterocyclic compounds. *Thes. Deg. M.Sc. Chem, SFU, Canada.* 1987.
40. Lemos Castagno K.R. Eletropolimerização de pirrol sobre liga de alumínio 1100. *Tés. D. Sc. UFRGS., Porto Alegre*, 2007
41. Karimi-Maleh H., Moazampour M., Ensafi A., Mallakpour S., Hatami M. An electrochemical nanocomposite modified carbon paste electrode as a sensor for simultaneous determination of hydrazine and phenol in water and wastewater samples. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 2014, 21(9), 5879–5888.
42. Sistani P., Noori A., Motlagh M.F., Tamijani A.H., Imani E, Shadram Y. Manufacturing a Modified Carbon Paste Electrode with Catalase Enzyme-Au Nanoparticles for Electrochemical Sensing of Hydrogen Peroxide and Their Electrocatalytic Properties. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2014, 9, 3680–3690.
43. Tamaddon A., Amiri R., Hazini F. Novel Lu³⁺ Carbon Paste Electrode Based on Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes. *Electroanalysis.* 2014, 26(3), 612–617.
44. Dey M.K., Satpati A.K., Reddy A.V.R.. Electrodeposited antimony and antimony-gold nanocomposite modified carbon paste electrodes for the determination of heavy metal ions. *Anal. Methods.* 2014, 6(14), 5207–5213.
45. Devnani H., Satsangee S.P. Green gold nanoparticle modified anthocyanin-based carbon paste electrode for voltammetric determination of heavy metals. *Int. J. Env. Sci. Techn.* 2015, 14(5), 1269–1282.
46. Shimoda K., Sugaya H., Murakami M., Arai H., Uchimoto Y., Ogumi Z. Characterization of Bulk and Surface Chemical States on Electrochemically Cycled LiFePO₄: A Solid State NMR Study. *J. Electrochem. Soc.* 2014, 161(6), A1016–A1018.
47. R. de Cássia da Silva. Preparação e aplicação de eletrodos de pasta de carbon modificados com ditiocarbamatos para análise de fármacos. *Tés. Mestr. USP, IQ São Carlos, São Carlos*, 2006.
48. Pupim Ferreira A.A., Ribeiro S.J.L., Fugivara C.S. Eletrodo de pasta de carbono em minicavidade de contato solido. *Ecl. Quím.* 2011, 36(2), 183–204.
49. de Salvi D.T.B., Amsei N.L., Sene J.J., Dinelli L.R. 30a Reunião Annual da Sociedade Brasileira de Química, *Águas de Lindoia*, SP, 2007.
50. Nava J.L., González I. Los electrodos de pasta de carbono en el estudio electroquímico de minerales metalicos, *Quím. Nova.* 2005, 28(5), 901–909.
51. Beitollahi H., Karimi-Maleh H., Sheikhoae I. Simultaneous voltammetric determination of ascorbic acid and uric acid using a modified multiwalled carbon nanotube paste electrode. *Casp. J. Chem.* 2012, 1(1), 17–29.
52. Tkach V., Nechyporuk V., Yagodynets' P. A investigação matemática do desempenho de biossensores eletroquímicos enzimáticos baseados nos polímeros condutores *Rev. Colomb. Cienc. Quím. Farm.* 2012, 41(2), 203–216.

**THE STEADY-STATE STABILITY INVESTIGATION DURING THE
ELECTROCHEMICAL DETERMINATION OF ASCORBIC AND URIC ACID ON A
CARBONIC OR POLYMERIC ELECTRODE, MODIFIED BY A SPECIFIC
MOLYBDENIC ACID ESTER**

**Volodymyr V. Tkach, Yana G. Ivanushko, Iryna L. Kukovs'ka, Silvio C. de Oliveira,
Petro I. Yagodynets', Zholt O. Kormosh**

The electroanalytical function of the complex of a specific ester of molybdenic acid with metanol, used as modifier for carbon or polymeric material in the electro-detection of ascorbic and uric acid was analyzed of phenomenologic and theoretic points of view. Basing on experimental data, a mechanism for it has been suggested and a mathematical model has been developed for it. It was also analyzed by means of linear stability theory and bifurcation analysis, getting the steady-state stability, oscillatory and monotonic instabilities' conditions.

It was shown that the ester of molybdenic acid may serve as an interesting modifier either for ascorbic, or for uric acid, separating selectively their signals. The complex-formation may be an interesting immobilization technique, and the ester, in which the molybdenum atom is hexavalent with coordination number, equal to eight, may provide this immobilization.

Despite of the efficiency of this mobilization technique, it makes more probable the oscillatory instability, caused by two factors against one for more general case. Nevertheless, this augmented probability doesn't influence the electroanalytical efficiency, as these instabilities are realized beyond the detection limit.