

В.В. Ткач^{*1,2}, М.В. Кушнир¹, С.С. Де Оливейра²,
В.В. Искарлица³, Я.Г. Иванушко⁴, А.Ф. Молодяну⁴,
П.И. Ягодинец¹, О.В. Луганская⁵, Ж.А. Кормош⁶

¹Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича, Украина

²Федеральный университет штата Мату-Гроссу-ду-Сул, Бразилия

³Специальная Гимназия-Интернат «Кадетский корпус», Харьков, Украина

⁴Буковинский государственный медицинский университет, Украина

⁵Запорожский национальный университет, Украина

⁶Восточноевропейский национальный университет им. Леси Украинки, Луцк, Украина)

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ОДНОВРЕМЕННОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ЛАКРИМАТОРОВ 1-ПРОПЕНСУЛЬФЕНОВОЙ КИСЛОТЫ И S-ОКСИ ПРОПИОНОВОГО ТИОАЛЬДЕГИДА НА ОКСИГИДРООКСИ КОБАЛЬТА

Как известно, разрезание сырого лука, а также употребление блюд, приправленных сырым луком может приводить к раздражению слизистой оболочки глаза [1]. Это связано с присутствием в составе клеток луковичи двух серусодержащих органических соединений – 1-пропенсульфеновой кислоты (Рис. 1, слева) и S-окиси пропионового тиоальдегида (Рис. 1, справа):



Рис. 1. Природные лакриматоры их лукового плодового тела

Эти же вещества ответственны и за неприятный запах изо рта, наблюдаемый после употребления в пищу сырого лука. В избытке эти вещества могут быть токсичными [2]. Таким образом, разработка эффективного метода их определения является актуальной, и электрохимические методы могут быть легко применимы к обоим веществам.

Поскольку оба вещества содержат серу в промежуточной степени окисления, как анодные, так и катодные методы определения могут быть применены и к кислоте, и к окиси тиоальдегида. Поскольку кислота легко изомеризуется в тиоальдегид, разработка такого метода становится еще более интересной.

В случае анодного окисления, становится возможным использование оксигидроокиси кобальта в качестве модификатора электрода. Таким образом, оба вещества окисляются до производных шестивалентной серы, согласно Рис. 2:

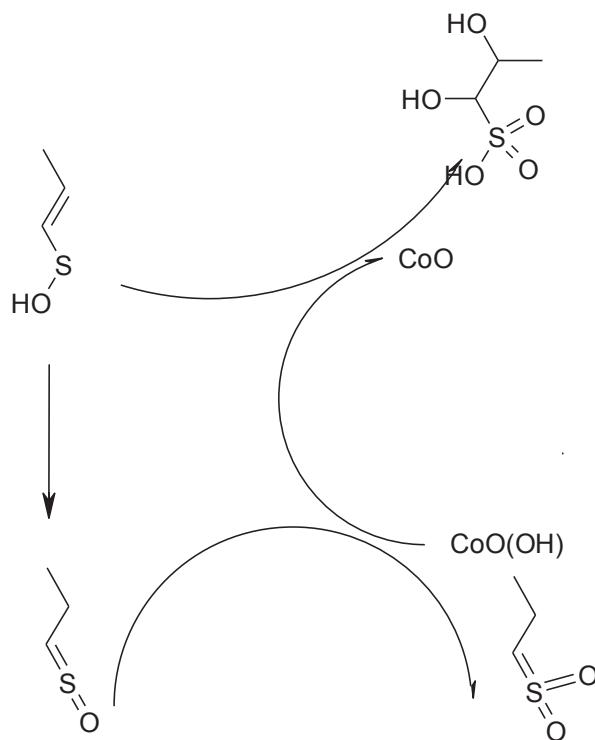


Рис. 2. Схема электроаналитического процесса

Как видно из Рис. 2, оба аналита окисляются до производных шестивалентной серы. При этом, в случае кислоты, образуется более сильная кислота, в результате чего окисление протоногенного изомера будет влиять на ионную силу, проводимость и структуру двойного электрического слоя (ДЭС), что может явиться причиной электрохимических неустойчивостей в данной системе. Поэтому прежде чем использовать данную систему практически, следует исследовать ее теоретически с помощью математической модели, что и является целью данной работы.

Можно показать, что поведение данного электроаналитического процесса опишется системой трех балансовых уравнений:

$$\begin{cases} \frac{ds_1}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{\Delta}{\delta} (s_0 - s_1) - r_i - r_{11} \right) \\ \frac{ds_2}{dt} = \frac{2}{\delta} (r_i - r_{12}) \\ \frac{dc}{dt} = \frac{1}{c} (r_2 - r_{11} - r_{12}) \end{cases} \quad (1)$$

Анализ модели показывает, что в сравнении с простейшей системой с изомеризацией либо гидролизом аналита, как это было в случае пирипроксифена, данный процесс более динамичен. Помимо этого, электроокисление 1-пропенсульфеновой кислоты приводит к появлению гидроксисульфокислоты, которая является сильным электроли-

том, увеличивая ионную силу ДЭС и уменьшая активность уже присутствующих там ионов, что приводит к циклическому изменению его проводимости и, соответственно – к автоколебаниям. Несмотря на это, оксигидроокись кобальта является эффективным модификатором электрода для электрохимического определения обоих природных лакриматоров.

ЛИТЕРАТУРА

- 1.V. Gupta, K.S. Carroll, *Biochim. Biophys. Acta*, 1840(2014), 847
- 2.A. Galano, M.F. Márquez, *J. Phys. Chem. B.*, 113(2009), 16077