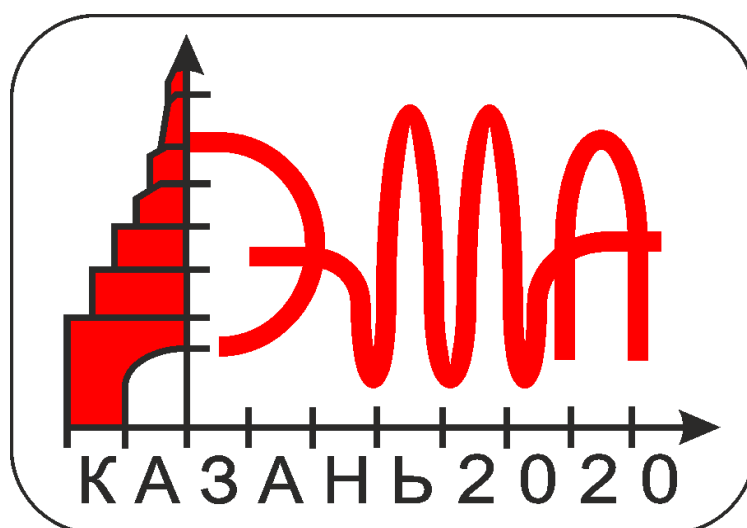


**НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКАНСКОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО
ИМЕНИ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА ТАТАРСТАНА
КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**X ЮБИЛЕЙНАЯ ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
ПО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДАМ АНАЛИЗА
«ЭМА-2020»**



Тезисы докладов



**КАЗАНЬ
2020**

УДК 544
ББК 24.57
Д37

Х Юбилейная Всероссийская конференция по Д37 электрохимическим методам анализа «ЭМА-2020» [Электронный ресурс]: тезисы докладов. – Электрон. сетевые данные (1 файл: 7995,56 Кб). – Казань: Издательство Казанского университета, 2020. – 152 с. – Систем. требования: Adobe Acrobat Reader. – Режим доступа: <https://kpfu.ru/chemistry/struktura/kafedry/kafedra-analiticheskoy-himii/ema2020/sbornik-tezisov>. – Загл. с титул. экрана.

ISBN 978-5-00130-406-7

В данном сборнике представлены тезисы докладов X Юбилейной Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа «ЭМА-2020».

УДК 544
ББК 24.57

ISBN 978-5-00130-406-7

Пленарные доклады

Электрохимические методы анализа в СССР и России: история, ключевые события, люди

*Будников Г. К. *, Широкова В. И. ***

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

***Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, 119990, г. Москва, ул. Косыгина, 19, e-mail: shirokova@geokhi.ru*

«История всякой науки заключается в эволюции от описательного периода к рациональному»
(Якоб Вант-Гофф).

«Метод важнее открытия, ибо правильный метод исследования приведет к новым, ещё более ценным открытиям»
(Лев Ландау).

В. И. Вернадский в своем докладе на первом заседании «Комиссии по истории знаний АН» в 1926 г., отмечал, что история науки должна помочь верно понимать настоящее, вести научное исследование и заглядывать в будущее, «история науки является ... орудием достижения нового», своего рода инструментом.

Большое внимание к истории и методологии аналитической химии, философии этой науки, ученым - аналитикам уделяет Научный совет РАН по аналитической химии, «Журнал аналитической химии», в котором имеется рубрика «История аналитической химии». В последние годы в мире наблюдается заметный интерес к истории методов электроанализа, в том числе в России. Некоторые зарубежные ученые (R. G. W. Compton, F. Scholz) опубликовали материалы на эту тему, хотя нельзя не отметить некоторый субъективизм при отборе исторического материала и его представления, что объясняется различными взглядами авторов на события и их трактовку.

Исследование и разработка новых методов и подходов в рамках электроанализа (ЭМА), опираются на совокупность достигнутого научного знания, т.е. информацию исторического прошлого, объединяющего не только электрохимию, но и смежные с ней области. Общий портрет ЭМА в историческом плане требует скорее отдельной книги, чем очерка, который будет напоминать мозаику, но и она нужна для понимания прошлого пути развития.

Эксперименты с электродами (с которых началось становление или предпосылки для развития того или иного метода электроанализа как с равновесным, так и неравновесным электрическим откликом на события на границе раздела фаз) проводились еще в XIX веке и были продолжены в начале XX (М. Фарадей, Ф. Кольрауш, Ф. Габер, Я. Гейровский и др.). В XX веке ряд отечественных ученых внесли существенный вклад в становление и развитие ЭМА (А. Н. Фрумкин и его школа, Б. П. Никольский и его последователи). При выборе аналитов в рамках модельных растворов (систем) следовали принципу от простого (ионы и комплексы металлов) к сложному (органические молекулы со структурой различной сложности и реакционной способностью).

На зарождение центров научных исследований, разработку новых методов,

и становление научных школ по различным методам электроанализа влияли не только научные интересы, но и проблемы практики. Чувствительность и разрешающая способность ЭМА как их основные характеристики практически оставались всегда в центре внимания. Кулонометрии, кондуктометрии, имеющим более чем 150-летнюю историю по ряду причин уделялось и уделяется значительно меньше внимания, чем, например, ионометрии (потенциометрии), вольтамперометрии (полярографии). Из многочисленных вариантов вольтамперометрии метод полярографии был первым. В СССР и России полярография развивается и применяется с конца 30-х годов прошлого века и охватывает период примерно до 1981-1987 гг. (А. П. Виноградов, А. Н. Фрумкин, С. И. Синякова, Т. А. Крюкова, Ю. С. Ляликов, О. А. Сонгина, Я. И. Турьян, А. Г. Стромберг, Х. З. Брайнина и многие-многие другие специалисты по аппаратуре: Е. С. Бурксер, Я. П. Гохштейн, Р. Ш. Нигматуллин, Р. Ф. Салихджанова, М. Р. Вяселев и другие).

В докладе приведены основные ключевые даты и события в развитии электрохимических методов, начиная с первого совещания по полярографии в 1959 г., многие из участников которого в дальнейшем создали свои научные школы, посвятив развитию теории и практике метода полярографии всю свою жизнь.

Первое предложение о проведении всесоюзных конференций, посвященных ЭМА в целом, было высказано А. Н. Фрумкиным в период подготовки VI Всесоюзного совещания по полярографии в 1975 г. в силу усиливающейся тенденции интеграции полярографии со смежными областями ЭМА. Международные конференции по электроанализу уже проводились к этому времени, начиная с 1967 г. Первые три конференции в формате ЭМА в нашей стране были организованы по инициативе А. Г. Стромберга и его учеников. Концепция этих конференций - обсуждать общие для всех электрохимических методов вопросы или рассматривать только самые крупные вопросы по отдельным методам, делать обзоры по состоянию и развитию каждого конкретного метода, не рассматривая рядовые работы. Конференции проводятся один раз в четыре года. На сегодняшний день конференция — это 10-ая, юбилейная конференция. Организация конференций по ЭМА осуществляется комиссией по электрохимическим методам анализа Научного совета по аналитической химии РАН (НСАХ РАН). Предложение о создании этой комиссии было внесено в резолюцию VI-го совещания по полярографии в 1975 г. и она была учреждена решением бюро НСАХ РАН в марте 1976 г., первым председателем была О. А. Сонгина, а ученым секретарем - Б. Я. Каплан

Не все научные школы и центры по развитию ЭМА сохранились до сегодняшних дней - сказались не лучшим образом годы перестройки, как, впрочем, и на всей российской науке. Нет былого величия и размаха работ по электрохимии, прекратил свое существование Институт электрохимии РАН как отдельное учреждение (теперь это немногочисленный отдел в объединенном Институте физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина). Сегодня ЭМА развивается в немногих организациях: в Казани (это наиболее многочисленная школа), в Екатеринбурге, в Московском университете, в Уфе, Томске и некоторых других местах в немногочисленных коллективах. Изменились задачи, нет общих больших проектов государственного масштаба, каким был в свое время, например, атомный проект, нет практической преемственности и смены научных кадров. Некоторые электроаналитики нашли свою нишу в коммерческой деятельности: создали свои небольшие фирмы

и довольно успешно выпускают, электрохимические анализаторы для решения ряда конкретных задач.

Рассматривается история развития методов электроанализа в СССР и России и в их различных вариантах, и применительно к разнообразным объектам. Эта информация позволяет сопоставить по своей эффективности методы, относящиеся к собственно электроанализу в классическом представлении, с другими методами аналитической химии, например, хроматографией и масс-спектрометрией. Последние, в отличие от ЭМА, в экономическом плане требуют больших финансовых затрат и высокую квалификацию специалистов. Современная аппаратура для ЭМА имеет относительно невысокую цену, универсальна. Ее разработка и использование основано на богатейшем историческом опыте нескольких поколений электроаналитиков и прибористов. Накопление знаний по ЭМА в ходе их эволюции можно представить как смену концепций, в которых отразились явление и сущность того или иного достижения. Здесь объектом интереса был в основном электрод, выступающий как сенсор, датчик или детектор, на поверхности которых генерировался собственно аналитический сигнал. В докладе рассматриваются «точки роста» ЭМА по публикациям по годам.

В свое время (с середины 30-х годов прошлого века) в полярографии было обнаружено явление каталитического выделения водорода на ртутном электроде. В последующие четыре десятилетия интерес к явлению (С. Г. Майрановский, В. Ф. Торопова и др.) привел к концепции: было показано, что три типа катализаторов – это комплексы металлов платиновой группы, органические основания и комплексы металлов с органическими лигандами, содержащими в качестве донорных атомов азот и серу, – вызывают катализ при разряде ионов водорода (облегчают разряд на 0.4 – 1.0 В и увеличивают ток на 2-3 порядка). Стало возможным определение органических лигандов (через их комплексы с металлами) на уровне 10^{-7} – 10^{-8} моль/л и даже ниже, если каталитическому эффекту сопутствует их адсорбция, то есть своего рода концентрирование на электроде. Ртутный электрод выполнял роль идеального электрода, обновление поверхности которого происходило автоматически (либо естественно, либо искусственно, включая концепцию «*in situ*»). Концепция идеального электрода позволила изучить многоступенчатые и многостадийные процессы с включенными химическими реакциями - путь к электроорганическому синтезу и методологии изучения в рамках науки о материалах (Ю. М. Каргин, Я. П. Страдынь и др.). Для ртутного электрода эксперимент был в согласии с теорией.

Переход от ртути как материала для электрода (законодательный запрет из-за ее высокой токсичности) к металлическим инертным электродам и к углеродсодержащим или просто углеродным материалам потребовал, по существу, все начать с нуля. Получила развитие концепция амперометрического отклика в анодной вольтамперометрии (когда кислород не мешает определению). Были протестированы многие типы электродов, различные катализаторы и классы органических субстратов. Причем каталитически активные центры создавались в рамках концепции модифицирования электродной поверхности – *in situ*. Было обнаружено, что каталитический процесс не только повышает чувствительность, но и снижает потенциал отклика, что в итоге понижает мешающие токи фона, так называемые химические шумы. Направление исследований определяет и природа объекта (ткани, различные клетки, вирусы и т.д.). На сегодняшний день для ЭМА по частоте проявления интереса на первом месте - органические соединения, имеющие значение

в биомедицине. Проблемы охраны здоровья, изменение климата и т.д. привели к новым интересам. Можно сказать, что постепенно в последние десятилетия образовалась новая междисциплинарная область – аналитическая биоэлектрохимия органических соединений. Эта область не имеет пока четких границ, но имеет свою историю (приставка «био» дает «биоэлектрохимию», история которой начинается с опытов Луиджи Гальвани по «биоэлектричеству» в 1780 г.). Биосенсорика как часть этой области также имеет свою историю.

При выборе объектов – органических субстратов - традиционно в мире ЭМА внимание уделяется отклику в модельных системах с биологически активными соединениями (глюкоза и инсулин, дофамин и аскорбиновая кислота, аскорбиновая и мочева кислота, цистеин и цистин). Что касается серосодержащих соединений, то здесь особо следует подчеркнуть, что это группа соединений никогда не сходит «со сцены вольтамперометрии» – пестициды, субстраты ферментов, их ингибиторы и т.д. Их определяют и в условиях ВЭЖХ, причем часто с электрохимическим детектированием. При этом хроматографист просто берет на веру, что отклик на электроде - детекторе дает надежный результат, который должен воспроизводиться. А роль продуктов электролиза, инактивирующих поверхность электрода и тем самым влияющих на его отклик, остается за рамками его работы. Возможно управление размерами каталитически активных частиц, ибо их создают «*in situ*» электролизом, подбирая состав раствора, рН и т.д. и осуществляя контроль, с привлечением атомно-силовой микроскопии. Сейчас в мире вольтамперометрии с электродами с каталитическими свойствами (литература последних 5 лет) наблюдается настоящий бум. Статистические данные показывают, что, конечная цель исследований и разработок не всегда связана с аналитической химией: на сегодняшний день (2016-март 2020 г.). Около 13% публикаций в мире по электрохимическим исследованиям относятся к исследованиям и разработкам по направлению «nanoscience, nanotechnology». За период с 2001 по 2005 их доля была около 2%. Доля работ по «chemistry analytical» составила около 10% на сегодня и 14% в 2001-2005 гг. Здесь преобладают интересы науки о материалах, свойства которых обсуждаются в рамках процессов с переносом зарядов. В будущем просматривается применение методов ЭМА в развитии телемедицины: передачи показаний сенсоров о здоровье человека по типу SMS-сообщений со смартфона. На сегодня развитие таких работ чрезвычайно актуально. Эволюцию ЭМА в СССР и России, их вклад в аналитику и науку о материалах можно рассматривать хронологически, используя наукометрию, и как смену концепций, отраженных в публикациях периода становления и развития методов.

В конкуренции с другими методами аналитической химии (например, масс-спектрометрией, и др.) ЭМА стали терять прежние позиции по широте и частоте их использования в рамках прежних концепций. Вместо них возрос интерес к сенсорам, детекторам, датчикам с электрохимическим откликом на аналиты, особенно органической природы в сложных матрицах (биомедицина). Нужно отметить, что среди других методов аналитической химии методы ЭМА занимают устойчивое место – наукометрический анализ, проведенный разными исследователями в разные периоды времени, показывает, что вклад публикаций в разные годы в среднем составляет 15-20%. ЭМА входит в тройку методов наряду с хроматографией и спектроскопией. В целом, к сегодняшнему дню сохраняется устойчивый показатель для ЭМА, что можно отнести к успеху.

Электрохимические сенсоры на основе супрамолекулярных систем: how it works

Евтюгин Г.А., Стойков И.И.

Казанский (Приволжский) федеральный университет,

Химический институт им. А.М.Бутлерова, г. Казань, e-mail: Gennady.Evtugin@kpfu.ru

Макроциклические соединения и продукты их самосборки открывают широкие возможности для конструирования электрохимических сенсоров и биосенсоров для определения органических соединений, представляющих интерес для медицинской диагностики, фармацевтики, качества пищевых продуктов и мониторинга объектов окружающей среды. Интерес к их использованию обусловлен богатством возможностей функционализации для включения медиаторов электронного переноса и ковалентной пришивки синтетических и природных рецепторов. Кроме того, предорганизация пространственной структуры заместителей позволяет конструировать трехмерные поверхностные слои регулярного строения, что позволяет дополнительно контролировать массоперенос компонентов реакции к поверхности электрода и использовать дискриминацию сигнала по заряду и размеру молекул аналитов.

На примере собственных исследований, проводимых на кафедрах органической химии и аналитической химии Казанского (Приволжского) федерального университета, рассмотрены электрохимические сенсоры и биосенсоры с включением ферментов (ацетилхолинэстераза, уриказы), ДНК и аптамеров на микотоксины и лекарственные препараты и роль в них супрамолекулярных компонентов на платформе тиакаликс[4]аренов и пиллар[5]аренов. Охарактеризованы основные этапы получения и состав биочувствительного слоя, а также механизм формирования сигнала в вольтамперометрическом и импедиметрическом режимах измерения сигнала, включая использование собственной электрохимической активности полимерной матрицы, контроль проницаемости слоя для низкомолекулярных редокс-индикаторов и включение в состав слоя. Проведено сравнение ковалентной сшивки и нековалентной (электростатической) сборки поверхностного слоя.

Рассмотрены способы контроля сборки макроциклических компонентов в составе слоя сенсора, сформированного продуктами полимеризации фенотиазинных и феназиновых красителей, анилина, а также их ассоциация с биокомпонентами и влияние такой ассоциации на электрохимические характеристики гетерогенных и диффузионно свободных медиаторов электронного переноса (феррицианид-ионы, метиленовый синий). Обсуждаются условия регистрации вольтамперометрического и импедиметрического отклика сенсоров и механизм их формирования в зависимости от способа функционализации макроцикла и природы редокс-активных групп. Рассмотрены ДНК- и аптасенсоры на основе полимерных форм красителей и ДНК, а также применение тиакаликс[4]аренов, несущих пирокатехиновые фрагменты, и пиллар[5]арена как прекурсоров наночастиц серебра. Приведены примеры использования макроциклов с глицилглициновыми и лактидными фрагментами в заместителях нижнего обода как структурной основы получения мезопористых покрытий с электростатическим переносом неорганических и органических ионов. Рассмотрены особенности поведения макроциклических компонентов слоя

в зависимости от конфигурации макроцикла (на примере производных тиакаликс[4]арена) и размера полости (пиллар[5]арен и пиллар[6]арен).

В заключение даны общие рекомендации по выбору макроциклических компонентов электрохимических сенсоров и биосенсоров в зависимости от решаемой аналитической задачи, природы аналита и требований к аналитическим характеристикам (био)сенсоров.

Исследования проводили при поддержке Российского научного фонда (гранты № 17-13-01208, 16-13-00005).

Новые металлические и металл-оксидные наноструктурированные материалы: способы получения и сенсорные свойства

Ермаков С.С.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
г. Санкт-Петербург, e-mail: s.ermakov@spbu.ru*

Разработка миниатюрных высокочувствительных сенсоров для медицинской диагностики, в том числе *in vivo* и в непрерывном режиме тесно связана с синтезом новых биосовместимых электрокаталитических материалов. В последние годы предложено несколько новых способов синтеза микро- и наноструктурированных материалов, обладающих высокой электрокаталитической активностью. К ним, в частности, относятся лазерноиндуцированное осаждение металлов из раствора (ЛОМР), метод ионного наслаивания (ИН), прямой электрохимический синтез наноструктур (DENA).

Одним из успешно применяемых способов синтеза наночастиц на поверхности электрода является метод ионного наслаивания, позволяющий программировать количество слоев модификатора, что особенно важно для металлоксидных структур, имеющих высокое электрическое сопротивление. Метод ИН особенно интересен тем, что с его помощью можно получать соединения разнообразного состава [1]. Примером такого синтеза являются оксиды марганца(III/IV), модифицированные наночастицами серебра и меди, позволяющие определять йод в моче с ПО на уровне 10^{-11} М и пероксид водорода с ПО до 10^{-9} М.

DENA - метод прямого электрохимического синтеза модулированным импульсным током позволяет синтезировать проволоки и дендриты нанометрового диаметра длиной порядка 50 мкм. На примере Au- и Pd-Au наноструктур показана их хорошая биосовместимость, возможность определения оксидативного стресса [2], пероксида водорода и глюкозы. Показана перспективность применения метода для формирования массивов сенсоров для многосенсорных систем [3].

Методом ЛОМР были синтезированы наноструктурированные микро- и ультрамикророзетки на основе металл-металлоксидных структур Fe, Ni, Co, Cu, Au, Ag и их сплавов. Показана перспективность электродов из меди, золота, сплава меди с кобальтом для определения глюкозы и пероксида водорода [4, 5].

Литература

1. Ermakov S.S. Novel electrochemical sensors with electrodes based on multilayers fabricated by layer-by-layer synthesis and their analytical potential / S.S. Ermakov, K.G. Nikolaev, V.P. Tolstoy // Russian Chemical Reviews. – 2016. – V. 85 (8). – P. 880-900.
2. Nikolaev K.G. Bimetallic nanowire sensors for extracellular electrochemical hydrogen peroxide detection in HL-1 cell culture / K.G. Nikolaev // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2018. V. 22(4). – P. 1023-1035.
3. Nikolaev K.G. Multisensor systems by electrochemical nanowire assembly for the analysis of aqueous solutions / K.G. Nikolaev, Y.E. Ermolenko, A. Offenhausser, S.S. Ermakov, Y.G. Mourzina // Front. Chem. – 2018. – V. 6. – P. 256.
4. Panov M.S. Non-enzymatic sensors based on in situ laser-induced synthesis of copper-gold and gold nano-sized microstructures / O.A. Vereshchagina, S.S. Ermakov, I.I. Tumkin, E.M. Khairullina, M.Y. Skripkin, A.S. Mereshchenko, M.N. Ryazantsev, V.A. Kochemirovsky // Talanta. – 2017. – V.167. – P. 201-207.
5. Smikhovskaia A.V. In situ laser-induced codeposition of copper and different metals for fabrication of microcomposite sensor-active materials / Anal. Chim. Acta. – 2018. – V. 1044. – P.138-146

Вольтамперометрия структурно родственных антиоксидантов при совместном присутствии: новые подходы и перспективы

Зиятдинова Г.К., Будников Г.К.

*Казанский федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова,
г. Казань, e-mail: Ziyatdinovag@mail.ru*

Определение структурно родственных органических соединений, в том числе и изомеров, при совместном присутствии является актуальной задачей функционального анализа. Это во многом обусловлено различием свойств, которые проявляют эти соединения, в частности, их биологической активности. Среди широкого круга биоактивных веществ следует выделить группу антиоксидантов, которые играют ключевую роль в системе антиоксидантной защиты живых организмов от вредного воздействия свободных радикалов и развития так называемого окислительного стресса. Наиболее многочисленной является группа низкомолекулярных антиоксидантов, включающая большое число структурно родственных соединений, селективное определение которых является важной задачей. Для ее решения традиционно применяются хроматографические и электрофоретические методы.

Реакции антиоксидантов со свободными радикалами включают перенос электронов. Это свойство позволяет использовать для их определения методы электроанализа, в частности, вольтамперометрию. Метод характеризуется высокой чувствительностью, быстротой процедуры измерения и относительно невысокой стоимостью анализа, возможностью миниатюризации, что делает его весьма привлекательными для решения подобного рода задач. Вместе с тем электрохимические методы имеют важный недостаток – низкую селективность определения структурно родственных аналитов при совместном присутствии,

что характерно для объектов сложного состава. Во многом это одна из причин ограниченного применения методов электроанализа на практике. Однако эта проблема стала успешно решаться за счет активного развития химически модифицированных электродов.

Иммобилизация модификатора на поверхности электрода изменяет его характеристики (увеличение скорости переноса электрона, концентрирование аналита, уменьшение влияния матричных эффектов), что открывает новые возможности в определении структурно родственных соединений, в том числе антиоксидантов. Подбор подходящего модификатора позволяет управлять аналитическим сигналом антиоксидантов, его селективностью и чувствительностью.

Среди большого разнообразия модификаторов электродной поверхности следует выделить углеродные наноматериалы, наночастицы металлов и их оксидов, полимерные покрытия различной природы, поверхностно-активные вещества и их различные сочетания. Созданные электроды позволяют проводить селективное и чувствительное вольтамперометрическое определение структурно родственных антиоксидантов различных классов (фенольных, серосодержащих и т.д.) при совместном присутствии в различных объектах (продуктах питания, растительных материалах, биологических жидкостях, лекарственных средствах). В ряде случаев получаемые данные о содержании структурно родственных маркеров позволяют проводить диагностику заболеваний и контроль эффективности медикаментозной терапии, а также оценку качества продукции.

Можно ожидать, что дальнейшее развитие электрохимических подходов будет направлено на увеличение числа одновременно определяемых соединений, включая хиральные антиоксиданты.

Потенциометрия в исследовании антиоксидантных свойств веществ

Иванова А.В.

*ФГАОУ ВО Уральский федеральный университет им. первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, e-mail: a.v.ivanova@urfu.ru*

В настоящее время, пожалуй, нельзя найти ни одной области медицины, биохимии, биофизики, фармации, пищевой технологии, в которой не изучались бы процессы свободно-радикального окисления и антиоксидантного действия. Одним из актуальных направлений в этой области является создание подходов к определению интегральных антиоксидантных параметров.

Круг существующих способов интегральной оценки антиоксидантных свойств достаточно широк, используются как спектральные, так и электрохимические методы. Выбор метода регистрации зависит от свойств индикаторного вещества, концентрация которого меняется в процессе протекания сигналообразующей реакции. Однако, поскольку результаты исследования и выводы относительно эффективности антиоксидантной системы в конечном итоге необходимо интерпретировать по отношению к живым организмам, то способы интегральной оценки антиоксидантных свойств в данной работе рассматриваются не с позиции метода

регистрации сигналообразующей реакции, а с позиции механизмов антиоксидантного действия.

В настоящее время известно несколько механизмов биологического действия антиоксидантов (АО) [1], при рассмотрении которых с химической точки зрения можно выделить три типа реакций [2,3]:

- (I) реакции переноса электрона с АО на субстрат (реакция окисления АО);
- (II) реакции переноса атома водорода с АО на субстрат (реакция окисления АО);
- (III) реакции переноса одной или нескольких пар электронов (реакция комплексообразования АО с ионами металлов переменной валентности).

Существование различных механизмов действия приводит к выводу, что для исследования антиоксидантных свойств необходимо создание комплексных подходов.

Проведенные исследования в области электрохимического анализа для изучения антиоксидантных/антирадикальных свойств веществ позволили развить теорию и практику потенциметрического метода, создать новые методологические подходы для комплексного количественного определения интегральных параметров антиоксидантной/антирадикальной емкости (АОЕ/АРЕ) различных объектов, основанных на механизмах химического действия АО в организме. Предложенные новые подходы вместе с тем удовлетворяют ряду требований, от которых, в конечном итоге зависит распространение аналитических методик: простота реализации; доступность аппаратного оформления; использование условий проведения анализа, близких к физиологичным; экспрессность измерения. Кроме того, потенциметрические измерения позволяют анализировать образцы со сложной матрицей, а также мутные и окрашенные образцы. При всех своих преимуществах предложенные новые потенциметрические методики определения АОЕ/АРЕ обладают высокими аналитическими и метрологическими характеристиками.

Литература

1. Зенков, Н.К. Окислительный стресс / Н.К. Зенков, В.З. Ланкин, Е.Б. Меньщикова – М.: МАИК «Наука/Интерпериодика». – 2001. – 343 с.
2. Huang, D. The chemistry behind antioxidant capacity assays / D. Huang, B. Ou, R.L. Prior // Journal Agricultural Food Chemistry. – 2005. – V. 53. – P. 1841–1856.
3. Perron, N.R. A review of the antioxidant mechanisms of polyphenol compounds related to iron binding / N.R. Perron, J.L. Brumaghim // Cell Biochemistry and Biophysics. – 2009. – V. 53. – P. 75–100.

Выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-13-00142

Потенциометрические мультисенсорные системы: разработка и применение в химическом анализе

Кирсанов Д.О., Лegin А.В.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
г. Санкт-Петербург, e-mail: d.kirsanov@gmail.com*

Мультисенсорные системы для химического анализа – быстро развивающееся направление аналитической химии [1]. Такие системы призваны обойти часто встречающиеся проблемы при использовании отдельных сенсоров, связанные с недостатком их селективности в сложных многокомпонентных средах. Применение наборов перекрестно-чувствительных сенсоров, каждый из которых дает отклик сразу на несколько компонентов анализируемого раствора, и последующая математическая обработка таких откликов с помощью современных методов машинного обучения позволяют обходить ограничения в селективности отдельных сенсоров, и, что наиболее интересно, позволяют проводить градуировку набора сенсоров для прогнозирования различных интегральных параметров качества образцов, таких, например, как вкусовые характеристики, токсичность, географическое происхождение образца.

Потенциометрические сенсоры с полимерными пластифицированными мембранами весьма удобны для разработки мультисенсорных устройств, поскольку предоставляют широкие возможности для настройки параметров перекрестной чувствительности сенсоров путем изменения состава мембраны за счет использования различных мембраноактивных веществ. Такая настройка позволяет проводить целевую разработку мультисенсорных систем под конкретные аналитические приложения.

В докладе будут представлены основные направления исследований, которые ведутся по данной тематике, будут обсуждены способы оценки аналитических характеристик мультисенсорных систем (чувствительности, селективности, пределов обнаружения), будут описаны основные методы машинного обучения, используемые для обработки аналитических сигналов, будут приведены примеры некоторых наиболее интересных аналитических приложений из разных областей. Будет описана разработка мультисенсорных систем для определения качества водоочистки на станции аэрации в режиме реального времени [2], для экспресс-диагностики рака простаты по измерениям в образцах мочи [3], для количественного анализа ключевых компонентов технологических растворов цикла переработки облученного ядерного топлива [4].

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-19-00151

Литература

1. Legin A. Avoiding nonsense in electronic taste sensing / A. Legin, D. Kirsanov, M. del Valle // TrAC - Trends in Analytical Chemistry. – 2019. – V. 121. – P.115675
2. Belikova V. Continuous monitoring of water quality at aeration plant with potentiometric sensor array / V. Belikova, V. Panchuk, A. Melenteva, D. Kirsanov, A. Legin // Sensors and Actuators, B: Chemical. – 2019. – V.282. – P. 854-860

3. Solovieva S. Potentiometric multisensor system as a possible simple tool for non-invasive prostate cancer diagnostics through urine analysis / S. Solovieva, M. Karnaukh, V. Panchuk, E. Andreev, L. Kartsova, E. Bessonova, A. Legin, P. Wang, H. Wan, I. Jahatspanian, D. Kirsanov // Sensors and Actuators, B: Chemical. – 2019. – V.289. – P. 42-47

4. Oleneva E. Potentiometric multisensor system for tetra- and hexavalent actinide quantification in complex rare earth metal mixtures related to spent nuclear fuel reprocessing / J. Savosina, M. Agafonova-Moroza, A.A. Lumpov, V. Babain, I. Jahatspanian, D. Kirsanov // Sensors and Actuators, B: Chemical. – 2019. – V.288. – P. 155-162

Малые органические молекулы как функциональные материалы электрохимических (био)сенсоров

Козицина А.Н.

Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург,

e-mail: a.n.kozitsina@urfu.ru

Современный этап развития электрохимических биосенсоров характеризуется взрывным увеличением интереса к дополнительным факторам, определяющим их селективность и чувствительность, а также способствующим минимизации и автоматизации анализа.

Особое внимание сегодня обращено к использованию синтетических органических соединений различных классов в качестве функциональных материалов для (био)сенсоров. Как правило, с этой целью применяют малые (молекулярная масса до 1000 г/моль) органические молекулы, которые служат агентами для иммобилизации биологических рецепторов, метками и медиаторами переноса электрона на границе электрод/раствор, электрокатализаторами, синтетическими аффинными рецепторами и биомиметиками.

Строение молекулы кросс-линкера – природа функциональных групп, длина и структура цепи - определяет метод и механизм химического взаимодействия с рецепторными молекулами и поверхностью электрода. Наиболее широкое применение сегодня находят агенты для карбодиимидной сшивки, циклоприсоединения и фотоактивные кросс-линкеры. Особенно актуальной задачей является разработка новых эффективных способов иммобилизации кросс-линкеров на поверхности рабочего электрода, а также поиск оригинальных полифункциональных молекул, способных помимо иммобилизации рецепторного слоя генерировать аналитический отклик биосенсора.

На смену традиционным биологическим рецепторам приходят синтетические молекулы, обеспечивающие требуемую надежность и чувствительность анализа при существенно меньших затратах. В отличие от макромолекулярных, в том числе, биологических рецепторов, малые молекулы в меньшей степени затрудняют процессы переноса заряда, а иногда, и сами являются электрохимически активными. Селективность распознавания в данном случае, как правило, обеспечивается взаимодействием аналита с рецептором по типу «гость-хозяин». Однако, предложенные на сегодняшний день подходы не являются универсальными, сложны

в технологическом исполнении и поэтому имеют весьма ограниченное практическое применение.

Современные достижения в области биоинформатики и математического моделирования применяют для изучения процессов взаимодействия малых молекул с биологическими мишенями *in silico*. Результаты таких исследований используют главным образом в направленной синтезе новых лекарственных молекул – агонистов и антагонистов биологических мишеней и изучении процессов их взаимодействия на клеточном и тканевом уровнях. Однако, они могут быть успешно применены и в конструировании электрохимических (био)сенсоров. Направленное введение функциональных групп в каркасы малых молекул, имеющих сродство к биологическим мишеням, позволит создавать синтетические аналоги биологических рецепторов с атомной точностью. Помимо аффинности к биологическим мишеням, такие вещества способны проявлять электрохимическую/электрокаталитическую активность, лишены белкового окружения, снижающего чувствительность детекции электрохимического отклика, могут быть эффективно иммобилизованы на поверхности электрода ковалентными методами.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 20-13-00142)

Хиральные вольтамперометрические сенсоры: новые решения

Майстренко В.Н., Зильберг Р.А.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, e-mail: V-maystrenko@mail.ru

Даже на сегодняшний день проблема разделения и анализа смесей энантиомеров не является рутинной задачей. Для этих целей применяют методы ЯМР-спектроскопии, кругового дихроизма, хиральной хроматографии, капиллярного электрофореза, масс-спектрометрию, оптические, электрохимические и масс-сенсоры [1-3]. Проблема актуальна еще и потому, что многие лекарственные соединения существуют в виде двух или нескольких пространственных изомеров. Их фармакологическая активность обычно связана с действием лишь одного из них. Повышенный интерес вызывает также хиральный анализ пищевых продуктов и напитков, позволяющий получить ценную информацию об их биологической активности, безопасности и происхождении.

Есть два понимания хирального анализа – разделение энантиомеров вследствие различий в поведении при взаимодействии с хиральными подвижными и неподвижными фазами (хиральная хроматография, капиллярный электрофорез и др.), и раздельное определение в смесях с использованием аналитических методов и сенсоров, способных различать оптические изомеры. Хроматографические методы и капиллярный электрофорез, несмотря на их эффективность, зачастую недостаточно экспрессные и относительно дороги для использования в рутинном анализе, что обуславливает значительный и постоянно растущий интерес к развитию других методов хирального анализа, в том числе на основе энантиоселективных электрохимических сенсоров. Среди них особый интерес представляют энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры (ЭВС), более чувствительные и универсальные по сравнению с потенциометрическими.

В докладе представлена исчерпывающая информация о тенденциях и методах исследования, разработки и практического применения ЭВС на основе новых

хиральных материалов. Рассмотрены энантиоселективные сенсоры на основе хиральных наночастиц Cu, Au, Ag, Pt, Pd и монокристаллов, мезопористых металлов с молекулярными отпечатками, одностенных углеродных нанотрубок, “умных” полимеров, металлоорганических каркасных структур и супрамолекулярных сборок, хиральных ионных жидкостей, органических транзисторов, микрофлюидных систем. Приведены примеры распознавания и определения энантиомеров в различных объектах и аналитические характеристики предложенных сенсоров. Из них следует, что хиральность является всеобъемлющим свойством материи – от субатомных и молекулярных до супрамолекулярных и макроскопических масштабов. Отмечается, что несмотря на успехи в разработке ЭВС, основные надежды в этой области связаны с появлением новых материалов. В последние годы эта тенденция только усилилась.

Литература:

1. Майстренко В.Н. Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры / В.Н. Майстренко, Г.А. Евтюгин, Р.А. Зильберг. Уфа: Изд-во БашГУ, 2018. – 188 с.
2. Maistrenko V.N. Enantioselective voltammetric sensors: new solutions / V.N. Maistrenko, A.V. Sidel'nikov, R.A. Zil'berg // J. Analyt. Chem. – 2018 – V. 73 (1). – P. 1-9.
3. Майстренко В.Н. Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры на основе хиральных материалов / В.Н. Майстренко, Р.А. Зильберг // Журн. аналит. химии. – 2020. – Т. 75. – № 12. – С. 1-17.

Выбор наноструктурированных модификаторов поверхности электродов при разработке амперометрических биосенсоров на примере определения некоторых лекарственных веществ: аналитические возможности

Медянцева Э.П., Брусницын Д.В., Будников Г.К.

Казанский (Приволжский) федеральный университет,

Химический институт им. А.М. Бутлерова, г. Казань, e-mail: emedyant@gmail.com

Комбинации биосенсорных технологий с современными наноматериалами открывают новые возможности для совершенствования аналитических характеристик биосенсорных устройств. В настоящее время это одно из актуальных и перспективных направлений развития современной аналитической химии.

Круг наноматериалов, которые могут быть использованы в качестве модификаторов поверхности электродов достаточно широк: различные углеродные материалы (нанотрубки, графен и его производные, фуллерены, наноалмазы), наночастицы различных металлов, их оксиды. На примере определения антидепрессантов (АД) рассмотрен широкий круг наномодификаторов поверхности печатных графитовых электродов, которые служили основой для соответствующих амперометрических биосенсоров. Разработка способов определения АД является все последние годы актуальной задачей, учитывая, что количество стрессовых ситуаций в мире постоянно растет.

Предложены новые амперометрические моноаминоксидазные биосенсоры, а также иммуносенсоры для определения отдельных АД, основанные на использовании современных наномодификаторов. При поиске и выборе наилучшего модификатора

основывались на следующих принципах: наноматериалы и нанокompозиты на их основе должны обеспечивать высокую каталитическую активность иммобилизованного фермента, электрохимическую активность компонентов биоспецифических взаимодействий, улучшенные по сравнению с немодифицированным вариантом биосенсоров, аналитические и операционные характеристики. Скрининг графитовых материалов (углеродные нанотрубки, в том числе и функционализированные, графен и оксид графена, функционализированный фуллерен C₆₀), скрининг наночастиц металлов (Au, Ag, Ni, Co и оксидов некоторых из них) полученных различными способами, композиций на основе углеродных материалов и наночастиц металлов, наноматериалов, полученных с использованием различных стабилизаторов, позволил в каждом виде модификаторов выделить лучшие. Морфологию поверхности модифицированных электродов оценивали различными вариантами микроскопии, для определения сопротивления на границе электрод-раствор, электрод-модификатор применяли спектроскопию электрохимического импеданса.

Показана возможность использования в качестве меток в иммуносенсорах наночастиц металлов (Au, Ni), электрохимическая активность которых изменяется при образовании иммунных комплексов антитело-АД.

Рассматриваемые подходы позволили реализовать лабораторные модели амперометрических биосенсоров (как ферментных, так и иммуносенсоров) для определения антидепрессантов в области концентраций от 10⁻⁴-10⁻⁽⁸⁻¹⁰⁾ моль/л с c_n на уровне (7-9)×10⁻⁽¹⁰⁻¹¹⁾ моль/л.

К проблемным аспектам разработки новых биосенсоров относятся: воспроизводимость результатов, сохранение каталитической активности ферментов, возможность многократного использования, коммерциализация научных исследований.

Сенсоры на основе ионофоров - новые горизонты

Михельсон К.Н.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт Химии,
г. Санкт-Петербург, e-mail: konst@km3241.spb.edu*

Обсуждаются сильные и слабые стороны новых подходов к измерениям с помощью сенсоров на основе ионофоров: циклическая вольтамперометрия и хроноамперометрия/кулонометрия с ионоселективными электродами (ИСЭ) [1-4].

Достоинством вольтамперометрического режима измерений с ИСЭ является возможность определения содержания нескольких ионов-аналитов с помощью одного электрода, сенсорный слой (мембрана) которого содержит несколько ионофоров. Достоинство хроноамперометрических измерений с последующим интегрированием сигнала для получения кулонометрического отклика состоит в возможности увеличения чувствительности анализа по сравнению с потенциометрией. С другой стороны, эти новые подходы требуют применения мембран с толщинами от нескольких микрон до 200-300 нм, что приводит к трудностям их изготовления, малым срокам жизни, а также особенностям поведения в растворах с низкими концентрациями целевых аналитов.

Приводятся примеры применения K^+ - ИСЭ с мембранами на основе валиномицина в традиционном для ИСЭ потенциометрическом режиме, а также в режиме хроноамперометрии и кулонометрии для определения содержания ионов K^+ в сыворотке крови [5]. Показано, что простая модель работы ИСЭ в режиме хроноамперометрического/кулонометрического сенсора, предложенная в 2018 г. [4], требует уточнения для учета транспортных ограничений в сенсорном слое [5].

Помимо этих практически важных аспектов работы с сенсорами на основе ионофоров, обсуждается также парадокс непостоянства объемного омического сопротивления мембран ИСЭ в области их линейного Нернстовского отклика [6-8] и потенциальная возможность практического применения этого эффекта.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 19-03-00259.

Литература

1. Crespo G.A. Thin layer ionophore-based membrane for multianalyte ion activity detection / G.A. Crespo, M. Cuartero, E. Bakker // *Anal. Chem.* – 2015 – V.87 – P.7729-7737.
2. Yuan D. Voltammetric thin-layer ionophore-based films: part 1. experimental evidence and numerical simulations / D. Yuan, G.A. Crespo, M. Cuartero, E. Bakker // *Anal. Chem.* – 2017 – V.89 – P.586-594.
3. Hupa E. Novel ion-to-electron transduction principle for solid-contact ISEs / E. Hupa, U. Vanamo, J. Bobacka // *Electroanalysis.* – 2015 – V.27 – P.591-594.
4. Jarolímová Z. Capacitive Model for Coulometric Readout of Ion-Selective Electrodes / Z. Jarolímová, T. Han, U. Mattinen, J. Bobacka, E. Bakker // *Anal. Chem.* – 2018 – V.90 – P.8700-8707.
5. Kondratyeva Ye.O. Chronoamperometric and coulometric analysis with ionophore-based ion-selective electrodes: A modified theory and the potassium ion assay in serum samples / Ye.O. Kondratyeva, E.G. Tolstopjatova, D.O. Kirsanov, K.N. Mikhelson // *Sens. Actuators B.* – 2020 – V.310 – 127894
6. Kondratyeva Ye.O. Non-constancy of the bulk resistance of ionophore-based ion-selective electrode: A result of electrolyte co-extraction or of something else? / Ye.O. Kondratyeva, E.V. Solovyeva, G.A. Khripoun, K.N. Mikhelson // *Electrochim. Acta.* – 2018 – V.259 – P.458-465.
7. Ivanova A. Electrochemical properties of nitrate-selective electrodes: the dependence of resistance on the solution concentration / A. Ivanova, K. Mikhelson // *Sensors.* – 2018 – V.8 - 2062.
8. Kondratyeva Ye.O. Paradox of the Variation of the Bulk Resistance of Potassium Ion-Selective Electrode Membranes within Nernstian Potentiometric Response Range / Ye.O. Kondratyeva, E.V. Solovyeva, G.A. Khripoun, K.N. Mikhelson // *Electrochim. Acta.* – 2018 – V.259 – P.458-465.

Потенциометрические мультисенсорные системы на основе гибридных перфтормембран для анализа водных растворов и фармацевтических препаратов

Паршина А.В.¹, Сафронова Е.Ю.², Бобрешова О.В.¹

¹Воронежский государственный университет, Воронеж;

*²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва,
e-mail: parshina_ann@mail.ru*

Для анализа фармацевтических сред перспективы имеют потенциометрические сенсоры, что определяется относительной простотой аппаратуры и диапазонами концентраций ионных компонентов данных сред. Разнообразие лекарственных веществ требует создания новых сенсорных материалов, в том числе на основе ионообменных мембран. Число промышленно выпускаемых мембран ограничено, поэтому современные исследования направлены на улучшение их свойств путем модификации [1]. Общие подходы к получению гибридных мембран для потенциометрических сенсоров с внутренним раствором сравнения в настоящее время не разработаны. Это связано с необходимостью разработки индивидуальных подходов к закреплению новых материалов в корпусе сенсора и устранению трансмембранных потоков из раствора сравнения. Потоки ионов через мембрану могут быть минимизированы за счет существенного увеличения расстояния между ее границами с растворами сравнения и исследуемым, благодаря чему отклик определяется потенциалом Доннана (ПД) на границе мембраны с исследуемым раствором [2, 3]. Это позволяет использовать в ПД-сенсорах перфторированные сульфокатионообменные мембраны (Nafion и МФ-4СК), градиентно модифицированные по длине. ПД-сенсоры не содержат селективно взаимодействующих с аналитами компонентов и являются перекрестно чувствительными к органическим и неорганическим ионам. Варьирование характеристик мембран достигается путем введения наночастиц допантов и обработки физико-химическими методами [2, 3]. В качестве допантов используются гидратированные неорганические оксиды, в том числе поверхностно модифицированные сульфо-, азотсодержащими и гидрофобными углеводородными фрагментами, а также кислые соли гетерополикислот и углеродные нанотрубки. Увеличение числа сорбционных центров и селективности мембран позволяет повысить точность и чувствительность определения катионов и цвиттер-ионов лекарственных веществ при $pH < 7$, а также снизить пределы их обнаружения. Использование в ПД-сенсорах мембран с увеличенной диффузионной проницаемостью обеспечивает высокую чувствительность ПД-сенсоров одновременно к противоионам в широком диапазоне pH и используется для совместного определения анионов, цвиттер-ионов лекарственных веществ и катионов щелочных металлов. Изучение зависимостей характеристик ПД-сенсоров от состава и транспортных свойств мембран позволяет глубже понять механизмы формирования отклика и разработать способы получения сенсорных материалов с заданными свойствами.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Воронежской области в рамках научного проекта № 19-48-363008.

Литература

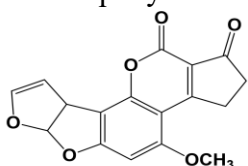
1. Апель П.Ю. Перспективы развития мембранной науки / П.Ю. Апель, О.В. Бобрешова, А.В. Волков, В.В. Волков, В.В. Никоненко, И.А. Стенина, А.Н. Филиппов, Ю.П. Ямпольский, А.Б. Ярославцев // Мембраны и мембранные технологии. – 2019. – Т. 9 (2). – С. 59-80.
2. Safronova E. Sensitivity of potentiometric sensors based on Nafion®-type membranes and effect of the membranes mechanical, thermal, and hydrothermal treatments on their properties / E. Safronova, D. Safronov, A. Lysova, A. Parshina, O. Bobreshova, G. Pourcelly, A. Yaroslavtsev // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2017. – V. 240. – P.1016-1023.
3. Parshina A. Perfluorosulfonic acid membranes thermally treated and modified by dopants with proton-acceptor properties for asparaginate and potassium ions determination in pharmaceuticals / A. Parshina, T. Kolganova, E. Safronova, A. Osipov, E. Lapshina, A. Yelnikova, O. Bobreshova, A. Yaroslavtsev // Membranes. – 2019. – V. 9. N. 11. – P. 142.

Электрохимические аптасенсоры для определения низкомолекулярных соединений

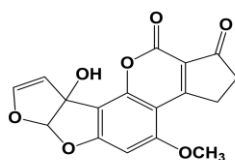
*Порфирьева А.В., Стойков И.И., Евтюгин Г.А.
Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. А.М.Бутлерова, г. Казань
e-mail: porfireva-a@inbox.ru*

Развитие современной аналитической химии требует новых средств измерения, позволяющих определять биологически активные соединения с минимальной пробоподготовкой вне лабораторий. В связи с этим большими перспективами обладают аптасенсоры – биосенсоры на основе аптамеров как нового поколения биохимических рецепторов.

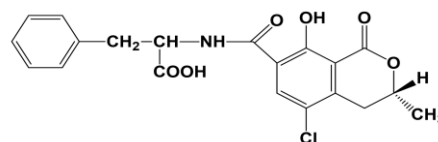
В докладе рассмотрены новые подходы к созданию электрохимических аптасенсоров для определения микотоксинов, в которых аналитическом сигналом служит изменение эффективности электронного переноса в поверхностном слое, сформированном электрохимически активными полимерами, получаемыми путем электрополимеризации и самбосборки. Указанный подход позволяет регистрировать присутствие в пробе низкомолекулярных соединений и не связан с проявлением ими собственной электрохимической активности. Примеры изученных микотоксинов приведены на рисунке.



Афлатоксин В1



Афлатоксин М1



Охратоксин А

Так, для импедиметрического определения охратоксина А (интервал определяемых концентраций 0.1 нМ-100 нМ, предел обнаружения (ПрО) 0.05 нМ) использован аптасенсор, получаемый путем сборки тиолированного аптамера

на наночастицах серебра, синтезированных *in situ* в реакции с тиакаликс[4]аренами, несущими пирокатехиновые фрагменты.

Для определения афлатоксина В1 стеклоуглеродный электрод покрывали слоем поли(нейтрального красного), поверх которого электростатически аккумуляировали поликарбоксилированный тиакаликс[4]арен. Амнированный аптамер иммобилизовали к свободным карбоксильным группам макроцикла карбодиимидным связыванием. При взаимодействии с афлатоксином В1 увеличивалось сопротивление переноса заряда, измеряемое импедиметрически (0.1-100 нМ, ПрО 0.05 нМ), и снижались токи окисления-восстановления в режиме циклической вольтамперометрии (0.1-100 нМ, ПрО 0.1нМ). Аналогично проводили измерение афлатоксина М1 (5-95 нг/л, ПрО 0.5 нг/л) с включением аптамера в реакции с поликарбоксилированным пиллар[5]ареном, который добавляли к нейтральному красному на стадии электрополимеризации (5-120 нг/л, ПрО 1 нг/л).

Аптасенсор на основе аптамера, физически иммобилизованного между двумя слоями электрополимеризованного полианилина, показал чувствительность к афлатоксину М1 (импедиметрическое и вольтамперометрическое определение) в модельных растворах и искусственных пробах молока (3-90 нг/л, ПрО 5 нг/л, в молоке 20 нг/л). Те же электростатические взаимодействия использовали при формировании чувствительного слоя аптасенсора на основе олиголактоида, полиэтиленimina и аптамера, для определения афлатоксина М1 по сопротивлению переноса заряда и току восстановления редокс-индикатора, добавляемого в раствор (метиленовый зеленый, 20-200 нг/л, ПрО 2 нг/л).

Таким образом, использование электростатических взаимодействий и самосборки аптасенсоров на основе полиэлектролитных и полимерных компонентов показало универсальность в измерении сигнала низкомолекулярных соединений для их определения из водных растворов и в продуктах питания.

Развитие вольтамперометрии в анализе фарм- и биообъектов: особенности, разработки и применение

Слепченко Г.Б.¹, Мезенцева О.Л.²

¹ *Томский политехнический университет, г. Томск*

² *Сибирский государственный медицинский университет, г. Томск*

e-mail: microlab@tpu.ru

В последние несколько десятилетий достигнут значительный прогресс в области приборов для анализа разнообразных фармацевтических лекарственных форм и биологических жидкостей, но высокая стоимость этих сложных приборов сама по себе является большой проблемой в условиях ограниченных ресурсов. Содержание органических веществ и микроэлементов в фармообъектах в отечественной Фармакопее (XIV издания) рекомендованы контролировать такими стандартными методами, как хроматографическими (тонкослойная, газовая, жидкостная, высокоэффективная жидкостная хроматография и др.) и спектрофотометрическими. При широком применении этих инструментальных методов для фарм- и биообъектов, в последние годы все чаще применяются электрохимические методы. Интерес к этим методам

возрос из-за того, что при контроле материалов фарм- и биообъектов перед аналитиками ставятся новые задачи разработки высокочувствительных методик, позволяющих определять широкий спектр органических веществ и неорганических элементов в очень малых содержаниях, что возможно при использовании электрохимических методов.

Основной задачей вольтамперометрического определения неорганических ионов и органических компонентов в фарм- и биообъектах является расширение возможности контроля в широком диапазоне концентраций и с улучшенными метрологическими показателями. Нами в обзоре литературы по использованию вольтамперометрических методов в анализе фарм- и биообъектов выявлены основные тенденции, в которых основное внимание, наряду с применением биосенсоров и иммуносенсоров, уделено созданию новых электродов (сенсоров), позволяющих селективно определять индивидуальные вещества, а также расширение числа органических веществ, определяемых этими методами.

В Исследовательской школе химических и биомедицинских технологий Томского политехнического университета активно проводятся исследования по использованию различных видов вольтамперометрии для контроля фарм- и биообъектов. Разработана и широко применяется многоэлементная методика анализа проб биологических объектов (волос, мочи и сыворотки крови) на содержание ряда компонентов: кадмия, кобальта, меди, никеля, марганца, мышьяка, свинца, селена и цинка из одной навески, благодаря оригинальному алгоритму проведения вольтамперометрического анализа. Особое внимание нами уделено возможностям применения модифицированных углеродсодержащих электродов в высокопроизводительных электроаналитических исследованиях лекарственных препаратов и биологических образцов. Успешное их применение возможно благодаря следующим свойствам: стабильность, воспроизводимость, минимизированное мешающее влияние посторонних компонентов, широкие диапазоны определяемых концентраций и простота их приготовления. В качестве органических модификаторов широко используется класс диазониевых солей. Из этого класса для дальнейших исследований нами выбраны арендиазоний тозилаты (АДТ). В отличие от тетрафторборатов, применяемых ранее, тозилаты обладают рядом преимуществ: взрывобезопасность, стабильность при хранении и отличная растворимость в широком ряде растворителей, в том числе и в воде. Последнее свойство является особенно предпочтительным и позволяет проводить как спонтанную, так и электрохимическую модификацию в воде без добавления дополнительных реагентов.

Наряду с изучением вольтамперометрических закономерностей и установлением основных параметров количественного определения методами вольтамперометрии ряда основных микроэлементов, большое внимание уделено возможности разработки с использованием органо-модифицированных электродов высокочувствительных методик количественного определения некоторых лекарственных субстанций - современные лекарственные препараты (мельдоний, галонал, галодиф и др.), водорастворимые витамины, а также флавоноиды (кверцетин, рутин, гесперидин и др.). Применение модифицированных арендиазониевыми солями и золотом углеродсодержащих электродов позволило улучшить метрологические показатели исследуемых компонентов. Например, при оценке содержания ионов селена получены воспроизводимые результаты в широком диапазоне концентраций

на модельных растворах, снижен предел обнаружения и предел определения и показана возможность совместного определения мышьяка и селена. Для ряда органических веществ впервые показана возможность оценки аналитических сигналов для концентраций на уровне 10^{-8} - 10^{-10} моль/дм³.

Использование компьютерной обработки вольтамперных данных позволяет расширить возможности определения органических веществ. Проведение квантово-химических расчетов позволило установить закономерность между значением энергий низших вакантных молекулярных орбиталей (НВМО LUMO) и получаемым значением потенциала пика ряда бензоилбарбитуратов. Значение энергии LUMO фенобарбитала, не подвергающегося электровосстановлению в выбранных рабочих условиях, имеют действительно более высокие энергии сравнительно с бензоилбарбитуратами, что подтверждает значительный вклад этих LUMO в характеристики аналитического сигнала исследуемых производных фенобарбитала и дает возможность предположить механизм электродного процесса.

Использование хемометрической обработки вольтамперных кривых открывает возможность разделения аналитических сигналов, получаемых от энантиомерных форм вещества.

При этом нами показана возможность определения состава энантиомерной смеси. В основу метода оценки процентного соотношения растворов был положен сравнительный анализ форм вольтамперных характеристик. Для снятия неопределенностей при математическом преобразовании рассчитаны значения положения максимумов в определении концентраций смесей по коэффициентам наклонов кривых вольтамперных характеристик.

Таким образом, расширение возможностей метода в области определения микроэлементов и различных функциональных групп лекарственных субстанций методами вольтамперометрии является дополнительным стимулом внедрения этих методов в контрольно-аналитические лаборатории и различные центры, что позволит обеспечить всесторонний контроль качества выпускаемой фармацевтической продукции, начиная с момента разработки и внедрения в медицинскую практику, до реализации каждой партии готового лекарственного препарата.

Уральская электроаналитическая школа: истоки, современное состояние, перспективы

Стожко Н.Ю., Брайнина Х.З.

*Уральский государственный экономический университет, г. Екатеринбург,
e-mail: baz@usue.ru*

Уральская электроаналитическая школа в своём настоящем виде создавалась в течение последних пятидесяти лет главным образом в Уральском государственном экономическом университете и в последние 15 лет также в Уральском Федеральном Университете. Работы школы были всегда направлены на решение актуальных для своего времени задач – анализа объектов полупроводниковой техники, окружающей среды, мониторинга здоровья человека. Теория и практические приложения развивались параллельно, разработанные и произведённые созданными на базе исследований школы предприятиями «ИВА» и «Антиоксидант» сенсоры

и приборы использовались и используются в аналитических, в частности, экспедиционных (Тихий океан), производственных, клинических и исследовательских лабораториях РФ, Южной Кореи, Франции.

Исследованы механизм и кинетика электродных процессов на макро-, микро- и наноструктурированных электродах. Сочетание методов математического моделирования, электронной микроскопии, электрохимии позволило получать уникальную информацию о свойствах наночастиц и последних в качестве модификаторов поверхности сенсоров.

В настоящее время сформированы теоретические представления об электрохимии наночастиц металлов (золота, серебра, висмута), иммобилизованных на индифферентной подложке, в рамках которых развиваются теоретические подходы, описывающие процессы превращения электроактивных веществ, и обосновано проявление размерного эффекта. Разработаны физико-математические модели, описывающие электродные процессы, реализуемые по различным механизмам: не осложненное электрохимическое превращение; электрохимическое превращение, сопровождающееся химической, в частности, каталитической, реакцией, или пассивацией поверхности продуктами реакции; электрохимический процесс, в котором проявляются наноэффекты. Полученные новые знания способствуют пониманию механизмов электродных процессов на наночастицах и позволяют прогнозировать аналитические характеристики наноструктурированных электродов и сенсоров.

Большое внимание уделяется разработке гибридных электрохимических методов, предназначенных для мониторинга антиоксидантной/оксидантной активности (АОА/ОА). Предложены потенциометрический и хроноамперометрический методы определения АОА/ОА, включающие протекающую в растворе химическую окислительно-восстановительную реакцию, разработано сенсорное обеспечение для реализации инвазивного и неинвазивного мониторинга АОА/ОА биологических жидкостей (кровь и ее фракции, эякулят, слюна и др.) и тканей (кожа). Кроме того, разработанные гибридные электрохимические методы и сенсоры нашли широкое применение для оценки АОА/ОА растительного сырья, продуктов питания, лекарственных и косметических средств.

В докладе будут рассмотрены перспективные направления в электрохимическом мониторинге АОА/ОА, включающем «носимые» сенсоры для использования в спортивной и персонализированной медицине, портативные измерительные устройства для пищевой, фармацевтической и косметической промышленности; новые подходы к созданию «eco-friendly» сенсоров на основе наночастиц, полученных по «зеленым» технологиям; возможности и целесообразности использовать низкий уровень АОА/ОА как «красный флаг», указывающий на необходимость обследования пациента.

Литература

1. Brainina Kh. Electroanalytical stripping methods / E. Neyman, Kh. Brainina. – J.Wiley&Sons, USA, 1993. – P.198
2. Brainina Kh. Stripping voltammetry in environmental and food analysis / Kh. Brainina, N. Malakhova, N.Yu. Stojko // Fresenius J. Anal. Chem. – 2000. – V. 368. – P. 307–325.
3. Brainina Kh.Z. Electroanalysis: from laboratory to field versions / Kh.Z. Brainina // J. Anal. Chem. – 2001. – V. 56. – P. 303–312.

4. Malakhova N.A. Modified carbon-containing electrodes in stripping voltammetry of metals. Part II. Composite and microelectrodes / N.A. Malakhova, N.Yu. Stojko, M.V. Fyodorov, Kh. Z. Brainina // *Electrochem. Commun.* – 2007. – V. 9(2). – P. 221–227.
5. Brainina Kh.Z. Potentiometry as a method of antioxidant activity investigation / Kh. Z. Brainina, A.V. Ivanova, E.N. Sharafutdinova, E.L. Lozovskaya, E.I. Shkarina // *Talanta.* – 2007. – V. 71(1). – P. 13–18.
6. Stozhko N.Yu. Electrodes in stripping voltammetry: from a macro- to a micro- and nano-structured surface / N.Yu. Stozhko, N.A. Malakhova, I. V. Byzov, Kh. Z. Brainina // *J. Anal. Chem.* – 2009. – V. 64. – P. 1148
7. Brainina Kh.Z. New electrochemical method of determining blood and blood fractions antioxidant activity / Kh. Z. Brainina, L.V. Alyoshina, E.L. Gerasimova, A.V. Ivanova, M.Ya. Khodos, Ya.E. Kazakov, Ya.B. Beykin, S.V. Belyaeva, T.I. Usatova // *Electroanalysis.* – 2009. – V. 21(3-5). – P. 618–624
8. Brainina Kh.Z. The effect of the system polydispersity on voltammograms of nanoparticles electrooxidation / Kh. Z. Brainina, L.G. Galperin, E. V. Vikulova, A. L. Galperin // *J. Solid State Electrochem.* – 2010. – V. 14(6). – P. 981–988
9. Brainina Kh.Z. Antioxidant Activity Evaluation Assay Based on Peroxide Radicals Generation and Potentiometric Measurement / Kh. Z. Brainina, E.L. Gerasimova, O. T. Kasaikina, A. V. Ivanova // *Anal. Lett.* – 2011. – V. 44(8). – P. 1405–1415.
10. Brainina Kh.Z. A chronoamperometric method for determining total antioxidant activity / Kh. Z. Brainina, D. P. Varzakova, E. L. Gerasimova // *J. Anal. Chem.* – 2012. – V. 67(4). – P. 364–369
11. Brainina Kh.Z. Electrochemistry of metal nanoparticles: the effect of substrate / Kh. Z. Brainina, L.G. Galperin // *J. Solid State Electrochem.* – 2012. – V. 16(7). – P. 2357–2363.
12. Brainina Kh.Z. Noninvasive potentiometric method of determination of skin oxidant/antioxidant activity / Kh. Z. Brainina, L.G. Galperin, E.L. Gerasimova, M.Ya. Khodos // *IEEE Sens. J.* – 2012. – V. 12(3). – P. 527–532
13. Ivanova A.V. Potentiometric study of antioxidant activity: development and prospects / A.V. Ivanova, E.L. Gerasimova // *Crit. Rev. Anal. Chem.* – 2015. – V. 45(4). – P. 311–322
14. Kozitsina A.N. Sensors based on bio and biomimetic receptors in medical diagnostic, environment and food analysis / A.N. Kozitsina, T.S. Svalova, N.N. Malysheva, A.V. Okhokhonin, M.B. Vidrevich, K.Z. Brainina // *Biosensors.* – 2018. – V. 8(2). – P. 35
15. Brainina Kh. Antioxidants: Terminology, Methods, and Future Considerations / Kh. Brainina, N. Stozhko, M. Vidrevich // *Antioxidants.* – 2019. – V. 8(8). – P. 297.
16. Kazakov Ya. Interplay between antioxidant activity, health and disease / Ya. Kazakov, A. Tarasov, K. Brainina, L. Alyoshina // *Biointerface Res. Appl. Chem.* – 2020. – V. 10(1). – P. 4893–4901.
17. Brainina Kh.Z. Silver chloride/ferricyanide-based quasi-reference electrode for potentiometric sensing applications / Kh.Z. Brainina, A.V. Tarasov, M.B. Vidrevich // *Chemosensors* – 2020. – V. 8(1). – P. 15
18. Brainina Kh. Contact hybrid potentiometric method for on-site and in situ estimation of the antioxidant activity of fruits and vegetables / Kh. Brainina, A. Tarasov, N. Stozhko, E. Khamzina, M. Vidrevich // *Food Chem.* – 2020. – V. 309. – P. 125703

Цитохром P450-электрокаталитические системы как модели в поиске новых лекарственных препаратов, исследовании метаболизма и анализе межлекарственных взаимодействий

Шумянцева В.В.^{1,2}, Булко Т.В.¹, Кузиков А.В.^{1,2}, Масамрех Р.А.^{1,2}, Королева П.И.¹, Гилеп А.А.³, Усанов С.А.³

¹Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
“Научно-исследовательский институт биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича”
(ИБМХ), Москва,

²ФГБОУ ВО РНИМУ им. Н.И. Пирогова Минздрава России, Москва,

³Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск
e-mail: viktorina.shumyantseva@ibmc.msk.ru

Для исследования каталитической активности цитохромов P450, высокопроизводительного скрининга потенциальных субстратов, ингибиторов, эффекторов, поиска средств-корректоров метаболической активности этого надсемейства гемопротеинов как биокатализаторов разработаны электрохимические методы анализа, основанные на использовании рекомбинантных и генетически модифицированных ферментов. Разработаны новые подходы для высокочувствительной регистрации каталитической активности цитохромов P450 на основе флуоресцентных и электрохимических свойств субстратов и продуктов метаболических реакций цитохромов P450. Проведен анализ электрохимических параметров для модели совместного применения лекарств с различной терапевтической направленностью (антибиотики + метаболические антиоксидантные препараты, антибиотики + ингибиторы азольной природы, антибиотики + нейролептики, антибиотики + нестероидные противовоспалительные препараты). Проведена кластеризация межлекарственных взаимодействий экзогенных субстратов (диклофенак, эритромицин, омепразол, кларитромицин) и эндогенных субстратов (тестостерон, кортизол) цитохрома P450 3A4 с целью корректировки «терапевтических окон» лекарственных препаратов.

Таблица 1. Классификация межлекарственных взаимодействий для корректировки «терапевтических окон»

Ингибирующая активность. Необходима корректировка «терапевтического окна» в сторону увеличения концентрации препарата	Отсутствие влияния. «Терапевтическое окно» не изменяется	Повышение активности P450. Возможна корректировка «терапевтического окна» в сторону уменьшения концентрации препарата
Витамины группы В (тиамин - витамин В1, рибофлавин - витамин В2, пиридоксин - витамин В6), Кетоконазол, Итраконазол, Абиратерон	Азафен, Липоевая кислота, Мельдоний L-карнитин	Антиоксидантные метаболические препараты (Мексидол, Этоксидол, Цитохром с, Таурин

В группу препаратов, ингибирующих активность цитохрома P450 3A4, внесены витамины группы В, азольные ингибиторы (кетоконазол, итраконазол), абиратерон.

Антиоксидантные метаболитические препараты не оказывали влияния на каталитические константы метаболитических превращений тестостерона, диклофенака, эритромицина.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-04-00374

Устные доклады

Повышенная электрохимическая активность поли(азидометил-ЭДОТ) с целью применения в ДНК-биосенсорах на основе нанозимов «искусственная пероксидаза»

*Андреев Е.А.¹, Комкова М.А.¹, Шавокина В.А.¹, Зарочинцев А.А.¹, Мельник Д.М.²,
Зацепин Т.С.², Карякин А.А.¹*

¹ Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

² Сколковский институт науки и технологий, Сколково

e-mail: andreev@analyt.chem.msu.ru

В последние годы, а также в свете событий пандемии возрастает востребованность электрохимических ДНК-биосенсоров благодаря высокой чувствительности, экспрессности, простоты использования и низкой себестоимости [1]. Одной из ключевых стадий создания таких устройств является модификация поверхности электродов с целью устранения неспецифической сорбции нуклеотидов и повышения селективности. В большинстве случаев это приводит к ухудшению электроактивности сенсора, обуславливая востребованность новых материалов для модификации электродов.

В данной работе модификации электродов проводили электрополимеризацию азидометил-ЭДОТ в водной среде. Он позволяет функционализировать поверхность ДНК-зондами при помощи «клик»-реакции с высокими выходами [2]. Электрохимическую активность полученного полимера оценивали при помощи гетерогенной константы скорости, рассчитываемой методом Николсона из данных циклической вольтамперометрии при варьировании скорости развертки. Исследование проводили в диапазоне pH 1.1-7.0 с использованием $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, а также $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$. Для обоих медиаторов показано увеличение константы скорости переноса заряда. Для пары ферри/ферроцианид значение константы превышало 0.01 см/с во всем рассматриваемом диапазоне pH.

Для создания биосенсора в качестве ДНК-зонда использовали нуклеотидную последовательность длиной 70 оснований. Зонд, модифицированный алкиновой группой, был успешно иммобилизован на поверхность полимера. К ДНК-мишеням были пришиты нанозимы на основе наночастиц берлинской лазури [3], выполняющие роль электроактивных меток. После конъюгации ДНК-биосенсора с мишенями было проведено успешное определение концентрации меченных наночастиц.

Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду за финансовую поддержку исследований (грант № 19-13-00131).

Литература

1. Labib M. Electrochemical methods for the analysis of clinically relevant biomolecules / M. Labib, E.H. Sargent, S.O. Kelley // Chemical Reviews. – 2016. – V.116. – P.9001-9090.
2. Daugaard A.E. Conductive polymer functionalization by click chemistry / A.E. Daugaard // Macromolecules. – 2008. – № 41. – P.4321-4327.
3. Komkova M.A. Catalytically synthesized Prussian Blue nanoparticles defeating natural enzyme peroxidase / M.A. Komkova, E.E. Karyakina, A.A. Karyakin // JACS. – 2018. – V.140. – P.11302-11307.

Стабилизированные лактатные биосенсоры на основе композитных мембран силоксан-нафион и наночастиц берлинской лазури

Вохмянина Д.В., Андреева К.Д., Карякин А.А.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва

e-mail: vokhmyanina@gmail.com

Берлинская лазурь – один из наиболее эффективных электрокатализаторов восстановления пероксида водорода [1]. Мы предлагаем использовать более активные и стабильные наночастицы берлинской лазури (нанозимы) как замену фермента пероксидазы в биферментных биосенсорах.

Процедура модификации электрода наночастицами берлинской лазури заключается в нанесении капли суспензии нанозима на поверхность рабочего электрода с последующим высушиванием. Полученные таким образом сенсоры отличаются более высокой чувствительностью по сравнению с электродами, модифицированными пленкой берлинской лазури. Для приготовления биосенсоров был использован улучшенный протокол иммобилизации фермента из сред с высоким содержанием органического растворителя, предложенный ранее [2]. Поскольку лактатоксидаза относится к числу лабильных ферментов, для создания многоразовых коммерческих биосенсоров требуется дополнительная стабилизация ферментсодержащих мембран. С этой целью мы исследовали стабилизацию мембран на основе силоксана [3] перфторсульфонируемым полимером (ПФС) – структурным аналогом нафиона. Присутствие ПФС в мембране приводит к уменьшению чувствительности получаемых биосенсоров, но при его концентрации в мембранообразующей смеси 0.2% можно наблюдать как максимум чувствительности биосенсоров, так и минимум кажущейся константы Михаэлиса для мембран с ненулевым содержанием ПФС. Максимум операционной стабильности наблюдается при том же составе мембраны. При этом операционная стабильность соответствующего биосенсора (81 ± 4 инъекции) почти в 3 раза выше по сравнению с биосенсором, изготовленным без ПФС (28 ± 3 инъекции), а снижение чувствительности составляет всего 35%. Следовательно, добавление 0.2% ПФС к мембранообразующей смеси обеспечивает значительно улучшенную стабильность ферментсодержащих мембран на основе силоксана при сохранении диапазона определяемых концентраций.

Полученный в результате биосенсор на основе фермента лактатоксидазы и наночастиц берлинской лазури обладает вдвое большей чувствительностью ($> 0.2 \text{ A} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) по сравнению биосенсорами на основе слоя берлинской лазури [4]. Стабилизированный биосенсор был успешно встроен в прототип серийного анализатора лактата, разработанный группой компаний «Юнимед». Ожидается, что нанозимы «искусственная пероксидаза» найдут широкое применение при разработке биосенсоров на основе ферментов оксидаз.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 19-13-00131).

Литература

1. Karyakin A.A. Advances of Prussian blue and its analogues in (bio)sensors / A.A. Karyakin // Curr. Opin. Electrochem. – 2017. – V. 5. – P. 92-98.
2. Karyakin A.A. Improvement of electrochemical biosensors using enzyme immobilization from water-organic mixtures / A.A. Karyakin, E.E. Karyakina // Anal. Chem. – 1996. – V. 68. – P. 4335-4341.

3. Yashina E.I. Sol—Gel Immobilization of Lactate Oxidase from Organic Solvent: Toward the Advanced Lactate Biosensor / E.I. Yashina, A.V. Borisova, E.E. Karyakina // *Anal. Chem.* – 2010. – V. 82(5). – P. 1601-1604
4. Vokhmyanina D.V. 'Artificial peroxidase' nanozyme - enzyme based lactate biosensor / D.V. Vokhmyanina, K.D. Andreeva, M.A. Komkova, E.E. Karyakina, A.A. Karyakin // *Talanta.* – 2020. – V. 208. – P.120393.

Потенциометрический способ оценки антирадикальной емкости с использованием радикальных инициаторов

Газизуллина Е.Р., Герасимова Е.Л., Иванова А.В.

*ФГАОУ ВО Уральский федеральный университет им. первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург e-mail: gazizyllina.er@gmail.com*

Изучение антиоксидантных свойств соединений разной химической природы достаточно актуально в настоящее время, особенно при создании новых препаратов, предназначенных для лечения заболеваний, связанных с окислительным стрессом и для мониторинга общего состояния организма. В настоящее время разработано большое число способов исследования антиоксидантных свойств, однако они имеют свои недостатки, к которым можно отнести сложность интерпретации результатов по отношению к процессам окисления, протекающим в организме человека.

В данной работе предложен новый потенциометрический способ определения антирадикальной емкости (АРЕ) соединений разной химической природы, основанный на реакции антиоксидантов образца с пероксильными радикалами, генерируемыми *in situ* в результате термического распада азиинициаторов 2,2'-азобис(2-амидинопропан) дигидрохлорида (ААРН) [1] и 2,2'-азобис[(2-(2-имидозолин-2-ил)пропан) дигидрохлорида (АІРН). Выбор данных инициаторов связан со схожестью по строению и природе генерируемых радикалов со свободными радикалами, образующимися в организме. АРЕ рассчитывается как произведение периода индукции, то есть времени полного расходования ингибитора, на константу скорости генерирования радикалов и концентрацию инициатора радикалов. Константу скорости генерирования пероксильных радикалов определяли потенциометрическим способом с использованием восстановленной формы металла в составе комплексного соединения $K_4[Fe(CN)_6]$ [2]. Для ААРН она составила значение $k_i=(1 \cdot 10^{-6}) \text{ c}^{-1}$, для АІРН - $k_i=(2,9 \cdot 10^{-6}) \text{ c}^{-1}$, что согласуется с литературными данными. Все исследования проводили при pH 7.4, 37°C. Разработанным способом определена АРЕ модельных растворов антиоксидантов с разным числом и положением функциональных групп в молекуле: аскорбиновая кислота, галловая кислота, цистеин, глутатион, мочева кислота, флороглюцин, пирогаллол, катехин, кверцетин и др., и ряд объектов со сложной многокомпонентной матрицей, такие как этанольные настойки лекарственного растительного сырья, приобретенного в аптечной сети.

Показана высокая корреляция результатов определения АРЕ новым потенциометрическим способом с известными потенциометрическим с использованием системы $K_3[Fe(CN)_6] / K_4[Fe(CN)_6]$ [3] ($R = 0.95$ с ААРН и $R = 0.93$ с АІРН) и оптическим методом с использованием реактива Фолин-Чокальтеу [4] ($R = 0.99$).

Разработанный потенциометрический способ является простым, универсальным, позволяет проводить определение АРЕ как модельных растворов, так и объектов со сложной многокомпонентной матрицей, что делает его перспективным при изучении антирадикальных свойств соединений разной химической природы.

Литература

1. Ivanova A.V. New antiradical capacity assay with the use potentiometric method / A.V. Ivanova, E.L. Gerasimova, E.R. Gazizullina // *Anal. Chim. Acta.* – V. 1046. – 2019. – P. 69 -76.

2. Иванова А.В. Исследование кинетики термического распада 2,2'-азобис(2-метилпропионамидин) дигидрохлорида потенциометрическим методом с использованием комплексов металлов / А.В. Иванова, Е.Л. Герасимова, Е.Р. Газизуллина, А.Н. Козицина, А.И. Матерн // *Изв. Акад. Наук, Сер. Хим.* – 2016. – № 2. – С. 419-424.

3. Ivanova A.V. Study of the antioxidant activity and total polyphenol concentration of medicinal plants / A.V. Ivanova, E.L. Gerasimova, Kh.Z. Brainina // *Crit. Rev. Anal. Chem.* – V. 45(4). – 2015. – P. 311-322.

4. ISO 14502-1:2005 Determination of substances characteristic of green and black tea - Part: Content of total polyphenols in tea.

Исследование антиоксидантных свойств потенциальных биологически активных веществ двойного действия

*Герасимова Е.Л., Газизуллина Е.Р., Борисова М.В., Дрокин Р.А., Русинов В.Л., Игдисанова Д.И., Сидорова Л.П., Цейтлер Т.А., Емельянов В.В., Иванова А.В.
Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, e-mail: gera0901@yandex.ru*

В настоящее время возрастает число исследований, рассматривающих роль окислительного стресса в патогенезе широкого спектра патологических состояний [1]. В связи с этим одним из перспективных направлений современной фармакологии является создания препаратов нового поколения, обладающих двойным действием: главным действием лекарственного препарата и антиоксидантной активностью.

В настоящее время синтезировано большое количество соединений азолазинового ряда, многие из которых обладают противовирусной активностью [3]. С целью создания молекул двойного действия синтезированы новые производные азаетероциклов, содержащих остатки моно-, двух- и полиатомных фенолов [4]. Исследованы окислительно-восстановительные превращения и антиоксидантные свойства новых синтезированных аддуктов 6-нитро-1,2,4-триазолоазинов, содержащих остатки полиатомных фенолов: пирокатехин, пирогаллол, флороглюцин, резорцин. Установлено, что молекулы, полученные в результате сопряжения полифенолов с гетероциклами, проявляют антиоксидантные свойства, за исключением аддуктов триазолоазинов с резорцином. Отмечено снижение антиоксидантной емкости (АОЕ) синтезированных аддуктов относительно исходных полифенолов. АОЕ исследована для ряда температур (25⁰С, 37⁰С, 42⁰С), определены периоды полупревращения. Корреляция результатов определения АОЕ и общего содержания полифенолов составила R=0.71, АОЕ и DPPH метода – 0.67.

Перспективным направлением разработки нового поколения противодиабетических препаратов является поиск лекарственных средств, сочетающих антиоксидантную, антигликирующую и антигипергликемическую активность. Подобное сочетание было ранее выявлено в исследованиях у представителей класса 1,3,4-6Н-тиадиазинов [1]. Исследованы электрохимическое поведение, АОЕ и антирадикальная емкость (АРЕ) линейки синтезированных замещенных 1,3,4-6Н-тиадиазинов. Для ряда соединений, обладающих антиоксидантной емкостью, периоды полупревращения ($\tau_{1/2}$) составили 40-120 минут, что значительно превышает $\tau_{1/2}$ природных антиоксидантов и может представлять интерес с точки зрения их пролонгированного действия. При исследовании антирадикальной емкости было выявлено, что полученные зависимости не подчиняются классическим закономерностям, и периоды индукции изменяются в широком диапазоне от 4 до 60 минут.

Таким образом, полученные результаты исследования позволяют рекомендовать изученные соединения для дальнейшего изучения как антиоксидантных, так и противовирусных и противодиабетических свойств.

Литература

1. Bauer M.E. The role of oxidative and inflammatory stress and persistent viral infections in immunosenescence / M.E. Bauer, M. de L. Fuente // Mech. Ageing. Dev. – 2016. – V. 158. – P. 27-37.
2. Loginova A.N. Therapeutic efficacy of triazavirin, a novel Russian chemotherapeutic, against influenza virus A (H5N1) / A.N. Loginova, S.V. Borisevich, V.A. Maksimov, V.P. Bondarev, S.K. Kotovskaya, V.L. Rusinov, V.N. Charushkin, O.N. Chupakhin // Antibiot. Khimioter. – 2011. – V.56. – P.10–2.
3. Емельянов В.В. Взаимосвязь структура-активность в ряду 1,3,4-6Н-тиадиазинов, корригирующих метаболические нарушения при экспериментальном сахарном диабете / В.В. Емельянов, А.В. Иванов, Е.А. Саватеева, Л.П. Сидорова, Т.А. Цейтлер, И.Ф. Гетте, Т.С. Булавинцева, И.Г. Данилова, Н.Е. Максимова, Н.Н. Мочульская, О.Н. Чупахин, В.А. Черешнев // Изв. АН. Сер. хим. – 2017. – V.10. – P. 1873-1875.

Вольтамперометрические иммуносенсоры с использованием биоконъюгатов наночастиц золота и серебра для оценки качества некоторых фармпрепаратов

Дорожко Е.В., Липских О.И., Соломоненко А.Н., Короткова Е.И.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск,
e-mail: elena-dorozhko@yandex.ru*

Контроль качества лекарственных препаратов (ЛП), содержащих антитела и антигены человека и животных, является обязательным и играет важную роль в системе национальной безопасности страны. В работе разработаны вольтамперометрические иммуносенсоры с использованием конъюгатов антивидовых антител, маркированных коллоидным золотом и серебром ($Ab@HClAg$; $Ab@HClAu$)

для анализа ЛП, содержащих антитела и антигены. Введение маркеров на основе золей серебра и золота имеют перед ферментными маркерами ряд преимуществ, таких как: получение НЧ предельно просто; связывание НЧ Ag и Au с иммуноглобулинами производится щадящим сорбционным способом с минимальными потерями биологического материала; полученные конъюгаты с НЧ Ag и Au стабильны в относительно широком диапазоне физико-химических условий; НЧ Ag и Au в качестве маркеров более доступны, чем ферменты.

Предложено несколько форматов электрохимических иммуносенсоров. Для контроля качества ЛП «Иммуноглобулин против клещевого энцефалита» (ФГУП «НПО «Микроген») использовали золото-углеродсодержащий электрод (ООО «НПП «Томьаналит»), на поверхности которого был иммобилизован специфичный антиген по схеме непрямого неконкурентного твердофазного анализа антител (АО «Вектор-Бест»). После связывания $Ab@НЧАg$ с поверхностью сенсора, сигнал от серебряной метки конъюгата регистрировали методом катодной инверсионной вольтамперометрии (КИВ) при следующих условиях: фоновый электролит – 0.1 М KNO_3 , 0.1 М HNO_3 , 0.01 М KCl ; диапазон потенциалов регистрации сигнала от -0.2 В до $+0.6$ В; $v = 0.1$ В/с, $E_{нак} = -0.6$ В, $t_{нак} = 60$ с. Аналогичным способом было определено содержание антител против вируса гепатита А (ВГА) в контрольных модельных образцах сыворотки крови человека (АО «Вектор-Бест»). Другие виды электрохимических иммуносенсоров связаны с иммобилизацией биологического материала в лунках титровального планшета. Разработаны вольтамперометрические сенсоры по типу непрямого неконкурентного «сэндвич» формата для определения антигена КЭ и овальбумина в ЛП – вакцине. Для увеличения чувствительности электрохимических сенсоров после связывания конъюгатов $Ab@НЧАg$, $Ab@НЧАu$ с антигеном биорецепторного слоя в лунки титровального планшета вводили по 100 мкл 0.5% раствора $AgNO_3$ и 1% раствор восстановителя – метола. Время восстановления серебра на НЧ Ag и Au конъюгатов составило 2 мин. После промывок лунок планшета от несвязанных компонентов, серебро растворяли смесью $CH_3COOH:HNO_3$ (1:1) и переносили в электрохимическую ячейку. Вольтамперометрические условия регистрации сигнала серебра: рабочий электрод – графитовый дисковый электрод (диаметр 4 мм) (ООО «ЮМХ», г.Томск); фоновый электролит – 0.1 М KNO_3 ; диапазон потенциалов регистрации сигнала от -0.2 В до $+0.6$ В; $v = 0.1$ В/с; $E_{нак} = -0.6$ В; $t_{нак} = 60$ с. Разработанные электрохимические иммуносенсоры могут являться альтернативой традиционно-используемому методу ИФА в диагностических лабораториях. Замена традиционно используемых в ИФА ферментных меток на коллоидное серебро и золото в перспективе позволит значительно удешевить процедуру анализа биологических препаратов, а также упростить технологию хранения реагентов.

Вольтамперометрический сенсор на основе 3-неоментилиндена для распознавания и определения триптофана

*Загитова Л.Р., Яркаева Ю.А., Терес Ю.Б., Зильберг Р.А., Майстренко В.Н.
Башкирский государственный университет, г.Уфа,
e-mail: kabirova.lian@yandex.ru*

Хиральный анализ аминокислот всегда играл огромную роль в связи с тем, что эти соединения являются основными строительными блоками пептидов, белков и важных метаболитов в живых организмах. Триптофан - незаменимая аминокислота, выполняющая различные физиологические и метаболические функции, энантиомеры которой обладают различной биологической активностью. L-изомер является активной

формой, передозировка или дефицит может вызвать различные хронические заболевания, в то время как D-изомер важен как промежуточный продукт в синтезе пептидных антибиотиков и иммунодепрессантов. Несомненно, важно разрабатывать простые и экспрессные методы распознавания и определения энантиомеров триптофана в рутинном анализе. В решении данной задачи энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры показали себя как высокочувствительные, экспрессные и относительно недорогие устройства.

В данной работе для распознавания и определения энантиомеров триптофана был разработан хиральный вольтамперометрический сенсор на основе пастового электрода из графитированной сажи Carbolack C, модифицированной 3-неоментилинденом (ГПЭ/НМИ). Carbolack C представляет собой углеродный наноматериал, состоящий из квазиграфитовых наночастиц с уникальными физико-химическими свойствами: высокой проводимостью, большой площадью поверхности, химической стабильностью. НМИ - диастереомер, используемый в синтезе хиральных комплексов металлов в стереоселективном катализе, содержащий ароматический фрагмент в сочетании с насыщенной циклической структурой и три оптических центра. Благодаря своей структуре, НМИ может вступать во взаимодействия Ван-дер-Ваальса и π - π -стэкинг с молекулой аналита. Электрохимические и аналитические характеристики сенсора, а также условия регистрации вольтамперограмм изучались методом дифференциальной импульсной вольтамперометрии. Было обнаружено, что сенсор ГПЭ/НМИ, обеспечивает специфическое взаимодействие с энантиомерами триптофана, коэффициент селективности I_L/I_D равен 1.34. Высокий сигнал L-Trp обусловлен энергетически более выгодным взаимодействием 3-неоментилиндена с L-Trp, что подтверждается изменением общей энергии системы. Было обнаружено, что окисление энантиомеров Trp на ГПЭ/НМИ является процессом, контролируемым диффузией электроактивного вещества к поверхности электрода. Результаты экспериментов указывают на линейную корреляцию между токами пиков энантиомеров Trp и их концентрацией в диапазоне от 2.5 мкМ до 0.3 мМ с пределом обнаружения 1.71 мкМ и 2.23 мкМ для L- и D-Trp, соответственно. Пищевые добавки на основе L-Trp были распознаны как L-Trp с использованием метода проекции на латентные структуры с дискриминантным анализом, эффективность распознавания в присутствии вспомогательных веществ снизилась на 14.4 %. Исследованы селективность, стабильность и воспроизводимость предлагаемого сенсора.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90182

Хиральные вольтамперометрические сенсоры на основе супрамолекулярных структур гетероциклических соединений для распознавания и определения энантиомеров лекарственных препаратов

*Зильберг Р.А., Дубровский Д.И., Загитова Л.Р., Яркаева Ю.А., Майстренко В.Н.
Башкирский государственный университет, г. Уфа
e-mail: ZilbergRA@yandex.ru*

Повышенное внимание привлекает новый класс хиральных материалов, так называемые 2D материалы на основе хиральных супрамолекулярных сборок, образующихся при самоорганизации ахиральных молекул [1, 2]. В отличие

от супрамолекулярных систем на основе хиральных молекул, при построении сборок из ахиральных молекул образование супрамолекулярных хиральных структур возможно лишь в присутствии частиц, индуцирующих хиральность, или при внешнем воздействии, например, под действием поляризованного света, температуры, перемешивания и др.. Этот эффект характерен для органических соединений, молекулы которых образуют связи с другими молекулами с образованием двумерных 2D структур [2]. Образование хиральных структур может быть инициировано также при осаждении ахиральных молекул на поверхности электрода.

В докладе рассмотрены новые хиральные модификаторы вольтамперометрических сенсоров на основе супрамолекулярных структур гетероциклических соединений: циануровой кислоты, меламина, урацила и 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты с индуцированной хиральностью. Механизм энантиоселективного распознавания таких сенсоров обусловлен разностью свободных энергий «трехточечного» взаимодействия оптических изомеров с хиральными доменами супрамолекулярных структур. Это в свою очередь приводит к появлению разности в скоростях диффузии различных энантиомеров аналита к электропроводному фрагменту электрода и как следствие, обеспечивает различие их аналитических сигналов. Показано, что такие сенсоры представляют собой эффективную хиральную платформу для распознавания и определения энантиомеров пропранолола, тирозина, варфарина [3, 4] в образцах мочи и плазмы крови человека. Линейное изменение пикового тока и потенциала окисления с увеличением процентного содержания одного из энантиомеров в смеси позволяет предположить, что разработанные сенсоры являются перспективными для практического использования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 16-13-10257.

Литература

1. Mandler D. Chiral self-assembled monolayers in electrochemistry / D. Mandler // *Cur. Opin. Electrochem.* – 2018. – V. 7. – P. 42-47.
2. Liu M.H. Supramolecular chirality in self-assembled systems / M.H. Liu, L. Zhang, T.Y. Wang // *Chem. Rev.* – 2015. – V. 115. – P. 7304-7397.
3. Zil'berg R.A. A chiral voltammetric sensor based on a paste electrode modified by cyanuric acid for the recognition and determination of tyrosine enantiomers // R.A. Zil'berg, V.N. Maistrenko, L.R. Kabirova, V.Yu. Gus'kov, E.M. Khamitov, D.I. Dubrovskii // *J. Anal. Chem.* – 2020. – V. 75(1). – P. 101-110.
4. Zilberg R.A. Chiral voltammetric sensor for warfarin enantiomers based on carbon black paste electrode modified by 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic acid / R.A. Zil'berg, V.N. Maistrenko, L.R. Zagitova, V.Y. Guskov, D.I. Dubrovsky // *J. Electroanal. Chem.* – 2020. – V. 861.

Определение метрологических характеристик стандартных образцов для рентгенофлуоресцентного анализа методом кулонометрии с контролируемым потенциалом

Зыскин В.М., Кузнецова М.Ф., Собина А.В.

*УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева», г.Екатеринбург,
e-mail: zyskinvm@uniim.ru*

Стандартные образцы массовой доли металлов в твердой основе, выпускаемые одним из производителей и используемые для поверок рентгеновских спектрометров, имеют границы относительной погрешности аттестованного значения $\pm 5\%$ и не имеют метрологической прослеживаемости, поскольку аттестованное значение устанавливается расчетно-экспериментальным способом.

УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» в 2017 году начал производство стандартных образцов (СО) массовой доли металлов в твердой матрице и в настоящее время выпускает образцы свинца Pb-ТМ СО УНИИМ (ГСО 10991-2017) и железа Fe-ТМ СО УНИИМ (ГСО 11036-2018) для поверки рентгеновских спектрометров.

Метрологические характеристики данных СО устанавливаются первичным методом кулонометрии на эталонной установке, реализующей метод кулонометрии с контролируемым потенциалом, в составе Государственного первичного эталона ГЭТ 176. Материал стандартного образца растворяют, помещают в электролитическую ячейку и проводят электролиз, при котором ион металла, участвуя в электрохимической реакции, изменяет свою степень окисления.

Для измерения массовой доли свинца в СО используют реакцию электрохимического окисления ионов Pb(II) до PbO₂ в среде 0.15 М NaOH и выделения PbO₂ на платиновой сетке при потенциалах от 620 до 670 мВ. Массовую долю железа в СО определяют, используя обратимую электрохимическую реакцию электрохимического восстановления ионов Fe³⁺ до Fe²⁺ на платиновой сетке при потенциале +250 мВ и электрохимического окисления ионов Fe²⁺ до Fe³⁺ при потенциале +750 мВ в кислой среде.

Критерием завершения электрохимической реакции окисления пробы является снижение остаточного тока до значений менее 10 мкА. Массу прореагировавшего свинца (железа) определяют по количеству электричества, согласно закону Фарадея.

В процессе разработки СО железа и свинца в твердой матрице методом кулонометрии с контролируемым потенциалом были исследованы: относительная стандартная неопределенность от неоднородности материала СО, от нестабильности материала СО и установлено аттестованное значение массовой доли металла в твердой основе.

Показано, что для СО массовой доли свинца в твердой матрице относительная стандартная неопределенность:

- от неоднородности материала СО составила 0.37 %,
- от нестабильности материала СО составила 0.18 %;

аттестованное значение массовой доли свинца составило 1,03 % с относительной расширенной неопределенностью 0.87 % (при $k = 2$).

Для СО массовой доли железа в твердой матрице относительная стандартная неопределенность:

- от неоднородности материала СО составила 0.84 %,

- от нестабильности материала СО составила 0.16 %;

аттестованное значение массовой доли железа составило 0.96 % с относительной расширенной неопределенностью 1.78 % (при $k = 2$).

СО, производимые УНИИМ, имеют меньшую относительную неопределенность, обладают метрологической прослеживаемостью и могут применяться в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений.

Потенциометрические сенсоры на основе ионообменных мембран и электропроводящих полимеров для определения местных анестетиков

*Колганова Т.С.¹, Титова Т.С.², Паршина А.В.¹, Юрова П.А.^{2,3}, Стенина И.А.²,
Бобрешова О.В.¹*

¹Воронежский государственный университет, г. Воронеж,

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

³Высшая школа экономики, г. Москва, e-mail: tanyadenisova@list.ru

Гидрохлориды прокаина, лидокаина и бупивакаина являются наиболее часто используемыми местными анестетиками. Для их определения в фармацевтических, физиологических средах и объектах окружающей среды перспективными являются электрохимические сенсоры, в том числе, на основе гибридных материалов [1, 2]. Целью работы явилась разработка потенциометрических перекрестно чувствительных ПД-сенсоров (аналитический сигнал – потенциал Доннана [3]) на основе перфторированных сульфокислотных мембран Nafion и поли-3,4-этилендиокситиофена (PEDOT) для определения катионов прокаина, лидокаина и бупивакаина в водных растворах и фармацевтических препаратах.

Гибридные материалы Nafion/PEDOT были получены методом *in situ* окислительной полимеризации. Пленки Nafion последовательно выдерживали в растворах окислителя и мономера, варьируя исходные концентрации мономера (0.01 и 0.002 М) и отношение концентраций мономера и окислителя (1/1.25 и 1/2.5). Характеристики ПД-сенсоров определяли в растворах, содержащих гидрохлориды прокаина, лидокаина, бупивакаина и HCl (или NaCl) с концентрациями компонентов от $1.0 \cdot 10^{-4}$ до $1.0 \cdot 10^{-2}$ М (рН 2-6), а также в растворах препаратов «Новокаин» (ОАО «Дальхимфарм») и «Маркаин® Спинал» (AstraZeneca AB).

Для определения катионов прокаина и лидокаина выбраны мембраны Nafion/PEDOT (0.002М, 1/2.5) и Nafion/PEDOT (0.002М, 1/1.25), обеспечивающие наибольшее соотношение чувствительности к аналиту и мешающим ионам гидроксония. Для совместного определения катионов бупивакаина и натрия выбрана пара ПД-сенсоров на основе мембран Nafion и Nafion/PEDOT (0.002 М, 1/1.25), характеризующихся наименьшей корреляцией между откликами. Относительная погрешность и относительное стандартное отклонение определения прокаина гидрохлорида в препарате «Новокаин» составили 0.4 и 6%, соответственно.

Относительная погрешность и относительное стандартное отклонение определения действующего вещества в препарате «Маркаин®Спинал» составили 11 и 13%, а вспомогательного вещества (NaCl) – 6 и 3%, соответственно. Преимуществами предложенных сенсорных систем для анализа фармацевтических сред являются стабильность характеристик в течение длительного времени, выполнение анализа без использования реагентов и при относительно невысоком разбавлении препарата.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Воронежской области в рамках научного проекта № 19-48-363008.

Литература

1. Zhang X. Enzyme-linked immunosorbent assay for the determination of T-2 toxin in cereals and feedstuff / X. Zhang, D. Zhao, L. Feng, L. Jia, S. Wang // *Microchimica Acta*. – 2010. – V. 169. – P. 153-159.
2. Rahbar N. CuO-nanoparticles modified carbon paste electrode for square wave voltammetric determination of lidocaine: comparing classical and Box–Behnken optimization methodologies / N. Rahbar, Z. Ramezani, J. Ghanavati // *Chinese Chemical Letters*. – 2016. – V. 27(6). – P. 837.
3. Safronova E. Potentiometric sensors arrays based on perfluorinated membranes and silica nanoparticles with surface modified by proton-acceptor groups, for the determination of aspartic and glutamic amino acids anions and potassium cations / E. Safronova, A. Parshina, T. Kolganova, O. Bobreshova, G. Pourcelly, A. Yaroslavtsev // *J. Electroanal. Chem.* – 2018. – V. 816. – P. 21-29.

Закономерности процесса удаления водорода из наноразмерных осадков палладий-водород при облучении раствора ультрафиолетом

Колпакова Н. А., Фазлутдинова Ж.К.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
г. Томск, e-mail: nak@tpu.ru*

Электролитические осадки палладия способны при потенциалах предельного тока электровосстановления (-1В) как абсорбировать, так и адсорбировать значительное количество атомарного водорода. Методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ) изучены закономерности процесса удаления водорода из наноразмерных осадков палладий-водород. Показано, что при облучении фонового электролита ультрафиолетом (УФ) длиной волны 253.7 нм уменьшается количество как адсорбированного на осадках палладия водорода, так и абсорбированного палладием водорода. Высказано предположение, что облучение фонового раствора УФ в процессе электроконцентрирования палладия приводит к процессу фотодесорбции водорода из осадков с палладием и смещает равновесие в сторону образования молекулярного водорода, участвующего в процессе химического восстановления ионов палладия (II).

Оценка лимитирующей стадии процесса твердофазной реакции электроокисления водорода из твердого раствора палладий-водород проводилась с использованием уравнения Ерофеева. Показано, что этот процесс лимитируется диффузией водорода

из палладия. Проведена оценка коэффициента диффузии водорода из твердого раствора с палладием. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными.

Оценка кинетики удаления водорода за счет облучения раствора УФ как с поверхности наноразмерных осадков палладия, так из твердого раствора палладий-водород проведена с использованием уравнения Тюринга, которое учитывает пропорциональность концентрации возбужденных Н-связей количеству электричества, затраченному на электроокисление адсорбированного и абсорбированного палладием водорода в зависимости от времени облучения раствора УФ.

Показано, что скорость выхода абсорбированного водорода из твердого раствора с палладием больше, чем скорость удаления адсорбированного на осадках палладия водорода.

Электрохимические (био)сенсоры на основе нанозимов с пероксидазной активностью

Комкова М.А., Зарочинцев А.А., Галушин А.А., Карякин А.А.

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, г. Москва,
e-mail: mkomkova@analyt.chem.msu.ru*

Сегодня одной из актуальных задач биотехнологии является создание так называемых «искусственных ферментов» (в том числе наиболее используемого фермента пероксидазы), сочетающих высокую каталитическую активность с операционной стабильностью в широком диапазоне условий. Несмотря на сообщаемую в литературе высокую пероксидазную активность неорганических наночастиц, их применение на практике ограничено ввиду низких селективности и активности в физиологических рН. Для преодоления перечисленных недостатков в целях имитации пероксидазной активности синтезированы наночастицы на основе наилучшего электрокатализатора восстановления H_2O_2 – берлинской лазури (БЛ) [1].

Наночастицы (НЧ) БЛ синтезированы в ходе активации H_2O_2 при использовании последнего в качестве восстановителя комплекса $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ в реакционной смеси – то есть в результате протекания той же реакции, что и при электрокатализе, что позволило достичь высокой каталитической активности НЧ. Для синтезированных НЧ БЛ тангенс угла наклона зависимости каталитической константы от их диаметра (30-200 нм) в билогарифмических координатах ≈ 2.7 , что говорит о пропорциональности константы объему НЧ. Каталитическая активность для всех синтезированных каталитически НЧ БЛ превосходит пероксидазную, а для наиболее крупных – вплоть до 200 раз выше [2]. В отличие от известных наночастиц, имитирующих пероксидазную активность, каталитически синтезированные НЧ БЛ активны в широком диапазоне рН 2.5-7.4 и не обладают оксидазной активностью.

Иммобилизация нанозимов на основе берлинской лазури на поверхности графитовых электродов позволяет на 30% увеличить чувствительность пероксидных сенсоров [3] и удвоить чувствительность биосенсоров на основе оксидаз [4], по сравнению с аналогами на основе нанопленок берлинской лазури. С другой стороны, возможность иммобилизации наночастиц путем нанесения и высушивания суспензии позволяет модифицировать легкоокисляемые поверхности, например, допированный бором алмаз с водородными поверхностными группами (ДБА-Н). Использование

ДБА-Н в качестве электрода обеспечивает двадцатикратное снижение токов восстановления кислорода и десятикратное увеличение отношения сигнал/фон интерфейсов ДБА-Н|берлинская лазурь, по сравнению с датчиками на основе графитовых электродов.

Показано, что при иммобилизации наночастиц доля электроактивного материала увеличивается по мере уменьшения размера наночастиц. В то же время оптимальная чувствительность соответствующих сенсоров может быть достигнута при формировании монослоя адсорбированных нанозимов. Для неdestructивной оценки сплошности электроактивного слоя наночастиц берлинской лазури на поверхности электрода предложен метод спектроскопии электрохимического импеданса [5].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 19-73-00166.

Литература

1. Sitnikova N.A. Transition metal hexacyanoferrates in electrocatalysis of H₂O₂ reduction: an exclusive property of Prussian blue / N.A. Sitnikova, M.A. Komkova, A.A. Karyakin, I.V. Khomyakova, E.E. Karyakina // *Anal.Chem.* –2014. – V. 86(9). – P. 4131.
2. Komkova M.A. Catalytically synthesized Prussian Blue nanoparticles defeating natural enzyme peroxidase / M.A. Komkova, E.E. Karyakina, A.A. Karyakin // *JACS.* – 2018. – V. 140. – P. 11302.
3. Komkova M.A. Electrochemical and sensing properties of Prussian Blue based nanozymes “artificial peroxidase” / M.A. Komkova, E.E. Karyakina, A.A. Karyakin, A.A. Zarochintsev // *J. Electroanal.Chem.* – 2020. – P. 114048.
4. Vokhmyanina D.V. ‘Artificial peroxidase’ nanozyme – enzyme based lactate biosensor / D.V. Vokhmyanina, M.A. Komkova, A.A. Karyakin, E.E. Karyakina, K.D. Andreeva // *Talanta.* – 2020. – V. 208. – P. 120393.
5. Komkova M.A. Electrochemical (bio)sensor platforms based on nanozymes mimicking peroxidase activity / M.A. Komkova, A.A. Karyakin, A.A. Galushin, A.A. Zarotchinev // *Electrochim. Acta.* – 2020. – P. 135924

Электрохимическая система на основе СУР19А1 (ароматазы) для исследования ингибиторной активности противоопухолевых соединений

Кузиков А.В.^{1,2}, Масамрех Р.А.^{1,2}, Филиппова Т.А.², Гавриченко Я.И.², Шумянцева В.В.^{1,2}

¹*Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
«Научно-исследовательский институт биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича»,
г. Москва;*

²*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования «Российский национальный исследовательский медицинский университет
имени Н.И. Пирогова» Министерства здравоохранения Российской Федерации,
г. Москва, e-mail: alexeykuzikov@gmail.com*

Цитохромы Р450 – суперсемейство гем-тиолатных монооксигеназ, вовлечённых в метаболизм ксенобиотиков и эндогенных соединений. Некоторые цитохромы Р450 катализируют ключевые стадии биосинтеза стероидных гормонов, что определяет

их фармакологическую значимость при разработке препаратов для лечения гормон-зависимых опухолей. Цитохром P450 19A1 (CYP19A1, ароматаза) – ключевой фермент биосинтеза эстрогенов. Ингибиторы CYP19A1 являются эффективными препаратами для лечения рака молочной железы.

В работе представлен оригинальный подход к определению электрокаталитической активности CYP19A1, иммобилизованного на печатных графитовых электродах, модифицированных дидодецилдиметиламмония бромидом. Используя метод квадратно-волновой вольтамперометрии, мы показали, что эстрон и β -эстрадиол, образующиеся в CYP19A1-зависимой электрокаталитической реакции по отношению к андростендиону и тестостерону, соответственно, могут быть определены путём их электрохимического окисления на поверхности графитового электрода при $E_{ox} = 497 \pm 14$ мВ (отн. Ag/AgCl) для эстрона и $E_{ox} = 483 \pm 17$ мВ (отн. Ag/AgCl) для β -эстрадиола. Чувствительности для эстрона и β -эстрадиола были определены как 0.1 А/М и 0.12 А/М, соответственно. Предел определяемых концентраций ($S/N = 3$) был рассчитан как 11 нМ и 3,4 нМ для эстрона и β -эстрадиола, соответственно. Электрохимическое окисление эстрогенов было использовано нами для определения параметров стационарной кинетики CYP19A1, иммобилизованного на электродах. Разработанная электрохимическая система на основе CYP19A1 может применяться для исследования ингибиторной активности и механизмов действия новых противоопухолевых соединений для лечения рака молочной железы, как было показано на примере препарата экземестана.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 гг.

Модифицированные твердоконтактные потенциометрические сенсоры для определения некоторых β -лактамных антибиотиков в лекарственных и биологических средах

*Мурсалов Р. К., Кулапина Е. Г., Дубасова А.Е., *Кулапина О. И.*

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, г. Саратов,

**Саратовский государственный медицинский университет имени В.И. Разумовского
e-mail: ruslan.mursalov2011@yandex.ru*

β -Лактамные антибиотики широко используются в медицинской практике для лечения различных инфекционно-соматических патологий. Экспрессное детектирование антибиотиков в биосредах необходимо для исследования фармакокинетики препаратов, выбора оптимальной терапевтической дозы. Для этих целей перспективно применение потенциометрических твердоконтактных (ТК) сенсоров.

В настоящем исследовании рассматриваются 2 типа ТК-сенсоров: трубчатые и планарные «Screen-printed»; модификаторы – полианилин, наночастицы NiZnFeO и CuO; активные компоненты мембран – ионные ассоциаты тетраалкиламмония с комплексными соединениями серебро (I) – β -лактам; антибиотики – кислотные (цефазолин, цефуроксим) и амфотерные (амоксциллин, цефотаксим, цефалексин).

Исследуемые трубчатые ТК-сенсоры характеризуются небольшим временем отклика: 5 – 10 с и 10 - 20 с, линейный диапазон электродных функций сенсоров

в растворах антибиотиков составляет $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$ М, предел обнаружения – $7.4 \cdot 10^{-5}$ М и $6.3 \cdot 10^{-5}$ М, дрейф потенциала 6-12 и 4-6 мВ/сут, срок службы 1.5 и 2 мес.

для немодифицированных и модифицированных сенсоров соответственно. Модификаторы стабилизируют электродный потенциал и осуществляют функцию медиатора электронного переноса, что приводит к улучшению электроаналитических характеристик сенсоров.

Сенсоры на основе $\text{Ag}(\beta\text{-lac})_2$ ТДА проявляют чувствительность к цефалоспорином в широком концентрационном интервале. Природа активных компонентов мембран не влияет на электроаналитические свойства сенсоров: константы устойчивости комплексных соединений $\text{Ag}(\beta\text{-lac})$ практически одинаковы, $\lg\beta=7.56$ (цефазолин), $\lg\beta=7.35$ (цефотаксим), ионные ассоциаты с тетрадециламмонием имеют близкие значения произведений растворимости $\text{Ag}(\beta\text{-lac})_2 \cdot \text{ТДА}^+$ составили соответственно $1.9 \cdot 10^{-8}$ и $2.1 \cdot 10^{-8}$ для цефазолина и цефотаксима, сенсоры могут быть использованы в мультисенсорных системах типа «электронный язык».

По электроаналитическим и операционным характеристикам планарных сенсоров в растворах β -лактамовых антибиотиков показано, что наиболее эффективным модификатором являются наночастицы NiZnFeO : увеличиваются угловые коэффициенты электродных функций (с 48 ± 4 до 57 ± 3 мВ/рС), уменьшается время отклика (с 20-25 до 5-10 с), снижается дрейф потенциала (с 6-9 до 3-4 мВ/сут.).

Показано применение ТК-сенсоров (трубчатых и планарных) для определения основного вещества в лекарственных препаратах «Зиннат», «Цефалексин», «Амоксиклав», а также в модельных водных растворах и ротовой жидкости с внесенными добавками антибиотиков, в мультисенсорных системах типа «электронный язык» для отдельного определения цефалоспориновых антибиотиков в двухкомпонентных смесях.

Определение кадмия и свинца методом инверсионной вольтамперометрии в платино- и молибденсодержащих противоопухолевых препаратах на основе природного сырья

*Наволоцкая Д.В., Шачнева М.Д., Наволоцкий Д.В., Ермаков С.С.
СПбГУ, Институт химии, г. Санкт-Петербург, e-mail: d.v.navolotskaya@spbu.ru*

В ФГБУ «НИИ онкологии им. Н.Н. Петрова» Минздрава России совместно с датской фармацевтической компанией «Rd Innovation ApS» были разработаны противоопухолевые и иммуномодулирующие лекарственные препараты (ЛП). Они состоят из комплексных соединений платины и молибдена с бензополикарбоновыми кислотами, которые были получены щелочным гидролизом лигнина. Лигнин – это сложный природный полимер, продукт переработки древесины. Поэтому важной задачей является определение в разработанных препаратах антропогенных загрязнителей - свинца и кадмия. Учитывая пределы обнаружения методов и характеристики исследуемых препаратов, подходящими фармакопейными методами анализа являются атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) и масс-спектрометрия (МС).

Определение кадмия и свинца проводили методом ААС с электротермической атомизацией в графитовой кювете. Наличие высоких содержаний (>500 мг/л) платины и молибдена в пробе привело к нежелательной модификации поверхности атомизатора и, как следствие, к появлению значительной систематической ошибки анализа. Определение кадмия и свинца методом МС проводили на масс-спектрометре высокого разрешения с ионизацией в индуктивно-связанной плазме. Для кадмия в молибденовом препарате получили неожиданно высокое значение концентрации – 1606.8 мкг/л. Этот ложный результат связан с наличием интерференционного пика оксида молибдена, от которого невозможно избавиться ни увеличением спектрального разрешения, ни выбором другого изотопа кадмия.

Таким образом, спектральные методы не подходят для одновременного определения кадмия и свинца в предоставленных ЛП. Поэтому нами была разработана инверсионно-вольтамперометрическая (ИВА) методика анализа. Для устранения влияния органической составляющей матрицы проводилась мокрая минерализация при помощи программируемой двухкамерной печи. Алгоритм пробоподготовки был оптимизирован для наших образцов. Для снижения возможного загрязнения проб были минимизированы объёмы используемых реагентов: 4.5 мл конц. HNO_3 и 1 мл H_2O_2 на 0.4 мл ЛП. Для повышения экспрессности были оптимизированы температурно-временные условия минерализации. Время пробоподготовки не превышало одного часа. Для учета возможного остаточного влияния матрицы количественный анализ проводился методом стандартной добавки. В качестве рабочего электрода использовали ртутный пленочный электрод, время накопления - 60 с. Было показано, что платина и молибден не мешают определению аналитов. Проверку правильности предложенной методики осуществляли методами удвоения и добавки. Согласно критерию Стьюдента значимая систематическая погрешность отсутствует. По разработанной ИВА-методике были обнаружены следующие содержания тяжелых металлов: (52.2 ± 6.8) мкг/л свинца в платиносодержащем ЛП; (4.8 ± 1.2) мкг/л кадмия и (38.5 ± 2.9) мкг/л свинца в молибденсодержащем препарате. Полученные значения намного ниже ПДК для тяжёлых металлов в ЛП на основе растительного сырья.

Закономерности электрохимического поведения тритерпеноидов на примере бетулина и определение его в фармацевтических препаратах

*Нурпейис Енлик, Слепченко Г.Б., Пикула Н.П.
НИ ТПУ, г. Томск, e-mail: enlik.nurpeiis.94@mail.ru*

Пентациклические тритерпеноиды представляют собой соединения широкого распространения и структурного разнообразия, которые содержат пять шестичленных колец (урсаны) или четыре шестичленных кольца и одно пятичленное кольцо (лупаны). Одним из главных представителей ПТ является бетулин (lup-20(29)-ен-3,28-диол) – спирт природного происхождения с лупановым скелетом, также известным как бетулинол и бетулиновый спирт [1]. Встречается в коре березы (до 30% сухого веса). Бетулин – ценный компонент косметики. Чистое соединение, а также экстракт бересты используются в кондиционерах для волос и шампунях [2]. Благодаря своему родству с глюкокортикоидными рецепторами, бетулин проявляет замечательную

противовоспалительную активность [3]. В литературе описаны несколько хроматографических методов определения бетулина, включая высокоэффективную жидкостную хроматографию и газовую хроматографию [1]. Хотя эти методы удовлетворяют условиям точности, специфичности и воспроизводимости, они все еще отнимают много времени и требуют сложного оборудования. В настоящее время широкое применение получили электрохимические методы определения, в частности, инверсионная вольтамперометрия. Целью данного исследования являлось изучение закономерности электрохимического поведения тритерпеноидов на примере бетулина и определение его в фармацевтических препаратах.

Нами получены аналитические сигналы бетулина на модифицированном золотом стеклоуглеродном электроде. Исследования проводились на фоновом электролите 0.1 М перхлорате натрия, растворенный в ацетонитриле и спирте (1:1), при потенциале накопления равном -1,000В. Для оценки вклада адсорбции были рассчитаны коэффициент скорости критерия Семерано и предельная адсорбция. По критерию Семерано сделано предположение об адсорбционном характере процесса на поверхности электрода [4].

При определении содержания бетулина как основного компонента в лекарственных препаратах (таблетки, капсулы, вакцины и др.) требуется высокая точность измерения при его значительных концентрациях в подготовленных растворах. Как правило, в этом случае не требуется предварительного выделения бетулина и отделения сопутствующих веществ. Показатели правильности (характеристика систематической погрешности) разработанных методик оценивались с использованием стандартных образцов, высокочистых веществ, по методу «введено-найдено» и путем сравнения с результатами, полученными по стандартным методикам. Выполненные исследования расширяют возможности использования вольтамперометрического метода для количественного определения бетулина в лекарственных препаратах.

Литература

1. Zhao G. Simultaneous determination of betulin and betulinic acid in white birch bark using RP-HPLC / G. Zhao, W. Yan, D. Cao // *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. – 2007. – V. 43. – P. 959-962.
2. Recio M. del C. Structural Requirements for the Anti-Inflammatory Activity of Natural Triterpenoids / M. del C. Recio, R.M. Giner, S. Manez, J. L. Rios // *Journal of Planta medica*. – 1995. – V. 61. – P. 182-184.
3. Patocka J. Biologically active pentacyclic triterpenes and their current medicine signification / J. Patocka // *Journal of Applied Biomedicine*. – 2003 – V. 1 (7). – P. 61-70.
4. Будников Г.К. Основы современного электрохимического анализа: учебник для вузов / Г.К. Будников, В.Н. Майстренко, М.Р. Вяселев. М: Мир. – 2003. – С.446 – 453.

Априорная оценка пределов функционирования H⁺-селективных электродов на основе нейтральных переносчиков аминного характера

Окаев Е.Б., Семенов А.В., Егоров В.В.

Белорусский государственный университет,

Учреждение Белорусского государственного университета

«Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», г. Минск,

e-mail: akayeu@bsu.by

H⁺-Селективные электроды (H⁺-СЭ) на основе ионофоров характеризуются в 100-1000 раз меньшим омическим сопротивлением, по сравнению со стеклянными, что обуславливает возможности их миниатюризации, необходимой для использования в локальной сканирующей потенциометрии, а также биологических и медицинских исследованиях. Пределы функционирования таких электродов определяются природой ионофора, пластификатора, в гораздо меньшей степени – количественным соотношением компонентов мембраны и, кроме того, очень сильно зависят от природы ионов фонового электролита и их концентрации. В настоящем сообщении рассмотрены подходы к априорной оценке пределов обнаружения H⁺-СЭ в присутствии различного электролитного фона в кислой области (верхний предел обнаружения, рН_{ВПО}) и в щелочной области (нижний предел обнаружения, рН_{НПО}), основанные на использовании имеющихся в литературе термодинамических параметров, характеризующих основность амина и стандартную энергию Гиббса переноса соответствующих ионов между фазами, либо на использовании минимального количества экспериментальных данных (например, коэффициента селективности по отношению к произвольно выбранному «стандартному» катиону).

Рассматривались только H⁺-СЭ на основе третичных аминов, не содержащих каких бы то ни было полярных групп, способных к взаимодействию с катионами либо анионами, при использовании в качестве растворителя (пластификатора) орто-нитрофенилоктилового эфира и соотношении ионофор : ионообменник 1 : 2 – 1 : 3, для которых ширина динамического диапазона функционирования (область между рН_{ВПО} и рН_{НПО}) максимальна. Под рН_{ВПО} и рН_{НПО} понимаются значения рН, при которых отклонение потенциала от линейной зависимости составляет RT/F·ln2 мВ.

На примере электродов на основе трех различных ионофоров: *трис*(додецил)амин, *трис*(додецилокси)бензил-бензилэтиламина, 4-нонадецил пиридина и тетракис(4-хлорфенил)бората в качестве ионообменника показано, что значения рН_{НПО} и рН_{ВПО} в растворах, содержащих катионы Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺, Et₄N⁺ и анионы Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻ с хорошей точностью описываются уравнениями:

$$\begin{aligned} \text{pH}_{\text{НПО}} &= \text{pK}_a + (\Delta G^0)_{\text{Kat}} / 2,303RT - \lg a_{\text{Kat}} + \lg [(C_{\text{Am}})^{\text{tot}} - (C_{\text{R}})^{\text{tot}}] + \text{const} \\ \text{pH}_{\text{ВПО}} &= \text{pK}_a - (\Delta G^0)_{\text{An}} / 2,303RT + \lg C_{\text{An}} + \text{const}' \end{aligned}$$

где pK_a – показатель константы диссоциации протонированной формы амина в водной фазе, $(\Delta G^0)_{\text{Kat}}$, $(\Delta G^0)_{\text{An}}$ – стандартные энергии Гиббса переноса соответствующих ионов из воды в нитробензол [1].

Приведенные выше уравнения позволяют также оценить величину pK_a ионофора, если она неизвестна, из экспериментальных значений рН_{ВПО} или рН_{НПО}.

Если концентрации $(C_{\text{Am}})^{\text{tot}}$, $(C_{\text{R}})^{\text{tot}}$, а также величина pK_a неизвестны, рН_{ВПО}

и $pH_{\text{НПО}}$ в растворе фонового электролита можно рассчитать по уравнениям:

$$pH_{\text{НПО}} = -\lg K_{\text{H,St}}^{\text{Pot}} - \lg K_{\text{St,Kat}}^{\text{Pot}} - \lg a_{\text{Kat}}; \quad pH_{\text{ВПО}} = -\lg K_{\text{H,St}}^{\text{Pot}} + \lg a_{\text{An}} + \lg K_{\text{An}},$$

где $K_{\text{H,St}}^{\text{Pot}}$ – экспериментально определенный коэффициент селективности по отношению к стандартному катиону; $K_{\text{St,Kat}}^{\text{Pot}}$ и K_{An} – табулированные величины, характеризующие липофильность ионов Kat^+ и An^- , не зависящие от состава мембраны.

Литература

1. Корята И. Ионоселективные электроды / И. Корята, К. Штулик. М. – «Мир». – 1989.

Электрохимическое определение холестерина с применением хлорида меди (II) в качестве электрокатализатора и молекулярно импринтированных магнитных наночастиц в проточной ячейке

Охохонин А.В., Моденова Е.А., Козицина А.Н.

Уральский федеральный университет, Химико-технологический институт, кафедра аналитической химии, г. Екатеринбург, e-mail: a.v.ohohonin@urfu.ru

Уровень холестерина в крови является важным биомаркером для ранней диагностики атеросклероза и сердечно-сосудистых заболеваний. В настоящее время разработано большое количество методов определения холестерина, основные из которых – ферментативные. Недостатками ферментативных методов и сенсоров являются высокая стоимость ферментов (холестериноксидаза, холестеринэстераза, цитохром P450) и их склонность к денатурации. Для устранения указанных недостатков предлагается использовать сенсоры, в которых ферменты заменены на соединения небиологической природы. Перспективным подходом к электрохимическому определению холестерина является применение электрокатализаторов. В данной работе сообщается о новой электрокаталитической системе для бесферментного определения холестерина, в которой хлорид меди (II), растворенный в ацетонитриле, впервые был использован для бесферментного электрохимического окисления холестерина при низком электродном потенциале. Предложен механизм электрокаталитического окисления холестерина. Для селективного отделения холестерина от мешающих компонентов были синтезированы магнитные наночастицы, модифицированные полимером с молекулярными отпечатками, и применены в микрожидкостной проточной ячейке, выполненной по технологии 3D печати (стереолитография) для селективного выделения холестерина и последующего анализа (рис. 1). Предлагаемая система позволяет определять холестерин в модельных растворах с пределом обнаружения 4–6 мкМ и степенью извлечения более 90%. Чувствительность, стабильность и длительность анализа не уступают ферментативным биосенсорам.

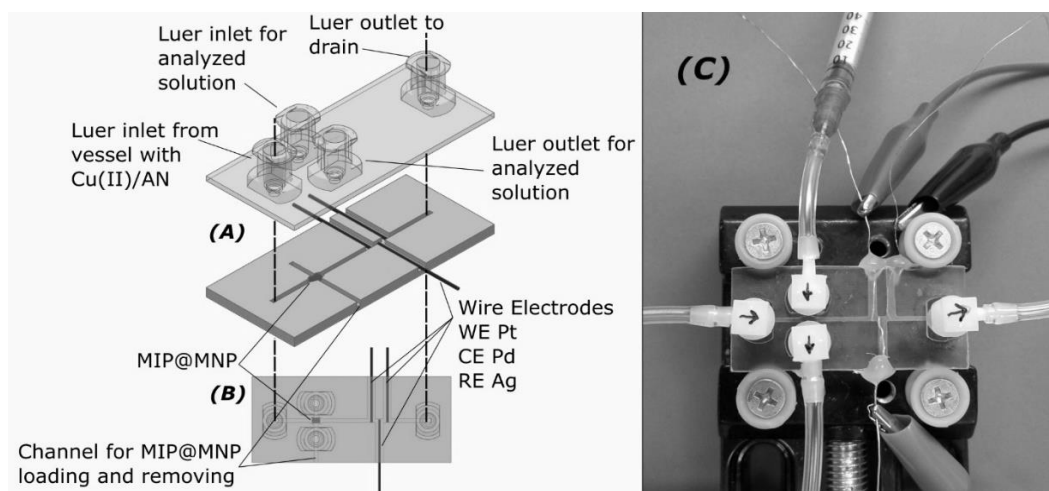


Рисунок 1 – Микрожидкостная проточная ячейка для бесферментного электрохимического определения холестерина. (А) – ячейка в разобранном состоянии; (В) – ячейка – вид сверху; (С) – фотография готовой к работе ячейки.

Генерация электроэнергии микробным топливным элементом с углеродными наноматериалами

Плеханова Ю.В., Тарасов С.Е., Решетилов А.Н.

ФИЦ «Пушкинский научный центр биологических исследований РАН», Институт биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г.К. Скрябина РАН, г. Пушкино, e-mail: plekhanova@ibpm.pushchino.ru

Постепенное истощение природных ресурсов приводит к необходимости поиска альтернативных источников энергии. Биотопливные элементы (БТЭ), осуществляющее превращение химической энергии различных соединений, в том числе отходов различных производств, в электрическую могут стать такими источниками. Кроме того, маломощные источники энергии типа БТЭ могут служить источниками питания для автономных биоэлектронных устройств, функционирующих в имплантируемом режиме, а также без имплантации (различные стимуляторы и водители сердечного ритма, устройства для слуха и зрения, диагностические и другие системы). Основные направления разработок БТЭ связаны с повышением их мощности и увеличением времени функционирования биологического рецептора. Одним из способов улучшения параметров БТЭ является модификация электродов элемента наноматериалами.

Целью работы было создание стабильно работающего микробного топливного элемента на основе бактериальных клеток штамма *Glucanobacter oxydans* sbsp. *industrius* ВКМ В-1280, модифицированного многостенными углеродными нанотрубками. Данный штамм отличается наличием PQQ-зависимых дегидрогеназ, располагающихся внутри клеточной мембраны, что обеспечивает быструю передачу электрона от биокатализатора к электроду через проводящую сеть наноматериала. В качестве устройства для накопления генерируемой микробным БТЭ энергии использовали конвертер, основанный на микросхеме bq25504 (Texas Instruments, США), производящей трансформацию постоянного тока.

Для увеличения мощности микробного БТЭ использовали модификацию анода многостенными углеродными нанотрубками. Изучали время заряда конденсаторов различной мощности для модифицированных и немодифицированных БТЭ. Показано значительное сокращение времени заряда конденсаторов при использовании углеродных нанотрубок в составе БТЭ. Оценивали величину генерируемого напряжения в режиме разомкнутой внешней цепи в течение трех недель работы микробного БТЭ. мБТЭ, модифицированный нанотрубками непрерывно генерировал электроэнергию в течение 5 дней без дополнительного введения субстрата.

При непрерывной работе мБТЭ в течение трех недель в открытой кювете не происходило загрязнения биорецептора другими микроорганизмами, что подтверждается высевом на чашках Петри. В качестве практического применения БТЭ применили заряженный им конденсатор емкостью в 30000 мкФ для питания устройства с Bluetooth-передатчиком и тремя сенсорами (температура, влажность, освещенность) в течение 2 минут чистого времени, с периодичностью включения 80 минут.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и ДНТ в рамках научного проекта № 19-58-45011.

Изучение фотоэлектрохимических процессов на границах раздела фаз с помощью методов микроэлектродного детектирования

Рыжков Н.В., Скорб Е.В.

Университет ИТМО, г. Санкт-Петербург, e-mail: ryzhkov@itmo.ru

Недавно было показано, что при сфокусированном облучении на поверхности анодированного Ti/TiO_2 в водных растворах генерируется градиент рН. Фотокаталитическая активность TiO_2 основана на фотогенерированных электронно-дырочных парах. Дырки достигают границы раздела полупроводник-водный раствор и вызывают фотолиз воды с образованием потока протонов. Образующиеся протоны запускают распространяющуюся «рН-волну». Такие ‘протонные поля’ позволяют управлять свойствами рН-чувствительных наносистем¹ и модельных живых объектов. Большой интерес для индустрии наносистем представляет потенциальное применение ‘протонных волн’ для запуска самоорганизации супрамолекулярных систем с помощью света. Градиенты концентрации протонов в таком случае подобны полям концентраций морфогенов, веществ, вырабатываемых в каком-либо участке развивающегося организма в определенной концентрации, распространяющихся диффузным путем и воздействующих на клетки, определяя их дальнейший путь развития. Как градиенты морфогенов обуславливают сложную морфологию живых тканей, так и характеристики протонных градиентов влияют на морфологии супрамолекулярных сборок. Для пространственной и временной характеристики распространения светоиндуцированных протонных потоков использовался метод микроэлектродного детектирования (Scanning Ion-selective Electrode Technique, SIET).

В основе метода SIET лежит принцип классической потенциометрии, который в данном случае реализован в микрометровом масштабе с помощью стеклянных капиллярных микроэлектродов. Возможно как измерение концентрации ионов на микрорасстоянии от активной поверхности в растворе в отдельной точке внутри облученной области, так и картирование с микрометровым разрешением. Методом SIET было исследовано изменение фотокаталитической активности TiO_2 -фотоэлектродов

при нанесении на их поверхность полиэлектролитов. Предложен способ повышения эффективности преобразования электромагнитной энергии в химический градиент.

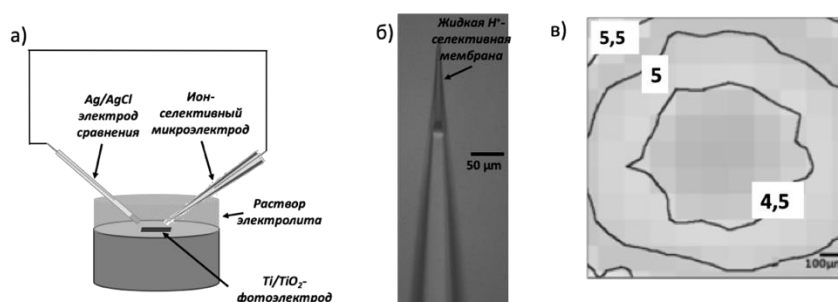


Рис.1. а) схема SIET-установки, б) стеклянный капиллярный рН-чувствительный микроэлектрод, в) пример карты рН

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90163.

Литература

1. Ryzhkov N.V. A platform for light-controlled formation of free stranding lipid membranes / N.V. Ryzhkov, E.V. Skorb // J. R. Soc. Interface. – 2020.

Влияние природы углеродных наноматериалов – модификаторов на электрохимические характеристики сенсора для определения Триазида

*Сараева С.Ю., Ивойлова А.В., Никифорова А.А., Малахова Н.А.,
УрФУ им. Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, e-mail: s.yu.saraeva@urfu.ru*

Новый высоко эффективный противовирусный российский препарат Триазид (5-метил-6-нитро-7-оксо-1,2,4-триазоло[1,5-а]пиримидинид аргинина моногидрат, ТД) проходит клинические испытания в институте гриппа (г. Санкт-Петербург) и как лекарственное средство нуждается в аналитическом контроле.

В настоящее время для вольтамперометрического определения основного вещества фармпрепаратов успешно применяют толстопленочные углеродосодержащие электроды (ТУЭ), которые просты и дешевы в изготовлении, исключают операцию механической обработки поверхности и «эффект памяти». Однако на нативной поверхности ТУЭ токи восстановления ТД выражены слабо. Для улучшения вольтамперометрического отклика достаточно часто применяют модифицирование поверхности электрода углеродными наноматериалами (УНМ).

Цель работы: оценка влияния природы УНМ-модификаторов на электрохимические характеристики ТУЭ для определения ТД.

Катодные вольтамперограммы ТД регистрировали в квадратно-волновом режиме в буферном растворе Бриттона-Робинсона ($\text{pH} = 7 \pm 0.2$) в присутствии 0.01 М раствора Na_2SO_3 в интервале потенциалов от (-0.40) до (-1,4) В при скорости развертки 150 мВ/с и амплитуде импульса 50 мВ. Для регистрации импедансных спектров использовали модельную систему $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. В качестве модификаторов использовали суспензии

сажи марки Cabot N220 (СВ) и СВ после функционализации (СВФ) согласно [1] концентрации 1.25 г/л, многостенных углеродных нанотрубок (УНТ) с диаметром 110-170 нм концентрации 0.5 г/л. Полученные результаты приведены в табл. 1 (ФШ – фактор шероховатости, σ – полуширина пика).

Таблица 1 – Электрохимические характеристики электродов

УНМ	$C(\text{TД}) = 250 \text{ мг/л}$				$C([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$				
	i , мкА·см ⁻²	E_p , В	I_p , мкА	σ , В	ФШ	I_a/I_k	ΔE , В	R_{ct} , Ом	«Время жизни» суспензии
–	172	-1.28	8.5	0.4	0.50	0.93	0.81	$1.9 \cdot 10^5$	–
СВ	113	-0.78	12.4	0.2	1.10	0.97	0.22	< 10	> 30 дней
СВФ	617	-0.75	85.0	0.2	1.38	1.04	0.20	< 5	> 30 дней
УНТ _(110-170 нм)	284	-0.74	35.3	0.2	1.24	1.01	0.22	136	> 7 дней

Согласно данным табл. 1, для определения ТД предпочтительно использовать ТУЭ, модифицированный функционализированной сажой.

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ № 19-29-08015.

Литература

1. Ibanez-Redin G. Effect of carbon black functionalization on the analytical performance of a tyrosinase biosensor based on glassy carbon electrode modified with dihexadecylphosphate film / G. Ibanez-Redin, T.A. Silva, F.C. Vicentini, O. Fatibello-Filho // Enzyme and Microbial Technology. – 2018. – V. 116. – P. 41 – 47

Структурирование рецепторного слоя электрохимических иммуносенсоров с применением малых органических молекул

*Свалова Т.С., Медведева М.В., Сайгушкина А.А., Зайдуллина Р.А., Малышева Н.Н.,
Ждановских В.О., Михалева Л.А., Матерн А.И., Козицина А.Н.
Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург,
e-mail: t.s.svalova@urfu.ru*

Поиск новых оригинальных кросс-линкеров и способов структурирования рецепторного слоя электрохимических иммуносенсоров является актуальной задачей развития биосенсоров.

Нами изучено влияние взаимного положения заместителей в молекуле аминокислоты (АБК) на эффективность электроосаждения и карбодиимидную емкость платиновых электродов. Максимальное блокирование поверхности электрода имеет место в случае осаждения п-АБК, максимальная карбодиимидная емкость характерна для электродов, модифицированных м-АБК. Формирование тонкого функционального слоя возможно в случае электрохимического осаждения 1,2,4-триазоламинокарбоновой кислоты, поскольку в условиях проведения реакции радикал переходит в форму триазолиевого катиона, неспособного к дальнейшему химическому взаимодействию в приэлектродном слое [1].

Предложен оригинальный подход к иммобилизации антител посредством реакции медькатализируемого азид-алкинового циклоприсоединения. Катализатором реакции служили продукты электрохимического окисления наночастиц меди, включенных в пленку поливинилбензилазида, электрохимически осажденного на поверхности углеродсодержащего электрода. В качестве кросс-линкера использовали пропаргил-N-гидроксисукцинимид [2].

На основании полученных результатов предложены безметочные электрохимические иммуносенсоры для определения бактерий *E.coli* и раково-эмбрионального антигена.

Исследование выполнено при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант МК №075-15-2020-513).

Литература

1. Svalova T. Modification of gold electrode via electrografting of the in situ generated 3 - carboxy - 1,2,4 - triazoldiazonium salt for label - free determination of carcinoembryonic antigen / T. Svalova, A. Saigushkina, A. Kozitsina // *Electroanal.* – 2020. – V. 32(4). – P. 698-705
2. Svalova T. A label-free impedimetric immunosensor based on covalent immobilization of anti-E. Coli antibody via a copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition reaction / T. Svalova, M. Medvedeva, A. Kozitsina // *Analytical and bioanalytical chemistry.* – 2020. – V. 412 (21). – P. 5077-5087

Электрохимическое определение феррата (VI) в водных средах

*Семенова Е.А., Ярошенко С.В., Кудряшов Д.В., Наволоцкая Д.В., Ермаков С.С.
Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
г. Санкт-Петербург, e-mail: semenova.e.a.0506@gmail.com*

Проект «One Drop» посвящен разработке и созданию мобильной установки для очистки воды, основанной на использовании феррата в качестве очищающего агента.

Ферраты - это соединения железа с высокими степенями окисления (+4, +5, +6, +8). Интерес к ферратам обусловлен их высокой окислительной способностью ($E = 2.2$ В), отсутствием побочных вредных органических производных после реакции окисления и образованием коагулянта, $Fe(OH)_3$, в ходе реакции восстановления.

В данной работе феррат (VI) синтезировали методом мембранного электролиза. Для оптимизации процесса синтеза феррата необходимо его количественное определение. Работа мобильной установки подразумевает непрерывный синтез феррата (VI) в проточном электролизере. Было необходимо решить две аналитические задачи:

1. разработать надёжную лабораторную методику количественного определения феррата (VI) для анализа синтезированных растворов феррата (VI);
2. разработать и создать систему для онлайн-анализа непрерывно синтезируемого раствора феррата (VI) в проточном электролизере для контроля эффективности процесса синтеза в реальном времени.

Для решения первой задачи было выбрано автоматическое потенциометрическое титрование. В качестве индикаторного электрода использовался платиновый,

а в качестве электрода сравнения – хлорсеребряный. Титрование феррата (VI) проводили с помощью раствора хромита. Время анализа - 15 минут. Минимально определяемая концентрация феррата (VI) по разработанной методике составила 4.89×10^{-4} М. В качестве референтного метода использовалась спектрофотометрия. Отклонение результатов потенциометрического титрования от результатов спектрофотометрии составляет 3-5 %.

Для решения второй задачи была выбрана прямая потенциометрия. Для измерений были использованы индикаторный платиновый электрод и хлорсеребряный электрод сравнения. Данный метод позволил следить за изменением потенциала системы в анодном пространстве электролизера непосредственно в процессе синтеза феррата (VI). Такой способ установления концентрации феррата (VI) разрабатывался как референтный для проточной фотометрии, изначально используемой для контроля концентрации феррата (VI) в синтезируемом растворе.

Помимо потенциометрии для определения малых концентраций феррата (VI) использовали амперометрическое титрование в двух режимах: классическом и коммутационном. Для амперометрического титрования были выбраны следующие электроды: стеклоглеродный рабочий электрод, хлорсеребряный электрод сравнения, платиновый вспомогательный электрод. В качестве титранта использовали раствор хромита. Минимальная концентрация феррата (VI), которую удалось определить с помощью метода амперометрического титрования в классическом режиме, составила 7.2×10^{-5} М, в коммутационном режиме – 2.9×10^{-5} М. То есть применение коммутационного режима измерения тока позволило понизить минимально определяемую концентрацию феррата (VI) в 2.5 раза.

Результаты участия Государственного первичного эталона на основе кулонометрии ГЭТ 176 в международных ключевых сличениях

Собина А.В., Шимолин А.Ю., Зыскин В.М.

*Уральский научно-исследовательский институт метрологии – филиал
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева», г. Екатеринбург, e-mail: sobinaav@uniim.ru*

В соответствии с федеральным законом №102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений», государственные первичные эталоны единиц величин обеспечивают воспроизведение, хранение и передачу единицы величины с наивысшей в Российской Федерации точностью и подлежат обязательному сличению с национальными эталонами других стран. Участие в ключевых сличениях является обязательным условием для подтверждения измерительных возможностей национальных метрологических институтов.

В Уральском научно-исследовательском институте метрологии с 2010 г. разработан и функционирует Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176. В настоящее время, по завершению ряда работ по совершенствованию эталона, ГЭТ 176 включает

в себя три эталонные установки, реализующие методы кулонометрического титрования, кулонометрии с контролируемым потенциалом и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. ГЭТ 176 принимает активное участие в международной деятельности, в частности за период с 2014 по 2020 гг. в рамках Консультативного Комитета по количеству вещества – Метрология в химии и биологии кулонометрические эталонные установки приняли участие в 9 международных сличениях, 6 из которых ключевые (CCQM-K34.2; CCQM-K96; CCQM-K48.2 (CCQM-K114); CCQM-K34.2016; CCQM-K143; CCQM-K152). Информация обо всех ключевых сличениях доступна на сайте МБМВ (www.bipm.org).

Основной формат проведения сличений подразумевает исследование однородности и стабильности образцов для сличений, затем их одновременную рассылку участникам, обработку и анализ результатов, установление опорного значения ключевого сличения, а также степени эквивалентности для каждого участника (участниками ключевых сличений являются национальные метрологические институты (НМИ) или так называемые назначенные институты). Другой формат проведения ключевого сличения – проверка способности НМИ изготавливать стандартные образцы с заданными значениями содержания целевого компонента (например, CCQM-K143).

Успешное участие в международном ключевом сличении позволяет НМИ заявить калибровочные и измерительные возможности (calibration and measurement capabilities - CMC) и обеспечить глобальное информирование потенциальных потребителей метрологического сервиса. В области измерений содержания компонентов основными видами метрологического сервиса НМИ являются стандартные образцы с аттестованными значениями содержания компонентов и проверки квалификации испытательных лабораторий (межлабораторные сличительные испытания). По результатам успешного участия ГЭТ 176 в сличениях в базу данных МБМВ внесены 20 строк CMC и 7 типов стандартных образцов чистых веществ.

Выполнение Россией Соглашения о взаимном признании результатов измерений и сертификатов калибровки, выдаваемых национальными метрологическими институтами (CIPM MRA), способствует снятию торговых барьеров и расширению международного сотрудничества.

Электрохимическое окисление нуклеиновых кислот на печатных графитовых электродах, модифицированных Берлинской лазурью

Супрун Е.В.¹, Карпова Е.В.², Хмельва С.А.¹, Радько С.П.¹, Карякин А.А.²

¹Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Научно-исследовательский институт биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича», г. Москва

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», г. Москва, e-mail: lenasuprun@mail.ru

Нуклеиновые кислоты – биополимеры, отвечающие за хранение и передачу наследственной информации, – представляют большой интерес для современной аналитической химии, служа универсальными маркерами, как заболеваний,

так и загрязнений окружающей среды. Электрохимическая активность нуклеиновых кислот открывает новые перспективы для решения различных биомедицинских задач. Соединение электроанализа с биохимическими приёмами амплификации ДНК и РНК – путь к ультрачувствительным портативным (био)сенсорам для анализа *in situ*. С этой целью необходимо выявить влияние структуры макромолекул на их электрохимическое поведение, а также разработать новые, более чувствительные способы детекции нуклеиновых кислот.

Известно, что ДНК и РНК способны окисляться на поверхности углеродных электродов за счёт превращений азотистых оснований, входящих в их состав. Все нуклеиновые основания электроактивны. Тем не менее токи прямого окисления нуклеиновых кислот сравнительно невелики, а соответствующие электродные реакции требуют значительных перенапряжений (около 0.7 В и выше). Использование электрокатализаторов позволяет в какой-то мере преодолеть эти трудности.

В данном исследовании в качестве катализатора окисления азотистых оснований и нуклеиновых кислот рассмотрен гексацианоферрат железа, или Берлинская лазурь (БЛ). БЛ широко известна, благодаря своему свойству катализировать электровосстановление пероксида водорода. Помимо этого, показано, что БЛ ускоряет окисление некоторые органических и неорганических соединений. Недавно было открыто усиление БЛ сигнала специфического окисления аминокислот и белков [1]. Можно предположить, что БЛ будет влиять и на окисление нуклеиновых кислот и их мономеров, так как потенциалы реакций азотистых оснований и окисления БЛ в редокс форму Берлинский зелёный близки. Эта гипотеза была проверена при помощи циклической вольтамперометрии (в области от 0 до 1 В) и проточно-инжекционного анализа при постоянном потенциале. Были протестированы азотистые основания, нуклеотиды, олигонуклеотиды и препараты ДНК разной молекулярной массы. Модификация электродов БЛ приводила к снижению потенциала пика окисления нуклеиновых кислот и их мономеров, а также в несколько раз увеличивала чувствительность определения.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект №19-14-00247).

Литература

1. Suprun E. V. Advanced electrochemical detection of amino acids and proteins through flow injection analysis and catalytic oxidation on Prussian Blue / E. V. Suprun, E.V. Karpova, S.P. Radko, A.A. Karyakin // *Electrochim. Acta.* – 2020. – V. 331. – P. 135289.

Электрохимическое определение вирусов с использованием screen-printed электродов, модифицированных полиэлектролитными слоями

Стеколыщикова А.А., Николаев К.Г., Скорб Е.В.

*Университет ИТМО, Научно-образовательный центр ИнфоХимии,
г. Санкт-Петербург, e-mail: aastekolshchikova@itmo.ru*

Ранняя, точная и быстрая диагностика вирусов имеет решающее значение для сдерживания их распространения и улучшения здоровья человека. Современные методы, используемые для обнаружения вирусов в биологических жидкостях человека, имеют ограничения, связанные с длительным временем анализа и с требованиями к проведению анализа высококвалифицированным персоналом. Анализ проводится на дорогостоящих приборах в лабораторных условиях, и, следовательно, не представляет возможностей для миниатюризации и переходу к Point-of-Care анализу. Учитывая вышеизложенное, поиск методов быстрого, чувствительного и селективного обнаружения вируса в окружающей среде, жидкостях организма и тканях по-прежнему остается сложной задачей [1].

В данной работе разрабатывается электрохимическая иммуносенсорная система для обнаружения антигена вируса энцефалита, в качестве модельной системы, которая может быть выполнена с помощью простых инструментов.

Система сочетает в себе преимущества оптического иммуноферментного анализа и электрохимических методов. По сравнению с традиционными оптическим иммуноанализом, электрохимические иммуносенсоры характеризуются быстрым действием, дешевизной, портативностью и простотой в использовании контрольно-измерительных приборов, большими возможностями к миниатюризации и непрерывному мониторингу в режиме реального времени.

Подходящая иммобилизация биопознавательного элемента, такого как антиген или антитело, на поверхности преобразователя имеет важное значение для разработки чувствительных и аналитически-надежных иммуносенсоров.

В данной работе для проведения электрохимического иммуноферментного анализа, для достижения селективности, предлагается использование screen-printed электродов, модифицированных нанослоями полиэлектролитов. Нанослои полиэлектролитов обладают свойствами, близкими к белковым структурам, а именно, распределённым одноименным зарядом (ионными группами) вдоль всего углеродного скелета. Изоляция чувствительного слоя антител от анализируемого раствора адсорбированными слоями полиэлектролитов позволит предотвратить неспецифические взаимодействия путем электростатического отталкивания. При этом будут сохранены взаимодействие антиген целевого вируса – антитело. Таким образом, достигается селективность предлагаемой тест-системы. Многослойные полиэлектролиты могут быть использованы также для контроля адсорбции антител и антигенов на каждом этапе сборки электрохимических иммуносенсоров, что приводит к повышению чувствительности иммуноанализов.

Литература

1. Krejcova L. Electrochemical sensors and biosensors for influenza detection / L. Krejcova, D. Hunek, P. Michalek, V. Milosavljevic, P. Kopel, O. Zitka, M. Konecna, J. Kynicky, V. Adam, J. Hubalek, R. Kizek // Int J Electrochem Sci. – 2012. – V. 7 (11). – P. 10779-10801.

Потенциометрические сенсорные системы для определения антиоксидантной активности

Тарасов А.В.

*Уральский государственный экономический университет, г. Екатеринбург,
e-mail: tarasov_a.v@bk.ru*

Потенциометрические сенсорные системы, как правило, состоят из двух электродов, один из которых всегда является электродом сравнения (ЭС). Правильность измерений определяется стабильностью его потенциала. Развитие толстопленочных и тонкопленочных технологий привело к разработке твердотельных электродов сравнения (ТЭС), также называемых ЭС без жидкостного перехода. ТЭС планарного типа особо привлекают внимание, поскольку они могут быть использованы в различных пространственных ориентациях, что облегчает их интеграцию с электрохимическими датчиками. Наиболее часто используемым ЭС, в том числе в планарной твердотельной конфигурации, является хлоридсеребряный электрод. Хлоридсеребряный ТЭС не лишен недостатков. Потенциал такого электрода зависит от концентрации хлорид-анионов и неконтролируемо меняется в присутствии мешающих ионов (в том числе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$). Были предприняты многочисленные попытки изменения конструкции хлоридсеребряного ТЭС с целью обеспечения его потенциальной стабильности в анализируемом растворе, включающие использование легированных электролитом полимерных материалов, наружных защитных покрытий и другие. Однако такие хлоридсеребряные ТЭС характеризуются сложностью изготовления, а их многослойная конструкция в составе сенсора может блокировать аналитический сигнал определяемого вещества.

В результате исследования [1] был разработан новый ТЭС планарного типа, который сохраняет постоянный потенциал в средах, содержащих ионы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Процесс изготовления этого электрода включает масштабируемую технологию трафаретной печати (screen printing) серебряного слоя и последующее электроосаждение труднорастворимого осадка, содержащего смесь хлорида и феррицианида серебра. Разработанный электрод служил ТЭС в составе потенциометрических сенсорных систем, предназначенных для определения антиоксидантной активности (АОА) пищевых и биологических образцов. Сенсорные системы, отличающиеся природой индикаторного электрода (платиновый screen-printed электрод [1, 2] или модифицированный наночастицами золота углеродный screen-printed электрод [3, 4]), были протестированы в потенциометрической оценке АОА безалкогольных [1, 4] и алкогольных [4] напитков, биологических жидкостей [1]

и кожи человека [3]. Мы также продемонстрировали новый способ оценки АОА фруктов и овощей с использованием потенциометрической сенсорной системы, исключающий подготовку (экстракцию) образцов перед выполнением измерений [2].

Исследования выполнялись при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00215.

Литература

1. Brainina Kh.Z. Silver chloride/ferricyanide-based quasi-reference electrode for potentiometric sensing applications / Kh.Z. Brainina, A.V. Tarasov, M.B. Vidrevich // *Chemosensors* – 2020. – V. 8(1). – P. 15
2. Brainina Kh. Contact hybrid potentiometric method for on-site and in situ estimation of the antioxidant activity of fruits and vegetables / Kh. Brainina, A. Tarasov, N. Stozhko, E. Khamzina, M. Vidrevich // *Food Chem.* – 2020. – V. 309. – P. 125703
3. Brainina Kh. Disposable Potentiometric Sensory System for Skin Antioxidant Activity Evaluation / Kh. Brainina, A. Tarasov, N. Stozhko, E. Khamzina, Y. Kazakov // *Sensors.* – 2019. – V. 19 (11). – P. 2586.
4. Тарасов А.В. Потенциометрическая сенсорная система на основе модифицированных толстопленочных электродов для определения антиоксидантной активности напитков / А.В. Тарасов, О.В. Чугунова, Н.Ю. Стожко // *Индустрия питания.* – 2020. – Т. 5(3). – С. 85-96

Анализ спектров электрохимического импеданса, полученных для полупроводниковых фотокатализаторов на основе силикатов висмута в различных электролитах

Шабалина А.В., Дубинина О.В., Водянкина О.В.

*Национальный Исследовательский Томский государственный университет, г. Томск,
e-mail: kamchatuska@rambler.ru*

Большой интерес исследователей к материалам на основе силикатов висмута связан с наличием у них перспективных для практического применения полупроводниковых, каталитических, акустооптических и других свойств. Одной из широко исследуемых областей применения полупроводниковых систем на основе силикатов висмута является использование их в качестве эффективных фотокатализаторов для процесса получения водорода под действием видимого излучения.

Изучение внутренней структуры полупроводника и фазовой границы раздела, а также химических/электрохимических процессов на границе раздела полупроводник – раствор позволяет глубже понять влияние состава и структуры полупроводниковых материалов и состава раствора на характер процессов, протекающих в исследуемой системе.

Одним из методов, позволяющих дать качественную и количественную оценку электрохимическим процессам, протекающим на границе между полупроводником

и раствором, является спектроскопия электрохимического импеданса (СЭИ). Данный метод позволяет получить информацию о механизмах и кинетике процессов, происходящих на поверхности электрода, без нарушения характера протекания этих процессов – в условиях, близких к равновесию. Элементы моделируемых эквивалентных схем можно интерпретировать в соответствии с физико-химической природой процессов. Несмотря на некоторую субъективность и неоднозначность интерпретации данных СЭИ, полученные результаты информативны и наглядны, что делает этот метод эффективным.

В данной работе спектры электрохимического импеданса были получены с использованием СНИ 660Е (СН Instruments, США). Исследования проводили в трех-электродной ячейке с рабочим импрегнированным графитовым электродом с нанесенным порошковым полупроводником, хлорид серебряным электродом сравнения (1 М КСl) и платиновой пластиной в качестве вспомогательного электрода. Измерения проводили в дистиллированной воде, 0.5 М Na₂SO₄, 0.05 М растворе глицерина и смеси глицерина с сульфатом натрия. СЭИ регистрировали в диапазоне частот 1–100000 Гц при потенциале разомкнутой цепи с амплитудой колебания в 10 мВ. На основе полученных спектров проводили моделирование эквивалентных схем и расчет параметров элементов схемы (сопротивление (R), емкость (C, CPE), диффузия (W)). Также были рассчитаны значения потенциала плоских зон (E_{fb}).

Были смоделированы два типа эквивалентных схем, описывающих процессы, протекающие в системе полупроводник–раствор: модифицированная схема Рэндельса и схема с элементами, описывающими поверхность, частично заблокированную адсорбцией. На основании значений E_{fb} были рассчитаны положения дна зоны проводимости и потолка валентной зоны для исследуемых образцов с использованием величин запрещенной зоны, полученных из спектров поглощения материалов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ (проект номер 19-73-30026)

Композиты на основе оксида графена в составе электрохимических биосенсоров

Шамагсумова Р.В., Ефимова О.Ю., Евтюгин Г.А.

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт
им.А.М.Бутлерова, г. Казань, e-mail: rezeda84190@mail.ru*

С момента открытия графен привлекает исследователей своими уникальными электрическими, механическими и электрохимическими свойствами. Вместе с тем, в составе электрохимических сенсоров графен и родственные материалы, такие как восстановленный оксид графена, часто не демонстрируют выдающихся характеристик в силу обратного «слипания» монослоев графена в процессе переноса на электрод - преобразователь сигнала. Одним из способов сохранения преимуществ применения графена в электроанализе является использование комбинированных покрытий или химической модификации графена для гидрофилизации его слоев или физического блокирования их объединения на электроде. Нами исследованы условия включения

в состав электродного покрытия углеродной черни (УЧ) и многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и их влияние на агрегацию частиц графена и эффективность электронного переноса. Восстановленный оксид графена получали, поляризуя модифицированный электрод при катодных потенциалах после нанесения покрытия на электрод. Методами циклической вольтамперометрии и спектроскопии электрохимического импеданса были определены электрохимические характеристики переноса электрона (коэффициент переноса и гетерогенная константа скорости), оценены обратимость реакции (по сигналу феррицианид-ионов как редокс-индикаторов), а также количественно оценено сопротивление переноса заряда и емкость границы электрод / раствор при варьировании соотношения углеродных компонентов слоя. С точки зрения достижения максимальной эффективной площади поверхности, константы скорости гетерогенного переноса наилучшие результаты получены для композитов восстановленный оксид графена-УЧ состава 1:1 и восстановленный оксид графена-МУНТ состава 1:3.

Композиты восстановленного оксида графена-УЧ были в дальнейшем использованы в составе ацетилхолинэстеразного биосенсора. В качестве медиатора окисления тиохолина – продукта гидролиза субстрата фермента - использовали пергидроксилированный пиллар[5]арен P5A. Имобилизацию фермента осуществляли путем карбодимидной сшивки. Оценено влияние состава поверхностного слоя на эффективность ферментативной реакции, а также на кинетические параметры ферментативной реакции и их рН-зависимость. Установлены оптимальные условия регистрации хроноамперометрического сигнала биосенсора на субстрат (ацетилтиохолин). Константы Михаэлиса составили 8.9×10^{-5} М, 2.1×10^{-4} М и 9.3×10^{-5} М для покрытий восстановленного оксида графена с P5A, восстановленного оксида графена с УЧ (1:3) и P5A, и для слоя УЧ-P5A, соответственно. Разработанные ферментные биосенсоры были использованы для определения лекарственных препаратов, применяемых при лечении болезни Альцгеймера (донепезил, берберин, гуперзин А и галантамин), обладающих обратимым ингибирующим действием на фермент. Наименьшие значения констант ингибирования были получены для биосенсоров на основе электродов, покрытых восстановленным оксидом графена и УЧ в составе 1:1. Концентрация I_{50} ингибитора, соответствующая 50% снижению сигнала биосенсора, составила 2 мкМ для донепезила, 1 мкМ для берберина, 0.5 мкМ для гуперзина и 2 мкМ для галантамина. Установлено разнонаправленное влияние покрытий на предел обнаружения и чувствительность определения, а также противоположное изменение пределов обнаружения берберина и других препаратов при изменении доли восстановленного оксида графена в слое. Полученные результаты могут найти применение для повышения селективности определения ингибиторов фермента.

Исследования проводили при поддержке гранта РФФИ 20-03-00207

Повышение точности стандартизации растворов тиосульфата натрия электрогенерированным йодом

Шимолин А.Ю., Собина А.В.

Уральский научно-исследовательский институт метрологии – филиал ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева» (УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева») г. Екатеринбург, e-mail: alex-shimolin@yandex.ru

Растворы тиосульфата натрия широко применяются в аналитической практике для определения содержаний окислителей по реакции окисления-восстановления. В работе приведены основные методические особенности электрогенерирования йода для стандартизации растворов тиосульфата натрия с применением государственного первичного эталона ГЭТ 176.

Благодаря ярко выраженным восстановительным свойствам растворы тиосульфата натрия применяются для количественного определения широкого перечня компонентов, проявляющих окислительные свойства. Однако из-за низкой стабильности тиосульфат натрия и его растворы не могут рассматриваться в качестве установочного вещества и требуют процедуры стандартизации перед применением. Традиционный способ стандартизации раствора тиосульфата натрия по ГОСТ 25794.2-83 представляет собой йодометрическое титрование по методу замещения с применением бихромата калия в качестве окислителя. При использовании стандартного образца состава бихромата калия ГСО 2215-81, выпускаемого с применением государственного первичного эталона ГЭТ 176 [1,2], относительная расширенная неопределенность результата стандартизации составляет от 0.5 % до 0.2 % ($k=2$).

Для повышения точности установления концентрации растворов тиосульфата натрия в рамках подготовки к участию ГЭТ 176 в международном ключевом сличении по количественному определению йодата калия ССQM-K152 был разработан кулонометрический способ стандартизации раствора тиосульфата натрия электрогенерированным йодом. Особенностью способа, отличающего его от способов, изложенных в [3] и [4], является постепенное добавление раствора тиосульфата натрия в кулонометрическую ячейку одновременно с генерированием йода таким образом, чтобы не допустить избытка ни одного из реагентов для минимизации неопределенности из-за испарения йода и разложения тиосульфата. Составлен бюджет неопределенности, который включает в себя как инструментальные источники неопределенности, так и источники, обусловленные химическими факторами. Относительная расширенная неопределенность измерения молярной концентрации тиосульфата натрия разработанным способом составила 0.0056% ($k=2$).

Данный способ стандартизации тиосульфата натрия электрогенерированным йодом был применен при выполнении измерений в рамках ключевого сличения ССQM-K152 «Количественное определение йодата калия», в котором УНИИМ принял участие с положительным результатом.

Литература

1. Собина А.В. Разработка государственного первичного эталона единиц массовой доли и массовой концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрического титрования / А.В. Собина // Екатеринбург: ФГУП «УНИИМ», ФГАОУ ВПО «УрФУ им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина», 2014. – с. 147.

2. Terentiev G.I. Application of Coulometric Titration for the Certification of Primary Reference Materials of Pure Substances / G.I. Terentiev, A.V. Sobina, A.J. Shimolin // American Journal of Analytical Chemistry. – 2014. – V. 5. – P. 559-565.
3. Asakai T. Precise coulometric titration of sodium thiosulfate and development of potassium iodate as a redox standard / T. Asakai, M. Murauama, T. Tanaka // Talanta. – 2007. – V. 73 (2). – P. 346-351
4. Ma L. Determination of the purity of potassium iodate by constant-current coulometry / L. Ma // Accred. Qual. Assure. – 2002. – V. 7. – P. 163-167

Электроаналитические возможности глубоких эвтектических растворителей

*Шишов А.Ю., Шевякова А.П., Наволоцкая Д.В., Семенова Е.А., Ермаков С.С.
Санкт Петербургский Государственный Университет, Институт Химии, кафедра
аналитической химии, г. Санкт-Петербург, e-mail: andrey.shishov.rus@gmail.com*

Глубокие эвтектические растворители в последнее время привлекают все больший интерес во многих областях науки в качестве альтернативы органическим растворителям и ионным жидкостям. В том числе они уже широко используются в аналитической химии. Они обычно состоят из двух или более компонентов, которые способны к самоассоциации, часто посредством образования водородной связи, что приводит к образованию эвтектической смеси с температурой плавления ниже, чем у каждого исходного компонента. С момента своего появления эвтектические растворители привлекают к себе значительное внимание благодаря своей низкой стоимости, простоте подготовки и экологичности.

В данном докладе будут представлены возможности использования глубоких эвтектических растворителей в электрохимических методах анализа. Будут рассмотрены варианты их использования в качестве среды для получения и модификации электродов, в качестве электролитов и в качестве экстрагентов для последующего электрохимического анализа. Планируется обсудить возможности и ограничения. Кроме того, в докладе будут рассмотрены общие вопросы терминологии и важные фундаментальные вопросы о стабильности и ограничениях использования эвтектических растворителей в химическом анализе.

Автор выражает благодарность Российскому научному фонду (проект № 18-73-00111) за финансовую поддержку.

Нанозимы на основе композитных наночастиц Берлинская лазурь-гексацианоферрат никеля для замены фермента пероксидазы

Щербачева Е.В., Карпова Е.В., Карякин А.А.

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, г. Москва
e-mail: scherbacheva.e@gmail.com*

Одним из наиболее быстроразвивающихся направлений в медицине на данный момент является разработка новых методов диагностики заболеваний на ранних стадиях. Иммуно-, ДНК- и РНК-анализы крови позволяют определять онкомаркеры и вирусные антигены (например, гепатит А, В и С), а также эффективно контролировать протекание аутоиммунных заболеваний. Однако подобным биоанализам присущи два значительных недостатка - высокая стоимость анализа и нестабильность ферментов. Замена ферментных меток-пероксидаз наночастицами, имитирующими активность фермента, позволяет решить обе проблемы. Уникальные структурные и физико-химические свойства наночастиц Берлинской лазури (НЧ БЛ) делают их наиболее перспективной заменой пероксидазы.

Недавно был разработан новый метод синтеза НЧ БЛ [1], который позволяет получать нанозимы, обладающие высокой каталитической активностью и в то же время специфичные в реакции восстановления пероксида водорода. Однако, синтезированные НЧ БЛ оказываются недостаточно стабильными при рН раствора выше 5, что необходимо для работы с биологическими жидкостями. Для расширения рабочего диапазона рН были синтезированы композитные наночастицы БЛ - гексацианоферрат никеля (БЛ-NiГЦФ). Сам NiГЦФ не обладает каталитической активностью в реакции восстановления H_2O_2 , но при этом механически и химически более стабилен. [2].

Нами было произведено осаждение NiГЦФ на НЧ БЛ ($d \approx 32$ нм). Путем варьирования концентраций солей железа и никеля при синтезе были получены НЧ различного диаметра – от 40 до 150 нм. Размеры частиц определяли с помощью метода динамического светорассеяния и подтверждали с применением просвечивающей электронной микроскопии.

Константа инактивации композитных НЧ в фосфатно-цитратном буфере с рН 7.4 составляет от $7.7 \cdot 10^{-4}$ (для НЧ $d \approx 52$ нм) до $2.07 \cdot 10^{-4}$ (для НЧ $d \approx 155$ нм), т.е. константу удалось снизить в 4-8 раз относительно значений для НЧ БЛ с аналогичными размерами. При изучении каталитических свойств полученных частиц ($d \approx 52$ нм) в реакции окисления 3,3',5,5'-тетраметилбензидина пероксидом водорода значение k/K_m составило $0.34 \cdot 10^6 M^{-1} \cdot c^{-1}$, что практически совпадает со значением для НЧ БЛ ($d \approx 60$ нм) ($0.35 \cdot 10^6 M^{-1} \cdot c^{-1}$ [1]).

Путем нанесения НЧ БЛ-NiГЦФ на поверхность трехэлектродной планарной структуры были получены сенсоры на перекисид водорода, сохраняющие 90% значения начального отклика как минимум в 5 раз дольше, чем сенсоры, модифицированные с помощью НЧ БЛ. Дальнейшая работа будет направлена

на создание и совершенствование (био)сенсоров модифицированных НЧ БЛ-NiГЦФ. Также перспективным является направление работ по модификации планарных структур путем добавления наночастиц на этапе нанесения углеродной пасты.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-13-00131).

Литература

1. Komkova M.A. Catalytically synthesized Prussian Blue nanoparticles defeating natural enzyme peroxidase / M.A. Komkova, E.E. Karyakina, A.A. Karyakin // JACS. – 2018. – V. 140. – P. 11302.
2. Karpova E.V. Iron–nickel hexacyanoferrate bilayer as an advanced electrocatalyst for H₂O₂ reduction / E.V. Karpova, E.E. Karyakina, A.A. Karyakin // RSC adv. – 2016. – V. 6. – P. 103328-103331.

Вольтамперометрическая сенсорная система на основе «умных полимеров» для распознавания цистеин содержащих препаратов

*Яркаева Ю.А., Дубровский Д.И., Зильберг Р.А., Майстренко В.Н.
Бакирский государственный университет, г. Уфа,
e-mail: julijajarkaeva05@gmail.com*

Вольтамперометрические сенсоры и сенсорные системы на основе модифицированных электродов широко применяются для решения различных задач, таких как установление состава и оценка качества напитков, масел, технических жидкостей и др. Кроме содержания активных компонентов в настоящее время актуальной задачей является надежное установление подлинности распознаваемых веществ, в особенности лекарственных средств и биологически активных пищевых добавок.

В представленной работе разработаны и изучены вольтамперометрические сенсоры и сенсорная система на основе золотых электродов, модифицированных полимерными пленками хлорированных полифталидилидендифенила (ПФД), полифталидилиден-флуорена (ПФФ) и бромированного ПФД, содержащими высокоупорядоченные функциональные группы и заместители в фениленовых кольцах основной цепи и фталидных циклах. С использованием методов вольтамперометрии, электрохимической импедансной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии изучены морфология поверхности электродов, модифицированных указанными полимерами, электрохимические и аналитические характеристики сенсоров и сенсорной системы, установлены природа электродных процессов, оптимальные параметры регистрации аналитических сигналов. С использованием предложенных сенсоров и сенсорной системы с хемометрической обработкой сигналов-откликов показана возможность распознавания производителей препаратов, содержащих цистеин. Применение вольтамперометрической сенсорной системы позволяет существенно повысить процент правильно распознанных образцов по сравнению с регистрацией вольтамперограмм на одном электроде.

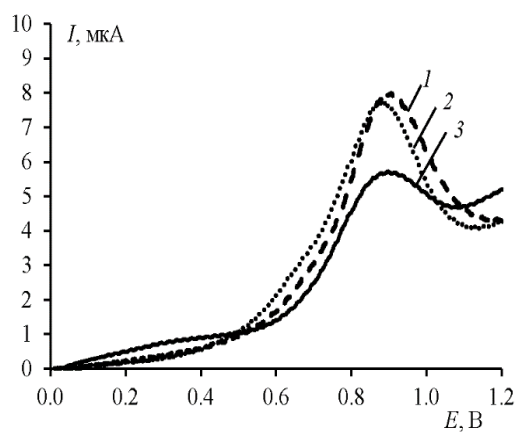


Рис. 1. Линейные вольтамперограммы раствора 0.6 мМ цистеина ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$, pH 6.86, 100 мВ/с, $t_b = 120$ с) на электродах, модифицированных ПФД-Cl (1), ПФД-Br (2), ПФФ-Cl (3)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-03-00537

Стендовые доклады

Новые возможности вольтамперометрического определения глицина и метионина на органо-модифицированных электродах

*Ауелбекова А.Ж., Слепченко Г.Б.
НИ ТПУ, г. Томск, e-mail: gracio888@mail.ru*

Базовым методом анализа качества субстанций и готовых лекарственных средств является высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), а также оптические методы анализа для определения аминокислот. Наряду с этими методами широко используются электрохимические методы анализа, о чем говорит проведенный нами обзор методов определения аминокислот за последние десять лет. В связи с этим развитие вольтамперометрического метода определения глицина и метионина представляет перспективное направление в аналитической химии, а разработка методик количественного определения этих аминокислот является, на наш взгляд, актуальной задачей.

Ранее авторами был предложен способ поверхностной модификации графитовых электродов арилдиазоний тозилатами $\text{ArN}_2^+\text{OTs}^-$, которые обладают уникальной стабильностью, безопасностью в обращении и в отличие тетрафторборатов, широко используемых для поверхностной модификации, хорошо растворимы в воде и многих органических растворителях. Нами изучена кинетика восстановления аминокислот на органо-модифицированном электроде и выбраны условия их вольтамперометрического определения. Совместное определение метионина и глицина на буферных растворах вольтамперометрическим методом на графитовом, модифицированный 4 азофенилбензилдиазоний тозилатом, электроде включает концентрирование электроактивного соединения на поверхности электрода и получение аналитического сигнала при изменении потенциала.

Получены градуировочные зависимости глицина и метионина на графитовом и органо-модифицированном электроде в диапазоне от $2 \cdot 10^{-5}$ до $8 \cdot 10^{-7}$ М, из которых видно, что использование органо-модифицированного электрода позволило увеличить чувствительность аминокислот в 2-3 раза.

Таким образом, положительное влияние модификатора на чувствительность электрода можно объяснить образованием комплекса модификатор-исследуемое вещество на поверхности электрода. Данный процесс может способствовать концентрированию исследуемого вещества в приэлектродном пространстве, повышая тем самым аналитический сигнал.

Селективное вольтамперометрическое определение тироксина и мочевой кислоты на электроде, модифицированном бинарной системой золото-никель

*Ахматханова Ф.Ф., Ильина М.А., Челнокова И.А., Шайдарова Л.Г., Будников Г.К.
КФУ, Химический институт им. А.М. Бутлерова, г. Казань
e-mail: marina_ilina16@mail.ru*

Тироксин является тиреоидным гормоном, вырабатываемым клетками щитовидной железы. Избыток или недостаток тироксина может привести к патологиям, а именно к гипертиреозу и гипотиреозу. Таким образом, для выявления патологии

и проведения лекарственной терапии необходим экспрессный и высокочувствительный контроль содержания тироксина. В ряде случаев, у больных гипотиреозом развивается подагра, поэтому актуальной задачей является совместное определение тироксина и мочевой кислоты. Весьма перспективным для определения органических соединений является метод вольтамперометрии с химически модифицированными электродами, который отличается высокой чувствительностью, экспрессностью и простотой.

В настоящей работе сопоставлена каталитическая активность частиц золота, никеля, а так же бинарной системы Au-Ni, иммобилизованных на поверхность стеклоуглеродного электрода (СУ) при электроокислении тироксина, а так же рассмотрена возможность совместного определения тироксина и мочевой кислоты.

На немодифицированном СУ сигнал окисления тироксина необратим, при этом величина регистрируемого тока составляет менее 1 мкА. Установлено, что иммобилизованные частицы золота и никеля проявляют каталитическую активность при окислении тироксина, что проявляется в увеличении тока окисления модификатора в присутствии субстрата. При сопоставлении каталитических свойств установлено, что бинарная система Au-Ni проявляет большую каталитическую активность, чем индивидуальные металлы. Разработан способ вольтамперометрического определения тироксина, который был апробирован при анализе лекарственных препаратов. Относительное стандартное отклонение полученных результатов не превышает 5 %.

Предложен способ совместного вольтамперометрического определения тироксина и мочевой кислоты на СУ с бинарной системой Au-Ni, разница потенциалов пиков окисления составляет 0.70 В. Градуировочные графики тироксина и мочевой кислоты линейны в диапазоне концентраций от 1×10^8 до 1×10^3 М и 1×10^6 до 1×10^3 М соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Казанского (Приволжского) федерального университета.

Изучение комплексобразования новых фосфоновых кислот с катионом Ga³⁺ потенциометрическим методом

*Барсамян Р.Т.¹, Цебрикова Г.С.², Соловьев В.П.², Рагулин В.В.³, Кудряшова З.А.^{1,2},
Баулин В.Е.^{2,3}, Цивадзе А.Ю.²*

¹*Российский технологический университет – МИРЭА, г. Москва,*

e-mail: romabarsamyan@gmail.com

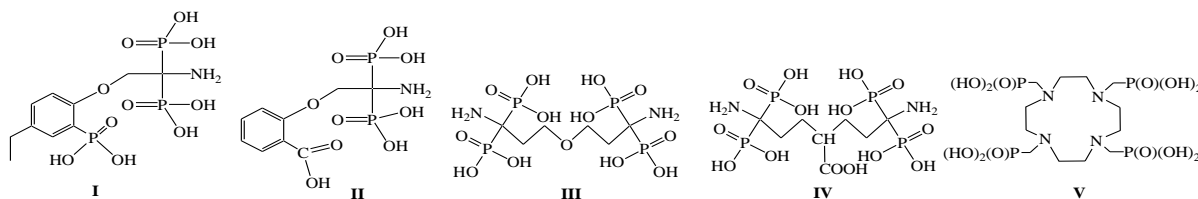
²*ИФХЭ РАН, г. Москва*

³*ИФАВ РАН, Московская область, Черноголовка*

Современные остеотропные радиофармпрепараты (РФП), как правило, представляют собой координационные соединения радионуклида с органическим комплексообразующим соединением – лигандом, который должен обеспечивать быстрое и эффективное связывание радионуклида и его адресное накопление в костных тканях. Водорастворимые фосфоновые кислоты обладают способностью к связыванию с гидроксипатитом, основным компонентом неорганического матрикса кости, поэтому их можно использовать в качестве компонентов препаратов. Для разработки эффективных РФП ⁶⁸Ga, одного из наиболее популярных диагностических изотопов

в ядерной медицине, важной задачей является определение констант устойчивости.

В настоящей работе получены фосфоновые кислоты **I-V** – новые производные оксифенилфосфоновой (**I**), салициловой (**II**), амидифосфоновых (**III, IV**) кислот и циклена (**V**). Методом потенциометрического титрования с помощью программы СНЕМЕQUI определены константы протонирования кислот и константы устойчивости их комплексов с катионом Ga^{3+} .



Установлено, что наименьшей устойчивостью в изучаемом ряду обладают комплексы Ga^{3+} с лигандами **I** и **II**. Предварительные расчеты показали, что константа устойчивости комплекса Ga^{3+} с лигандом **IV**, равная 13.90, немного ниже $\lg K_{\text{GaL}}=16.18$ для комплекса Ga^{3+} с лигандом **III**. Возможно, это связано со стерическими препятствиями при формировании комплекса с депротонированным лигандом **IV**. Константы устойчивости $\log K_{\text{GaL}}$ депротонированных лигандов **III** и **IV** значительно уступают соответствующей константе комплекса Ga^{3+} с кислотой **V**. Введение в расчеты учета гидролиза галлия позволило уточнить значение ранее полученной [1] константы комплекса Ga^{3+} с кислотой **V**: $\log K_{\text{GaL}}=33.86$.

Работы по синтезу кислот выполнены при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00262). Потенциометрические исследования выполнены за счет средств РНФ (грант № 19-13-00294).

Литература

1. Цебрикова Г.С. Изучение комплексообразования нитрата галлия(III) с 1,4,7,10-тетраазациклододекан-1,4,7,10-тетракис(метилфосфононовой кислотой) / Г.С. Цебрикова, Р.Т. Барсамян, В.П. Соловьев, З.А. Кудряшова, В.Е. Баулин, Ю. Ван, А.Ю. Цивадзе // Изв.АН.Сер.Хим. – 2018. – С. 2184-2187

Различные подходы для определения мельдония: аналитические возможности

*Бейлинсон Р.М., Медянцева Э.П., Явишева А.А., *Еремин С.А.*

*Казанский федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова,
г. Казань, e-mail: rvarlamo@mail.ru*

**Московский государственный университет, г. Москва*

В настоящее время мельдоний представляет собой лекарственный препарат, применяемый для устранения недостатка энергии и ускорения метаболизма в тканях при различных хронических заболеваниях и функциональных нарушениях. Поскольку препараты, содержащие мельдоний, обладают большим спектром побочных действий, то содержание мельдония в таких лекарственных препаратах и биологических жидкостях следует строго контролировать.

Один из современных подходов к анализу лекарственных соединений, выявлению фальсифицированной продукции заключается в использовании различных

биосенсоров, что обеспечивает необходимую чувствительность, в отдельных случаях, селективность определений. И в этом плане определенные преимущества (доступность биологического материала, дешевизна и т.д.) могут иметь биосенсоры на основе тканей растений и животных.

Изучение действия мельдония на иммобилизованные ферменты: тирозиназу и пероксидазу хрена, входящие в состав биочувствительной части амперометрического биосенсора на основе печатных электродов показало, что в присутствии мельдония наблюдается уменьшение величины аналитического сигнала в области концентраций от 1×10^{-9} до 1×10^{-6} М в случае тирозиназного биосенсора и от 1×10^{-11} до 1×10^{-6} М в случае пероксидазного биосенсора. Степень (процент) ингибирования при действии на фермент – субстратные системы: фенол – тирозиназа и фенол – пероксидаза хрена составляет для мельдония от (79 ± 1) до $(70.0 \pm 0.8)\%$ в изученной области концентраций.

Использование в составе сенсоров различных наноструктурированных материалов: фуллерен C_{60} , углеродные нанотрубки (УНТ), наночастицы золота (НЧ Au), наночастицы никеля (НЧ Ni), и нанокомпозитов на их основе: фуллерен C_{60} / НЧ Au, УНТ/НЧ Au, УНТ/НЧ Ni позволило снизить сн, улучшить коэффициент корреляции, расширить диапазон определяемых концентраций: пероксидазный биосенсор (модификатор УНТ/НЧ Au) – 5×10^{-12} - 1×10^{-6} М, тирозиназный биосенсор (модификатор фуллерен C_{60} / НЧ Au) – 5×10^{-12} - 1×10^{-6} М, тирозиназный биосенсор (модификатор УНТ/НЧ Ni) – 1×10^{-11} - 1×10^{-6} М.

Кинетические параметры реакции ферментативного превращения фенола в присутствии тирозиназного и пероксидазного биосенсоров и мельдония в соответствующих концентрационных интервалах соответствуют процессу двухпараметрически рассогласованного ингибирования.

Разработанная методика определения мельдония апробирована при анализе раствора урины, с целью разработки способа контроля содержания его в биологических жидкостях.

Амперометрические иммуноферментные сенсоры в определении *Fusarium oxysporum*

Бейлинсон Р.М., Кириллова Е.А., Медянцева Э.П.

*Казанский федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова,
г. Казань, e-mail: lle2na@mail.ru*

Грибы рода *Fusarium* являются широко распространенными плесневыми грибами, фитопатогенами, источниками опасных токсинов, наносящими существенный ущерб сельскому хозяйству и производству продуктов питания. Грибковые заболевания растений вызывают до 70-80% потерь урожая, связанных с микробными патогенами растений.

Традиционные методы определения патогенных грибов основаны на культивировании и морфологических исследованиях, анализах ДНК, главным образом, с использованием полимеразной цепной реакции (ПЦР). Традиционные методы обладают необходимой специфичностью и чувствительностью, но требуют относительно сложной последовательности стадий анализа, они трудоемкие

и длительные. В то же время биосенсорные и иммуносенсорные технологии могут быть в этом случае весьма полезны, как для упрощения процедуры анализа, так и для возможности ранней диагностики заболеваний растений.

Впервые показана возможность использования фермент-субстратных систем цистеиндесульфгидраза (ЦДГ) - L- цистеин и щелочная фосфатаза (ЩФ) – 1- нафтил фосфат, соответствующих ферментов в качестве меток при разработке амперометрических иммуноферментных сенсоров (ИФС) для определения антигена (Аг) *Fusarium oxysporum*, действие которых основано на сочетании иммунологической, ферментативной и электрохимической реакция.

Предложены новые амперометрические ИФС на основе печатных графитовых электродов с ЩФ в качестве ферментной метки, модифицированных фуллереном C₆₀ для определения Аг *Fusarium oxysporum*, позволяющие расширить диапазон определяемых концентраций, снизить c_н. В качестве аналитического сигнала использовали токи окисления субстратов L- цистеина для цистеиндесульфгидразного иммуносенсора при потенциале 0.45 В на фоне фосфатного буфера (рН 7.6) и 1- нафтил фосфата для иммуносенсора с ЩФ при потенциале 0.8 В на фоне трис-НСl буферного раствора (рН 7.6).

Разработанные иммуносенсоры позволяют определять Аг *Fusarium oxysporum* в следующих рабочих концентрационных интервалах:

- Цистеиндесульфгидразный иммуносенсор в качестве метки, 5×10^{-6} - 5×10^{-10} мг/мл, c_н 1×10^{-10} мг/мл;
- Иммуносенсор с ЩФ в качестве метки, модифицированный фуллереном C₆₀ 1×10^{-6} - 1×10^{-10} мг/мл, c_н 7×10^{-11} мг/мл.

Были оценены константы связывания образующихся иммунных комплексов $Ka_1 = (6.2 \pm 0.2) \times 10^9 (\text{мг/мл})^{-1}$, $Ka_2 = (4.6 \pm 0.6) \times 10^9 (\text{мг/мл})^{-1}$. Перекрестное реагирование антител по отношению к Аг других сопутствующих грибов *Alternaria alternata*, *Cladosporium herbarum*, *Aspergillus fumigatus*, *Aspergillus niger* полностью отсутствовало, что позволяет проводить селективный анализ независимо от присутствия других грибковых патогенов.

Полученные результаты позволяют предположить, что разработанные ИФС могут быть использованы для определения содержания Аг *Fusarium oxysporum* в сельскохозяйственных продуктах.

Сборка полиэлектролитных комплексов и их применение в потенциометрических сенсорах для определения редокс-активных соединений

*Белякова С.В., Шабрукова И.В., Горбачук В.В., Евтюгин Г.А.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт
им.А.М.Бутлерова, г.Казань, e-mail: belyakova_05@inbox.ru*

Потенциометрические сенсоры играют важную роль в получении информации о составе химических объектов благодаря простоте конструкции, высокой селективности отклика, бестоковому режиму изменения сигнала и широкому кругу

определяемых аналитов. Использование редокс-активных и электропроводящих материалов позволяет создавать полностью полимерные сенсоры и исключать из конструкции внутренний раствор сравнения, что не только облегчает изготовление сенсоров, но и снижает вероятность ошибок, обусловленных подтеканием электролита или растрескиванием полимерного слоя.

Нами предложен новый способ получения чувствительного слоя твердоконтактного потенциометрического сенсора, основанный на послойной сборке полиэлектролитных слоев с включением синтетических и природных структур, обеспечивающих специфичность распознавания. Для этого использовали печатные углеродные электроды на поликарбонатных носителях, предварительно модифицированных углеродной чернью. Электроды изготавливали с помощью полуавтомата трафаретной печати DEK-248 с помощью четырехпроходной печати, последующую модификацию поверхности электрода проводили капельным нанесением реагентов. Полиэлектролитными компонентами выступали химически синтезированный полианилин, полиэтиленимин, поли-стиролсульфонат, ДНК и нафийон в различных сочетаниях.

По данным циклической вольтамперометрии и спектроскопии электрохимического импеданса установлено влияние состава слоев на эффективность электронного переноса и вклад электростатического аккумуляирования и адсорбции ионов на параметры сенсоров. Выявлен характер зависимости токов пика окисления-восстановления отрицательно заряженного феррицианид-иона и нейтрального гидрохинона в зависимости от заряда внешнего слоя полиэлектролитного комплекса и общего числа слоев в нем. Рассчитаны истинная поверхность и шероховатость покрытия в зависимости от природы полиэлектролитов. Особое внимание уделялось включению в полиэлектролитные комплексы ДНК, поскольку это открывает возможности установления факторов повреждения ДНК по результатам измерений электрохимических характеристик полиэлектролитного комплекса.

Разработанные потенциометрические сенсоры были использованы для определения аналитов, проявляющих собственную редокс-активность (ионы железа (III) и антиоксидантов – аскорбиновая кислота и гидрохинона). Для аскорбиновой кислоты проведен анализ изменения аналитических характеристик в зависимости от заряда внешнего слоя. Наилучшие результаты определения получены с покрытиями, содержащими полианилин и нафийон. Наклоны градуировочных зависимостей (27-30 мВ.рС) отвечали нернстовскому поведению сенсоров. Интервал определяемых концентраций при оптимальном составе слоя сенсора составил 1 мкМ – 100 мМ. Электроды прошли апробацию в оценке состава минерально-витаминных комплексов и железосодержащих препаратов.

Исследования проводили при поддержке гранта РФФИ 20-03-00207.

Оценка антиоксидантных свойств новых синтезированных соединений азолазинового ряда, как потенциальных препаратов для лечения инфекционных заболеваний

Борисова М.В., Газизуллина Е.Р., Герасимова Е.Л., Иванова А.В.

Уральский федеральный университет им. Б.Н.Ельцина, г. Екатеринбург,

e-mail: mborisova97@icloud.com

Протекание инфекционных заболеваний чаще всего сопровождается активацией процессов свободнорадикального окисления молекул, что может привести

к нарушению внутриклеточного окислительно-восстановительного баланса и увеличить вероятность осложнений, например, протекание заболевания, вызванного вирусом гриппа, может привести к повреждению ткани легких и, соответственно, воспалению легких. В связи с этим, при создании новых препаратов важно сочетание противовирусного и антиоксидантного действия.

На кафедре органической и биомолекулярной химии УрФУ были синтезированы стабильные σ -аддукты азоло [5,1-с] триазинов и азоло [1,5-а] пиримидинов с различными полифенолами (резорцин, флороглюцин, пирокатехин, пирогаллол). Соединения азолоазинового ряда, структурно похожие на природные пурины, составляющие основу нуклеиновых кислот, проявляют противовирусную активность, а в качестве полифенолов выбраны известные соединения, проявляющие антиоксидантные свойства за счет наличия гидроксильных групп, ингибирующих образование свободных радикалов. Оценены антиоксидантные свойства синтезированных соединений. Антиоксидантную емкость (АОЕ) определяли потенциометрическим методом с использованием системы $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ [1] в качестве модели окислителя нерадикальной природы. Антирадикальную емкость (АРЕ) оценивали потенциометрическим методом с использованием радикал-генерирующей системы 2,2'-азобис(2-метилпропионамидин) дигидрохлорида (AAPH) [2].

Исходные азоло [5,1-с] триазины и азоло [1,5-а] пиримидины не проявляют АОЕ, что согласуется с их строением. Синтезированные соединения, представляющие собой азолоазины, модифицированные остатками полифенолов, проявляют выраженные антиоксидантные свойства, значение АОЕ уменьшается по сравнению с АОЕ исходных полифенолов. Азолоазины проявляют АРЕ, которая может быть обусловлена наличием атомов азота в гетероцикле. Значение АРЕ синтезированных аддуктов триазолоазинов и триазолопиримидинов с полифенолами возрастает по сравнению с исходными полифенольными соединениями.

Согласно результатам исследования антиоксидантных свойств соединений, наиболее перспективными, обладающими наибольшей антиоксидантной способностью, являются аддукты, содержащие в своей структуре остатки пирогаллола и пирокатехина, фрагмент 6-нитротриазолотриазин-7-ола.

Таким образом, синтезированные σ -аддукты азоло [5,1-с] триазинов и азоло [1,5-а] пиримидинов с полифенолами обладают антиоксидантными свойствами, что делает их перспективными в качестве препаратов «двойного действия» при сочетании противовирусной терапии инфекционных заболеваний и антиоксидантной системы защиты организма.

Литература

1. Ivanova A.V. Study of the antioxidant activity and total polyphenol concentration of medicinal plants / A.V. Ivanova, E.L. Gerasimova, Kh.Z. Brainina // Crit. Rev. Anal. Chem. – V. 45(4). – 2015. – P. 311-322.
2. Ivanova A.V. New antiradical capacity assay with the use potentiometric method / A.V. Ivanova, E.L. Gerasimova, E.R. Gazizullina // Anal. Chim. Acta. – V. 1046. – 2019. – P. 69 -76

Электрогенерированные наноструктурированные композиты в составе амперометрических биосенсоров для определения амитриптилина

Брусницын Д.В., Медянцева Э.П., Шамсутдинова Л.Р., Будников Г.К.

Казанский (Приволжский) федеральный университет,

Химический институт им. А.М. Бутлерова, г. Казань

e-mail: brussman@mail.ru

Анализ лекарственных препаратов биосенсорами обладает определенными преимуществами перед другими методами: экспрессностью, чувствительностью, практически отсутствует стадия пробоподготовки. При этом для улучшения аналитических и метрологических возможностей особое внимание уделяется использованию гибридных наноструктурированных материалов. К ним относят сочетание углеродных наномодификаторов и наночастиц металлов. В ряде случаев необходимо повышение чувствительности и селективности, поэтому применяют иммуносенсоры. Такой подход рассмотрен на примере определения амитриптилина – представителя класса классических трициклических антидепрессантов.

Предложен иммуносенсор для определения амитриптилина на основе печатных графитовых электродов, модифицированных электрогенерированными восстановленным оксидом графена и наночастицами никеля. Проведен скрининг наноструктурированных композитов (на основе углеродных наноматериалов и наночастиц никеля) методом спектроскопии электрохимического импеданса, что позволило выбрать наилучшее сочетание - восстановленный оксид графена и наночастицы никеля. Применение электрохимического получения восстановленного оксида графена и наночастиц никеля в режиме вольтамперометрии позволяет контролировать размер наноматериалов, обеспечивает более прочное удерживание наномодификатора на поверхности электрода. Размер наночастиц никеля, согласно данным атомно-силовой микроскопии, составляет (64 ± 2) нм. При получении гибридных наноматериалов в режиме циклической вольтамперометрии варьировали скорость сканирования потенциала и количество циклов. Наилучшие аналитические характеристики наблюдались при скорости сканирования 25 мВ/с и 20 циклах.

В качестве метки в иммуносенсоре выступают электрогенерированные наночастицы никеля. В ходе исследований подобрана оптимальная концентрация антител против трициклических антидепрессантов (1:200). Добавление антигена (амитриптилин) в раствор приводило к уменьшению аналитического сигнала иммуносенсора (ток от наночастиц никеля). Область рабочих концентраций амитриптилина для предлагаемого иммуносенсора 1×10^{-4} – 1×10^{-8} моль/л, нижняя граница определяемых концентраций до 5×10^{-9} моль/л. Регистрацию вольтамперограмм проводили в режиме дифференциальной импульсной вольтамперометрии в фосфатном буферном растворе с pH 7.5.

Разработаны методики определения амитриптилина амперометрическим иммуносенсором в лекарственном препарате «Амитриптилин» и на фоне урины с погрешностью на уровне 0.045.

Сенсор на основе углеродного материала и наночастиц золота для определения аскорбиновой кислоты

*Бухаринова М.А., Стожко Н.Ю., Соколов С.В., Брайнина Х.З.
Уральский государственный экономический университет, г. Екатеринбург,
e-mail: m.a.buharinova@usue.ru*

Аскорбиновая кислота (АК) – важный экзогенный витамин с сильными антиоксидантными свойствами. Для её определения используют разнообразные модифицированные электроды/сенсоры. Формирование модифицирующего слоя на поверхности электродов зачастую требует использования вредных растворителей, сложных и длительных процедур приготовления. Поэтому актуальной проблемой является создание чувствительного и селективного сенсора для определения АК с помощью простых «зеленых» технологий.

В настоящей работе предложен оригинальный электрохимический сенсор для определения L-аскорбиновой кислоты на основе углеродной вуали (УВ) и наночастиц золота (Au-gr), полученных альтернативным и безопасным методом «зеленого» синтеза (Au-gr/УВ) [1]. Выбор УВ в качестве трансдьюсера обусловлен отличной электропроводностью, развитой рабочей поверхностью и гибкостью. Золь золота синтезировали с помощью экстракта из листьев земляники, который служил восстанавливающим и стабилизирующим агентом. Для изготовления сенсора применена современная технология температурного ламинирования, при которой можно легко и быстро производить гибкие миниатюрные сенсоры в больших масштабах.

Установлено, что процесс окисления АК на Au-gr/УВ является диффузионно-контролируемым. Коэффициент диффузии, рассчитанный из хроноамперометрических данных, составляет 3.39×10^{-6} см²/с. Показано, что для формирования максимального тока окисления АК следует наносить два слоя по 5 мкл золя Au-gr на поверхность УВ и использовать фосфатный буферный раствор pH 6 [2]. Разработанный сенсор проявляет линейный отклик на АК в широком диапазоне концентраций 1–5750 мкМ, предел обнаружения – 0.05 мкМ АК. Относительное стандартное отклонение сигнала АК при минимальной концентрации (1 мкМ) не превышает 1.4%. Определению аскорбиновой кислоты с использованием Au-gr/УВ не мешает глюкоза, фруктоза, сахароза, лимонная, винная и яблочная кислоты. Стабильность Au-gr/УВ составляет 6 недель, что выше по сравнению с УВ, модифицированной наночастицами золота (Au-cit), синтезированными традиционным методом Туркевича [2]. Апробация разработанного сенсора успешно проведена на образцах фруктовых соков без их предварительной пробоподготовки. Отсутствие систематической погрешности и точность определения АК с использованием предложенного сенсора подтверждены близостью результатов, полученных вольтамперометрическим и референтным (потенциометрическое титрование, ГОСТ 24556-89) методами. Показана хорошая корреляция между содержанием АК во фруктовых соках и их интегральной антиоксидантной активностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 17-03-00679 А.

Литература

1. Stozhko N.Yu. Potentiometric method of plant microsuspensions antioxidant activity determination / N.Yu. Stozhko, M.A. Bukharinova, E.I. Khamzina, A.V. Tarasov, M.B. Vidrevich, Kh.Z. Brainina // *Nanomaterials*. – 2019. – V. 9. – P.1655-1671.
2. Brainina Kh.Z. Electrochemical sensor based on a carbon veil modified by phytosynthesized gold nanoparticles for determination of ascorbic acid / Kh.Z. Brainina, .Yu. Stozhko, M.A. Bukharinova, S.V. Sokolov, A.V. Tarasov, M.B. Vidrevich // *Sensors*. – 2020. – V. 20. – P. 1800.

Электрохимический синтез нанозимов на основе берлинской лазури, превосходящих фермент пероксидазу по каталитической активности

*Ветошев К.Р., Комкова М.А., Андреев Е.А., Карякин А.А.
МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, г. Москва,
e-mail: kr.vetoshev@mail.ru*

Строгие требования к хранению и использованию ферментативных каталитических меток (в основном, на основе фермента пероксидазы) делают перспективным разработку их искусственных аналогов, в том числе неорганических наночастиц - нанозимов. Единственными пригодными аналогами пероксидазы в биоанализе являются каталитически синтезированные наночастицы берлинской лазури (НЧ БЛ), активность которых на 2 порядка превосходит таковую для фермента [1]. Для синтеза высокоэффективных электрокаталитических покрытий на основе БЛ традиционно применяют электрохимические методы [2]. Таким образом, можно ожидать высокой каталитической активности в реакции восстановления H_2O_2 для электрохимически синтезированных наночастиц берлинской лазури.

Для электрохимического синтеза отдельных НЧ БЛ предложено использовать проточные системы типа wall-jet. В такой системе синтезированные на поверхности электрода наноструктуры выводятся из приэлектродного пространства потоком реакционной смеси. Синтез нанозимов проводили в потенциостатическом режиме при pH 1.1 из реакционной смеси, содержащей эквимолярные количества $FeCl_3$ и $K_3[Fe(CN)_6]$. Исследована зависимость диаметра НЧ от восстановительного потенциала, концентрации эквимолярной смеси солей и скорости потока реакционной смеси. Показано, что скорость потока реакционной смеси в интервале от 0.15 до 2.35 мл/мин незначительно влияет на размер наночастиц. Повышение концентрации эквимолярной смеси и понижение восстановительного потенциала увеличивает скорость зародышеобразования частиц, что приводит к уменьшению их размеров. Частицы диаметром ниже 60 нм синтезированы при потенциале 0.2-0.4 В с использованием реакционных смесей, содержащих 100-150 мМ солей.

Изучена каталитическая активность нанозимов в реакции восстановления H_2O_2 тетраметилбензидином (ТМБ) - наиболее часто используемым субстратом пероксидазы. Значение каталитической константы (k_{cat}) нанозимов получено аппроксимацией зависимости начальной скорости реакции двухэлектронного окисления ТМБ при 450 нм от концентрации ТМБ по уравнению Михаэлис-Ментен.

В билогарифмических координатах k_{cat} линейно зависит от диаметра НЧ. Наклон равен 2.7, что, вероятно, указывает на протекание каталитической реакции восстановления H_2O_2 в объеме НЧ. Показано, что k_{cat} электрохимически синтезированных НЧ БЛ достигает значений до 3 порядков выше, чем для фермента пероксидазы (для НЧ диаметром 250 нм $k_{\text{cat}} = 6 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$).

Предлагаемый подход позволяет получать НЧ БЛ с высокой пероксидазной активностью. Будучи простым и масштабируемым, метод электрохимического синтеза нанозимов является особенно привлекательным для задач биотехнологии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант # 19-13-00131.

Литература

1. Komkova M.A. Catalytically synthesized Prussian Blue nanoparticles defeating natural enzyme peroxidase / M.A. Komkova, E.E. Karyakina, A.A. Karyakin // JACS. – 2018. – V. 140. – P. 11302..
2. Karyakin A. A. The electrocatalytic activity of Prussian blue in hydrogen peroxide reduction studied using a wall-jet electrode with continuous flow / A. A. Karyakin E. E. Karyakina, L. Gorton // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1998. – V. 456(1-2). – P.97-104.

Гибридные наномодификаторы в составе иммуносенсоров при определении амитриптилина

*Газизуллина Э.Р., Брусницын Д.В., Медянцева Э.П.
КФУ, Химический институт им. А.М. Бутлерова, г. Казань,
e-mail: elvina1704@yandex.ru*

Для определения лекарственных препаратов, в том числе антидепрессантов, необходимо использование высокочувствительных, селективных, несложных и экспрессных методов анализа, к которым относятся иммунохимические. Наряду с различными видами хроматографии и другими физико-химическими методами все большее применение находят проточные методы как способ автоматизации. Проточные анализаторы обладают такими преимуществами, как высокая производительность, минимальный расход пробы, простота использования. Значительное усиление аналитического сигнала сенсоров достигается путем модификации поверхности трансдьюсера гибридными наноматериалами.

По данным спектроскопии электрохимического импеданса выбраны гибридные наноконпозиты (электрогенерированный восстановленный оксид графена (ВГО) в режиме хроноамперометрии и циклической вольтамперометрии и НЧАu в аминокпроизводном на платформе полиэфирополиола второй генерации) с наименьшим значением сопротивления переноса электрона, которые использованы в качестве модификаторов поверхности печатных графитовых электродов. Изучение электрохимического поведения НЧАu показало, что на дифференциальных импульсных вольтамперограммах наблюдаются пики от электрохимического окисления НЧАu в диапазоне потенциалов 1100÷1300 мВ в зависимости от используемого сшивающего агента, способа нанесения и количества реагентов. Наилучший сигнал

(по форме и по величине) показывают электрохимически осажденные НЧАи. Размер НЧАи по данным атомно-силовой микроскопии (60 ± 5) нм. Это позволило разработать амперометрические иммуносенсоры для определения трициклического антидепрессанта амитриптилина на основе электродов, модифицированных электрогенерированным ВГО в сочетании с электрохимически осажденными НЧАи, используемыми в качестве метки.

Нанесение иммобилизованной смеси с антителами против трициклических антидепрессантов (оптимальное разведение 1:200) на модифицированную поверхность приводит к уменьшению аналитического сигнала от НЧАи. Взаимодействие антигена (амитриптилина) с антителом проявляется в уменьшении аналитического сигнала от НЧАи на дифференциальной импульсной вольтамперограмме за счет увеличения сопротивления и образования комплекса антиген-антитело на поверхности электрода. Область рабочих концентраций рассматриваемых амперометрических иммуносенсоров составляет $1\times 10^{-4} - 1\times 10^{-9}$ моль/л, нижняя граница определяемых концентраций до 4×10^{-10} моль/л. Область рабочих концентраций при определении амитриптилина для импедиметрического иммуносенсора $1\times 10^{-5} - 1\times 10^{-9}$ моль/л, нижняя граница определяемых концентраций до 7×10^{-10} моль/л. Использование амперометрического иммуносенсора для анализа в потоке возможно в области рабочих концентраций $1\times 10^{-5} - 1\times 10^{-10}$ моль/л, нижняя граница определяемых концентраций до 7×10^{-11} моль/л. Подобраны оптимальные условия функционирования иммуносенсоров в последовательном инъекционном анализе. Разработаны методики определения амитриптилина иммуносенсорами (амперометрическим, импедиметрическим) и методом иммунохимического последовательного инъекционного анализа с вольтамперометрическим детектированием в лекарственном препарате «Амитриптилин» и моче с погрешностью не более 0.082.

Биосенсоры второго поколения на основе глюкозодегидрогеназы и проводящих полимеров азиновых красителей

*Галушин А.А., Орлов А.К., Комкова М.А., Андреев Е.А., Карякин А.А.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, г. Москва
e-mail: andrgal96@yandex.ru*

Персональное определение глюкозы в крови сегодня является наиболее частой аналитической процедурой в клинической диагностике. При этом бесспорное преимущество при разработке методов детекции метаболитов в крови принадлежит электрохимическим биосенсорам второго поколения. Известно, что для эффективного переноса электронов между активным центром фермента и поверхностью электрода могут быть использованы диффузионно-подвижные медиаторы на основе азиновых красителей [1, 2]. Однако известна проблема невысокой стабильности таких биосенсоров ввиду вымывания медиатора из чувствительного слоя.

В настоящей работе для создания биосенсоров на основе пироллохинолинхинон-зависимой глюкозодегидрогеназы (PQQ-ГДГ) предложено использовать в качестве редокс-медиаторов проводящие полимеры азиновых красителей [3]. PQQ-ГДГ

иммобилизовали на поверхности синтезированного проводящего полимера путем адсорбции. С целью проверки ориентирующего эффекта полимера в ходе адсорбции биомолекул и наиболее эффективного сопряжения электродной и биохимической реакций проведена электрополимеризация азура А, метиленового синего, метиленового зеленого, кумасси бриллиантового синего и толудинового синего в режиме циклической вольтамперометрии [3].

Проведено сравнительное исследование характеристик разработанных биосенсоров на основе различных полиазинов в режиме хроноамперометрии. Зависимость хроноамперометрического отклика от концентрации глюкозы подчиняется уравнению Михаэлиса-Ментен. Редокс-потенциал RQQ-ГДГ составляет около 0.09 В. В то же время потенциал полуволны окисления глюкозы на различных полиазинах совпадает с редокс-потенциалом полимера. Например, $E_{1/2}$ составляет 0.07 В – для полиметиленового синего, -0.05 В – для полиметиленового зеленого, 0 В – для азура А.

Наиболее высокие электрокаталитические токи зарегистрированы для биосенсоров на основе полиметиленового зеленого – до $220 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$. При этом предельный ток окисления глюкозы на интерфейсе полиметиленовый зеленый|RQQ-ГДГ примерно в 1000 раз выше, чем для датчика на основе фермента, адсорбированного на немодифицированном графитовом электроде. Значение предельного биоэлектрокаталитического тока для биосенсоров на основе полиметиленового зеленого всего в 5 раз ниже, чем для идентичных биосенсоров в присутствии искусственного акцептора электронов феназина метосульфата ($1150 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 20-33-70107.

Литература

1. Sekretaryova A. N. Unsubstituted phenothiazine as a superior water-insoluble mediator for oxidases / A. N. Sekretaryova, M.Y. Vagin, V. Beni, A.P. Turner, A.A. Karyakin // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2014. – V. 53. – P. 275-282.
2. Kulys J. Study of the new electron transfer mediators in glucose oxidase catalysis / J. Kulys // *Journal of molecular catalysis*. – 1994. – V. 91 (3). – P. 407-420.
3. Karyakin A. A. Electropolymerized azines: a new group of electroactive polymers / A.A. Karyakin, E.E. Karyakina, H.L. Schmidt // *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*. – 1999. – V. 11 (3). – P. 149-155.

Последовательное инъекционное амперометрическое определение рибофлавина и пиридоксина на двойном планарном электроде, модифицированном бинарной системой из оксидов марганца и рутения

Гафиатова И.А., Челнокова И.А., Шайдарова Л.Г., Будников Г.К.

КФУ, Химический институт им. А.М. Бутлерова, г. Казань, e-mail: ilvina1603@mail.ru

Витамины группы В являются жизненно важными органическими соединениями, способствующими нормальному функционированию нервной, сердечно-сосудистой

и иммунной систем человека. Рибофлавин является незаменимым компонентом флавоферментов, играющим значительную роль в биохимических реакциях организма человека. Его дефицит приводит к снижению зрения и поражению слизистых оболочек, кожи, волос и ногтей. Пиридоксин влияет на иммунную и кроветворную системы организма и участвует в углеводном и липидном обмене. Низкий уровень пиридоксина в крови способствует повышенной утомляемости, а также развитию заболеваний нервной и сердечно-сосудистой систем. Таким образом, контроль содержания рибофлавина и пиридоксина крайне актуален для диагностики заболеваний и гиповитаминозов, а также для контроля качества лекарственных препаратов, и подбора оптимальных доз при лечении больных.

В настоящей работе была рассмотрена возможность последовательного инъекционного амперометрического определения рибофлавина и пиридоксина на двойном планарном электроде (ДПЭ), оба рабочих электрода которого модифицированы бинарной системой на основе оксидов марганца и рутения (MnO_x-RuO_x -ДПЭ).

Пиридоксин на немодифицированных планарных электродах (ПЭ) в исследуемой области потенциалов в кислой среде окисляется при потенциале 1300 мВ, а восстановленная форма рибофлавина – при -50 мВ. На вольтамперограммах электроокисления рибофлавина и пиридоксина на рассматриваемом модифицированном электроде на анодной ветви наблюдается один пик, высота которого линейно зависит от концентрации аналита.

Разработан способ последовательного инъекционного амперометрического определения рибофлавина и пиридоксина на электроде MnO_x-RuO_x -ДПЭ. Для каждого соединения оценили влияние налагаемого потенциала, скорости потока и объема инжектируемой пробы на величину аналитического сигнала в режиме последовательного инъекционного анализа (ПослИА). Линейная зависимость аналитического сигнала от концентрации витаминов наблюдается в интервале от 1×10^{-7} до 1×10^{-3} М. Использование каталитического отклика электрода MnO_x-RuO_x -ПЭ для определения рибофлавина и пиридоксина в условиях ПослИА позволяет обеспечить теоретическую производительность до 240 проб/час (при времени отклика ХМЭ 15 с).

Разработанный способ использовали при анализе различных лекарственных препаратов. Присутствие матричных компонентов не мешает определению.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

Амперометрическое детектирование ацетилсалициловой кислоты на стеклоуглеродном электроде, модифицированном никелем и его композитами

*Гедмина А.В., Шайдарова Л.Г., Давлетшина А.Э., Челнокова И.А., Будников Г.К.
Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, Химический институт
им.А.М. Бутлерова, г. Казань, e-mail: anna.gedmina@mail.ru*

Ацетилсалициловая кислота (АсК), более известная как аспирин, относится к группе нестероидных противовоспалительных средств, является одним из старейших и наиболее широко распространенным лекарственным средством, которое используется в качестве жаропонижающего, обезболивающего средства, а также как средство, препятствующее слипанию тромбоцитов и оседанию тромбов на стенках кровеносных сосудов. Однако, системное и бесконтрольное использование ацетилсалициловой кислоты может вызвать серьезные побочные эффекты, среди которых язвенные поражения органов желудочно-кишечного тракта и аспириновая астма. Широкое потребление этого вещества во всем мире указывает на важность разработки новых аналитических методов для оценки не только качества, но и подлинности лекарственного средства, содержащего аспирин.

Изучено электроокисление ацетилсалициловой кислоты на электродах из стеклоуглерода (СУ) с осадками никеля или его композитами: полимерной пленки из полиникельтетрасульфаталоцианина (poly-NiTsPc) и бинарной системы никель-золото (Ni-Au) с целью разработки способов вольтамперометрического и проточного амперометрического определения аспирина в лекарственных средствах, используемых для профилактики тромбоэмболии при сердечных заболеваниях.

Установлено, что осадок никеля и его композиты проявляют электрокаталитическую активность при окислении ацетилсалициловой кислоты. Величины электрокаталитического эффекта зависят от условий иммобилизации осадка никеля и его композитов. Определены условия иммобилизации осадка никеля и его композитов (времени осаждения металла или области полимеризации в случае poly-NiTsPc и продолжительности циклирования потенциала в щелочном растворе с целью генерирования на поверхности электрода каталитически активных оксоформ никеля) на поверхности электрода из стеклоуглерода для регистрации максимального каталитического эффекта. Наибольшая каталитическая активность, выраженная в величине электрокаталитического эффекта и рассчитанного как отношение каталитического тока к току окисления модификатора, при окислении АсК регистрируется на электроде биметаллической системой Ni-Au никель-золото и составляет $I_{\text{кат}}/I_{\text{мод}} = 17.3$. Установлена природа электрокаталитического тока при окислении ацетилсалициловой кислоты. Рассчитанные значения критерия Семерано для остальных рассматриваемых электродов также позволяет отнести процесс окисления АсК к диффузионному.

Разработаны способы вольтамперометрического определения ацетилсалициловой кислоты на полученных ХМЭ. Использование электрокаталитического отклика модифицированных композитных электродов позволяет повысить чувствительность определения (c_{min} составляет 5×10^{-7} М). Вольтамперометрический способ определения

АсК был апробирован при анализе лекарственных средств («Тромбо АСС», «Кардиомагнил», «Аспирин кардио») на содержание ацетилсалициловой кислоты.

Определены условия амперометрического детектирования АсК на электроде с биметаллической системой никель-золото и полиникельтетрасульфатфталоцианина в условиях проточно-инжекционного анализа (ПИА). Нижняя граница определяемых содержаний АсК в условиях ПИА составляет 5×10^{-8} М. Предложенный способ ПИА АсК отличается высокой воспроизводимостью, экспрессностью и производительностью по сравнению со стационарными условиями.

Биосенсор для определения обратимых ингибиторов ацетилхолинэстеразы на основе полиэлектролитных комплексов с включением полиамидаминного дендримера

Давлетшина Р.Р., Иванов А.Н.

*Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, г. Казань,
e-mail: davletshinarr@gmail.com*

Дендримеры являются классом полимеров с трехмерной разветвленной структурой. От большинства полимеров дендримеры отличает постоянство состава и структуры, узкое распределение молекулярных весов, а также большое количество терминальных однотипных функциональных групп. Эти свойства позволяют использовать дендримеры при иммобилизации ферментов для использования в составе биосенсоров. Полиамидамин (ПАМАМ) дендримеры благодаря высокой адсорбционной способности и биосовместимости получили распространение в составе биосенсоров. Однако открытыми остаются вопросы влияния ПАМАМ на свойства ацетилхолинэстеразы (АХЭ) при нековалентной иммобилизации фермента, а также на параметры определения обратимых ингибиторов АХЭ. Эти вопросы рассматриваются в данной работе.

Определение активности АХЭ осуществляли в режиме хроноамперометрии, измеряя ток окисления тиохолина - продукта ферментативного гидролиза ацетилтиохолина. Окисление тиохолина происходило на стеклоуглеродном электроде, модифицированном фталоцианином кобальта и углеродной сажей. Иммобилизацию АХЭ на поверхности сенсора осуществляли при помощи электростатических взаимодействий с использованием полиэлектролитных комплексов с включением ПАМАМ четвертого поколения с терминальными аминогруппами.

Было изучено влияние состава полиэлектролитных комплексов ПАМАМ с полистиролсульфонатом и молекул ДНК, использованных в качестве полианионов, на кинетические параметры гидролиза субстрата АХЭ, а также на предел обнаружения и чувствительность определения обратимых ингибиторов АХЭ. Модельными обратимыми ингибиторами АХЭ служили гуперзин А, галантамин, используемые в терапии болезни Альцгеймера, а также фторид ион в качестве модели отрицательно заряженного ингибитора. Присутствие ингибитора в растворе, контактирующем с сенсором, снижало активность фермента и уменьшало скорость гидролиза ацетилтиохолина, что регистрировали в виде снижения тока окисления тиохолина. Степень ингибирования (I%) АХЭ вычисляли как $I\% = (i_0 - i)/i_0$, где i_0 – ток окисления

тиохолина, измеренный в растворе с субстратом в отсутствие ингибитора, а i – ток, измеренный в присутствии субстрата и ингибитора.

Было показано, что количество иммобилизуемого фермента больше при использовании комплексов ПАМAM с ПСС, при этом наблюдается уменьшение пределов и увеличение чувствительности при обнаружении гуперзина А и фторид ионов. Достигнутый предел обнаружения, соответствующий 15% степени ингибирования АХЭ, составил для гуперзина А 9.4 нМ, для галантамина 89.5 нМ, для фторид иона 18 мкМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 17-03-00381.

Применение дериватов гиколурила для определения содержания витамина D₃ в биологически-активных добавках

Дёрина К.В., Лукина А.А.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск,
e-mail: derinaksenia@yandex.ru*

Витамин D₃ (холекальциферол) является одним из важнейших метаболитов в организме человека. Он выполняет ряд функций в организме: синтетическую (прекурсор кальцитриола), регуляторную (регуляция кальций-фосфорного обмена и синтеза инсулина), защитную (регуляция выработки иммунных клеток), структурную (поддержка прочности костей скелета). По статистике ВОЗ на сегодняшний день почти у половины населения всего мира наблюдается гиповитаминоз D₃. Для оценки оптимального содержания данного витамина в организме человека в 2011 году Эндокринологическим обществом США были сформированы клинические рекомендации, согласно которым нижний порог нормального содержания витамина D₃ в сыворотке крови определяется как 75 нмоль/л или 30 нг/мл. Низкое содержание витаминов группы D в природных источниках является основной причиной гиповитаминоза, в связи с чем, возникает необходимость дополнительного введения их в организм в виде синтетических препаратов.

Перенапряжение электроокисления холекальциферола в среде с рН, близким к нейтральному превышает 2 В. В связи с чем, необходимо применение модификаторов электродной поверхности, которые позволяют снизить потенциал электроокисления.

В данной работе в качестве модификатора применяли 2,6-диацетил- 2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-дион-дифосфовую кислоту (ДАГУДФК).

Для простой системы, включающей в себя ДАГУДФК, нанесенную на поверхность углеродсодержащего электрода (смесь 30% пиролитического графита и 70% ПЭВД) получен сигнал электроокисления холекальциферола при потенциале +0.5 В.

Для усиления получаемого сигнала применялись наночастицы Ni, полученные методом электровзрыва порошка. Такие частицы имеют сферическую форму и покрыты слоем оксида, в связи с чем, электрокаталитических свойств, как правило, не проявляют.

Тем не менее, позволяют существенно разветвить поверхность модифицированного электрода. Применение наночастиц Ni позволило повысить значение токов электроокисления на 20% и снижения потенциала электроокисления до +0.3В.

Проводилось исследование связующих веществ. Установлено, что наибольшую площадь поверхности позволяет получить применение агарозного геля. В качестве

рабочего выбран рН, лежащий в интервале 6.8 – 7. В качестве фонового электролита применялся фосфатный буфер, состоящий из эквимольной смеси гидрофосфатов натрия, с рН составляющим 6.86. Установлено, что адсорбционные явления оказывают существенное влияние на получаемый сигнал. Концентрационная зависимость линейна в области от 0.2 до 20 мкг/см³, что соответствует содержанию холекальциферола в БАД и фортифицированных продуктах после пробоподготовки. Пределы обнаружения и определения составляют $C_{\min} = 0.05$ мкг/см³ и $C_{\lim} = 0.17$ мкг/см³, соответственно. Предел повторяемости составил $\sigma = 0.91 \cdot 10^{-2}$ мкг/см³. Погрешность определения не превышает 15%. Проведено определение содержания в ряде объектов: «АкваДетрим» (Medana Pharma, S.A. Польша), «Natural Factors Vitamin D3» (Natural Factors, Канада), капли масляные и капсулы желатиновые (Now Foods, США). Предложенная методика показала высокую сходимость результатов с известной спектрофотометрической.

Таким образом, предложенная методика может использоваться в испытательных лабораториях отделов контроля качества на производстве биологически-активных добавок.

Применение фталоцианина кобальта для электроокисления NADH

Дёрин К.В., Патласова С.Е.,

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск,
e-mail: derinaksenia@yandex.ru*

Никотинамидадениндинуклеотид (NAD) является водородопереносящим коферментом дегидрогеназ. В живых системах существует в двух формах: окисленной (NAD⁺) и восстановленной (NADH). NADH принимает непосредственное участие в различных метаболических процессах. В частности, NADH участвует в электронном переносе, катализируемом оксидоредуктазами. Кроме того, установлено, что концентрация NADH может выступать в качестве эффективного маркера различных заболеваний: туберкулеза, нейродегенеративных заболеваний, ряда аутоиммунных заболеваний.

Перенапряжение электроокисления NADH в среде с рН=7 составляет порядка 1.1 В на углеродных электродах и 1.3 В – на платиновых. Процесс прямого электроокисления также осложняется адсорбцией NADH на материале рабочего электрода. Применение медиаторов электронного переноса позволяет, размещаемых в растворе или на поверхности рабочего электрода, существенно снизить потенциал электроокисления.

В данной работе в качестве медиаторов электронного переноса применялись фталоцианины кобальта, никеля и меди. Нанесение соответствующего фталоцианина на рабочий электрод проводилось посредством адсорбции. В качестве подложек использовались графитовые, угольно-пастовые и стеклоуглеродные электроды. Оценивалось влияние времени выдерживания и материала подложки на получаемый сигнал электроокисления. Все эксперименты проводились с использованием трехэлектродной ячейки, в которой в качестве рабочего применялся модифицированный электрод, в качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода – хлорид-серебряные электроды. В качестве фонового раствора применялся фосфатный буферный раствор для рН-метрии со значением водородного показателя

среды pH = 6.86. Выбор фонового электролита обусловлен природой объекта анализа: NADH сохраняет свою активность в диапазоне pH от 6.0 до 7.5.

Установлено, что применение фталоцианинов никеля и меди не позволяет получать стабильный сигнал электроокисления. Кроме того, электрокаталитический эффект достигается при высоких концентрациях названных соединений. Применение фталоцианина кобальта позволило получить сигнал электроокисления NADH при потенциале около -0.2 В. Таким образом, применение фталоцианина кобальта позволяет существенно снизить потенциал электроокисления NADH. Кроме того, установлено, что использование в качестве подложки графитового электрода, позволяет получить значительную площадь электроактивной поверхности, по сравнению с прочими подложками, в то же время приводит к усилению адсорбционных поверхностных явлений. В связи с чем, наблюдается сужение линейного участка зависимости сигнала электроокисления от концентрации NADH в ячейке. Наиболее удовлетворительные сигналы в отношении получаемой площади электроактивной поверхности и скорости адсорбционных явлений характерны для стеклоуглеродной подложки.

Таким образом, показано, что фталоцианин кобальта способен выступать в качестве эффективного медиатора переноса электронов для NADH, который, в свою очередь, может выступать маркером ряда заболеваний. Предлагаемая конструкция рабочего электрода может применяться в качестве простого и эффективного сенсора.

Получение и исследование наночастиц золота для разработки электрохимического иммуносенсора для определения овалбумина на графитовом электроде

Дорожко Е.В., Гусар А.О., Бочарова К.Е.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
г. Томск, e-mail: anngsa@mail.ru*

Наночастицы золота (НЧ Au) обладают уникальными структурными, электронными, оптическими и каталитическими свойствами. Кроме того, НЧ Au биосовместимы с различными бимолекулами (иммуноглобулины, ДНК, аптамеры), благодаря которым они являются привлекательным материалом в качестве металлических меток для электрохимических иммуносенсоров [1].

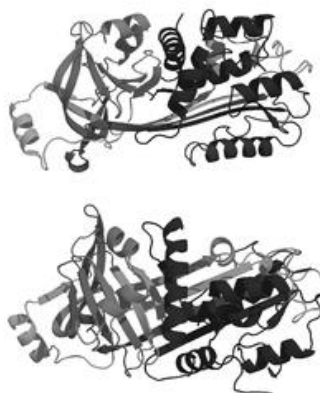


Рисунок 1 – Трёхмерная модель куриного овалбумина

В настоящее время пищевая аллергия стала одной из основных проблем

со здоровьем. Яичный белок является одной из наиболее распространенных причин пищевой аллергии у детей, особенно детей до 3 лет. Овальбумин (рис.1) является самым распространенным белковым аллергеном в яичном белке [2].

Цель данного исследования – разработать электрохимический иммуносенсор по типу «сэндвич» для определения овальбумина в различных объектах (вакцины, продукты питания) с использованием в качестве метки НЧ Au в биоконъюгатах иммуноглобулинов IgG против овальбумина.

Для увеличения плотности рецепторного слоя антител IgG на поверхности графитового электрода (ГЭ) и его сохранения после многократных отмывок были использованы ароматические соли арендиазония в качестве ковалентных кросс-линкеров антител против овальбумина.

Синтез НЧ Au проводили по методу Френса [3]. В основе синтеза лежит восстановление НЧ Au из HAuCl_4 цитратом натрия. НЧ Au имели сферическую форму со средним размером $(14-16)\pm 2$ нм (подтверждено результатами просвечивающей электронной микроскопии).

Следующим этапом работы было получение биоконъюгатов НЧ Au и IgG против овальбумина (Ab@Au) методом пассивной адсорбции. Для подбора оптимального соотношения Ab@Au проводили предварительный тест в титрованном планшете.

Он заключался в раститровке антител по 40 мкл, введением 100 мкл коллоидного золота и введением 100 мкл NaCl 10 М. При высокой концентрациях белка НЧ Au защищены от коагулирующего действия NaCl , изменение окраски при этом не наблюдается.

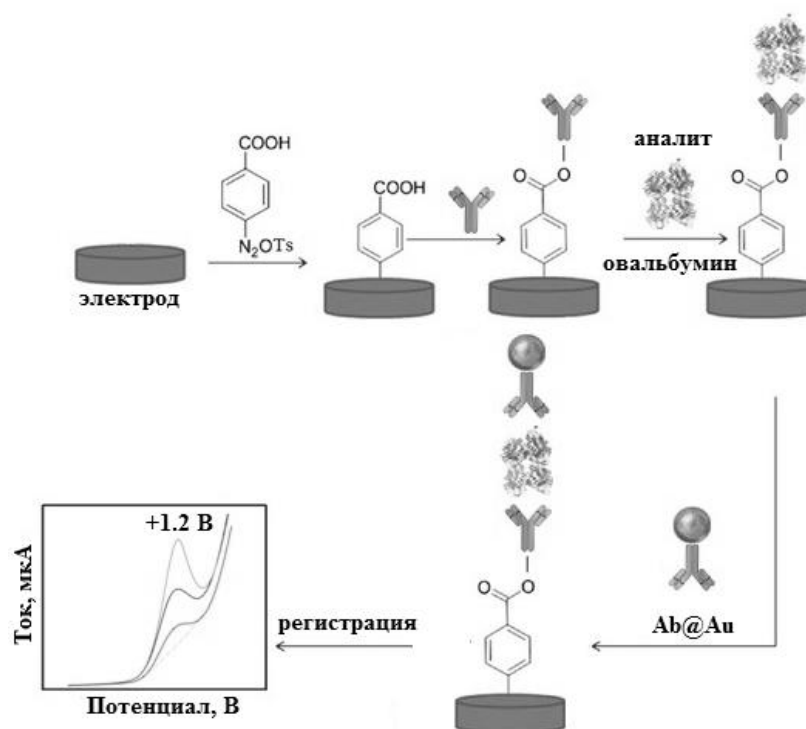


Рисунок 2 – Схема электрохимического иммуносенсора для определения овальбумина

Апробацию биоконъюгатов Ab@Au проводили по алгоритму, представленному на рис.2. Регистрацию электрохимического сигнала проводили при следующих условиях: рабочий электрод – ГЭ; вспомогательный и электрод сравнения – хлоридсеребрянные электроды; фоновый электролит $\text{NaClO}_4/\text{HCl}$ 0.1М; $E_{\text{накоп.}}=1.35$ В;

$t_{\text{накоп.}} = 300$ с., $v = 100$ мВ/с; диапазон потенциалов от -1.2 до 2.0 В. Аналитический сигнал от золотой метки наблюдали при потенциале +1.2 В, который увеличивался с увеличением концентрации овальбумина в модельных растворах.

Введение дополнительных электродных стадий $E_{\text{накоп.}} = 1.35$ В; $t_{\text{накоп.}} = 300$ с.

При регистрации токов от НЧ Au способствуют десорбции белка с поверхности ГЭ, что позволяет регистрировать токи окисления от метки биоконъюгатов Ab@Au с большей чувствительностью.

Таким образом, предложен алгоритм для электрохимического иммуноанализа овальбумина в вакцинах и продуктах питания на основе биоконъюгатов Ab@Au. Подобрано оптимальное соотношение антител к НЧ Au 1:64.

Литература

1. Daniel M.-C. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology / M.-C. Daniel, D. Astruc // Chemical Reviews. – 2004. – V.104. – P.293-346.
2. Sugawara K. Voltammetric detection of ovalbumin using a peptide labeled with an electroactive compound / K. Sugawara, T. Kadoya, H. Kuramitz, S. Tanaka // Anal. Chim. Acta. – 2014. – V. 834. – P.37-44.
3. Архипова В.В. Дисс. к.х.н. «Новые варианты использования наночастиц золота в спектрофотометрии и спектроскопии диффузного отражения»– М.: МГУ имени М.В. Ломоносова, 2015. – 156 с.

Энантиоселективный вольтамперометрический сенсор на основе 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты

Дубровский Д.И., Яркаева Ю.А., Зильберг Р.А., Майстренко В.Н.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, e-mail: du315@mail.ru

Одной из актуальных задач в современной аналитической химии является создание методик по распознаванию и определению энантимеров биологически активных веществ. Такие методики необходимы в фармацевтической промышленности, поскольку только один из энантимеров, находящийся в лекарстве, способен проявлять положительную биологическую активность на организм человека, а наличие второго, в некоторых случаях, дает негативные последствия. Одним из наиболее популярных направлений в этой области является создание энантиоселективных вольтамперометрических сенсоров, которые за последние десять лет зарекомендовали себя в научном сообществе как простые и недорогие устройства распознавания и определения различных биологически активных веществ. Наибольшую популярность получили сенсоры на основе стеклоуглеродных, металлических (Au, Pt и др.) и угольно-пастовых электродов, модифицированных хиральными селекторами. В частности, для распознавания энантимеров аминокислот используют сенсоры на основе циклодекстринов и краун-эфиров, полисахаридов, белков, полимеров с молекулярными отпечатками, высокоупорядоченных самоорганизующихся систем.

В данной работе предложен сенсор на основе хиральных супрамолекулярных структур, образующихся из ахиральных молекул 3,4,9,10-перилентетракарбоновой

кислоты под внешним воздействием (интенсивным перемешиванием) на поверхности графитированной сажи. Сенсор был успешно апробирован для определения и распознавания энантимеров тирозина. С помощью дифференциально-импульсной вольтамперометрии показаны различия в пиках окисления чистых энантимеров на модифицированном сенсоре, что говорит о наличии энантиоселективности. С помощью хемометрических методов обработки экспериментальных данных показано, что сенсор успешно определяет процентное соотношение энантимеров тирозина при совместном присутствии.

Работа выполнена при поддержке РФФ: грант № 19-73-10079.

Бесферментное определение гистамина в слюне на электродах, модифицированных соединениями меди

*Ермаков С.С., Коломина Е.О., Наволоцкая Д.В., Солохин А.Ю., Пазенко Я.Э.
ООО «Ассоциация Медицины и Аналитики», г. Санкт-Петербург,
e-mail: e_kolomina@amamed.ru*

Введение: Измерение концентрации гистамина в слюне может быть использовано для мониторинга воспалительных заболеваний пародонта, что особенно важно для больных диабетом: это может позволить предотвратить возникновение последствий, для лечения которых необходимы дорогие и сложные хирургические процедуры. Слюна имеет ряд преимуществ в качестве объекта диагностики: доступность и неинвазивность отбора пробы, отсутствие неприятных ощущений у пациента. На данный момент отсутствует коммерчески доступная методика определения гистамина в слюне, которую можно было бы применять для рутинного обследования.

Цель: Разработка бесферментного электрохимического сенсора на гистамин на основе электродов, модифицированных соединениями меди.

Материалы и методы: Печатный электрод Русенс (Россия), представляющий собой трёхэлектродную систему, состоящую из рабочего и вспомогательного графитовых электродов, а также серебряного электрода сравнения, поверхность электродов модифицировалась методом «dropcasting» путём нанесения раствора сульфата меди на поверхность рабочего электрода. Измерения проводились в трёхэлектродной ячейке.

Результаты: Было исследовано электрохимическое поведение печатных электродов, модифицированных растворами сульфата меди (II) с концентрацией $2 \cdot 10^{-3}$ М. В ходе испытаний было выяснено, что при концентрации Наффона выше 1% происходит линейное падение тока при увеличении концентрации гистамина. Поэтому на этапе работы с гистамином для модификации печатных электродов было выбрано 3 концентрации Наффона: 0.1, 0.25, 0.5 %. В результате разбавления исходных образцов слюны в 100 раз и использования метода двойной стандартной добавки удалось получить воспроизводимые по форме и значениям тока циклические вольтамперограммы и удовлетворительные линейные зависимости величины тока от логарифма концентрации гистамина.

Выводы: Установлено, что зависимость величины тока от логарифма концентрации гистамина в модельных растворах линейна в диапазоне: 10^{-8} - 10^{-6} М

для всех типов электродов. Найдено, что для печатного электрода, модифицированного сульфатом меди (II) и 0.25% раствором Нафiona, зависимость величины предельного тока от концентрации гистамина линейна в диапазоне 10^{-7} – 10^{-6} М в разбавленных растворах реальных образцов слюны. Методом удвоения пробы показано отсутствие матричного влияния компонентов слюны при 100-кратном разбавлении пробы.

Полиалюминон-модифицированный электрод для одновременного определения флаванонов

*Жупанова А.С., Гусс Е.В., Зиятдинова Г.К.
Казанский федеральный университет, г. Казань
e-mail: Zhupanova.Nastya@mail.ru*

Исследование антиоксидантных свойств растительного сырья является актуальным направлением современных исследований по поиску природных соединений, проявляющих широкий спектр биологической активности, и созданию на их основе новых эффективных лекарственных средств. К числу таких соединений относятся и флаваноны – основные фенольные антиоксиданты фруктов семейства цитрусовых, в частности, гесперидин и нарингин, обладающих противовоспалительными, антиканцерогенными и антиоксидантными свойствами, что обуславливает их применение в составе лекарственных средств традиционной китайской медицины. Однако как флаваноны в целом, так нарингин и гесперидин в частности являются менее изученными по сравнению с остальными флавоноидами, особенно с применением методов электроанализа. Как и другие фенольные антиоксиданты, они способны проявлять прооксидантный эффект при высоких концентрациях, что требует строгого контроля их содержания в объектах экспертизы. Поэтому разработка новых экспрессных, чувствительных и доступных способов их электрохимического определения при совместном присутствии представляет актуальную задачу, для решения которой предложен стеклоуглеродный электрод (СУЭ) на основе функционализированных полиаминобензолсульфоновой кислотой одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТф) и электрополимеризованного алюминона (полиалюминон/ОУНТф/СУЭ).

Найдены условия получения полиалюминона на фоне 0.1 М NaOH в потенциодинамическом режиме (10-кратное циклирование потенциала от 0.1 до 0.8 В в 100 мкМ растворе мономера при $v=100$ мВ/с), обеспечивающие наилучший отклик гесперидина и нарингина при совместном присутствии. Электроды охарактеризованы методами сканирующей электронной микроскопии, циклической вольтамперометрии, хроноамперометрии и спектроскопии электрохимического импеданса. Слой полиалюминона представляет собой складчатую структуру с порами и каналами, что приводит к статистически достоверному увеличению эффективной площади поверхности электрода (20.6 ± 0.1 мм² по сравнению с 13.6 ± 0.2 и 8.2 ± 0.1 для ОУНТф/СУЭ и СУЭ соответственно). Сопротивление переносу заряда на модифицированных электродах статистически достоверно уменьшается по сравнению с СУЭ, что свидетельствует об увеличении скорости переноса электрона. Найдены параметры электроокисления гесперидина и нарингина (коэффициенты

анодного переноса и диффузии, число электронов и протонов) на полиалюминон-модифицированном электроде.

Разработан способ прямого вольтамперометрического определения гесперидина и нарингина при совместном присутствии. Диапазон определяемых содержаний составляет 0.10-2.5 и 2.5-25 мкМ для обоих аналитов с пределами обнаружения 20 и 29 нМ для нарингина и гесперидина соответственно. Показана высокая селективность полиалюминон-модифицированного электрода к флаванонам в присутствии типичных мешающих компонентов, а также фенольных кислот и флавоноидов. Это позволяет использовать подход в анализе реальных объектов, что успешно продемонстрировано на примере апельсиновых и грейпфрутовых соков.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-33-00220-мол_а.

Синтез и пероксидазная активность ультрамалых наночастиц берлинской лазури

Завольскова М.Д., Никитина В.Н., Карякин А.А.

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, г. Москва,
e-mail: marina-zav@bk.ru*

Берлинская лазурь (БЛ) известна как «искусственная пероксидаза», поскольку она является катализатором восстановления пероксида водорода. Сенсоры на основе наночастиц (НЧ) БЛ для определения пероксида водорода оказались более эффективными, чем сенсоры на основе плёнок БЛ [1]. Также НЧ БЛ могут быть использованы в качестве трансдьюсера для создания лактатных биосенсоров [2].

В то же время уменьшение частиц БЛ до размеров сопоставимых ферменту позволит улучшить характеристики сенсоров. Однако ультрамалые НЧ БЛ, ($d < 10$ нм), еще не были синтезированы, и их каталитические свойства оставались неизвестными.

В работе был проведён синтез ультрамалых НЧ БЛ внутри обращенной мицеллярной системы, так что размер частиц во время синтеза можно было регулировать с помощью размера мицелл. Синтез был проведён в трехфазной системе (вода/изооктан/АОТ). Наиболее важным параметром, влияющим на размер частиц, является степень гидратации поверхностно-активного вещества (ПАВ) (молярное соотношение вода/ПАВ, $w = [H_2O]/[ПАВ]$). Для синтеза исследовали мицеллярные системы с $w = 5, 10, 25$. Наночастицы размером около 5 нм удается получить при $w = 10$.

Вместо прямого смешивания солей Fe(II) и Fe(III) предпочтительным является использование восстановителя для синтеза НЧ БЛ. Было показано, что восстановление анилином смеси солей Fe(III), захваченных в обращенные мицеллы, способствует образованию частиц меньшего размера по сравнению с другими восстановителями. Анилин способен полимеризоваться при окислении и стабилизировать образующиеся частицы.

Размер синтезированных частиц определен методом динамического светорассеяния и подтвержден изображениями просвечивающей электронной

микроскопии. Таким образом, частицы, синтезированные в обращенных мицеллах, имеют размер 4.7 ± 0.8 нм.

Полученные НЧ БЛ осаждали из обращенных мицелл гликолем или ацетоном. Каталитическую активность выделенных частиц изучали в новой мицеллярной системе ($w = 10$), где водная фаза представлена цитрат-фосфатным буфером pH 3.0. Размер частиц после переноса составил 6.6 ± 0.5 нм. Пероксидазная активность синтезированных частиц исследована с гваяколом в качестве субстрата спектрофотометрически. Полученные НЧ БЛ были использованы для создания электрохимических сенсоров для определения пероксида водорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-13-00131).

Литература

1. Komkova M.A. Catalytically synthesized Prussian Blue nanoparticles defeating natural enzyme peroxidase / M.A. Komkova, E.E. Karyakina, A.A. Karyakin // JACS. – 2018. – V. 140. – P. 11302.
2. Vokhmyanina D.V. ‘Artificial peroxidase’ nanozyme – enzyme based lactate biosensor / D.V. Vokhmyanina, M.A. Komkova, A.A. Karyakin, E.E. Karyakina, K.D. Andreeva // Talanta. – 2020. – V. 208. – P. 120393.

Определение и распознавание энантиомеров варфарина с помощью пастового электрода на основе графитированной сажи и 3,4,9,10-перилентетракарбоновой КИСЛОТЫ

*Загитова Л.Р., Яркаева Ю.А., Мендеш П.С., Зильберг Р.А., Майстренко В.Н.
Бакирский государственный университет, г. Уфа,
e-mail: kabirowa.lian@yandex.ru*

Одной из актуальных задач в аналитической химии является создание хиральных сенсоров для экспрессного распознавания оптических изомеров, что подтверждается многочисленными публикациями в этой области. Качество лекарственного препарата может быть значительно улучшено с использованием оптически чистых аналогов, благодаря их специфическому действию и уменьшению побочных эффектов. Подходы к электрохимическому распознаванию энантиомеров базируются в основном на использовании комплексов включения, молекулярного импринтинга, хиральных наноматериалов, самоорганизующихся монослоев и супрамолекулярных систем.

В качестве объекта исследования выбран варфарин, являющийся широко используемым пероральным антикоагулянтным препаратом для профилактики и лечения венозных и артериальных тромбоэмболических заболеваний. Препараты на основе варфарина обычно представляют собой рацемическую смесь двух оптически активных изомеров, в то время как терапевтический эффект S- варфарина в пять раз сильнее, чем R-изомера. Для селективного распознавания и определения энантиомеров варфарина разработан хиральный вольтамперометрический сенсор на основе угольно-пастового электрода из графитированной сажи (ГПЭ), модифицированной 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислотой (РТСА). Ранее было установлено, что ахиральные молекулы способны образовывать хиральные структуры путем внешнего воздействия, для РТСА этот эффект связан со спонтанным появлением двумерной пространственной

группы при самосборке нанокластеров [1]. Было обнаружено, что ГПЭ, модифицированный РТСА, обеспечивает специфическое взаимодействие с энантиомерами варфарина и действует как хиральный селектор, который влияет на изменение тока и потенциала пика. Модифицированный ГПЭ был охарактеризован с помощью циклической вольтамперометрии, электрохимической импедансной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Электрохимические и аналитические характеристики сенсора, условия регистрации вольтамперограмм изучали методом дифференциальной импульсной вольтамперометрии. Наблюдается линейная корреляция между токами пика энантиомеров варфарина и их концентрацией в диапазоне от 5 мкМ до 0.16 мМ с пределом обнаружения 3.09 мкМ и 4.02 мкМ для R- и S-варфарина соответственно. Относительное стандартное отклонение при определении энантиомеров варфарина в моче и плазме крови человека методом введено-найденно составило от 1.3 до 6.4 %. Сенсор может определять соотношение энантиомеров варфарина в смеси, что имеет большое значение для его практического применения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90182.

Литература

1. Zilberg R.A. Chiral voltammetric sensor for warfarin enantiomers based on carbon black paste electrode modified by 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic acid / R.A. Zil'berg, V.N. Maistrenko, L.R. Zagitova, V.Y. Guskov, D.I. Dubrovsky // J. Electroanal. Chem. – 2020. – V. 861.

Электрокаталитические свойства нанозимов на основе берлинской лазури

Зарочинцев А.А., Комкова М.А., Карякин А.А.

*Московский государственный университет, химический факультет, г. Москва,
e-mail: zarochinstev-aa@ya.ru*

Гексацианоферрат (II) железа (III), также известный как берлинская лазурь, является наиболее совершенным электрокаталитическим восстановителем пероксида водорода [1]. За данные свойства за берлинской лазурью закрепилось название «искусственная пероксидаза». Как следствие, наноструктуры БЛ неоднократно исследовались в роли миметика пероксидазы. Тем не менее, среди известных нанозимов (наночастиц, имитирующих ферментную активность) только каталитически синтезированные могут на практике конкурировать с природными пероксидазами [2].

В данной работе проведено исследование электрокаталитических характеристик каталитически синтезированных НЧ БЛ. Было показано, что НЧ БЛ обладают электрокаталитической активностью в реакции восстановления пероксида водорода, сравнимой с таковой для плёнок БЛ. Нанесение коллоидного раствора наночастиц с последующим отжигом при 100°C в течение часа позволяет получать электроды, модифицированные НЧ БЛ. При этом показано, что количество электроактивной фракции прямо пропорционально количеству иммобилизованной на электроде берлинской лазури. Установлено, что доля электроактивной фракции покрытия уменьшается с ростом диаметра частиц, достигая насыщения примерно в районе 25%.

Электрокаталитические свойства полученных нанозимов исследовались в batch-режиме при перемешивании. Линейный диапазон определяемых концентраций пероксида водорода охватывает 4 порядка величины, позволяя детектировать субмикромольные концентрации пероксида водорода. Чувствительность сенсоров линейно зависит от количества нанесённой БЛ при малых концентрациях лазури, но при повышении достигает плато. Аналогично, сопротивление переноса заряда, полученное из спектров электрохимического импеданса, снижается, достигая плато в той же области концентраций БЛ. Таким образом, регион плато соответствует образованию сплошного монослоя наночастиц.

Одной из важнейших характеристик (био)сенсоров при их практическом применении является их операционную стабильность. Данную характеристику позволяет существенно повысить использование композитных наночастиц БЛ/проводящий полимер. Так, сенсоры на основе иммобилизованных частиц БЛ/поли-3-аминофенилборная кислота сохраняют 95% своего первоначального отклика вдвое дольше, чем сенсоры на основе НЧ БЛ и на 30% дольше, чем сенсоры на основе плёнок БЛ [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант # 19-73-00166.

Литература

1. Karyakin A. A. Prussian Blue and its analogues: electrochemistry and analytical applications / A.A. Karyakin // *Electroanalysis*. – 2001. – V. 13(10). – P. 813-819.
2. Komkova M.A. Catalytically synthesized Prussian Blue nanoparticles defeating natural enzyme peroxidase / M.A. Komkova, E.E. Karyakina, A.A. Karyakin // *JACS*. – 2018. – V. 140. – P. 11302.
3. Komkova M.A. Electrochemical and sensing properties of Prussian Blue based nanozymes “artificial peroxidase” / M.A. Komkova, E.E. Karyakina, A.A. Karyakin, A.A. Zarochintsev // *J. Electroanal.Chem.* – 2020. – P. 114048

Селективные вольтамперометрические сенсоры, модифицированные аминокислотными комплексами переходных металлов для распознавания и определения энантиомеров биологически активных веществ

*Зильберг Р.А., Загитова Л.Р., Майстренко В.Н., Яркаева Ю.А.
Башкирский государственный университет, г. Уфа
e-mail: ZilbergRA@yandex.ru*

Универсальных селекторов, как и способов их синтеза и применения, не существует из-за сложности молекулярного распознавания отдельных энантиомеров. Каждый селектор имеет свою область распознавания, часто ограниченную одним конкретным соединением, которая определяется экспериментально. Многие протоколы иммобилизации хиральных селекторов на поверхности электрода достаточно сложные, а образующийся сенсорный слой механически неустойчив и нестабилен во времени. В связи с этим исследования по разработке недорогих и простых в изготовлении энантиоселективных вольтамперометрических сенсоров, способных к дискриминации

аналитических сигналов широкого спектра энантиомеров, представляют большой интерес [1].

Настоящая работа посвящена разработке селективных вольтамперометрических сенсоров на основе стеклоуглеродных электродов (СУЭ), модифицированных полиэлектролитным комплексом хитозана (ПЭК) и аминокислотными комплексами переходных металлов: $\text{Cu}(\text{L-Phe})_2$, $[\text{Zn}(\text{L-Phe})_2]$, $[\text{Cu}(\text{L-Phe})(\text{Gly})]$, $[\text{Co}(\text{L-Phe})_3]$ для распознавания и определения энантиомеров биологически активных веществ. Установлено, что наибольшей селективностью к энантиомерам тирозина обладает сенсор СУЭ/ПЭК- $[\text{Cu}(\text{L-Phe})(\text{Gly})]$ ($i_i/i_j=1.28$), а к энантиомерам триптофана сенсор СУЭ/ПЭК- $[\text{Cu}(\text{L-Phe})_2]$ ($i_i/i_j=1.33$). Электрохимические характеристики электродов и морфология поверхности изучены методами вольтамперометрии, электрохимической импедансной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии. Аналитические возможности определения энантиомеров на предложенных сенсорах рассмотрены на примере определения D- и L-тирозина. Линейный диапазон определяемых концентраций составляет $2 \cdot 10^{-5} \div 5 \cdot 10^{-4}$ М, предел обнаружения $1.8 \cdot 10^{-5}$ М для D-Тир и $1.67 \cdot 10^{-5}$ М для L-Тир. Наибольшую чувствительность (15.11 мкА/мМ) сенсор проявляет к D-Тир. Относительное стандартное отклонение не превышает 3.99 %. Предложенный сенсор успешно апробирован для определения энантиомеров тирозина в биологических жидкостях и смесях. При этом относительное стандартное отклонение в моче колеблется в пределах 1.25 – 4.39 %, а в плазме крови – в пределах 1.26– 5.16%. Предложенные сенсоры в сочетании с хемотрическими методами обработки вольтамперометрических данных использовали для распознавания оптических изомеров в реальных образцах пищевых добавок и для определения их энантиочистоты.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 16-13-10257.

Литература

1. Майстренко В.Н. Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры на основе хиральных материалов / В.Н. Майстренко, Р.А. Зильберг // Журн. аналит. химии. – 2020. – Т. 75. – № 12. – С. 1–17.

Электрод на основе наночастиц диоксида селена и ПАВ для чувствительного вольтамперометрического определения карминовой кислоты

Зиятдинова Г.К., Кавиева Л.Р.

*Казанский федеральный университет, г. Казань
e-mail: Ziyatdinovag@mail.ru*

В пищевой промышленности активно применяются красители природного и синтетического происхождения, обеспечивающие привлекательный внешний вид продукции в течение длительного времени. Среди большого разнообразия пищевых красителей можно выделить природный красный пигмент – карминовую кислоту, или красный кармин, используемый в продуктах питания, включая соки, мороженое, йогурты и конфеты, а также в косметических и лекарственных средствах.

Карминовая кислота (7-а-D-гликопиранозил-9,10-дигидро-3,5,6,8-тетрагидрокси-1-метил-9,10-диоксо-2-антраценкарбоновая кислота) синтезируется в телах самок насекомых мексиканской кошенили (*Dactylopius coccus*) или их яйцах. Оболочку насекомых очищают, просушивают, измельчают до состояния муки и получают водный, водно-спиртовый или спиртовый экстракты. В настоящее время используется и синтезированная искусственным путем карминовая кислота. Допустимое значение суточного потребления карминовой кислоты составляет 5 мг/кг веса человека и присутствие красителя должно указываться на упаковке соответствующей продукции. Поэтому необходим строгий контроль содержания карминовой кислоты и разработка способов ее определения представляет актуальную задачу.

Присутствие в структуре карминовой кислоты антрахинонового фрагмента и фенольных гидроксильных групп обуславливает ее электрохимическую активность. Причем, она способна как окисляться, так и восстанавливаться на электродах.

Изучено вольтамперометрическое поведение карминовой кислоты на стеклоуглеродном электроде (СУЭ) и модифицированном наночастицами SeO_2 и ПАВ различной природы. Варьирование природы и концентрации ПАВ показало, что максимальные токи окисления карминовой кислоты наблюдаются на СУЭ, модифицированном наночастицами SeO_2 , диспергированными в 0.1 мМ катионном цетилтрифенилфосфоний бромиде (ЦТФФБ). Электрод охарактеризован комплексом электрохимических методов и сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что обратимое окисление карминовой кислоты контролируется диффузией аналита. В окислении участвуют равное число протонов и электронов.

Разработан способ прямого вольтамперометрического определения карминовой кислоты на SeO_2 -ЦТФФБ/СУЭ в условиях дифференциально-импульсной вольтамперометрии. Диапазон определяемых содержаний составляет 0.025-2.5 и 2.5-10 мкМ карминовой кислоты с пределом обнаружения 11 нМ. Полученные аналитические характеристики превосходят описанные ранее на других электродах, в том числе, модифицированных. Значения меры правильности подтверждают высокую точность предложенного подхода.

Метод апробирован на реальных объектах (лекарственных формах и конфетах). Результаты вольтамперометрического определения хорошо согласуются с данными фотометрического метода.

Разработанный вольтамперометрический способ характеризуется высокой чувствительностью, экспрессностью, простотой выполнения и надежностью получаемых результатов, что позволяет использовать его для практического применения при оценке качества пищевой и фармацевтической продукции.

Определение влияния ДНК на свойства электрополимеризованного полианилина с использованием вольтамперометрического отклика

*Иванов А.Н., Куликова Т.Н., Евтюгин Г.А.
Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. А.М.Бутлерова, г. Казань
e-mail: alexey.ivanov@kpfu.ru*

Сочетание полианилина (ПАНИ) и ДНК успешно используется при создании чувствительных сенсоров и биосенсоров. Нековалентное связывание молекул нативной ДНК с ПАНИ возможно благодаря электростатическим взаимодействиям между отрицательно заряженными фосфатными группами ДНК и положительно заряженными цепями полианилина. Также одноцепочечные молекулы ДНК могут агрегировать с ПАНИ благодаря π - π взаимодействиям между нуклеиновыми основаниями и ароматическими фрагментами цепи полимера. Образование комплексов ДНК-ПАНИ влияет на молекулы ДНК, изменяя их конформацию, и на свойства ПАНИ. При этом молекулы ДНК могут быть использованы для направленного изменения характеристик ПАНИ при формировании наноструктурных элементов. Для характеристики свойств комплексов ДНК-ПАНИ используют большой набор физико-химических методов анализа, среди которых циклическая вольтамперометрия является наиболее доступным. Анализ циклических вольтамперограмм позволяет получить существенную информацию о свойствах полимера и воздействии на него различных факторов.

Анализ вольтамперограмм с использованием теоретической модели электрохимического окисления пленки ПАНИ позволяет оценить термодинамические параметры, необходимые для оценки старения ПАНИ, влияния pH и природы анионов на его электрохимические характеристики и для изучения природы электрической проводимости и емкости пленок ПАНИ. В данной работе использована теоретическая модель электрохимического окисления ПАНИ для определения влияния концентрации и природы молекул ДНК в растворе при полимеризации ПАНИ на термодинамические характеристики полимера. При рассмотрении попарно соседних редокс-центров ПАНИ выделены три типа взаимодействий, включающие взаимодействие пары окисленных центров, пары восстановленных центров и взаимодействие окисленного и восстановленного центров. Для них рассчитаны безразмерные параметры, характеризующие различия энергий указанных взаимодействий.

Влияние ДНК установлено с помощью формального представления электрохимического окисления ПАНИ как совокупности процессов внутримолекулярного электронного обмена, формирующего восстановленные и окисленные домены полимера. Полимеризацию ПАНИ проводили в отсутствие ДНК, а также в присутствии ДНК с низкой (4.6 кДа) и средней (40 – 1000 кДа) молекулярной массой с концентрациями 0.2, 0.5 и 1.0 мг/мл. Использование теоретической модели электрохимического окисления ПАНИ позволило оценить влияние числа циклов сканирования потенциала на стадии полимеризации, молекулярной массы и концентрации ДНК, в растворе при электрополимеризации анилина, на различие между уровнями энергии окисленной и восстановленной форм полимера.

Полученные данные объясняют различия в аналитических характеристиках определения интеркаляторов ДНК, полученные при включении в слой ПАНИ ДНК из различных источников.

ДНК-сенсор на основе Нейтрального красного и Метиленового синего для определения лекарственных препаратов - цитостатиков

Каппо Д., Евтюгин Г.А.

Казанский (Приволжский) федеральный университет,

Химический институт им.А.М. Бутлерова г. Казань,

e-mail: almija@mail.ru

Создание портативных аналитических устройств для установления присутствия канцерогенов и регистрации ДНК-повреждающих факторов является насущной задачей современной аналитической химии в связи с ростом числа онкологических заболеваний и растущим загрязнением окружающей среды. Для этого могут применяться ДНК-сенсоры, включающие в качестве элемента распознавания нативную ДНК, меняющую конформацию и распределение заряда при повреждении и взаимодействии с интеркаляторами. Реализация такой концепции требует разработки высокочувствительных способов установления указанных изменений. Для этого находят применение электрохимически активные полимеры, электростатически связывающиеся с ДНК и меняющие свои характеристики при биоспецифических реакциях, включая действие противораковых препаратов, антиоксидантов и экотоксинов.

Нами разработан новый электрохимический ДНК-сенсор на основе нейтрального красного (НК) и метиленового синего (МС). Для его получения стеклоуглеродный электрод модифицировали углеродной чернью (УЧ) и пиллар[5]ареном (П[5]А), после чего проводили электрополимеризацию НК из буферного раствора, содержащего ДНК. Поскольку МС обладает высокой электрохимической активностью и способен взаимодействовать с ДНК по механизмам электростатической аккумуляции и интеркалирования, исследовали его поведение при введении в раствор для полимеризации НК и при независимой электрополимеризации поверх слоя УЧ до введения других компонентов покрытия. ДНК в состав слоя вводили на этапе полимеризации НК из буферного раствора.

Исследованы электрохимические характеристики полученных гибридных покрытий с особым вниманием к изменению относительной высоты пиков окисления-восстановления НК и МС в присутствии ДНК и ее интеркаляторов.

Установлено, что на фоне сигналов МС анодные пики НК уменьшались по величине, оставаясь стабильными при последовательных измерениях. В то же время, катодные пики поли(НК) снижались практически вдвое относительно покрытия без МС, что было отнесено к участию восстановленной формы МС в конкурентном взаимодействии с окисленной формой НК. Разнонаправленное изменение пиков красителей создает предпосылки для повышения надежности регистрации биохимических взаимодействий с участием ДНК.

Разработанный ДНК-сенсор был протестирован на примере определения противоопухолевого препарата доксорубицина, обладающего способностью к интеркалированию ДНК и конкуренции с МС. Его присутствие в концентрации до 10 нМ вызывало снижение токов МС и разнонаправленное изменение токов НК в силу изменения доступности соответствующих редокс-центров в реакциях переноса электрона в поверхностном слое. Проведена апробация ДНК-сенсора в анализе синтетической плазмы крови. При высоких концентрациях доксорубицина в плазме крови происходило подавление сигнала поли(НК), тогда как в присутствии в слое МС сигнал красителя возвращается к обычным уровням. Эти изменения расширяют диапазон определяемых концентраций доксорубицина и позволяют проводить независимый контроль мешающего влияния неспецифической адсорбции компонентов сыворотки на сигнал.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 20-33-90132.

Определение истинной поверхности наноразмерных осадков платины и родия по пикам селективного электроокисления свинца из бинарных электролитических осадков

Колтакова Н.А.¹, Егошина А.В.¹, Курцевич Е.А.²

¹ *Национальный исследовательский Томский Политехнический университет,*

² *Сибирский государственный медицинский университет, г. Томск,*

e-mail: nak@tpu.ru

Знание поверхности наночастиц, нанесенных на поверхность чужеродного вещества, необходимо для развития современных технологий в области микроэлектроники, в электрокатализе и электроаналитической химии. Особенно хорошо зарекомендовала себя в этой области атомно-силовая микроскопия. Однако у этих методик есть недостаток: все микроскопические исследования дают информацию об определенных (отдельных) локальных участках. Одними из методов, предоставляющих интегральную информацию о поверхности, являются вольтамперометрический и потенциодинамический, разработанные для определения истинной поверхности платины или родия по пикам десорбции водорода или кислорода с поверхности этих металлов.

В работе разработана методика оценки поверхности наноразмерных электролитических осадков родия по пикам селективного электроокисления свинца из интерметаллических соединений (ИМС) с платиной и родием, осажденных на поверхность графитовых электродов (ГЭ). Установлено, что при совместном электроосаждении платины и свинца или родия и свинца на поверхности ГЭ формируются осадки, представляющие ИМС свинца с платиной или свинца с родием. Из этих осадков селективно окисляется только свинец. На вольтамперной кривой наблюдается несколько пиков селективного электроокисления свинца из разных по составу ИМС. При этом ток электроокисления свинца уменьшается в зависимости от количества электроосажденных платины или родия, что дает возможность оценивать поверхность наноструктурированных осадков платины или родия методом ИВ

по количеству электричества, затраченного на электроокисление свинца из ИМС. Полученные данные по поверхности осадков платины или родия сравнивались с данными, полученными по площади под пиком электроокисления водорода, адсорбированного на осадках платины или родия в отсутствие свинца.

Электрокатализ цитохрома P450 3A4 для исследования межлекарственных взаимодействий

*Королёва П.И., Бабкина С.С., Завьялова М.Г., Кузиков А.В., Шумянцева В.В.
Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
"Научно-исследовательский институт биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича",
г. Москва, e-mail: 11126699@mail.ru*

Разработана система анализа на основе рекомбинантного цитохрома P450 3A4 для исследования межлекарственных взаимодействий препаратов, применяемых в комплексной терапии при лечении заболеваний ЖКТ, связанных с инфицированием *Helicobacter pylori* [1]. Для создания электрохимических систем на основе цитохрома P450 3A4 были использованы печатные графитовые электроды, модифицированные дидодецилдиметиламмоний бромидом (ДДАБ). С помощью методов спектрофотометрии и масс-спектрометрии показано, что ингибитор протонного насоса ИПП (proton pump inhibitor, PPI) омепразол и макролидный бактериостатический антибиотик эритромицин метаболизируются цитохромом P450 3A4. Взаимное влияние этих лекарственных средств на цитохром P450 3A4 выражается в снижении скорости реакции N-деметилирования эритромицина (регистрируемой по образованию низкомолекулярного продукта формальдегида) в присутствии омепразола, но в отсутствие влияния эритромицина на метаболические превращения омепразола, регистрируемые методом масс-спектрометрии по образованию продукта омепразол сульфона [2]. Такие межлекарственные взаимодействия могут быть связаны с более высоким сродством омепразола к цитохрому P450 3A4 (спектральная константа диссоциации $K_d = 1.9 \text{ мкМ}$) по сравнению с эритромицином ($K_d = 52 \text{ мкМ}$).

Т. о., электрохимическая система на основе цитохрома P40 3A4 может быть эффективной неинвазивной моделью для исследования межлекарственных взаимодействий для анализа совместного применения терапевтических средств при проведении антихеликобактерной терапии.

Литература

1. Ierardi E. *Helicobacter pylori* and nonmalignant diseases / E. Ierardi, E. Goni, G. Losurdo, F. Di Mario // *Helicobacter*. – 2014. – V. 19(1). – P. 27 -31.
2. Lutz J. D. Prediction of relative in vivo metabolite exposure from in vitro data using two model drugs: dextromethorphan and omeprazole / J. D. Lutz, N. Isoherranen // *Drug. Metab. Dispos.* – 2012. – V. 40(1). – P. 159-168.

Вольтамперометрическое определение кофеина и глюкозы на модифицированных электродах в энергетических напитках

*Коряковцева Д.А., Челнокова И.А., Шайдарова Л.Г., Гедмина А.В., Будников Г.К.
КФУ, Химический институт им. А.М. Бутлерова, г. Казань,
e-mail: koryakovtzeva_darya@mail.ru*

Распространение энергетических напитков породило большой интерес к их действию на организм человека. В их состав входят витамины, аминокислоты, углеводы, а также кофеин, обеспечивающий тонизирующий эффект. Так как неконтролируемое употребление большого количества энергетиков может приводить к различным патологиям, актуальным остается вопрос о разработке простых и эффективных методик анализа основных компонентов напитков: кофеина и глюкозы.

В настоящей работе был предложен способ одновременного определения кофеина и глюкозы с применением дифференциально-импульсной вольтамперометрии на стеклоуглеродном электроде (СУ), модифицированном композитом на основе частиц висмута и поли-2-винилпиридина (ПВП-Vi-СУ).

Модифицирование поверхности электрода проводили в 2 стадии: частицы висмута потенциостатически осаждали из раствора, а затем наносили пленку поли-2-винилпиридина (ПВП) методом «капельного испарения».

Известно, что глюкоза электроокисляется на металлических электродах в щелочной среде. Поэтому были изучены каталитические свойства частиц висмута, электроосажденных на поверхность СУ по отношению к глюкозе и кофеину. На данном химически модифицированном электроде наблюдается окисление глюкозы и кофеина при потенциалах 0.90 и 1.30 В, соответственно. Использование композитного электрода на основе частиц висмута и ПВП приводит к увеличению максимума тока окисления глюкозы и кофеина. При этом каталитический отклик композитного электрода обладает высокой стабильностью и воспроизводимостью.

Анализ двухкомпонентной системы проводили методом дифференциально-импульсной вольтамперометрии, позволяющей полностью разделить аналитические сигналы исследуемых веществ. При этом перекрестная активность модификатора в исследуемом интервале концентраций для каждого из этих соединений отсутствует.

Разработанный способ вольтамперометрического определения кофеина и глюкозы на композитном электроде ПВП-Vi-СУ использовали при анализе энергетических кофеинсодержащих напитков. Определение проводили методом добавок. Предварительно энергетический напиток дегазировали и разбавляли фоновым электролитом.

Данные вольтамперометрического определения кофеина и глюкозы на ПВП-Vi-СУ были сопоставлены с результатами, полученными методом ВЭЖХ.

Анализ результатов по F - и t -критериям показывает, что методы равнозначны ($F_{\text{расч}} < F_{\text{табл}}$), а расхождение между средними результатами незначимы ($t_{\text{расч}} < t_{\text{табл}}$). Разработанный способ может быть использован для определения глюкозы и кофеина в энергетических и других кофеинсодержащих напитках для оценки качества выпускаемой продукции.

Электрохимические свойства N-фенил-3-(фенилимино)-3Н-фенотиазин-7-амина

Кузин Ю.И., Евтюгин Г.А., Стойков И.И.

КФУ, Химический институт им. А.М. Бутлерова, г. Казань, e-mail: JKuzin@kpfu.ru

Фенотиазин и его производные зарекомендовали себя в качестве редокс-активных медиаторов в составе электрохимических сенсоров и биосенсоров. Тем не менее, влияние структуры на электрохимическое поведение этих соединений остается слабо исследованным. Нами изучено электрохимическое поведение мономерной и полимерной форм ранее не исследованного N-фенил-3-(фенилимино)-3Н-фенотиазин-7-амина (PhTz) на стеклоуглеродном электроде (рис. 1).

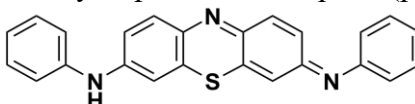


Рисунок 1. N-фенил-3-(фенилимино)-3Н-фенотиазин-7-амин (PhTz)

PhTz участвует в квазиобратимой электродной реакции, осложненной адсорбцией окисленной формы. Коэффициент переноса по Тафелю составил 0.63 (pH 7.0).

Как и в случае большинства других производных фенотиазина, формальный редокс потенциал (E^0) пары $\text{PhTz}^{\text{ox}}/\text{PhTz}^{\text{red}}$ испытывал сильное влияние pH рабочего раствора (рис. 2). Депротонирование мономерной формы при $\text{pH} > 7.0$, подтверждено данными УФ-спектроскопии.

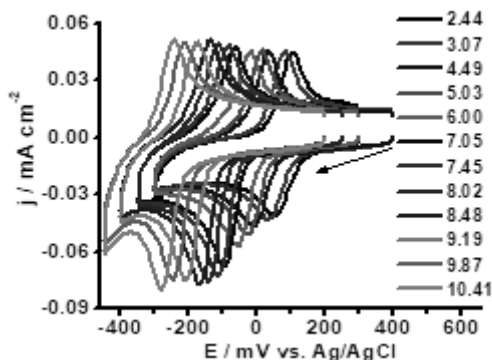


Рисунок 2. Циклические вольтамперограммы PhTz, зарегистрированные на стеклоуглеродном электроде при варьировании pH буферного раствора.

Электрохимический синтез полимерной формы проводили в потенциодинамическом режиме. Выявлено электроосаждение максимального количества продукта в случае поляризации электрода при 1.3 В. Электрополимеризация ингибировалась хлорид-ионами. На циклических вольтамперограммах полимерного PhTz наблюдали два анодных и один уширенный катодный пики. Характер электродного восстановления изменялся в зависимости от числа циклов сканирования потенциала на стадии электросинтеза, становясь более диффузионным для относительно толстых пленок. Гетерогенная константа скорости электронного переноса составила $2.5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ для 8.5 циклов. Импедиметрическое исследование модифицированных электродов демонстрировало увеличение сопротивления переноса заряда и емкости слоя с увеличением толщины покрытия. В качестве демонстрации аналитических возможностей нового фенотиазинового медиатора электронного переноса была изучена возможность дискриминации ДНК по характеристикам

электрохимического импеданса пленки с включением биополимера. Зарегистрировано увеличение сопротивления переноса заряда при переходе от нативной к окисленной и термически денатурированной ДНК. Также установлена возможность использования полимерной формы RhTz в потенциометрическом титровании.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-10134).

Влияние структуры слоя полианилин-ДНК на электрохимические характеристики ДНК-сенсоров

Куликова Т.Н., Евтюгин Г.А., Порфирьева А.В.

КФУ, Химический институт им.А.М. Бутлерова, г. Казань

e-mail: wefy2009@ya.ru

ДНК-сенсоры - аналитические устройства, предназначенные для определения биологически значимых соединений, селективно взаимодействующих с ДНК. Интерес к ним обусловлен растущими потребностями в быстром и чувствительном определении противораковых препаратов - цитостатиков и диагностики окислительного стресса и присутствия ДНК-повреждающих факторов.

Электрополимеризованный анилин (ПАНИ) является удобным компонентом ДНК-сенсоров благодаря возможности электростатической иммобилизации ДНК и регистрации ее реакций по изменению редок-активности полимера. Нами рассмотрены особенности поведения ДНК-сенсоров на основе ПАНИ в зависимости от строения и способа формирования поверхностного слоя.

При капельном нанесении ДНК поверх сверхтонких пленок ПАНИ его собственная электрохимическая активность меняется в силу варьирования распределения зарядов в слое и изменения ее проницаемости при интеркалировании ДНК. Это позволяет проводить определение низких концентраций антрациклинов по изменению токов пика ПАНИ и параметров электрохимического импеданса. Степень открытия 1 мг/мл доксорубина составила 96.5%, 0.10 мг/мл – 87.7%. Дополнительное повышение чувствительности определения достигается при насыщении ДНК Метиленовым синим (c_{lim} 2.0 нМ).

Поскольку использование сильноокислых сред при полимеризации анилина может нарушать конформацию ДНК, предложены трехслойные покрытия ПАНИ-ДНК-ПАНИ с промежуточным капельным нанесением ДНК. Внешний полимерный слой стабилизировал нативную структуру ДНК и сохранял Метиленовый синий в пределах слоя, что повышало его медиаторные свойства. Разработанные ДНК-сенсоры демонстрировали рекордную чувствительность определения доксорубина с пределом обнаружения до 0.6 пМ (импедиметрическая регистрация сигнала). Биосенсор прошел апробацию на модельных образцах урины и сыворотки крови. Степень открытия варьировалась в интервале 102-110% в концентрационном диапазоне содержания 0.05 мкМ -10 мкМ доксорубина.

Нанесение в качестве внешнего слоя полимерных форм Метиленового синего, Метиленового зеленого и Нейтрального красного позволило регистрировать антиоксидантную активность органических соединений и напитков, влияющих на редокс-сигналы красителей в зависимости от их природы и концентрации. Предложена простая и быстрая методика оценки антиоксидантных свойств чая с помощью батареи сенсоров на основе разных красителей с обработкой сигналов (токов пика) с помощью метода главных компонент и линейного дискриминантного анализа. Установлена возможность классификации чая по производителю

и прогнозирования торговой марки с 94-100% надежностью по результатам измерений. Анализ данных показал, что до 60% объясненной дисперсии относится к сенсору с покрытием ПАНИ-ДНК-поли(Нейтральный красный).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 17-73-20024.

Вольтамперометрическое определение органических кислот – маркеров качества фруктовых соков

Лексина Ю.А., Челнокова И.А., Шайдарова Л.Г., Будников Г.К.

*Казанский Федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова,
г. Казань, e-mail: leksina_yulia@mail.ru*

Органические кислоты, содержащиеся во фруктах и овощах, оказывают благотворное влияние на организм человека. Так, щавелевая кислота (ЩК) способствует усвоению кальция. Аскорбиновая кислота (АК) необходима для нормального функционирования соединительной и костной ткани. Яблочная кислота (ЯК) используется в качестве пищевой добавки при проблемах со здоровьем, например, при хронической усталости. Будучи высокоэффективным антиокислителем, АК увеличивает срок хранения продуктов, поэтому она используется при промышленном производстве соков в качестве консерванта. Это может послужить причиной её избыточного количества в выпускаемом продукте. Передозировка АК приводит к расстройству желудка, повышению кровяного давления и к нарушению сна. А избыток её метаболического продукта – ЩК может вызвать почечные проблемы. ЯК часто добавляют в соки для придания кислого вкуса, однако ее избыток может привести к аллергическим реакциям. Именно поэтому содержание АК, ЩК и ЯК в пищевых продуктах и напитках необходимо тщательно контролировать.

В настоящей работе изучена каталитическая активность частиц золота, палладия, кобальта и бинарных систем Au-Pd и Au-Co, осажденных на поверхности планарных углеродных электродов (ПЭ), при окислении АК, ЩК и ЯК и оценена возможность использования каталитического отклика модифицированных электродов для определения этих органических соединений методом вольтамперометрии.

Известно, что органические соединения окисляются на немодифицированных углеродных электродах с перенапряжением, поэтому в рассматриваемых условиях электрохимическая активность проявляется только для АК. Уменьшение перенапряжения достигается на модифицированных электродах. Установлено, что каталитические свойства иммобилизованных металлов и бинарных систем зависят от pH среды. Так, в кислой среде каталитическую активность проявляют электролитические осадки золота, палладия и бинарная система Au-Pd по отношению к АК и ЩК. В нейтральной среде каталитическую активность проявляют электролитические осадки кобальта при окислении АК, золота – при окислении АК и ЩК, а бинарная система Au-Co – при окислении АК, ЩК и ЯК.

Полученные результаты использованы для разработки вольтамперометрических способов определения рассматриваемых органических кислот. По сравнению с немодифицированными электродами достигнуто повышение чувствительности их определения, понижение нижней границы определяемых содержаний на один-три порядка, а также уменьшение потенциала окисления органических соединений и повышение селективности их определения. Разность потенциалов пиков окисления этих соединений составляет 400-500 мВ, что позволяет проводить совместное вольтамперометрическое определение двухкомпонентной системы АК и ЩК

на электроде с осадком золота или бинарной системой Au-Pd в кислой среде или трехкомпонентной системы АК, ЩК и ЯК на электроде с бинарной системой Au-Co в нейтральной среде.

Предлагаемые вольтамперометрические способы определения рассматриваемых кислот апробированы при анализе апельсиновых и яблочных соков. Полученные результаты определения были сопоставлены с результатами, полученными методами иодометрического и перманганатометрического титрования.

Перспективы развития электроаналитической химии

Магомедов К.Э., Татаева С.Д., Зейналов Р.З.

Дагестанский государственный университет, г. Махачкала, e-mail: m_kurban@mail.ru

Согласно [1] основные направления развития электроаналитической химии как науки на ближайшие 10–15 лет можно выделить следующие.

Интенсивное развитие и использование методов и средств внелабораторного (“полевого”) анализа, в частности, за счет разработки эффективных, но простых в использовании средств оперативного анализа биомедицинских объектов, определения содержания компонентов пищевых продуктов, быстрого обнаружения взрывчатых веществ и наркотиков и т.д.

Миниатюризация анализа, в том числе разработка, с одной стороны, малогабаритных универсальных аналитических приборов, например с использованием микрофлюидных и других систем, с другой – простых анализаторов; миниатюризация за счет уменьшения массы и объемов проб.

Развитие методов и средств локального и дистанционного анализа.

Развитие способов идентификации веществ на основе оценки обобщенных показателей с использованием математических (хеометрических) приемов распознавания образов (вместо обычного покомпонентного анализа).

Создание и широкое использование непрерывно действующих химических сенсоров, например, для оценки состава водных объектов.

Автоматизация массового анализа, особенно на базе широкой компьютеризации; составные части этого процесса – дальнейшая автоматизация измерительных приборов и систем пробоподготовки.

Создание новых способов анализа важнейших объектов и развитие электроаналитической химии ключевых аналитов; к числу важнейших объектов будут относиться биомедицинские материалы, пищевые продукты, фармацевтические препараты; к ключевым аналитам – компоненты биологических жидкостей и тканей, пестициды, отравляющие и взрывчатые вещества, растворенный кислород и др.

В анализе “классических” объектов (минеральное сырье, металлы и др.) будут расширяться исследования в области вещественного и неразрушающего анализа, автоматизации и др.

С этой точки зрения для развития электроаналитической химии важными могут оказаться навыки САПР, ЧПУ и понимание электрических схем и параметров оборудования (ОУ, АЦП, ЦАП и пр.).

Литература

1. Золотов Ю.А. Перспективы развития аналитической химии / Ю.А. Золотов // Журнал аналитической химии. – 2019. – Т. 74. – № 9S. – С. S3-S4.

Проточный канамицин-селективный электрод

*Магомедов К.Э., Тамаева С.Д., Агаширинова С.А.
Дагестанский государственный университет, г. Махачкала,
e-mail: m_kurban@mail.ru*

В настоящее время антибиотики занимают ведущее место в медицине и ветеринарии при лечении различных инфекционно-воспалительных заболеваний и для противомикробной профилактики в хирургии. Широкое применение антибиотиков привело к селекции и распространению резистентных штаммов основных патогенов. Исследователи и клиницисты стараются решить эту проблему следующими путями: синтезом антибиотиков новых поколений, созданием ингибиторов β -лактамаз, комбинированием уже известных антибиотиков, созданием новых лекарственных форм и изменением режима дозирования, что, в свою очередь, требует определения концентрации антибиотиков в различных объектах.

Кроме медицинских целей, антибиотики широко применяются для улучшения качества и сохранности кормов, в процессе производства изделий из мяса, молока, овощей и т. д. Источниками поступления антибиотиков в окружающую среду являются сточные воды фармацевтических предприятий и клиник.

Следовательно, определение антибиотиков, как одной из групп лекарственных соединений, получивших широкое распространение, но в то же время обладающих потенциальной опасностью для здоровья человека, является актуальной проблемой современной клинической, аналитической химии, ветеринарии, фармацевтической и пищевой промышленности.

Канамицин – аминогликозидный антибиотик I поколения, противотуберкулезный препарат II ряда. Продуцируется лучистым грибом *Streptomyces kanamyceticus* или другими родственными микроорганизмами. Представляет собой комплекс из трех компонентов, главный компонент которого — канамицин А (обычно определяемый как канамицин), и канамицины В и С — два минорных компонента.

В данной работе в качестве ионоселективной мембраны используется пластифицированная поливинилхлоридная мембрана с электродноактивным компонентом селективным к канамицину. В качестве корпуса ИСЭ используется акриловое стекло со специфической геометрией каналов. На основе корпуса и мембран изготавливается проточная ячейка пригодная для анализа малых проб.

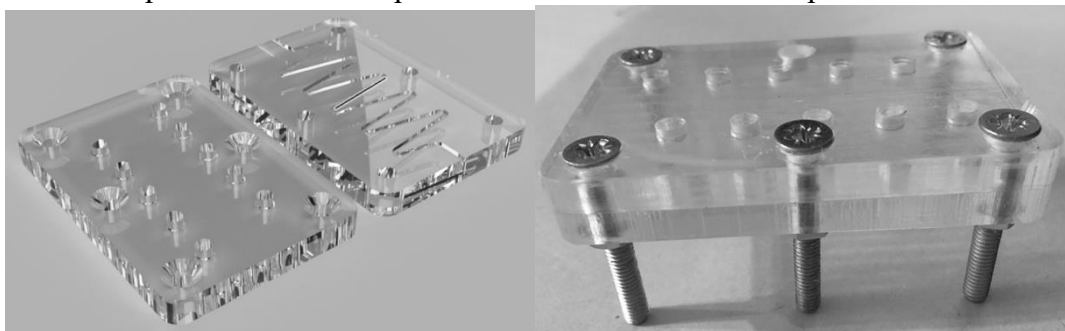


Рисунок. Слева модель, созданная в САПР, справа образец

Ионселективные электроды на основе проводящих полимеров для амперометрического проточно-инжекционного анализа

Максимова Е.Д., Никитина В.Н.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, г. Москва

e-mail: ekaterina.maksimova@chemistry.msu.ru

В медицинской диагностике важным анализом является определение концентрации электролитов в крови, поскольку можно обнаружить наличие патологических заболеваний, связанных с нарушением электролитного баланса. Одними из основных электролитов при этом являются ионы калия, натрия и хлора, которые определяют методом потенциометрии с ионселективными электродами (ИСЭ). Однако наличие внутреннего стандартного раствора усложняет конструкцию и ограничивает применение ИСЭ в компактных портативных устройствах. Для этих целей перспективным является использование твердоконтактных ионселективных электродов. Предложенный в работе амперометрический способ детекции сигнала ИСЭ при постоянном потенциале позволяет решить проблемы твердоконтактных электродов, обусловленные нестабильностью фонового сигнала.

В данной работе в качестве твердого контакта сенсоров использовались проводящие полимеры (производные полианилина и поли(этилен-3,4-диокситиофена)), электрохимически синтезированные на поверхности стеклоуглеродных электродов. Показано, что в проточно-инжекционной системе амперометрический отклик сенсора на неэлектроактивные ионы (K^+ , Na^+ , Cl^-) представляет собой пару разнонаправленных пиков: катодного и анодного, направление которых зависит от ионообменных свойств полимера. Изучена зависимость аналитических характеристик сенсоров от параметров амперометрического проточно-инжекционного анализа и от условий синтеза полимеров: значения постоянного потенциала, количества полимера, природы заместителей в полимере и допанта. Показано, что в режиме проточно-инжекционной амперометрии соотношение сигнал-шум повышается в 20-25 раз, а время отклика сокращается до 15-30 секунд по сравнению с классической потенциометрией [1].

Для селективного распознавания ионов калия и натрия были созданы электроды, модифицированные производными поли(этилен-3,4-диокситиофена) покрытые ионселективными мембранами. Так, при использовании валиномицина в качестве ионофора на ион K^+ были получены следующие аналитические характеристики: коэффициент селективности $k_{K/Na} = 0.075$, чувствительность $5.55 \pm 0.01 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{M}^{-1}$, диапазон определяемых концентраций 10^{-5} - 10^{-1} М. Аналогично, для электродов с натрий-селективной мембраной с бис(1,4,7,10-тетраоксациклододекан-2-илметил)-2-додецил-2-метилпропандиоатом в качестве ионофора - коэффициент селективности $k_{Na/K} = 0.019$, чувствительность $8.33 \pm 0.13 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{M}^{-1}$, диапазон определяемых концентраций составляет 10^{-6} - 10^{-1} М.

Предложенный метод прост в исполнении, не требует сложного оборудования, а также превосходит классическую потенциометрию и перспективен для дальнейшего использования в коммерческих анализаторах и носимых устройствах для неинвазивной диагностики и в повседневной врачебной практике.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 19-13-00131).

Литература

1. Zavolskova M.D. Constant Potential Amperometric Flow-Injection Analysis of Ions and Neutral Molecules Transduced by Electroactive (Conductive) Polymers / M.D. Zavolskova, V.N. Nikitina, E.D. Maksimova, E.E. Karyakina, A.A. Karyakin // *Anal. Chem.* – 2019. – V. 91. – P.7495–7499.

Полиэлектролитные комплексы полиэтиленимин-ДНК в составе вольтамперометрических сенсоров для регистрации повреждений ДНК

Маланина А.Н., Кузин Ю.И., Порфирьева А.В., Евтюгин Г.А.

*Казанский федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова,
г. Казань, e-mail: malanast@mail.ru*

ДНК-сенсоры – современное направление аналитической химии. Интерес к их развитию обусловлен перспективами практического использования ДНК-сенсоров в медицине, экологии и биотехнологии для обнаружения патогенов и выявления генетических заболеваний или онкогенеза. Помимо этого, ДНК-сенсоры могут найти применение в контроле промышленных и экотоксикантов, пищевых добавок, антиоксидантов.

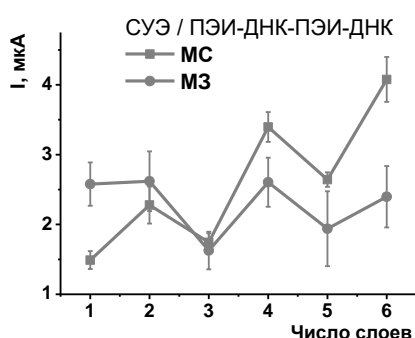


Рисунок. Зависимость токов пиков окисления и восстановления МЗ и МС от количества слоев полиэлектролитов на поверхности СУЭ. 1. ПЭИ, 2. ПЭИ-ДНК, 3. ПЭИ-ДНК-ПЭИ, 4. ПЭИ-ДНК-ПЭИ-ДНК, 5. ПЭИ-ДНК-ПЭИ-ДНК-ПЭИ, 6. ПЭИ-ДНК-ПЭИ-ДНК-ПЭИ-ДНК

от заряда внешнего слоя полиэлектролитного комплекса. Для покрытий, состоящих из четного количества слоев, наблюдается увеличение сигнала, тогда как для покрытий с нечетным количеством слоев – уменьшение. Такое поведение связано с электростатическим притяжением положительно заряженных молекул индикатора и отрицательно заряженных молекул ДНК и их концентрированием деполяризатора у поверхности электрода.

Выявлено влияние увеличения концентрации индикаторов на морфологию пиков окисления и восстановления красителей за счёт их нековалентных взаимодействий

Целью работы было исследование новых модифицирующих покрытий на основе полиэлектролитных комплексов с включением ДНК для регистрации и оценки ДНК-повреждающих факторов. Для формирования биосенсора использовали метод послойной сборки полиэлектролитных комплексов. Формирование комплексов полиэтиленимин (ПЭИ) - ДНК было независимо подтверждено измерением поверхностного плазмонного резонанса.

В качестве диффузионно свободных редокс-индикаторов применяли красители фенотиазинового ряда метиленовый синий (МС) и метиленовый зеленый (МЗ). Это было обусловлено близостью их электрохимического поведения и различием механизмов взаимодействия с ДНК (интеркалирование и электростатическая аккумуляция). В обоих случаях видна зависимость величины тока (рис.)

с ДНК. Увеличение концентрации полиионов с 0.1 мкг/мл до 10 мкг/мл также подавляло влияние заряда внешнего слоя на токи МС и МЗ.

ДНК-сенсоры на основе покрытий (ПЭИ-ДНК) были использованы для различения нативной и термически денатурированной ДНК в составе слоя. Дополнительное введение декарбоксилированного пиллар[5]арена увеличивало разность токов пика при повреждении ДНК в 2 раза. На основе полученных результатов биосенсоров с нативной и поврежденной ДНК разработан способ оценки антиоксидантов по их защитному действию на ДНК при ее контакте с модельными окислителями. Установлены концентрационные зависимости отклика для модельных антиоксидантов и выявлена возможность качественной оценки образцов чая по степени проявления защитного действия на ДНК.

Исследования проводили при поддержке гранта РФФИ 20-03-00207.

Определение микропримесей тяжелых металлов в лекарственном растительном сырье и препаратах на его основе методом вольтамперометрии

*Малахова Н.А., Шалыгина Ж.В., Ахмерова А.Р., Бахтина О.В., Мирошникова Е.Г.
УрФУ им. Б.Н.Ельцина, г. Екатеринбург, e-mail: n.a.malahova@urfu.ru*

Метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ) по чувствительности сравним с методом ААС с электротермической атомизацией, но при этом очень прост, не требует использования дорогостоящего оборудования и инертных газов. Метод ИВ может служить альтернативой методу ААС в фарманализе для определения в лекарственных формах (ЛФ) и лекарственном сырье (ЛС) растительного происхождения следов тяжелых металлов, которые нормируются согласно ОФС 1.5.3.0009.15.

Цель работы: сравнение эффективности кислотной минерализации ЛФ и ЛС растительного происхождения в закрытой (микроволновая печь MARS 5 в комплекте с сосудами Xpress, способ I) и открытой (установка “Digesdahl Digestion Apparatus Model 23130-20,-21”, способ II) системах для последующего определения содержания свинца, кадмия и мышьяка в указанных объектах методом ИВ.

На стандартном образце листьев оливы (BCR № 62, СО) с аттестованным содержанием ряда металлов, матрица которого близка по составу к лекарственному растительному сырью, на примере определения свинца показано, что полнота минерализации СО при выбранных оптимальных условиях пробоподготовки существенно выше в открытой системе. Показатель правильности определения свинца составляет в этом случае 93 – 101% в отличие от способа I (81–94%). Результаты определения мышьяка при вскрытии пробы СО по способу II (0.19 ± 0.05 мг/кг) близки к аттестованному содержанию – 0.2 мг/кг.

Анализ реальных образцов ЛФ и ЛС растительного происхождения на содержание свинца после минерализации в закрытой системе показал мешающее влияние состава матрицы испытуемых растворов проб на аналитические сигналы и результаты определения свинца (II) при их разведении в электролизере электрохимической ячейки менее чем в 10 раз. На основании полученных результатов предложен простой и экспрессный способ скрининга ЛФ и ЛС растительного происхождения на содержание свинца на уровне ≥ 0.4 мг/кг методом ИВ после

минерализации в микроволновой печи MARS 5, позволяющей одновременно обрабатывать до 40 проб.

Разработаны методики количественного анализа ЛФ и ЛС растительного происхождения на содержание Pb, Cd на уровне 0.1 мг/кг, As на уровне 0.2 мг/кг (при ПДК 6, 1 и 0.5 мг/кг соответственно) методом ИВ после мокрой минерализации в среде концентрированной серной кислоты и 30% перекиси водорода при температуре 440°C по способу II. В качестве объектов исследования выбраны образцы наиболее распространенных растительных лекарственных растений, их спиртовых настоек и экстрактов, приобретенные в аптеках г. Екатеринбурга. Правильность полученных методом ИВ результатов определения свинца в образце побегов черники проверена путем сравнения с методом ААС. Показано отсутствие значимых расхождений между результатами обоих методов и систематической ошибки.

QSPR моделирование для прогнозирования аналитических характеристик потенциометрических сенсоров с полимерными пластифицированными мембранами

Мартынко Е.А., Курсанов Д.О., Соловьёв В.П.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт Химии,
e-mail: ekaterina.martynko@gmail.com*

QSPR (quantitative structure-property relationship) – поиск количественных соотношений структура-свойство – процедура построения математических моделей, связывающих свойства соединений с их структурой, формализованной в виде набора дескрипторов [1]. QSPR применяется при прогнозировании биологической активности новых соединений, токсичности веществ, физико-химических свойств полимеров.

Ионоселективные электроды (ИСЭ) – это электрохимические устройства, которые используются для определения содержания различных ионов в жидких средах. В настоящее время наибольшее распространение получили ИСЭ с полимерными пластифицированными мембранами на основе различных органических лигандов. Разработка новых ИСЭ для решения различных аналитических задач требует длительных и трудоемких процедур синтеза новых лигандов, изготовления мембран и сенсоров, исследования их электрохимических свойств. Этот процесс не всегда может завершиться успешным созданием нового сенсора, поскольку предполагаемые характеристики лигандов не всегда подтверждаются на практике.

Ранее было показано, что QSPR моделирование можно использовать для прогнозирования взаимодействий металл-лиганд, например, в жидкостной экстракции [2]. Процесс связывания ионов металла с органическим лигандом лежит в основе как процесса экстракции, так и формирования отклика ИСЭ. Идея настоящего исследования в применении QSPR моделирование для прогнозирования строения лигандов для создания ИСЭ с требуемыми свойствами. В литературе примеры такого моделирования до настоящего времени не описаны.

Предложенный подход был применён нами для прогнозирования чувствительности сенсоров на основе 35 азотсодержащих ионофоров к катионам тяжёлых металлов [3]. Для построения регрессионной модели использовали программу

ISIDA/QSPR с подструктурными молекулярными фрагментами в качестве дескрипторов. Коэффициент детерминации 0.8 и среднеквадратичная ошибка не более 5 мВ/дек позволяют судить об успешности данного подхода даже при моделировании на основе малой выборки.

Далее было проведено моделирование селективности 67 различных амидных ионофоров по отношению к Mg^{2+} в присутствии Ca^{2+} [4]. База ионофоров была составлена на основе литературных данных, при этом учитывались только сенсоры с максимально схожим составом мембран. Коэффициенты детерминации для обучающей и тестовой выборки составили 0.95 и 0.66, соответственно. Такая модель может быть использована для первичного скрининга потенциальных ионофоров с селективностью, необходимой для решения конкретной аналитической задачи.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФ №18-19-00151.

Литература

1. Golbraikh A. Chemoinformatics: Basic Concepts and Methods / A. Golbraikh, A. Tropsha // Wiley, Weinheim, 2018. – P. 465;
2. Solov'ev V. Classification of Metal Binders by Naïve Bayes Classifier on the Base of Molecular Fragment Descriptors and Ensemble Modeling / V. Solov'ev, A. Tsivadze, G. Marcou, A. Varnek // *Mol. Inform.* – 2019. – V. 38 (6). – P. 1900002.
3. Soloviev V. QSPR Modeling of Potentiometric Sensitivity Towards Heavy Metal Ions for Polymeric Membrane Sensors / V. Soloviev, A. Varnek, V. Babain, V. Polukeev, J. Ashina, E. Legin, A. Legin, D. Kirsanov // *Sens. Actuators B.* – 2019. – V. 301. – P. 126941.

Исследование свойств комплексов кобальта с полифторированными органическими лигандами в электрокаталитических реакциях окисления компонентов сыворотки крови

Медведева М.В., Свалова Т.С., Мосеев Т.Д., Вараксин М.В., Петухова А.А., Матерн А.И., Козицина А.Н.

Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург,

e-mail: medv-margarita@yandex.ru

Основной подход к определению таких клинически значимых показателей, как содержание в крови глюкозы, мочевины и др. с применением методов электрохимического анализа, заключается в электрокаталитическом окислении.

В качестве электрокатализаторов, как правило, выступают соединения, содержащие благородные и/или переходные металлы. Особый интерес к комплексным соединениям обусловлен возможностью изменять каталитическую активность и сродство к анализам за счет варьирования структуры и количества лигандов.

Целью настоящей работы являлось исследование электрокаталитической активности комплексов кобальта (рисунок 1) в отношении компонентов сыворотки крови.

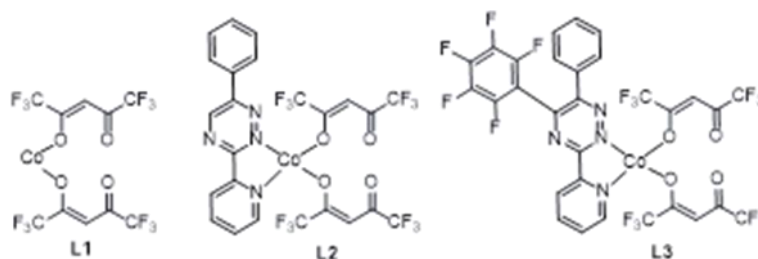


Рисунок 1- Структурные формулы комплексных соединений

В ходе работы была исследована возможность применения комплексных соединения для электрокатализа компонентов сыворотки крови, выбраны рабочие условия электрохимического окисления аналитов, проведена сравнительная оценка каталитической активности исследуемых координационных соединений.

Проведенные исследования показали, что исследуемые комплексные соединения могут использоваться для электрохимического окисления глюкозы, мочевой и аскорбиновой кислот. Наилучшими аналитическими характеристиками в реакции электрохимического катализа обладает соединение **L3**, в котором 1,2,4-триазиновая-2-пиридиновая система дополнительно модифицирована пентафторфенильным фрагментом.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта 20-73-10077.

Импедиметрический иммуносенсор для определения *E.coli* с ковалентно-иммобилизованным рецепторным слоем посредством реакции азид-алкинового циклоприсоединения

*Медведева М.В., Свалова Т.С., Малышева Н.Н., Козицина А.Н.
Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург,
e-mail: medv-margarita@yandex.ru*

Одним из важнейших факторов, влияющих на аналитические характеристики иммуносенсора, является способ иммобилизации иммунорецепторного слоя (антигена или антитела) на сенсорной поверхности. Наиболее привлекательными для иммобилизации биорецепторов являются методы биоортогональной конъюгации, например, реакции клик-химии. Особый интерес представляет создание на поверхности сенсора «прекурсоров» для ковалентной иммобилизации рецепторного слоя, поскольку это позволяет упростить процедуру иммобилизации и способствует сохранению аффинности нативного иммунорецептора.

В настоящей работе предложен оригинальный способ адресной ковалентной иммобилизации антител против *E.coli* на поверхности печатного углеродсодержащего электрода посредством реакции клик-реакции между азидными группами электрохимически осажденной на поверхности электрода пленки поливинилбензилазида (ПВБА) и ацетиленовыми фрагментами пропаргил-N-гидроксисукцинимиды. Полученные модифицированные электроды были охарактеризованы методами сканирующей электронной микроскопии, электрохимической импедансной спектроскопии и циклической вольтамперометрии.

Применение для катализа клик-реакции продуктов электрохимического окисления частиц меди, включенных в структуру полимерной пленки на электроде, позволило сократить длительность иммобилизации иммунорецепторного слоя до 30 минут.

На основании полученных результатов разработан безметочный импедиметрический иммуносенсор для обнаружения *E. coli* в водных суспензиях. Разработанный иммуносенсор имеет предел обнаружения 63 КОЕ/мл, линейный диапазон определяемых концентраций 10^3 - 10^6 КОЕ/мл, характеризуется стабильностью импедиметрических характеристик в течение 21 дня хранения и селективностью по отношению к бактериям *St. aureus*.

Исследование выполнено при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант МК №075-15-2020-513).

Вольтамперометрический сенсор на основе висмута для определения формальдегида

*Можаровская П.Н., Малахова Н.А., Колядина Л.И., Шальгина Ж.В.
УрФУ им. Б.Н.Ельцина, г. Екатеринбург, e-mail: n.a.malahova@urfu.ru*

Формальдегид (ФМ) относится к высоко опасным веществам с канцерогенным действием. Простые и чувствительные методы определения формальдегида необходимы для его контроля в объектах окружающей среды, питьевой воде, пищевых продуктах, товарах бытового назначения, фармпрепаратах. Электроаналитические методы с использованием индикаторных электродов, модифицированных различными металлами (Pd, Pt, Au, Ni, Hg, Cu, Ag), считаются хорошей альтернативой спектральным, хемилюминесцентным и хроматографическим методам анализа для обнаружения следов формальдегида из-за их высокой чувствительности, селективности, простоты и низкой стоимости оборудования, возможности проведения измерений в режиме реального времени.

Цель работы: изучение возможности использования висмут модифицированных толстопленочных углеродсодержащих электродов (Vi/TUE) для определения ФМ.

Для перевода гидратированной формы ФМ в его электрохимически активное производное (формальдегид гидразон, ФАГ) использовали сернокислый гидразин [1]. Пленку висмута осаждали на поверхность TUE предварительно путем электролиза концентрированных ацетатных растворов Vi(III). Методом циклической вольтамперометрии установлено, что в 0.2 М фосфатном буферном растворе (ФБР) на поверхности TUE/Vi с заметной скоростью протекает процесс электрохимического восстановления двойной связи ФАГ в области потенциалов (-0.7) – (-1.1) В. Анодный пик выражен слабо, что указывает на необратимый характер восстановления ФАГ на поверхности TUE/Vi. Ток восстановления ФМ (АС) достигает максимальных значений при pH ФБР = 5.2 ± 0.1 в присутствии 0.06 – 0.12 М сернокислого гидразина на пленке висмута, осажженной предварительно в течение 8 - 12 мин при потенциале электролиза (-1.0) В. Установлено, что величина АС ФМ не зависит от времени накопления в течение 1 – 30 с при потенциале (-0.5) В, при котором в исследуемой системе не происходят процессы окисления - восстановления. Это позволяет использовать метод прямой ВА для определения ФМ.

Сравнение различных вариантов вольтамперометрии (линейной, дифференциально-импульсной и квадратно-волновой) позволило подобрать оптимальный режим регистрации вольтамперограмм – дифференциально-импульсный со следующими параметрами: скорость развертки 0.02 – 0.04 В/с с интервалом импульса 300 мс, амплитуда импульса 50 мВ. Область линейности градуировочного графика с использованием разработанного метода в ФБР составляет 0.02 – 5 мг/л ФМ: $Q \text{ (мкКл)} = 1.3025C + 0.0117$ с коэффициентом корреляции 0.998. Предел обнаружения, рассчитанный по градуировочной кривой, составляет 0.006 мг/л, предел определения – 0.02 мг/л, что на порядок ниже величины минимально определяемой концентрации для известного способа [1] количественного определения ФМ в присутствии сернокислого гидразина на токсичном ртутном электроде.

Литература

1. Дедов А.Г. Косвенное определение формальдегида на висящей ртутной капле в присутствии кислорода методом переменноточковой вольтамперометрии / А.Г. Дедов, Н.К. Зайцев // ЖАХ. – 2000. – Том.55. - С. 647 - 649.

Электродные и транспортные свойства мембран на основе ассоциатов тетрадециламмония с комплексными соединениями серебро(I)- β-лактам

Мурсалов Р. К., Кулатина Е. Г.,

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, г. Саратов, e-mail: ruslan.mursalov2011@yandex.ru

Антибиотики занимают важное место в жизни человека. Так, β - лактамные антибиотики (β-lac) могут купировать рост и размножение различных бактерий, при этом в меньшей степени наносят ущерб клеткам организма. Цефуроксим (Cefur) и цефотаксим (Ceftx) - цефалоспориновые антибиотики II и III поколений - это основные препараты для лечения любых внебольничных инфекций (внебольничной пневмонии, хронического бронхита и других инфекционно-соматических патологий и др.).

Пластифицированные поливинилхлоридные мембраны применяются для создания потенциометрических сенсоров, чувствительных к антибиотикам. Такие мембраны характеризуются достаточной простотой изготовления, хорошей селективностью к неорганическим ионам, входящих в состав биосред.

Исследованы электродные и транспортные свойства пластифицированных мембран на основе соединений тетрадециламмония с комплексными соединениями серебро (I) – β-lac при варьировании концентраций электродно-активных веществ (ЭАВ) и примембранных растворов.

Для планарных потенциометрических сенсоров, чувствительных к цефуроксиму и цефотаксиму, установлены оптимальные соотношения компонентов углеродсодержащих чернил: 30-32% порошка углерода, 16-18% ПВХ, 48-50% пластификатора, 3-5% ЭАВ. Electrodes представляют собой подложку с графитовыми чернилами, содержащими электродноактивное вещество, и токоотвод.

Оценены электроаналитические характеристики планарных потенциометрических сенсоров. Интервал линейности электродных функций в растворах цефуроксима составляет $1 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-1}$ М ; угловые коэффициенты электродных функций 50-55 мВ/рС.

Исследованы транспортные свойства β -лаз мембран в растворах цефотаксима в условиях диффузионного массопереноса и постоянного тока при варьировании концентрации электродноактивных веществ (0.5; 1; 2; 3%), внешних растворов, контактирующих с мембранами ($1 \cdot 10^{-2}$ - $1 \cdot 10^{-7}$ М).

Установлено, что сопротивление мембран зависит от содержания ЭАВ и концентрации примембранных растворов цефотаксима. При увеличении концентрации электродноактивных компонентов сопротивление мембран уменьшается, что связано с возрастанием количества ионообменных центров в фазе мембраны. Исследуемые мембраны характеризуются устойчивыми токами проводимости в течение продолжительного времени. Стационарные значения потенциалов устанавливаются через 50 мин после начала измерения. Величина падения напряжения на мембранах остается постоянной при изменении направления тока. Это указывает на то, что происходит обратимый ионный обмен на границе мембрана-раствор антибиотика. Показано, что при введении модификаторов в состав мембран - полианилина и наночастиц NiZnFeO – сопротивление мембран уменьшается, что связано с увеличением их проводимости. Оценены проницаемость и потоки ионов антибиотиков в мембранах: данные характеристики не являются постоянными и специфическими свойствами мембран; они зависят от природы и типа диффундирующих частиц.

Математическое описание механизма возникновения роданидной функции тетрароданоцинкат-селективного электрода

Окаев Е.Б., Семенов А.В., Егоров В.В.

Белорусский государственный университет,

Учреждение Белорусского государственного университета

«Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», г. Минск,

e-mail: akayeu@bsu.by

Ионоселективные электроды, обратимые к анионным комплексам металлов, способны проявлять лигандные функции. Механизм появления лигандной функции для ИСЭ, обратимых к тиоцианатным комплексам металлов, можно представить следующим образом. Мембрану электрода, содержащего тетрароданоцинкат четвертичного аммонийного основания (ЧАО) $(R_4N)_2[Zn(SCN)_4]$, помещают в раствор, содержащий переменные количества KSCN и $ZnCl_2$. При этом протекает реакция вытеснения металлокомплексного аниона лигандом. Тетрароданоцинкат, перешедший из фазы мембраны в водный раствор частично диссоциирует, что определяется значениями констант комплексообразования, а также концентрациями ионов цинка и роданид-ионов в водном растворе. В случае, если изначально в водный раствор вводят хлорид цинка, протекают реакции образования хлоридных комплексов. Нижний

предел функционирования электрода, определяется концентрацией роданид-ионов, образовавшихся при диссоциации тетрароданоцинкат-ионов, которые, в свою очередь, перешли в водный раствор из фазы мембраны, а также трансмембранным переносом нейтрального комплекса $Zn(SCN)_2$ из внутреннего раствора в исследуемый. Верхний предел обнаружения обусловлен изменением вида функциональной зависимости концентрации тетрароданоцинка от концентрации роданида.

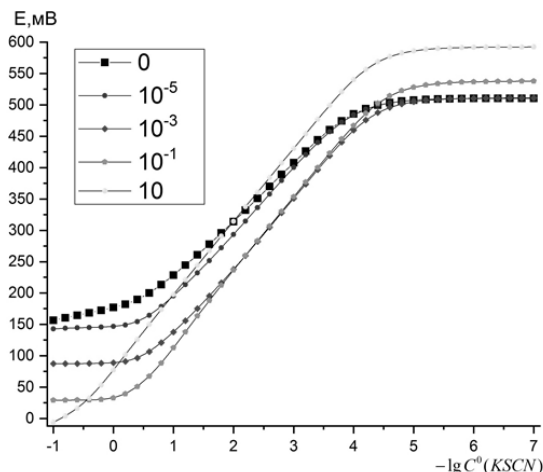


Рисунок 1. Роданидная функция при различной фоновой концентрации ионов цинка.

Если учесть распределение молекулярного комплекса $Zn(SCN)_2$ между фазой мембраны, находящейся в равновесии с внутренним раствором сравнения, и исследуемым раствором, а также принять соотношение объемов приповерхностных слоев мембраны и приэлектродного слоя, на которые распространяется локальное равновесие, равным корню квадратному из соотношения коэффициентов диффузии частиц соответствующих фаз, то можно получить систему из 5 уравнений с 5 неизвестными, которую нетрудно решить численными методами.

Как видно из результатов моделирования, введение ионов цинка в исследуемый раствор приводит к увеличению наклона лигандной функции с 94 мВ/декада до 118 мВ/декада и к увеличению верхнего предела обнаружения, что полностью согласуется с данными эксперимента [1].

Литература

1. Matveichuk Y.V. Liquid-Liquid extraction of organic compounds / Y.V. Matveichuk, E.M. Rakhman'ko / J. Anal. Chem. – 2019. – V. 74. – P. 715-721.

Вольтамперметрическое исследование электрохимической активности гексацианоферратных солей на модифицированном арендиазонием углеродсодержащих электродах

*Остапенко М.С., Слепченко Г.Б.,
НИ ТПУ, г. Томск, e-mail: mariya_ostapenko_ydd@mail.ru*

Метод вольтамперметрии – один из современных электрохимических методов определения неорганических элементов в различных объектах, привлекателен тем, что

сочетает высокие информационные возможности с простотой процесса измерения сигнала при невысокой стоимости самого оборудования.

В практике вольтамперометрических исследований выбор электрода зависит от многих факторов: поставленной задачи, определяемого вещества и его концентрации, электролита и т.д. Тем не менее, индикаторный электрод должен отвечать следующим общим требованиям: химическая устойчивость в различных неорганических и органических средах; достаточная механическая прочность; возможность электроконцентрирования определяемого вещества; возможность легкой многократной регенерации для получения воспроизводимой поверхности и т.д. В качестве органических модификаторов использовались тозилатные соли арендиазония с различными заместителями.

Среди солей арендиазония наиболее предпочтительно использовать арендиазоний тозилаты, т.к. они по сравнению с арендиазоний тетраборатами менее токсичны, стабильны, хорошо растворимы в воде и многих органических растворителях [1].

Целью исследования является экспериментальное подтверждение высокой электрохимической активности модифицированных углеродсодержащих электродов с использованием арендиазония на примере редокс-системы гексацианоферратных солей железа.

Для оценки обратимости электродных процессов на углеродсодержащих электродах до и после химической модификации солями арендиазония с различными заместителями использовалась эквимольная смесь гексацианоферратных солей $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (0.5 М) в фоне 0.1 М КСl.

По полученным результатам можно сделать вывод о том, что максимальная электрохимическая активность гексацианоферратных солей наблюдается на графитовом электроде, модифицированного тозилатными солями арендиазония с карбокси-группой. Максимальные значения фиксировались при концентрации модификатора 10 мг/л и время выдерживания электрода в растворе модификатора – 10 сек. Таким образом, можно сделать заключение о возможности использования данного модификатора для широкого спектра вольтамперометрического определения элементов

Литература

1. Дерябина В.И. Применение арендиазоний тозилатов для поверхностной модификации электродов при определении неорганических элементов методами вольтамперометрии / В.И. Дерябина, Г.Б. Слепченко, Т.И. Щукина // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 1.

Бесферментный электрохимический сенсор для определения глюкозы на основе карбоксилированных многостенных углеродных нанотрубок, модифицированных ацетилацетонатом никеля (II) и молекулярно-импринтированным полиэтиленимином

*Охохонин А.В., Токмакова К.О., Бобаренко А.В., Изможерова Ю.В., Козицина А.Н.
Уральский федеральный университет, Химико-технологический институт, кафедра
аналитической химии, г. Екатеринбург, e-mail: a.v.ohohonin@urfu.ru*

Определение глюкозы является одним из наиболее частых операций в лабораторной диагностике из-за диабета, развитие которого сильно коррелирует со смертью. В этой статье представлен новый безферментный электрохимический датчик глюкозы на основе карбоксилированных многослойных углеродных нанотрубок (сMWCNT) с иммобилизованным ацетилацетонатом никеля (II) ($\text{Ni}(\text{acac})_2$) в качестве электрокатализатора и молекулярно импринтированным полимером, полученным путем электростатической самосборки полиэтиленimina (PEI), сшитого глутаровым диалегидом (GDA) (Рис. 1). Впервые изучены электрокаталитические свойства $\text{Ni}(\text{acac})_2$ и параметры взаимодействия PEI-сMWCNT, PEI-GDA и PEI-глюкоза. Разработанный бесферментный сенсор демонстрирует высокую электрокаталитическую активность в отношении окисления глюкозы и обладает высокой чувствительностью $5897.42 \pm 161.00 \text{ мкА} \cdot \text{мМ}^{-1} \text{см}^{-2}$, пределом обнаружения 0.138 мМ и высокой селективностью в присутствии креатинина, аланина, глицина, глутамина, мочевой кислоты, аскорбиновой кислоты, мочевины и бычьего сывороточного альбумина. Электрохимический отклик (ток окисления электрокатализатора) линейно зависит от концентрации глюкозы на участке до 3 мМ . Работоспособность сенсора сохраняется до десяти циклов использования. Полученные результаты позволяют утверждать, что разработанный сенсор перспективен для определения уровня глюкозы с долгосрочной стабильностью.

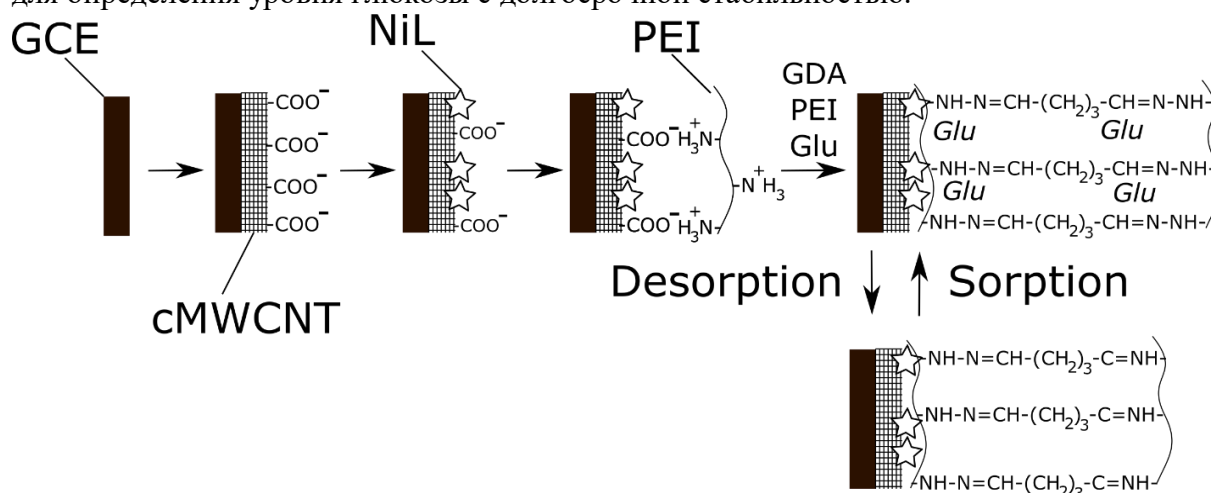


Рисунок 1 – Схема процесса изготовления сенсора для бесферментного определения глюкозы.

Потенциметрические сенсоры на основе перфторированных сульфосодержащих мембран и углеродных нанотрубок для определения никотиновой кислоты

Паршина А.В.¹, Хабтемариам Г.З.¹, Рыжих Е.И.¹, Сафронова Е.Ю.², Бобрешова О.В.¹

¹*Воронежский государственный университет, г. Воронеж, e-mail: parshina_ann@mail.ru*

²*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва*

Разработка способов определения никотиновой кислоты в фармацевтических препаратах и пищевых продуктах является актуальной задачей [1-6]. В данной работе для этой цели предложено использовать сенсоры, откликом которых является потенциал Доннана (ПД-сенсоры [7]), на основе перфторированных сульфокислотных мембран МФ-4СК и углеродных нанотрубок (УНТ). Исследовали водные растворы никотиновой кислоты, в том числе содержащие гидроксид и хлорид натрия, в диапазоне концентраций $1.0 \cdot 10^{-4}$ - $1.0 \cdot 10^{-2}$ М и рН 3.5-7.0, а также растворы препарата никотиновой кислоты. ПД-сенсоры на основе немодифицированной и гибридных мембран характеризовались высокой чувствительностью к никотиновой кислоте, присутствующей в растворах в цвиттерионной форме. Это обусловлено протонированием цвиттерионов во внутриспоровом растворе мембраны, рН которого на 2 единицы ниже, чем рН внешнего раствора. В результате модификации коэффициенты чувствительности ПД-сенсоров к ионам никотиновой кислоты несколько снижаются (на 7-9 мВ/рс), оставаясь достаточно высокими. Возможно, это связано с тем, что основная часть УНТ присутствует в гидрофобной матрице [8] и повышает жесткость матрицы, ограничивая сорбцию объемных цвиттерионов никотиновой кислоты. При этом чувствительность ПД-сенсоров к мешающим ионам гидроксония достигает минимума при концентрации УНТ 0.5 мас.%, снижаясь по сравнению с исходной в 4 раза. Согласно литературным данным, присутствие карбоксильных групп на поверхности УНТ (вследствие их обработки азотной кислотой в ходе предварительной подготовки) способствует частичному расположению УНТ в гидрофильных порах [8]. Видимо, это обеспечивает дополнительные реакционные центры для катионов никотиновой кислоты и их взаимодействие одновременно с сульфогруппами мембраны, карбоксильными группами УНТ и самой поверхностью УНТ исключает часть протонов из ионного обмена. Введение 0.5 мас.% УНТ позволило снизить относительную погрешность определения и предел обнаружения ионов никотиновой кислоты в 2 и 4 раза. В качестве стандартного метода определения никотиновой кислоты в фармацевтических препаратах использована спектрофотометрия.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Воронежской области в рамках научного проекта № 19-48-363008.

Литература

1. Shin H. Changes in quality characteristics of cheonggukjang added with quinoa during fermentation period / H. Shin, B. Kim, J. Lee // Food chemistry. – 2013. – V. 138 (2-3). – P. 1109-1115.

2. Parham H. Ultrasonic-assisted solid-phase extraction pre-concentration and determination of nicotinamide and nicotinic acid by high-performance liquid chromatography using anthracite / H. Parham, B. Zargar, F. Khoshnam // Food analytical methods. – 2015. – V. 8 (9). – P. 2235-2242.
3. Mu G. Use of experimental design and artificial neural network in optimization of capillary electrophoresis for the determination of nicotinic acid and nicotinamide in **food** compared with high-performance liquid chromatography / G. Mu, F. Luan, H. Liu, Y. Gao // Food analytical methods. – 2013. – V. 6 (1). – P. 191-200.
4. Zuo P. / P. Zuo, J. Gao, J. Peng, J. Liu, M. Zhao, J. Zhao, H. He // Microchimica Acta. – 2016. – V. 183 (1). – P. 329-336.
5. Alizadeh T. Indirect voltammetric determination of nicotinic acid by using a graphite paste electrode modified with reduced graphene oxide and a molecularly imprinted polymer / T. Alizadeh, S. Amjadi // Microchimica Acta. – 2017. – V. 184 (8). – P. 2687-2695.
6. Wang L. H. / L. H. Wang // Analytical Letters. – 2016. – V. 49 (10). – P. 1467-1479.
7. Safronova E. Sensitivity of potentiometric **sensors** based on Nafion®-type membranes and effect of the membranes mechanical, thermal, and hydrothermal treatments on their properties / E. Safronova, D. Safronov, A. Lysova, A. Parshina, O. Bobreshova, G. Pourcelly, A. Yaroslavtsev // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2017. – V. 240. – P. 1016-1023.
8. Prikhno I.A. Nanocomposite Membrane Materials Based on Nafion and Cesium Acid Salt of Phosphotungstic Heteropolyacid I.A. Prikhno, E.Yu. Safronova, A.B. Yaroslavtsev // International journal of hydrogen energy. – 2016. – V. 41 (34). – P. 15585-15592.

Разработка вольтамперометрического способа определения ацикловира по каталитическому отклику композитного электрода на основе оксида графена и полиглицина

*Поздняк А.А., Гедмина А.В., Шайдарова Л.Г., Челнокова И.А., Будников Г.К.
Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, Химический институт им.А.М.
Бутлерова, г. Казань, e-mail: anya_pozdnyak@mail.ru*

Среди модификаторов химически модифицированных электродов (ХМЭ) особый интерес представляют проводящие композитные материалы на основе углеродных соединений (углеродная чернь, нанотрубки, оксид графена) и полимерных органических пленок, обладающие высокой электрокаталитической активностью и являющиеся широко развивающимся направлением современной вольтамперометрии органических соединений.

Выявлены оптимальные условия иммобилизации композита на поверхности электрода из стеклоглерода (СУ) (область потенциалов, скорость и время циклирования), оценено влияние на электрохимические характеристики природы фонового электролита и рН среды. Наилучшие вольтамперные характеристики окисления и восстановления ферроцианид-иона наблюдаются при получении полиглициновой пленки (поли-Гли) в потенциодинамическом режиме в области

потенциалов от -0.8 В до 1.8 В из 5 мМ раствора глицина в фосфатном буферном растворе с рН 6.86. Для улучшения электродных характеристик поли-Гли-СУ электрода иммобилизацию поли-Гли проводили на стеклоуглеродной подложке с предварительно нанесенным и впоследствии восстановленным оксидом графена (GO_{red}). Нанесения ГО на поверхность СУ проводили методом капельного испарения суспензии оксида графена с хитозаном под ИК-лампой с последующим электрохимическим восстановлением оксида графена до оксида графена восстановленного. Значение поверхностной концентрации модификатора для поли-Гли- GO_{red} составляет 2.5×10^{-8} моль/см².

Изучено электроокисление ацикловира (АЦв) и на электроде из стеклоуглерода (СУ) с поли-Гли- GO_{red} с целью разработки его вольтамперометрического способа определения. Окисление ацикловира на электроде с рассматриваемом ХМЭ протекает по медиаторному механизму: наблюдается значительное увеличение тока при $E_{\text{п}} + 1.1$ В, линейно зависящее от концентрации АЦв. Выявлены оптимальные условия получения композита поли-Гли- GO_{red} , при которых регистрируется наибольший каталитический эффект. Максимальный каталитический эффект наблюдается при восстановлении оксида графена в области потенциалов от 0.60 В до -1.50 В в течение 20 циклов и полимеризации глицина в области потенциалов от -0.80 В до 1.80 В в течение 40 циклов. Наибольшие значения тока и каталитического эффекта при окислении АЦв наблюдаются на фоне фосфатного буферного раствора с рН 6.86. Предложен механизм и рассчитаны кинетические параметры электрокаталитического окисления ацикловира на рассматриваемом ХМЭ. Найденное значение константы скорости электрокаталитической реакции характеризует высокую скорость электронного переноса при окислении АЦв на поли-Гли- GO_{red} -СУ.

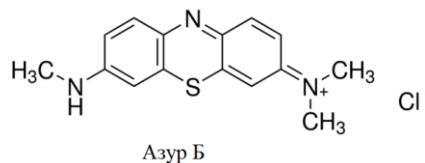
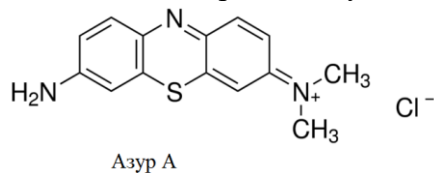
Разработаны способы вольтамперометрического определения ацикловира на электроде с поли-Гли- GO_{red} . Нижняя граница определяемых содержаний АЦв составляет 5×10^{-6} М. Разработанный вольтамперометрический способ был использован для определения ацикловира в лекарственных средствах.

Электрохимические биосенсоры на основе полимерных форм Азура А и Азура Б в системах вода и вода-хлороформ

*Порфирьева А.В., Гойда А.И., Пластинина К.А., Кузин Ю.И., Евтюгин Г.А.
Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. А.М.Бутлерова, г. Казань,
e-mail: a.goida@mail.ru*

В настоящее время существует насущная потребность в развитии биосенсорных технологий, позволяющих проводить быстрое, надежное и экономичное определение соединений - биохимических маркеров заболеваний, лекарственных препаратов и других биологически активных веществ. Одним из способов формирования чувствительного слоя биосенсора является применение электрополимеризации для одновременного включения биохимического компонента и его связи с электродом-трансдьюсером для получения сигнала.

Нами изучены реакции полимеризации феноптиазиновых красителей Азур А и Азур Б на стеклоуглеродном электроде при проведении многократного циклирования потенциала в водной среде и эмульсии вода - хлороформ.



При переходе от водных к водно-органическим средам сохранялась способность мономеров к электрополимеризации. Это подтвердили результаты электрохимического варианта пьезокварцевого микровзвешивания, показавшие увеличение массы осаждаемых поли(Азура А) и поли(Азура Б) с числом циклов сканирования потенциала в присутствии хлороформа. При этом окислительно-восстановительные потенциалы пиков мономеров несколько смещались в сторону более отрицательных значений, а разрешение пиков на вольтамперограммах улучшалось. При переносе модифицированных электродов в рабочий буферный раствор, не содержащий мономеров, на вольтамперограммах наблюдали две пары пиков, отнесенных к мономерной (захваченной в пленку) и полимерной формам красителей. Полученные покрытия демонстрировали стабильность при многократном сканировании потенциала. Определены электрохимические характеристики переноса электрона в зависимости от природы мономера и состава реакционной среды.

Полученные полимерные пленки красителей были использованы в дальнейшем для электростатической аккумуляции ДНК путем ее капельного нанесения на электрод (Азур Б) или введения ДНК в раствор для электрополимеризации (Азур А). Для установления окислительного повреждения ДНК использовали покрытие на основе поли(Азура А) в сочетании с измерением электрохимического импеданса в присутствии ферро-/феррицианид-ионов. Поли(Азур А), синтезированный из водной среды, оказался чувствителен к включению ДНК в состав поверхностного слоя, но не позволял дискриминировать нативную и поврежденную ДНК, тогда как покрытие, синтезированное из системы вода-хлороформ, меняло параметры переноса электрона при включении в состав слоя нативной, химически и термически поврежденной ДНК.

ДНК-сенсор на основе поли(Азура Б), синтезированного в присутствии хлороформа, был использован для определения противоракового цитостатического препарата идарубицина в наномолярном диапазоне концентраций. Сигналом служило изменение пика, регистрируемого с помощью дифференциально-импульсной вольтамперометрии, при инкубировании биосенсора в растворе цитостатика.

Исследования выполнены при поддержке гранта РФФИ 17-73-20024.

Инверсионно-вольтамперометрическое определение мышьяка и ртути на модифицированном углеситалловом электроде с использованием автоматической системы замены раствора без размыкания цепи

Поклоннов В.Д., Мартынов Л.Ю., Зайцев Н.К.

МИРЭА — Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, естественнонаучный факультет, г. Москва, e-mail: martynov_leonid@mail.ru

Определение следовых количеств неорганических токсикантов - мышьяка и ртути – в природных и промышленных объектах до сих пор остается актуальной и сложной задачей электроаналитической химии. Для надежного определения As и Hg на уровне ПДК (для питьевой воды - 10 и 0.5 мкг/л, соответственно), успешно применяются различные варианты инверсионной вольтамперометрии (ИВ) в сочетании с разнообразными индикаторными электродами. Однако, проведение надежного и чувствительного анализа методом ИВ зачастую затруднено вследствие влияния солевого состава пробы со сложной матрицей на регистрируемый сигнал, а также необходимости регенерации поверхности электродов. Одним из перспективных способов преодоления указанных трудностей является использование электродных систем, позволяющих варьировать состав фонового раствора на отдельных стадиях инверсионного цикла без размыкания цепи.

Целью данной работы являлось изучение возможности использования электрохимической ячейки, именуемой в отечественной литературе датчиком «3 в 1», для определения мышьяка и ртути методом анодной ИВ. Датчик «3 в 1» представляет собой электрохимическую ячейку, выполненную в виде единого корпуса таким образом, что индикаторный электрод, вспомогательный электрод и электрод сравнения находятся в одной плоскости [1]. Особенностью конструкции является то, что на торце датчика остается висеть капля раствора, что предотвращает размыкания цепи при его перемещении.

Индикаторным электродом датчика служил углеситалловый электрод, модифицированный пористым слоем золота. Процесс нанесения контролировали методом циклической вольтамперометрии, электронной микроскопии и РФЭС. Были подобраны оптимальные условия инверсионного определения As и Hg в растворах различного солевого состава. Сохранение потенциала при смене фонового электролита позволяет разделить стадии концентрирования мышьяка и ртути. Благодаря этому удалось снизить пределы обнаружения, улучшить воспроизводимость измерений и увеличить время эксплуатации рабочего электрода. Таким образом, показана эффективность использования датчика «3 в 1» для инверсионного определения As и Hg на уровне ПДК в пробах со сложной солевой матрицей со сменой раствора на разных стадиях вольтамперометрического цикла.

Литература

1. Зайцев Н.К. Возможности повышения эффективности анодной инверсионной вольтамперометрии при использовании систем с заменой раствора без размыкания цепи / Н.К. Зайцев, Е.А. Осипова, Е.Б. Свицерский // ЖАХ. – 2004. – Т. 59. – № 7. – С. 731-735.

Селективное вольтамперометрическое определение парацетамола и фолиевой кислоты на стеклоуглеродном электроде с композитом на основе поли-3,4-этилендиокситиофен

*Рогожин И.Е., Шайдарова Л.Г., Гедмина А.В., Челнокова И.А., Будников Г.К.
Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, Химический институт
им.А.М. Бутлерова, г. Казань, e-mail: rogozhin.09@mail.ru*

Среди проводящих полимерных пленок, используемых как модификаторы ХМЭ, большое внимание уделяется перспективному проводящему полимеру - поли(3,4-этилендиокситиофен) (ПЭДОТ), который характеризуется долговременной электрохимической стабильностью и способностью сохранять электрохимическую и каталитическую активность в широком диапазоне рН.

В настоящей работе изучена электрокаталитическая активность композитной пленки на основе поли-3,4-этилендиокситиофена (ПЭДОТ) с осадком бинарной системы золото-рутений (Au-Ru-ПЭДОТ), иммобилизованной на поверхности электрода из стеклоуглерода (СУ), при электроокислении фолиевой кислоты (ФК) и парацетамола (ПЦ) с целью разработки их селективного вольтамперометрического определения.

Установлено, что полученная композитная пленка Au-Ru-ПЭДОТ проявляет электрокаталитическую активность при окислении фолиевой кислоты и парацетамола. Величина каталитического эффекта, регистрируемого для обоих субстратов, превышает значения каталитических эффектов полученных на СУ с ПЭДОТ и на СУ с осадком Au-Ru. Величины каталитического эффекта, регистрируемые на Au-Ru-ПЭДОТ и рассчитанные как отношения значений $I_{\text{мод}}$ к $I_{\text{кат}}$ равны 28.3 и 40.0 для ФК и ПЦ соответственно. Окисление парацетамола и фолиевой кислоты на Au-Ru-ПЭДОТ-СУ протекает при E 0.55 В и при E 0.85 В, соответственно. Выявлены оптимальные условия осаждения биметаллической системы на ПЭДОТ-СУ (время осаждения и продолжительность циклирования) с целью регистрации наилучших электрокаталитических характеристик. Оптимальными условиями получения композита Au-Ru-ПЭДОТ являются следующие: анодная полимеризация ПЭДОТ циклированием в области потенциалов от -0.9 В до +1.2 В в течение 2 циклов и потенциостатическое осаждение Au-Ru при $E = -0.6$ В в течение 240 с.

Разность потенциалов окисления фолиевой кислоты и парацетамола составляет 300 мВ, что является необходимым условием проведения многокомпонентного электроанализа, однако при определении этих соединений в биологических объектах мешающее влияние могут оказывать присутствие аскорбиновой и мочевой кислот. Окисление аскорбиновой и мочевой кислот на Au-Ru-ПЭДОТ протекает в более катодной области потенциалов при E 0.20 В и при E 0.40 В соответственно.

Разработаны способы вольтамперометрического определения ФК и ПЦ на полученных модифицированных электродах в стационарных условиях. Использование композитной пленки позволяет снизить нижнюю границу определяемых содержаний для фолиевой кислоты и парацетамола на один и два порядка по сравнению с использованием индивидуальных компонентов композита. Установлена возможность селективного детектирования ФК и ПЦ в присутствии аскорбиновой и мочевой кислот (АК и МК), что является преимуществом для использования разработанного способа в анализе биологических объектов, например

урины. Разработанный вольтамперометрический способ был апробирован при анализе лекарственных средств и витаминных комплексов, содержащих ФК и ПЦ.

Электровосстановление нитробензола на стеклоуглеродном электроде, модифицированном углеродными нанотрубками и производными 1,3-/1,4-диазинов

Сайгушкина А.А.,¹ Матяшева В.С.,¹ Вербицкий Е.В.,^{1,2} Русинов В.Л.,^{1,2} Свалова Т.С.,¹ Малышева Н.Н.,¹ Козицина А.Н.¹

¹Уральский федеральный университет,

*²Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
г. Екатеринбург, e-mail: saiguskinaanita@gmail.com*

Определение микроколичеств нитробензола относится к числу важных аналитических задач в связи с возможным загрязнением данным канцерогеном окружающей среды. В настоящее время одним из самых перспективных способов контроля количественного содержания ароматических нитросоединений являются электрохимические методы анализа.

Целью настоящей работы являлось исследование возможности применения стеклоуглеродного электрода, модифицированного углеродными нанотрубками (УНТ) и электроосажденным производными 1,3-/1,4-диазина, синтезированным сотрудниками ИОС УрО РАН [1], для электрохимического определения нитробензола.

В ходе проведенных исследований было установлено, что электроосаждение производного диазина методом циклической вольтамперометрии на поверхности стеклоуглеродного электрода приводит к увеличению пика восстановления нитробензола в два раза по сравнению с немодифицированным электродом. Применение в качестве модификатора УНТ позволяет снизить электрическое сопротивление и увеличить удельную поверхность. Также на развитой поверхности электрода наблюдаются промежуточные продукты восстановления нитробензола, на что указывают дополнительные пики на вольтамперограммах. Результаты проведенных исследований будут использованы в дальнейшем для количественного определения нитробензола в пробах со сложной матрицей.

Исследование выполнено при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант МК №075-15-2020-513).

Литература

1. Verbitskiy E.V., Detection of nitroaromatic explosives by new D-π-A sensing fluorophores on the basis of the pyrimidine scaffold / E.V.Verbitskiy, A.A. Baranova, K.I. Lugovik // Anal. Bioanal. Chem. – 2016. – V. 408 (15). – P. 4093-4101.

Определение содержания органического вещества в торфе методом окситермографии с электрохимическим датчиком

Сараева А.Е., Филоненко В.Г., Михайлова А.В., Зуев Б.К.

ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), г. Москва, e-mail: saraeva.88@inbox.ru

Окситермография находит все более широкое применение как метод определения суммарного содержания органических веществ (ОВ) в различных объектах [1]. Метод прост в исполнении, экспрессен, не требует дорогих, токсичных реактивов, результаты математической обработки результатов стабильны и не содержат значимых систематических отклонений. Преимущества метода, по сравнению с другими [2], обеспечиваются использованием электрохимического детектора кислорода в потоке газа на основе высокотемпературной твердоэлектролитной ячейки (ТЭЯ) в кулонометрическом режиме. Достоинство такого детектора заключается в его чувствительности, низких пределах детектирования, линейности и воспроизводимости. В качестве «газа» в окситермографии используется воздух, т. е. проба окисляется полностью в потоке кислорода. Приборы с ТЭЯ имеют малые размеры и относятся к портативным, что позволяет работать во вне лабораторных условиях: в поле, на берегу водоемов, строительных площадках, где необходимо определение ОВ в торфяных грунтах, с целью установления их физико-химических и механических свойств. Для торфяных почв ОВ является одновременно и строительным материалом здоровой плодородной почвы и фабрикой питания растений.

Цель работы – разработка экспресс методик анализа торфа на содержание валового ОВ с использованием окситермографического анализатора. Для этого экспериментально выбраны оптимальные условия окисления торфа: время сжигания, температурный профиль, образец сравнения и способ расчета результатов. В качестве образца сравнения выбран препарат гуминовых кислот (ТУ6-09-10-316-75, НПО «БИОЛАР») с известным содержанием органического углерода - 42%. Состав ГК максимально приближен к составу органической части торфа. Известно, что ГК, как и торф – горючи, поэтому термические методы являются наилучшими для их исследования и анализа. С использованием ГК построен градуировочный график (навески от 0.1 до 7 мг). Исследуемые образцы торфа сжигали в тех же условиях. Регистрировали площадь пика каждой навески для количественного определения содержания органического углерода. Использовали торф с месторождений Московской и Тверской областей. Для сравнения результатов применяли методы пиролизной хроматографии или высокотемпературного сжигания. Полученный в результате работы материал способствует расширению теоретических и практических знаний о количественном составе органики торфа для выбора путей регенерации осушенных уникальных торфяников, характерных только для центра европейской части РФ, накоплению новой информации и сравнению с уже известными данными по пироженным и незатронутым пожарами торфяникам.

Литература

1. Материалы VIII Всеросс. конференции по электрохимическим методам анализа «ЭМА-2012» (Уфа-Абзаково, 2012 г.) / Б.К. Зуев, В.Г. Филоненко, С.В. Моржухина, И.В. Роговая, Т.В. Титова – Уфа: Изд-во БГУ, 2012. – С. 27.
2. Здобин Д.Ю. Методы лабораторного определения содержания органических веществ в грунтах / Д.Ю. Здобин, Ю.Ю. Соколова, К.А. Бахматова, А.А. Свертилов, Н.Н. Матинян, Е.В. Гостинцева, Л.К. Семенова // Инженерная геология. – 2015. – № 1. – С. 26-36.

Изучение процессов электрохимических превращений наночастиц Fe_3O_4 в водной среде

*Свалова Т.С., Михалева Л.А., Ждановских В.О., Сараева С.Ю., Козицина А.Н.
Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург,
e-mail: t.s.svalova@urfu.ru*

В настоящее время экспресс-диагностика инфекционных заболеваний становится особенно актуальной задачей. В сравнении с традиционно-используемыми лабораторными методами диагностики, электроаналитические подходы и тест-системы на их основе выгодно отличаются экспрессностью, чувствительностью и точностью анализа, а также портативностью и доступностью оборудования. Наночастицы магнетита характеризуются высокой удельной поверхностью, суперпарамагнитностью, электрохимической и каталитической активностью, низкой токсичностью, биосовместимостью и биоразлагаемостью. Благодаря этим и другим физико-химическим характеристикам, они являются перспективными материалами в электрохимическом иммуноанализе.

Ранее нами были проведены исследования, направленные на изучение магнитных, электрохимических, электрокаталитических свойств наночастиц магнетита, особенностей их взаимодействия с живыми клетками и получения электрохимического отклика от меченных наночастицами микроорганизмов. Предложенные способы электрохимического иммуноанализа исключают применение дорогих и нестабильных ферментных препаратов, однако, являются многостадийными и весьма трудозатратными.

Целью настоящей работы является исследование электропревращений наночастиц магнетита Fe_3O_4 в водной среде и получение прямого аналитического сигнала для дальнейшего использования в электрохимическом иммуноанализе.

Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о возможности протекания электрохимических превращений магнетита в водной среде без предварительной пробоподготовки. Это позволит в дальнейшем упростить и ускорить процедуру электрохимического экспресс-определения инфекционных агентов.

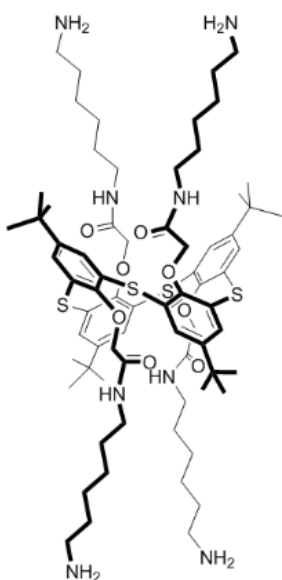
Исследование выполнено при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант МК №075-15-2020-513).

Твердоконтактные потенциметрические сенсоры на основе амидных производных тиакаликс[4]арена

Сорвин М.И., Галимзянова Г.И., Евтюгин Г.А.

Казанский (Приволжский) федеральный университет,

Химический институт им. А.М.Бутлерова, г. Казань, e-mail: smi9999@mail.ru



Большое внимание уделяется разработке компактных измерительных устройств для быстрой и надежной оценки химического состава различных объектов. Среди них популярны твердоконтактные потенциметрические сенсоры, однако их возможности в отношении определения анионов пока полностью не раскрыты. На сегодняшний день описаны различные варианты твердоконтактных сенсоров на основе нейтральных ионофоров, электрополимеризованных материалов и медиаторов электронного переноса. Селективность их сигнала к потенциалопределяющему иону обеспечивается специфическими взаимодействиями с ионофорами, включаемыми в состав поверхностного слоя сенсора, а также смещением окислительно-восстановительного равновесия в указанном слое за счет реакций веществ с электронно-ионной проводимостью, применяемых как матрицы ионофоров. Нами разработаны новые ионоселективные потенциметрические сенсоры на основе нескольких модификаций поверхностного слоя сенсора.

В первом способе электрод модифицировали путем внесения в его состав оксида графена с его последующим восстановлением путем многократного циклирования потенциала. В силу недостаточности селективности отклика следующим шагом стало добавление в модифицирующий слой макроциклических рецепторов на платформе тиакаликсаренов (рисунок) как ионофоров на анионы, координирующиеся по концевым аминогруппам заместителей нижнего обода. Модификацию проводили капельным способом поверх слоя восстановленного оксида графена.

После этого в поверхностный слой дополнительно вводили липофильную соль. Для исключения смыва компонентов слоя электрод покрывали тонкой мембраной из поливинилхлорида, получаемой из его раствора в ТГФ.

Установлены зависимости отклика разработанного сенсора на карбонат, дигидрофосфат, бромид, иодид и нитрат-ионы в зависимости от состава и способа получения мембраны. Определены потенциметрические селективности отклика по отношению к сигналу на нитрат-ион. Показана возможность определения 10 мМ - 10 мкМ нитрат-иона на фоне 10- и 100-кратных избытков мешающих ионов и установлено влияние количества ионофора и липофильной соли на границы определяемых концентраций и наклон градуировочной зависимости.

Найденные закономерности могут найти применение для создания аналогичных по конструкции твердоконтактных потенциметрических сенсоров для определения других ионов и мониторинга состояния водоемов и уровня загрязнения макроионами промышленных сточных вод.

Электрохимический ДНК-сенсор на основе гибридного покрытия поли(тионин)/поли(метиленовый синий) для регистрации цитостатических препаратов

*Стойков Д.И., Евтюгин Г.А.
Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. А.М. Бутлерова, г. Казань,
e-mail: Der.Knight@yandex.ru*

В связи с необходимостью скрининга новых лекарственных препаратов для лечения социально значимых заболеваний существует устойчивый интерес к развитию биосенсорных технологий, отличающихся высокой специфичностью распознавания аналитов и широкими возможностями варьирования элементов биораспознавания. В настоящее время при создании электрохимических сенсоров и биосенсоров активно применяют электрополимеризованные формы красителей и редокс-индикаторов фенотиазинового ряда. В данной работе нами предложено использовать сополимеризованные фенотиазиновые красители метиленовый синий и тионин для создания электрохимического ДНК-сенсора на антрациклиновые препараты (на примере доксорубина).

Полимеризацию из раствора, содержащего указанные мономеры, проводили на стеклоуглеродном электроде в режиме многократного циклирования потенциала. Предварительно стеклоуглеродный электрод модифицировали углеродной чернью (УЧ) с целью увеличения рабочей площади электрода и пиллар[5]ареном (П[5]А) как дополнительным медиатором электронного переноса. Полученные сополимеры тионина и метиленового синего отличались улучшенными электрохимическими и аналитическими характеристиками по сравнению с покрытиями на основе поли(тионина) и поли(метиленового синего). Состав смеси мономеров для проведения электрополимеризации варьировали с целью нахождения оптимального соотношения, при котором в ходе электрополимеризации формируется покрытие, обеспечивающее в дальнейшем наиболее чувствительный отклик. Поверх полимерной пленки проводили иммобилизацию ДНК посредством электростатической адсорбции.

Установлены различия в электрохимических характеристиках на стадии полимеризации и последующего сканирования потенциала на модифицированном электроде в зависимости от присутствия УЧ и П[5]А относительно немодифицированного стеклоуглерода. Введение модификаторов положительно сказывалось на вольтамперных характеристиках покрытия: пики на вольтамперограммах приобретали более выраженную форму и увеличивались по высоте. Зафиксированы различия в морфологии вольтамперограмм: в отсутствие П[5]А на вольтамперограмме имелось два пика, отвечающие мономерной и полимерной формам красителей. При добавлении в слой П[5]А пики мономеров и полимеров сливаются в один широкий пик. Определены параметры переноса электрона в зависимости от состава поверхностного слоя.

Сигнал ДНК-сенсора на доксорубин регистрировали с помощью циклической вольтамперометрии и спектроскопии электрохимического импеданса. Введение в состав поверхностного слоя нативной ДНК значительно снижало токи пиков на вольтамперограмме и увеличивало сопротивление переноса заряда в силу частичного блокирования поверхности непроводящими молекулами ДНК. При добавлении доксорубина влияние ДНК нивелировалось по мере увеличения концентрации цитостатика. Полученный ДНК-сенсор показал чувствительность

определения доксорубина с пределом обнаружения до 10 нМ и интервалом определяемых концентраций 1×10^{-6} - 1×10^{-8} моль/л, что может найти применение в скрининге противоопухолевых препаратов цитостатического ряда.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 20-33-90107.

Гибкая потенциометрическая сенсорная система для неинвазивной оценки антиоксидантной активности кожи

Тарасов А.В., Соколов С.В., Н'Гуессан Д.Л., Стожко Н.Ю.

Уральский государственный экономический университет, г. Екатеринбург,

e-mail: tarasov_a.v@bk.ru

Потенциометрический метод, в настоящее время называемый контактным гибридным потенциометрическим методом (КГПМ), используется для неинвазивной оценки антиоксидантной активности (АОА) кожи человека [1–6]. Эффективность метода была подтверждена клиническими исследованиями с участием человека. КГПМ оказался чувствительным к пероральному употреблению антиоксидантов [1, 6], местному применению косметических кремов [3], а также продемонстрировал отрицательную корреляцию между АОА кожи и артериальным давлением [2, 3], но проблема получения воспроизводимых результатов оставалась открытой долгое время и различные стратегии были предприняты исследователями для ее решения. Применение полимерной мембраны в качестве носителя $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ позволило решить проблемы, связанные с электропроводящим гелем (однородность распределения $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ в геле, толщина гелевого слоя) и, как следствие, улучшить воспроизводимость получаемых результатов [5].

В этом исследовании была разработана гибкая потенциометрическая сенсорная система на основе гибких пленочных электродов (ГПЭ), которая обеспечила улучшенный контакт на гетерогенной межфазной границе электроды / мембрана, содержащая $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ / поверхность кожи. ГПЭ были изготовлены на основе полимерной подложки из полиэтилентерефталата с применением масштабируемых технологий. Индикаторный ГПЭ был изготовлен на основе углеродного материала (углеродной вуали) способом одностороннего горячего ламинирования. ГПЭ сравнения был изготовлен на основе серебряных чернил способом трафаретной печати и дополнительно модифицирован по методике [7] осадком, содержащим смесь хлорида и феррицианида серебра. Использование трехэлектродной конфигурации сенсорной системы, состоящей из двух индикаторных ГПЭ и одного ГПЭ сравнения, позволило устранить возможное влияние меняющегося во времени состояния кожи на результат измерений. Полученные данные отличаются хорошей воспроизводимостью и указывают на возможность использования гибкой потенциометрической сенсорной системы в скрининге.

Литература

1. Brainina Kh.Z. Noninvasive potentiometric method of determination of skin oxidant/antioxidant activity / Kh. Z. Brainina, L.G. Galperin, E.L. Gerasimova, M.Ya. Khodos // IEEE Sens. J. – 2012. – V. 12(3). – P. 527–532

2. Бляхман Ф.А. Антиоксидантный статус и системная гемодинамика у лиц молодого возраста / Ф.А. Бляхман, Х.З. Брайнина, Д.П. Варзакова, Е.Л. Герасимова, В.Я. Крохолов, В.А. Телешев, Т. Ф. Шкляр // Вестник уральской медицинской академической науки. – 2012. – Т. 3. – С. 59–61.
3. Brainina Kh.Z. Noninvasive method of determining skin antioxidant/oxidant activity: Clinical and cosmetics applications / Kh. Z. Brainina, E.L. Gerasimova, D.P. Varzakova, Y.E. Kazakov, L.G. Galperin // Anal. Bioanal. Electrochem. – 2013. – V. 5(5). – P. 528-542.
4. Markina M. Determination of antioxidants in human skin by capillary zone electrophoresis and potentiometry / M. Markina, E. Lebedeva, Kh. Z. Brainina // Analytical Letters. – 2016. – V. 49 (12). – P. 1804-1815.
5. Brainina Kh.Z. Optimized Potentiometric Assay for Non-invasive Investigation of Skin Antioxidant Activity. / Kh.Z. Brainina, M.G. Markina, N.Y. Stozhko / Electroanalysis. – 2018. – V. 30 (10). – P. 2405-2412.
6. Brainina Kh. Disposable Potentiometric Sensory System for Skin Antioxidant Activity Evaluation / Kh. Brainina, A. Tarasov, N. Stozhko, E. Khamzina, Y. Kazakov // Sensors. – 2019. – V. 19 (11). – P. 2586.
7. Brainina Kh.Z. Silver chloride/ferricyanide-based quasi-reference electrode for potentiometric sensing applications / Kh.Z. Brainina, A.V. Tarasov, M.B. Vidrevich // Chemosensors – 2020. – V. 8(1). – P. 15

Повышение стабильности ионометрических измерений в автоматическом анализаторе технологических вод

*Тейл В.А., Ермаков С.С., Шматко А.Г. *, Олейникова Ю.А. **

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
г. Санкт-Петербург, e-mail: st024739@student.spbu.ru*

** ООО «НТО Сфера», Ленинградская обл., г. Сосновый Бор*

Инструментальный контроль содержания хлоридов в высокочистых водных средах на атомных и тепловых электростанциях необходим для обеспечения безопасной и надежной эксплуатации тепломеханического оборудования. Применение хлоридных автоматических анализаторов обусловлено необходимостью быстрого получения информации об изменении состава теплоносителя, исключением ошибок отбора проб и снижением численности персонала. К недостаткам существующих коммерческих анализаторов на принципах ионной хроматографии относятся высокая стоимость, частое техническое обслуживание и наличие опытного химика-аналитика.

Настоящая работа посвящена совершенствованию автоматического анализатора на принципах прямой потенциометрии с целью обеспечения стабильных измерений микроконцентраций хлоридов в высокочистых водных средах в течение 7 месяцев без градуировки и технического обслуживания.

Измерительная ячейка анализатора состоит из двух хлорид-селективных электродов с поликристаллическими мембранами состава $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{HgS}$ (индикаторный электрод) и $\text{AgCl}/\text{Ag}_2\text{S}$ (электрод сравнения). Поток контролируемой среды с $\text{pH}=4.0$ -

4.2 (подкисляется в узле пробоподготовки) протекает через электроды, расположенные друг напротив друга в канале анализатора на расстоянии 5 мм.

Ранее было установлено, что в указанной выше однокамерной ячейке происходит постепенное отравление индикаторного электрода ионами серебра за счет растворения мембраны электрода сравнения и, как следствие, уменьшение периода стабильной работы анализатора, тем более существенное, чем выше температура ячейки в режиме «ожидания» (без протока среды). Для существенного увеличения периода стабильной работы анализатора была разработана одноканальная двухкамерная ячейка с биполярной ионообменной мембраной FBM (FUMATECH, Германия). Биполярная мембрана была использована в качестве границы раздела между электродными камерами, чтобы ограничить диффузию ионов серебра в приэлектродную область индикаторного электрода. Значительное упрощение конструкции ячейки с биполярной мембраной было достигнуто путем соединения выхода камеры индикаторного электрода с входом камеры электрода сравнения. Электроды в полученной конструкции расположены друг напротив друга на расстоянии 17 мм через биполярную мембрану с диаметром области контакта 9.5 мм. Для применения ячейки с биполярной мембраной в анализаторе, работающем в режиме периодических измерений, в гидравлической линии между электродами был предусмотрен электромагнитный нормально закрытый клапан.

Период стабильной работы автоматического анализатора с одноканальной двухкамерной ячейкой составил 25 сут. при температуре окружающего воздуха 40°C и почти 7 мес – при 25°C. Также было обнаружено, что уменьшение продолжительности работы анализатора в режиме «ожидания» до 3 сут предотвращает выход из строя индикаторного электрода в течение срока более чем 7 мес при 25°C.

Определение антиоксидантной емкости поливитаминов потенциометрическим способом с использованием $K_3[Fe(CN)_6]$

Тимина Д.С., Газизуллина Е.Р., Герасимова Е.Л., Иванова А.В.

Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, e-mail: daria.timina@urfu.ru

Во всех водных и липидных фазах организма могут протекать радикальные окислительные процессы, в защите от которых важную роль играют антиоксиданты (АО) липофильной и гидрофильной природы. Некоторые из них могут работать синергично, например, α -токоферол – аскорбиновая кислота (АК), α -токоферол – убихинол и др [1]. Для усиления антиоксидантного действия эти соединения следует принимать совместно. В связи с этим, особый интерес представляет изучение их антиоксидантных свойств в совместном присутствии.

Наиболее перспективными объектами анализа являются биологически-активные добавки (БАД), основными компонентами которых являются водорастворимые (АК) и жирорастворимые (α -токоферол) витамины.

В данной работе для оценки антиоксидантной емкости (АОЕ) использовали потенциометрический метод, где аналитическим сигналом является сдвиг потенциала системы $K_3[Fe(CN)_6]$ / $K_4[Fe(CN)_6]$ при прохождении химической реакции с АО исследуемого образца [2]. Поскольку объекты исследования представляют собой смесь соединений разной гидрофильности, была произведена модификация метода

исследования и подобраны условия эксперимента. Определение АОЕ объектов проведено в среде фосфатного буфера pH=7.4 (PBS) с добавкой ПАВ (Triton X-100, C=0.005 M) и в буферно-этанольной смеси в соотношении 3:2. Концентрация ПАВ и соотношение буферно-этанольной смеси (3:2) подобраны эмпирически на основании исследований, проведенных ранее, в ходе которых определено влияние ПАВ и спирта на скорость установления равновесия системы и солюбилизацию / растворение α -токоферола.

Определена АОЕ 16 БАДов в таблетированной форме. Исследуемые препараты проходили предварительную пробоподготовку. Измельченную в ступке таблетку растворяли в водно-этанольной смеси (1:1), фильтрат использовали в качестве аналита. Проведено сравнение полученных результатов АОЕ в двух средах PBS-ПАВ и PBS-этанол. Степень корреляции между результатами АОЕ составила 0.95.

Рассчитано количество активного вещества на 1 таблетку по данным, полученным экспериментально и заявленным производителем. Степень корреляции между рассчитанными значениями количества вещества, полученного в обеих средах, с заявленным производителем, составила 0.80.

Разработанный способ исследования позволяет определять АОЕ объектов со сложной матрицей, содержащих в своем составе объекты разной гидрофильности. Потенциометрический метод анализа отличается экспрессностью, простотой методики и дешевизной оборудования.

Литература

1. Зенков Н.К. Окислительный стресс: Биохим. и патофизиол. Аспекты / Н.К. Зенков, В.З. Ланкин, Е.Б. Меньшикова // Наука/Интерпериодика. – 2001. – 343 с.
2. Ivanova A.V. Study of the antioxidant activity and total polyphenol concentration of medicinal plants / A.V. Ivanova, E.L. Gerasimova, Kh.Z. Brainina // Crit. Rev. Anal. Chem. – V. 45(4). – 2015. – P. 311-322.

Возможности применения вольтамперометрии для исследования равновесий полиядерного гетеролигандного комплексообразования с участием ионов переходных металлов

¹Трубачев А.В., ²Корнев В.И., ²Трубачева Л.В.

¹Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН

²Удмуртский государственный университет

г. Ижевск, e-mail: trub_av@mail.ru

Установление закономерностей образования полиядерных гетеролигандных комплексов переходных металлов, природы химической связи в таких комплексах, их реакционной способности в зависимости от внешних воздействий является важной задачей современной химии координационных соединений. Сложность изучения полиядерных гетеролигандных систем состоит в том, что их координационный узел содержит несколько атомов металлов, в т.ч. различных, и несколько органических лигандов, а возможность образования комплексоната с теми или иными свойствами определяется характером взаимного влияния металлов и лигандов и их совместимостью в координационном узле. Важное значение при этом имеет

определение равновесных концентраций ионов металлов в растворе, содержащем одновременно простые и смешанные комплексы, включающие в состав координационной сферы конкурирующие металлокаатионы.

Проводимые в последнее время исследования в области изучения процессов комплексообразования в поликомпонентных системах, содержащих ионы d-металлов, связаны с описанием протолитических и координационных равновесий в условиях, не предполагающих формирования полиядерных гетеролигандных комплексонатов, при этом соответствующие концентрации металлокаатионов в растворах определяются, как правило, с помощью спектральных методов, что не всегда дает возможность идентифицировать содержание равновесных форм при одновременном присутствии различных ионов металлов. В данной работе исследована возможность вольтаперометрического изучения координационных равновесий на примере поликомпонентных систем при образовании полиядерных гетеролигандных комплексонатов кобальта(II) и никеля(II) в водных растворах этилендиаминтетрауксусной (ЭДТА) и нитрилотриуксусной (НТА) кислот.

Определение равновесных концентраций ионов металлов в поликомпонентных растворах при различных соотношениях $Me_1:Me_2:L_1:L_2$, где: Me – Co, Ni, L – ЭДТА, НТА проводили на фоне смешанного минерально-органического растворителя, содержащего от 3 до 6 М диметилсульфоксида (ДМС) и диметилформамида (ДМФ). В данных условиях Co(II) и Ni(II) восстанавливаются на электроде в области потенциалов от -1.15 В до -1.20 В и от -0.95 В до -1.05 В (нас.к.э.) соответственно с образованием максимумов катодного тока с разностью потенциалов до 250 мВ, что дает возможность одновременного определения их содержаний в растворе. Преимуществом такого подхода является образование лабильных ДМС- и ДМФ-содержащих сольватов с $pK_y = 1.82-1.85$ для Co(II) и $pK_y = 1.63-1.70$ для Ni(II), что практически не оказывает влияния на установление координационных равновесий в системах $Me_1:Me_2:L_1:L_2$, где значение $\lg\beta$ для комплексов, например, $[(MeНТА)_2ЭДТА]^{6-}$ составляют величины порядка 32 для Co(II) и 39 для Ni(II). Это позволяет рекомендовать вольтаперометрию с применением минерально-органических фоновых электролитов для изучения полиядерного гетеролигандного комплексообразования в растворах.

Вольтаперометрическое поведение тербия(III), диспрозия(III) и гадолиния(III) в смешанных диметилформамидфторидных электролитах

¹Трубачев А.В., ²Трубачева Л.В.

¹Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН

²Удмуртский государственный университет, г. Ижевск, e-mail: trub_av@mail.ru

Известно, что большинство ионов лантаноидов восстанавливаются на электроде в неводных органических растворителях непосредственно до металла, причем электродные процессы, как правило, обратимы. Данные закономерности нарушаются при наличии процессов комплексообразования в растворах, а также при электровосстановлении ионов РЗЭ в минерально-органических водных средах. В проведенном исследовании изучено вольтаперометрическое поведение тербия(III)

и диспрозия(III) в смешанных диметилформамидфторидных растворах и оценена возможность одновременного определения тербия, диспрозия и гадолиния на фоне данных электролитов.

Установлено, что Tb(III) и Dy(III) в диметилформамидсодержащих фторидных электролитах ($C_{\text{NaF}} = 0.5 \text{ M}$, pH 6.0) восстанавливаются на ртутно-пленочном электроде с образованием катодных максимумов тока при потенциалах -1.37 В и -1.58 В (нас.к.э.) соответственно. Электровосстановление протекает необратимо с участием одного электрона при диффузионно-кинетическом контроле предельного тока в обоих случаях. Увеличение концентрации диметилформамида при постоянной концентрации фторида, а также концентрации фторида при постоянной концентрации диметилформамида вызывает изменение значений равновесных потенциалов и токов обмена тербия и диспрозия, что свидетельствует о протекании процессов комплексообразования Tb(III) и Dy(III) с диметилформамидом и фторид-ионами, при этом в объеме раствора преобладают комплексы, содержащие в координационной сфере три молекулы диметилформамида и три фторид-иона а на электроде разряжаются комплексные частицы, содержащие в координационной сфере две молекулы диметилформамида и два фторид-иона.

Линейный характер зависимости предельных токов Tb(III) и Dy(III) от их содержаний в растворе соблюдается в области концентраций $5.0 \cdot 10^{-5} \div 4.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Найдено, что в оптимальных условиях проявления электроаналитических сигналов ионов металлов на фоне смешанных диметилформамидфторидных растворов значение разности потенциалов электровосстановления для пары Tb(III) – Dy(III) составляет 210 мВ, а для пары Dy(III)–Gd(III) (с учетом экспериментальных данных, полученных ранее при изучении вольтамперометрического поведения Gd(III) в аналогичных условиях [1]) разность потенциалов электровосстановления составляет 770 мВ. Данные значения при достаточно широких концентрационных диапазонах линейных зависимостей $I_n = f(CMe)$ позволяют говорить о возможности одновременного вольтамперометрического определения малых количеств тербия, диспрозия и гадолиния в смесях РЗЭ с применением в качестве фоновых электролитов диметилформамидсодержащих растворах фторида натрия.

Литература

1. Шумилова М.А. Диметилформамидфторидные фоновые электролиты - новые среды для вольтамперометрического определения гадолиния(III) / М.А. Шумилова, А.В. Трубочев // Журн. аналит. хим. – 2015. – Т. 70. - С.754-757.

Контактный гибридный потенциометрический метод оценки антиоксидантной активности фруктов и овощей

Хамзина Е.И., Брайнина Х.З., Стожко Н.Ю., Тарасов А.В.

Уральский государственный экономический университет, г. Екатеринбург,

e-mail: xei260296@mail.ru

Развит новый вариант гибридного потенциометрического метода оценки антиоксидантной активности антиоксидантов (АО) твёрдофазных матриц, названный

контактным [1]. В основу метода положены подходы, предложенные и развитые нами ранее для определения антиоксидантной активности (АОА) растворов [2], микросуспензий [3] и кожи [4]. В указанных методах в качестве источника информации используется сдвиг потенциала электрода, наблюдающийся в результате смещения равновесия между окисленной и восстановленной формой медиаторной системы при контакте с образцом, содержащим антиоксиданты. Реализация такого процесса в контактном варианте требует создания специальной сенсорной системы,

В докладе представлены результаты исследования и выбор условий проведения предшествующей химической реакции между антиоксидантами и окисленной формой медиаторной системы на границе раздела твердый анализируемый объект – электрод. Для оценки АОА срезов фруктов и овощей использована предложенная нами сенсорная система, включающая два электрода, изготовленных методом трафаретной печати, и мембрана, пропитанная раствором $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Индикаторным электродом служит платиновый screen-printed электрод, а электродом сравнения – модифицированный серебряный screen-printed электрод [5]. В качестве аналитического сигнала используется сдвиг потенциала, фиксируемый сенсорной системой при её контакте с исследуемой матрицей (срезом образца). Приводятся результаты определения АОА ряда фруктов и овощей. Предварительная подготовка образца в этом случае не требуется, что существенно сокращает время выполнения анализа и исключает неоднозначность интерпретации результатов, связанную с выбором растворителя (экстрагента). Контактный гибридный потенциометрический метод дает воспроизводимые и правильные результаты: относительное стандартное отклонение не превышает 8.4 %, а извлечение модельного антиоксиданта близко к 100 %. Обнаружена корреляция между АОА срезов и АОА суспензий исследованных фруктов и овощей. Простота предложенного метода позволяет использовать его во внелaborаторных условиях *on-site* и *in-situ*.

Литература

1. Brainina Kh. Contact hybrid potentiometric method for on-site and in situ estimation of the antioxidant activity of fruits and vegetables / Kh. Brainina, A. Tarasov, N. Stozhko, E. Khamzina, M. Vidrevich // Food Chem. – 2020. – V. 309. – P. 125703.
2. Brainina Kh.Z. Potentiometry as a method of antioxidant activity investigation / Kh. Z. Brainina, A.V. Ivanova, E.N. Sharafutdinova, E.L. Lozovskaya, E.I. Shkarina // Talanta. – 2007. – V. 71(1). – P. 13–18.
3. Brainina Kh. Potentiometric method of plant microsuspensions antioxidant activity determination / Kh. Brainina, N. Stozhko, M. Bukharinova, E. Khamzina, M. Vidrevich // Food Chemistry. – 2019. – V. 278 – P. 653-658.
4. Brainina Kh. Disposable Potentiometric Sensory System for Skin Antioxidant Activity Evaluation / Kh. Brainina, A. Tarasov, N. Stozhko, E. Khamzina, Y. Kazakov // Sensors. – 2019. – V. 19 (11). – P. 2586.
5. Brainina Kh.Z. Silver chloride/ferricyanide-based quasi-reference electrode for potentiometric sensing applications / Kh.Z. Brainina, A.V. Tarasov, M.B. Vidrevich // Chemosensors – 2020. – V. 8(1). – P. 15

Электрохимические свойства 2-замещенных хиноксалинов

*Цмокалюк А.Н., Носова Э.В., Малахова Н.А., Белина Е.С., Козицина А.Н.
Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, e-mail: atsmok@mail.ru*

Представитель бензодиазинов – хиноксалин является важным структурным элементом в различных биологически активных природных и синтетических соединениях. В ряду производных хиноксалинов выявлены антибактериальные, антипротозойные, противоопухолевые и антидепрессантные агенты [1].

В работе оценивалась реакционная способность и возможность количественного определения 2-замещенных хиноксалинов.

Электрохимическое окисление и восстановление соединений, впервые синтезированных на основе хиноксалин-2-карбоксальдегида (рис. 1) были исследованы с помощью циклической вольтамперометрии в ацетонитриле и ДМСО. Полученная регрессия зависимости потенциалов первого пика восстановления и энергии сродства к электрону имеет коэффициент достоверности 0.97. Для соединений 1,2 зарегистрирован ЭПР спектр после электрохимического восстановления при потенциале первого пика. Рассчитанный методом Теории Функционала поля (ТФП) для соответствующего аниона радикала ЭПР спектр близок к экспериментальному [2]. Используя уравнение Котрелла, для соединений 3-6 вычислено, что в процессе электрохимического переноса при потенциале первого пика восстановления участвует один электрон.

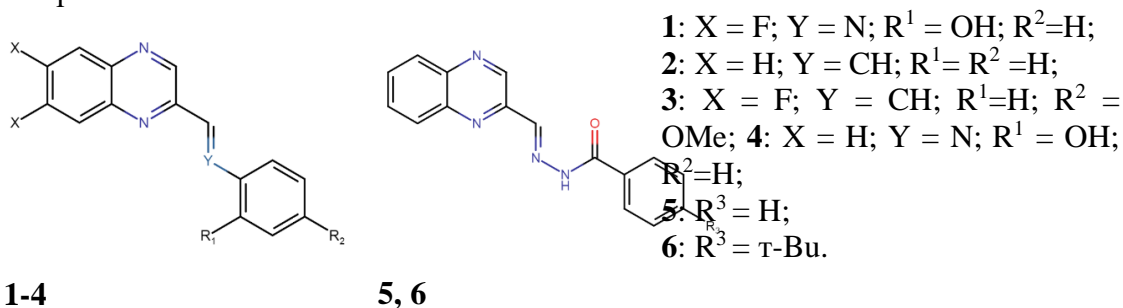


Рисунок 1. Структуры 2-замещенных хиноксалинов.

На основании распределения электронной плотности нижней вакантной молекулярной орбитали, рассчитанной ТФП методом, у соединений ряда предположено о восстановлении двойной С-Н связи в альдегиде и/или в кольце пиразинового цикла как наиболее вероятных процессах при восстановлении соединений. На этот путь реакции электрохимического восстановления указывает упомянутое совпадение ЭПР спектров и, как следствие, спиновая плотность зарегистрированных анион радикалов.

Анализ потенциалов восстановления показывает большую реакционную способность к восстановлению у соединений 3-6 и возможно предположить наличие биологической активности.

Для соединений 3-6 разработаны методы количественного определения вольтамперометрическим способом, построены градуировочные графики с коэффициентом достоверности 0.99 в диапазоне концентраций от 10⁻⁶ М до 5×10⁻³ М.

Литература

1. M.S. Freire Franco Palladium-catalyzed C–H alkenylation of quinoxaline N-oxide enabled by a mono-N-protected amino acid / M.S. Freire Franco, M.Helder de Paula // Tetrahedron Letters. – 2018. – V. 59 (26). – P. 2562

2. Shundrin L.A. Electrochemical properties and radical anions of carbocycle-fluorinated quinoxalines and their substituted derivatives / L.A. Shundrin, I.G. Irtegorova, N.V. Vasilieva, P.A. Avrorov, N.Yu. Selikhova, A.G. Makarov, A.Yu. Makarov, Yu.G. Slizhov, A.V. Zibarev // Journal of Physical Organic Chemistry. – 2017. – V. 30 (8). – P. 3667

Разработка электрохимического аптасенсора для определения онкомаркеров рака легкого в плазме крови человека

*Шабалина А.В.¹, Шарко Д.О.¹, Глазырин Ю.Е.^{2,3}, Большевич Е.А.¹, Кичкайло А.С.^{2,3},
Светличный В.А.¹*

¹*Национальный Исследовательский Томский государственный университет,
г. Томск,*

²*Лаборатория цифровых управляемых лекарств и тераностики, Федеральный
Исследовательский Центр "КНЦ" СО РАН 660036, г. Красноярск,*

³*Лаборатория биомолекулярных и медицинских технологий, Красноярский
Государственный Медицинский Университет им. проф. В.Ф. Войно-Ясенецкого, г.
Красноярск, e-mail: shabalinaav@gmail.com*

Ранее разработанные ДНК-аптамеры, специфично связывающиеся с белками-онкомаркерами рака легкого, были иммобилизованы на поверхность золотых электродов с помощью тиол-содержащего праймера. Для получения аптамерного слоя оптимального состава и структуры была разработана методика предварительной подготовки золотой поверхности к нанесению аптамеров, включающая стадии механической, химической и электрохимической восстановительной обработки. Также была проведена частичная оптимизация условий процедуры иммобилизации ДНК-аптамера (по времени нанесения и по концентрации раствора). Была изучена структура полученного слоя биомолекул с привлечением метода конфокальной лазерной сканирующей микроскопии.

Полученный воспроизводимый слой молекул ДНК-аптамера был изучен на предмет стабильности. Электрод подвергался потенциостатической или циклической обработке и оценивалось изменение электрохимического сигнала (циклические вольтамперограммы и спектры электрохимического импеданса в растворе редокс-медиатора). Было выявлено, что механизмы деструкции слоя аптамера или изменения его структуры различны для обработок при разных значениях потенциала. Также оценивалась стабильность слоя после выдерживания электродов с аптамером в образцах плазмы крови здоровых кандидатов и больных раком легкого пациентов. Было выявлено, что контакт с плазмой до 2 часов не влияет на структуру аптамерного слоя, то есть при проведении процедуры клинического анализа возможна длительная инкубация аптасенсора с плазмой анализируемой крови.

Были проведены эксперименты по изучению изменения отклика аптасенсора после контакта с плазмой крови здоровых кандидатов и больных раком легкого пациентов (не менее 10). Полученные результаты (циклические вольтамперограммы и спектры электрохимического импеданса в растворе редокс-медиатора и в фоновом электролите – фосфатном буферном растворе) были обработаны с целью получения параметров, потенциально способных выступать в качестве сигнала для определения присутствия онкомаркеров рака легкого в анализируемых пробах. Было выявлено, что после связывания ДНК-аптамера с целевым объектом – белком онкомаркером,

происходит изменение емкостных характеристик поверхности электрода, однако закономерностей в изменении токов превращения редокс-медиатора выявлено не было.

Таким образом, на основе разработанной методики нанесения аптамерного слоя на золотую поверхность планируется создание метода изготовления аптасенсоров на основе планарных золотых электродов для ранней диагностики рака легкого с помощью определения онкомаркеров в плазме крови.

Включение глюкозодегидрогеназы и углеродных наночастиц в новые варианты прямого биоэлектрокатализа

*Шавокшина В.А., Андреев Е.А., Комкова М.А., Карякин А.А.
МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, г. Москва,
e-mail: v.shavokshina@analyt.chem.msu.ru*

В последние годы растет интерес к электрохимическим биосенсорам третьего поколения, функционирующих за счет прямого переноса электронов между активным центром фермента и электродом [1]. Такие биосенсоры не требуют присутствия второго субстрата, менее подвержены мешающему влиянию интерферирующих соединений и не зависят от концентрации растворенного кислорода. При создании биосенсоров третьего поколения необходимо проводить дополнительную модификацию поверхности электрода из-за затрудненного доступа к активному центру фермента. Для повышения эффективности биоэлектрокатализа используют углеродные нанотрубки [2], графдин [3], углеродный криогель [4]. Однако при разработке сенсоров, предназначенных для массового производства, необходимо использовать более простые способы модификации.

В настоящей работе для создания глюкозных биосенсоров третьего поколения разработан подход совместной одностадийной иммобилизации пирролохинолинхинон-зависимой глюкозодегидрогеназы и углеродных наночастиц (УНЧ) в матрице полимера Nafion. УНЧ способствуют ориентации фермента и увеличивают площадь электроактивной поверхности, не приводя к значительному увеличению фонового сигнала. Биосенсоры исследовали в режиме хроноамперометрии при добавлении различных количеств глюкозы. Экспериментальная зависимость плотности тока от концентрации глюкозы аппроксимируется уравнением Михаэлиса-Мэнтен. Наблюдаемая константа Михаэлиса практически не зависит от размера иммобилизуемых УНЧ, что подтверждает их хорошую проводимость. В разрабатываемых биосенсорах предельные каталитические токи в 35 раз выше, по сравнению с сенсорами, полученными в результате иммобилизации фермента без внедрения УНЧ ($7.1 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ в отличие от $0.2 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$). Предел обнаружения биосенсоров составляет 0.1 мкМ . Для подтверждения сопряжения биохимического и электрохимического процессов зарегистрировали циклические вольтамперограммы, где при добавлении глюкозы наблюдали увеличение каталитических токов в анодной области, обусловленное редокс-процессом с участием активного центра фермента.

Разработанный подход совместной одностадийной иммобилизации фермента и УНЧ позволяет не только упростить изготовление сенсоров, но и добиться низких пределов обнаружения. В дальнейшем на базе биосенсоров возможно создание

устройств для определения малых концентраций глюкозы. Это расширяет область возможного применения биосенсоров и позволяет их использовать, например, для неинвазивного контроля глюкозы в поте человека.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-33-70107).

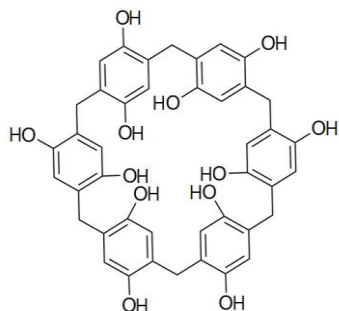
Литература

1. Das P. Recent advances on developing 3rd generation enzyme electrode for biosensor applications. / P. Das, M. Das, R. Chinnadayala, I. Singha, P. Goswami / Biosen. Bioelectron. – 2016. – V. 79. – P. 386-397.
2. Gobel G. Direct electron transfer of PQQ-glucose dehydrogenase at modified carbon nanotubes electrodes. / G. Gobel, I. Schubart, V. Scherbahn, F. Lisdat / Electrochem. Commun. – 2011. – V. 13. – P. 1240-1243.
3. Liu J. / J. Liu, D. Shen, D. Baimanov, L. Wang, Y. Xiao, H. Liu, Y. Li, X. Gao, Y. Zhao, C. Chen // ACS Appl. Mater. – 2019. – V. 11. – P. 2647-2654.
4. Flexer V. Efficient direct electron transfer of PQQ-glucose dehydrogenase on carbon cryogel electrodes at neutral pH / V. Flexer, S. Durand, S. Tsujimura, N. Mano // Anal. Chem. – 2011. – V. 83. – P. 5721-5727.

Пиллар[6]арен как медиатор электронного переноса в составе электрохимических биосенсоров

Шамагсумова Р.В., Евтюгин Г.А.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им.А.М.Бутлерова г. Казань, e-mail: rezeda84190@mail.ru

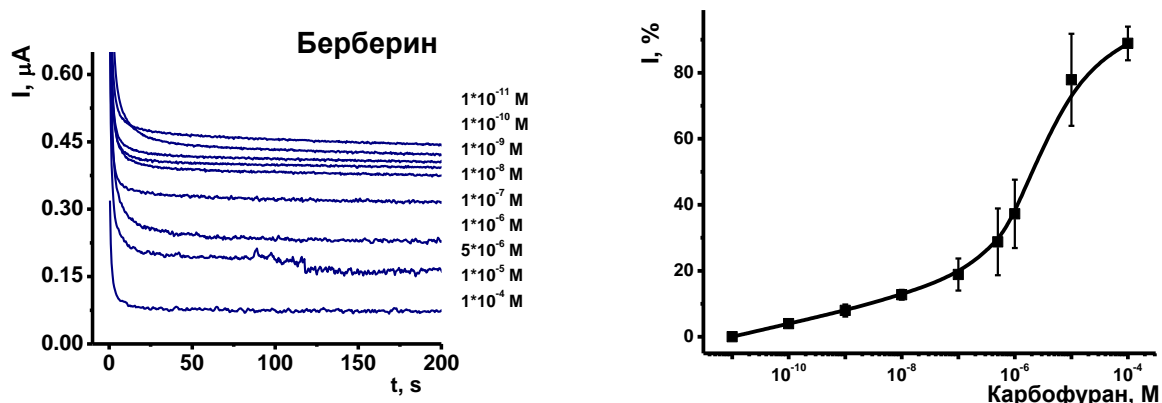


Фенольные соединения широко используются в электроаналитической химии как медиаторы электронного переноса и матрицы для иммобилизации биомолекул. В данной работе исследованы электрохимическое поведение пиллар[6]арена (Р6А) и возможность его применения в составе электрохимических биосенсоров.

На вольтамперограммах, регистрируемых на электродах, модифицированных углеродной чернью и Р6А, наблюдается обратимая пара пиков окисления-восстановления, отнесенная к гидрохиноновому фрагменту молекулы. рН-зависимость токов пика отвечает переносу эквивалентного числа электронов и ионов водорода, изменение токов пика со скоростью сканирования потенциала соответствует смешанному диффузионно-адсорбционному механизму электродной реакции. Перенос Р6А на поверхность электрода не менял характера электродных процессов. Введение в раствор тиохолина, полученного в реакции ацетилтиохолина и ацетилхолинэстеразы, приводило к изменениям токов пика, отвечающим включению Р6А в цепь переноса электрона. Это позволило разработать ацетилхолинэстеразный биосенсор, позволяющий проводить определение ингибиторов

фермента по каталитическому току окисления продукта превращения субстрата. Ацетилхолинэстеразу иммобилизовывали путем карбодиимидной активации поверхностных слоев РБА и углеродной черни.

На графиках в качестве примера приведены динамические кривые отклика, полученные в режиме хроноамперометрии в присутствии 10 пМ - 0.1 мМ берберина, и градуировочная зависимость определения карбофурана - необратимого ингибитора ацетилхолинэстеразы, применяемого в качестве инсектицида. По сравнению с аналогами, биосенсор на основе РБА обладает более быстрым и чувствительным откликом на ингибиторы и пониженным рабочим потенциалом измерения сигнала.



Исследования проводили при поддержке РНФ (грант № 17-13-01208-П).

Модифицированные наноматериалами тирозаназные биосенсоры в определении некоторых лекарственных препаратов

Явищева А.А., Лопатко Н.Ю., Бейлинсон Р.М., Медянцева Э.П.

Казанский федеральный университет,

Химический институт им. А.М. Бутлерова, г. Казань,

e-mail: Alsuyav@mail.ru

Разработка экспрессных, высокоспецифичных, чувствительных методов анализа для определения лекарственных препаратов разных классов на сегодняшний день остается актуальной задачей аналитической химии. Лекарственные соединения нестероидного и противовоспалительного действия, в частности диклофенак, назначаются при заболеваниях суставов и опорно-двигательного аппарата.

Тетрациклин является одним из известнейших антибиотиков, его используют в терапии, вызванных чувствительной к тетрациклину микрофлорой воспалительно-инфекционных заболеваний, таких как бронхит, пневмония и т.д.

Любые лекарства обладают побочными действиями. Диклофенак и тетрациклин не являются исключением. Поэтому их содержание в различных объектах необходимо контролировать. Одним из современных подходов к анализу лекарственных соединений, выявлению фальсифицированной продукции заключается в использовании

биосенсоров, которые обеспечивают необходимую чувствительность и селективность определений.

Изучение действия некоторых препаратов (диклофенака и тетрациклина) на иммобилизованную тирозиназу, входящую в состав биочувствительной части амперометрических биосенсоров на основе печатных платиновых и графитовых электродов, показало, что в их присутствии наблюдается уменьшение величины аналитического сигнала, т.е. эти препараты оказывают ингибирующее действие в диапазоне концентраций: 1×10^{-6} - 1×10^{-9} и 1×10^{-6} - 5×10^{-9} моль/л для диклофенака и тетрациклина соответственно. Нижняя граница определяемых содержаний C_n составляла в этих условиях 8×10^{-10} и 2×10^{-9} моль/л для диклофенака и тетрациклина соответственно.

Максимальная степень (процент) ингибирования при действии на фермент — субстратную систему фенол-тирозиназа составляет для диклофенака 61.4 ± 1.2 %, а для тетрациклина - 63.0 ± 0.9 %.

Использование в составе сенсоров различных наноструктурированных материалов: фуллерен C_{60} , углеродные нанотрубки (УНТ), наночастицы золота (НЧ Au), оксид графена (ГО), восстановленный оксид графена (ВГО) и нанокompозиты на их основе: фуллерен/НЧ Au, УНТ/НЧ Au позволило расширить диапазон определяемых концентраций от 1×10^{-6} до 1×10^{-11} М для диклофенака и от 1×10^{-6} до 1×10^{-10} М для тетрациклина. Максимальная степень ингибирования составляет для диклофенака 77.4 ± 0.9 % (УНТ/НЧ Au) и для тетрациклина 78.4 ± 0.9 % (УНТ/НЧ Au).

Разработанные методики были апробированы в анализе пищевых продуктов (молока).

Вольтамперометрическое определение гесперидина на электроде, модифицированном наночастицами диоксида олова и поверхностно-активными веществами

Якупова Э.Н., Зиятдинова Г.К.

Казанский федеральный университет, г. Казань

e-mail: elviraeakupova96@mail.ru

Гесперидин — природный флавоноид растительного происхождения, присутствующий в цитрусовых. Он широко используется в биологии и фармации в составе лекарственных средств. Благодаря своим свойствам, гесперидин положительно влияет на состояние здоровья человека. Однако, как и другие природные фенольные антиоксиданты, гесперидин проявляет прооксидантные свойства при высоких концентрациях, поэтому необходим контроль его содержания в реальных объектах. Для этого требуются надежные, простые и чувствительные способы его определения.

Гесперидин способен окисляться на электродах, что позволяет использовать для его определения вольтамперометрию. Для повышения чувствительности определения применяют химически модифицированные электроды. Однако аналитические характеристики могут быть улучшены. Среди большого разнообразия модификаторов можно выделить наночастицы оксидов металлов в высших степенях

окисления в сочетании с поверхностно-активными веществами (ПАВ). Такой подход обеспечивает стабилизацию дисперсий наночастиц за счет ПАВ, а с другой стороны, оказывает влияние на электрохимические процессы с участием целевых аналитов.

Созданы электроды на основе наночастиц диоксида олова и ПАВ различной природы для определения гесперидина. Варьирование природы и концентрации ПАВ показало смещение потенциалов окисления гесперидина в область меньших значений. Токи окисления гесперидина статистически достоверно увеличиваются для всех модифицированных электродов при концентрациях ПАВ от 10 до 500 мкМ, причем более высокие токи окисления регистрируются в случае катионных ПАВ. Установлено, что гесперидин взаимодействует с катионными ПАВ главным образом за счет гидрофобных взаимодействий, в том числе, π - π стэкинга ароматических фрагментов. Наилучший отклик гесперидина наблюдается на электроде, модифицированном наночастицами диоксида олова, диспергированными в 500 мкМ цетилпиридиний бромиде (ЦПБ). Электроды охарактеризованы методами сканирующей электронной микроскопии и комплексом электрохимических методов. Показано статистически достоверное увеличение эффективной площади поверхности модифицированных электродов по сравнению со стеклоглеродным электродом (СУЭ).

Установлено, что окисление гесперидина на SnO_2 -ЦПБ/СУЭ протекает необратимо (коэффициент анодного переноса равен 0.51) с участием двух электронов и двух протонов с образованием соответствующего *o*-хинона в кольце В и контролируется поверхностными процессами. Гетерогенная константа скорости переноса электрона составляет 172 с^{-1} . Эффективная концентрация гесперидина на электродной поверхности, составившая $13.9 \pm 0.8 \text{ пмоль/см}^2$.

Для количественного определения гесперидина предложена адсорбционная дифференциально-импульсная вольтамперометрия. Время накопления аналита при потенциале открытой цепи составило 120 с. На фоне фосфатного буферного раствора pH 7.0 градуировочная зависимость гесперидина линейна в диапазонах 0.10-10 и 10-75 мкМ с пределом обнаружения 0.077 мкМ. Показана селективность отклика электрода на гесперидин в присутствии неорганических ионов, сахаридов и аскорбиновой кислоты, а также ряда структурно родственных природных фенольных соединений.

Новые химически модифицированные электроды для вольтамперометрического определения нарингина в грейпфрутовых соках

Якупова Э.Н., Зиятдинова Г.К.

Казанский федеральный университет, г. Казань

e-mail: elviraeakupova96@mail.ru

Флавоноиды относятся к важнейшим компонентам широкого круга пищевых продуктов, лекарственных препаратов и биологически активных добавок растительного происхождения. Среди объектов анализа представляет интерес флаваноны – флавоноиды, выделенные из растений семейства цитрусовых, которые в настоящее время является менее исследованными по сравнению с другими группами. Одним

из важных представителей флаванонов является нарингин (4',5,7-тригидроксифлаванон-7-рамногликозид) – основной флавоноид грейпфрута, обуславливающий его горьковатый вкус, проявляющий широкий спектр биологической активности, в том числе, изменяющий фармакокинетику лекарственных средств. Поэтому контроль содержания нарингина в различных объектах представляет теоретический и практический интерес. Присутствие в структуре нарингина способных к окислению фенольных фрагментов позволяет использовать для его определения электрохимические методы, однако в литературе описаны лишь единичные примеры.

Для решения этой задачи предложены новые химически модифицированные электроды на основе сочетания многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) с поверхностно-активными веществами (ПАВ) *in situ* или электрополимеризованной эллаговой кислотой. Электроды охарактеризованы методами сканирующей электронной микроскопии и комплексом электрохимических методов. Показано статистически достоверное увеличение эффективной площади поверхности модифицированных электродов по сравнению со стеклоуглеродным электродом (СУЭ).

Варьирование природы и концентрации ПАВ при *in situ* модификации показало, что максимальные токи окисления нарингина регистрируются на СУЭ, модифицированном карбоксилированными МУНТ и 100 мкМ анионным додецилсульфатом натрия. В условиях линейной вольтамперометрии с производной первого порядка в среде буферного раствора Бриттона-Робинсона pH 8.0 диапазоны определяемых содержаний нарингина составили 0.75-25 и 25-100 мкМ с пределом обнаружения 0.14 мкМ. Найдены условия получения поли(эллаговой кислоты) на поверхности СУЭ, модифицированного МУНТ, обеспечивающие наилучший отклик нарингина. В условиях дифференциально-импульсной вольтамперометрии на фоне фосфатного буферного раствора pH 6.5 электрод позволяет определять нарингин в диапазонах 0.05-1.0 и 1.0-100 мкМ нарингина с пределом обнаружения 14 нМ, что превосходит описанные для других электрохимических методов. Показана селективность отклика разработанных электродов на нарингин в присутствии неорганических ионов, сахаридов и аскорбиновой кислоты, а также ряда флавоноидов и фенольных кислот, что является главным преимуществом разработанных вольтамперометрических способов.

Предложенные подходы успешно апробированы на грейпфрутовых соках. Показано отсутствие матричных эффектов в проведенных измерениях, а результаты сопоставлены с данными независимых методов. Таким образом, электроды характеризуется высокой чувствительностью и селективностью, простотой изготовления и надежностью получаемых результатов, что позволяет использовать их для быстрого скрининга пищевых продуктов.

Авторский указатель

- Агаширинова С.А.* 105
Андреев Е.А. 29, 76, 78, 138
Андреева К.Д. 30
Ауелбекова А.Ж. 67
Ахматханова Ф.Ф. 67
Ахмерова А.Р. 108
- Бабкина С.С.* 99
Барсамян Р.Т. 68
Баулин В.Е. 68
Бахтина О.В. 108
Бейлинсон Р.М. 69, 70, 140
Белина Е.С. 136
Белякова С.В. 71
Бобаренко А.В. 117
Бобрешова О.В. 19, 38, 118
Большевич Е.А. 137
Борисова М.В. 32, 72
Бочарова К.Е. 85
Брайнина Х.З. 23, 75, 134
Брусницын Д.В. 16, 74, 77
Будников Г. К. 4, 10, 16, 67, 74, 79, 81, 100, 103, 119, 123
Булко Т.В. 26
Бухаринова М.А. 75
- Вараксин М.В.* 110
Вербицкий Е.В. 124
Ветошев К.Р. 76
Водянкина О.В. 58
Вохмянина Д.В. 30
- Гавриченко Я.И.* 41
Газизуллина Е.Р. 31, 32, 72, 131
Газизуллина Э.Р. 77
Галимзянова Г.И. 127
Галушин А.А. 40, 78
Гафиятова И.А. 79
Гедмина А.В. 81, 100, 119, 123
Герасимова Е.Л. 31, 32, 72, 131
Гилеп А.А. 26
Глазырин Ю.Е. 137
- Гойда А.И.* 120
Горбачук В.В. 71
Гусар А.О. 85
Гусс Е.В. 89
- Давлетишина А.Э.* 81
Давлетишина Р.Р. 82
Дёрина К.В. 83, 84
Дорожко Е.В. 33, 85
Дрокин Р.А. 32
Дубасова А.Е. 42
Дубинина О.В. 58
Дубровский Д.И. 35, 64, 87
- Евтюгин Г.А.* 8, 20, 59, 71, 96, 97, 101, 102, 107, 120, 127, 128, 139
Егоров В.В. 46, 114
Егошина А.В. 98
Емельянов В.В. 32
Еремин С.А. 69
Ермаков С.С. 9, 43, 52, 62, 88, 130
Ефимова О.Ю. 59
- Ждановских В.О.* 51, 126
Жупанова А.С. 89
- Завольскова М.Д.* 90
Завьялова М.Г. 99
Загитова Л.Р. 34, 35, 91, 93
Зайдуллина Р.А. 51
Зайцев Н.К. 122
Зарочинцев А.А. 29, 40, 92
Зацепин Т.С. 29
Зейналов Р.З. 104
Зильберг Р.А. 15, 34, 35, 64, 87, 91, 93
Зиятдинова Г.К. 10, 89, 94, 141, 142
Зуев Б.К. 125
Зыскин В.М. 37, 53
- Иванов А.Н.* 82, 96
Иванова А.В. 11, 31, 32, 72, 131
Ивойлова А.В. 50

- Игдисанова Д.И. 32
 Изможерова Ю.В. 117
 Ильина М.А. 67
- Кавиева Л.Р. 94
 Каппо Д. 97
 Карпова Е.В. 54, 63
 Карякин А.А. 29, 30, 40, 54, 63, 76, 78, 90, 92, 138
 Кириллова Е.А. 70
 Кирсанов Д.О. 13, 109
 Кичкайло А.С. 137
 Козицина А.Н. 14, 47, 51, 110, 111, 117, 124, 126, 136
 Колганова Т.С. 38
 Коломина Е.О. 88
 Колпакова Н. А. 39, 98
 Колядина Л.И. 112
 Комкова М.А. 29, 40, 76, 78, 92, 138
 Корнев В.И. 132
 Королёва П.И. 26, 99
 Короткова Е.И. 33
 Коряковцева Д.А. 100
 Кудряшов Д.В. 52
 Кудряшова З.А. 68
 Кузиков А.В. 26, 41, 99
 Кузин Ю.И. 101, 107, 120
 Кузнецова М.Ф. 37
 Кулапина Е. Г. 42, 113
 Кулапина О. И. 42
 Куликова Т.Н. 96, 102
 Курцевич Е.А. 98
- Легин А.В. 13
 Лексина Ю.А. 103
 Липских О.И. 33
 Лопатко Н.Ю. 140
 Лукина А.А. 83
- Магомедов К.Э. 104, 105
 Майстренко В.Н. 15, 34, 35, 64, 87, 91, 93
 Максимова Е.Д. 106
 Маланина А.Н. 107
- Малахова Н.А. 50, 108, 112, 136
 Малышева Н.Н. 51, 111, 124
 Мартышко Е.А. 109
 Мартынов Л.Ю. 122
 Масамрех Р.А. 26, 41
 Матерн А.И. 51, 110
 Матяшева В.С. 124
 Медведева М.В. 51, 110, 111
 Медянцева Э.П. 16, 69, 70, 74, 77, 140
 Мезенцева О.Л. 21
 Мельник Д.М. 29
 Мендеш П.С. 91
 Мирошникова Е.Г. 108
 Михайлова А.В. 125
 Михалева Л.А. 51, 126
 Михельсон К.Н. 17
 Моденова Е.А. 47
 Можаровская П.Н. 112
 Мосеев Т.Д. 110
 Мурсалов Р. К. 42, 113
- Н'Гуессан Д.Л. 129
 Наволоцкая Д.В. 43, 52, 62, 88
 Наволоцкий Д.В. 43
 Никитина В.Н. 90, 106
 Никифорова А.А. 50
 Николаев К.Г. 56
 Носова Э.В. 136
 Нурпейис Енлик. 44
- Окаев Е.Б. 46, 114
 Олейникова Ю.А. 130
 Орлов А.К. 78
 Остапенко М.С. 115
 Охохонин А.В. 47, 117
- Пазенко Я.Э. 88
 Паршина А.В. 19, 38, 118
 Патласова С.Е. 84
 Петухова А.А. 110
 Пикула Н.П. 44
 Пластинина К.А. 120
 Плеханова Ю.В. 48
 Поздняк А.А. 119
 Поклоннов В.Д. 122

Порфирьева А.В. **20**, 102, 107, **120**

Рагулин В.В. 68

Радько С.П. 54

Решетилов А.Н. 48

Рогожин И.Е. **123**

Русинов В.Л. 32, 124

Рыжсков Н.В. **49**

Рыжих Е.И. 118

Сайгушкина А.А. 51, **124**

Сараева А.Е. **125**

Сараева С.Ю. **50**, 126

Сафронова Е.Ю. 19, 118

Свалова Т.С. **51**, 110, 111, 124, **126**

Светличный В.А. 137

Семенов А.В. 46, 114

Семенова Е.А. **52**, 62

Сидорова Л.П. 32

Скорб Е.В. 49, 56

Слепченко Г.Б. **21**, 44, 67, 115

Собина А.В. 37, **53**, 61

Соколков С.В. 75, 129

Соловьёв В.П. 68, 109

Соломоненко А.Н. 33

Солохин А.Ю. 88

Сорвин М.И. **127**

Стеколыщикова А.А. **56**

Стенина И.А. 38

Стожко Н.Ю. **23**, 75, 129, 134

Стойков Д.И. **128**

Стойков И.И. 8, 20, 101

Супрун Е.В. **54**

Тарасов А.В. **57**, **129**, 134

Тарасов С.Е. 48

Татаева С.Д. 104, 105

Тейл В.А. **130**

Терес Ю.Б. 34

Тимина Д.С. **131**

Титова Т.С. 38

Токмакова К.О. 117

Трубачев А.В. **132**, **133**

Трубачева Л.В. **132**, **133**

Усанов С.А. 26

Фазлутдинова Ж.К. 39

Филиппова Т.А. 41

Филоненко В.Г. 125

Хабтемариам Г.З. 118

Хамзина Е.И. **134**

Хмелёва С.А. 54

Цебрикова Г.С. 68

Цейтлер Т.А. 32

Цивадзе А.Ю. 68

Цмокалюк А.Н. **136**

Челнокова И.А. 67, 79, 81, 100, 103, 119, 123

Шабалина А.В. **58**, **137**

Шабрукова И.В. 71

Шавокишина В.А. 29, **138**

Шайдарова Л.Г. 67, 79, 81, 100, 103, 119, 123

Шалыгина Ж.В. 108, 112

Шамагсумова Р.В. **59**, **139**

Шамсутдинова Л.Р. 74

Шарко Д.О. 137

Шачнева М.Д. 43

Шевякова А.П. 62

Шимолин А.Ю. 53, **61**

Широкова В. И. 4

Шишов А.Ю. **62**

Шматко А.Г. 130

Шумянцева В.В. **26**, 41, 99

Щербачева Е.В. **63**

Юрова П.А. 38

Явишева А.А. 69, **140**

Якупова Э.Н. **141**, **142**

Яркаева Ю.А. 34, 35, **64**, 87, 91, 93

Ярошенко С.В. 52



Journal's Aims and Scope:

Chemosensors (ISSN 2227-9040) is an open access journal that provides an advanced forum for science and technology of chemical and the related analytical methods, the scope includes:

Electrochemical devices and sensors
 Optical chemical sensors
 Materials for chemical sensing
 Applied Chemical Sensors
 Analytical Method and Apparatus
 Please click on the link for more information:
<http://www.mdpi.com/journal/sensors/about>

Submission to First Decision Time (2019): 15.1 days
 Acceptance to Publication (2019): 2.7 days

Author Benefits:

1. High visibility, Rapid publication
2. Unlimited and free access for readers
3. No Copyright Constraints
4. Thorough Peer-Review
5. **Impact Factor 3.108**
6. Coverage by Leading Indexing Services SCIE - Science Citation Index Expanded (Clarivate Analytics), Scopus
7. No Space Constraints, No Extra Space or Color Charges

Journal website:
<https://www.mdpi.com/journal/chemosensors>
 Contact us: chemosensors@mdpi.com
 Twitter: @chemosens_MDPI

1



chemosensors
 an Open Access Journal by MDPI

Electrochemical Sensors for Antioxidant / Oxidant Activity Monitoring

Guest Editor
 Prof. Dr. Khiena Z. Brainina

Deadline
 31 March 2021

Special Issue
 Invitation to submit

mdpi.com/si/44873

Call for Paper

- Scope:
 - Chemo/electrochemical sensors: challenges and opportunities of the XXI century in integral health status and, human being environment quality assessment.
 - Variants: invasive and noninvasive antioxidant/oxidant sensors.
 - Formats: on-site, in situ measurement, data transmission to remote clinic or/and smartphone
- Application in:
 - Medicine: tele-, sport-, home diagnostic
 - Food, plants, nutrients, pharmaceut
 - Cosmetics

Special Issue: [Electrochemical Sensors for Antioxidant/Oxidant Activity Monitoring](https://www.mdpi.com/journal/chemosensors/special_issues/ESAOAM)

Deadline: 31 March 2021

https://www.mdpi.com/journal/chemosensors/special_issues/ESAOAM

Contact us: chemosensors@mdpi.com

@chemosens_MDPI on Twitter https://twitter.com/chemosens_MDPI



АНАЛИТ

СОВРЕМЕННОЕ АНАЛИТИЧЕСКОЕ И ИСПЫТАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ



Компания АНАЛИТ — один из крупнейших в России поставщиков аналитического и испытательного оборудования.



Комплексное оснащение лабораторий аналитическим оборудованием. Проектирование лабораторий под ключ



Сервисное обслуживание и методическое сопровождение оборудования любого уровня сложности



Разработка и производство лабораторного оборудования



С 1996 года АНАЛИТ — дистрибьютор японской компании SHIMADZU, известного во всем мире производителя аналитического и испытательного оборудования.



Собственная аналитическая лаборатория. Выполнение анализов и разработок, в том числе в порядке импортозамещения



Обучение персонала лабораторий с выдачей удостоверения о повышении квалификации



Семинары, мастер-классы и вебинары, посвященные аналитическому и испытательному оборудованию

(812) 325-55-02

ANALIT-SPB.RU

info@analit-spb.ru



OhmLiberScience

электрохимическое и лабораторное оборудование

ООО «ОМЛИБЕРСАЙНС» - инновационная компания из Санкт-Петербурга, которая является поставщиком **электрохимических приборов и лабораторного оборудования** на территории России и стран СНГ.

Наша команда из квалифицированных **специалистов-химиков** поможет вам подобрать только самое необходимое оборудование для проведения экспериментов, испытаний и анализов **без лишнего и долгого общения** с отделом продаж.

СЕРВИС И
КОНСУЛЬТАЦИИ

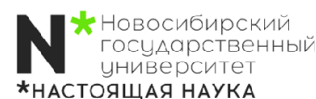
ГАРАНТИЯ ОТ
ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ

ПУСКО-НАЛАДОЧНЫЕ
РАБОТЫ

ВОЗМОЖНОСТЬ
ПОСТОПЛАТЫ

- **общая химия**
- **аналитическая химия**
- **физическая химия**
- **электрохимия**
- **микроволновая химия**
- **коллоидная химия**
- **микрофлюидика**
(микрогидродинамика)
- **нанохимия**
- **экология**

НАШИ ПАРТНЕРЫ



*Для участников конференции предусмотрена **скидка в размере 5%** на любой тип оборудования из каталога, представленного на сайте компании - ohmliberscience.ru/catalog*

📍 194044, Санкт-Петербург,
Митрофаньевское шоссе, д. 2, корпус 2,
БЦ «Малевич», офис 328

☎️ 📧 📱 +7 (981) 799-63-92
✉️ sales@olsci.com
🌐 ohmliberscience.ru



OhmLiberScience

электрохимическое и лабораторное оборудование

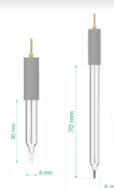
МИКРОФЛЮИДИКА/МИКРОГИДРОДИНАМИКА

- микрофлюидные чипы
- микрофлюидные системы
- электрофорезные системы
- трафаретные электроды
- screen-printed электроды



ЭЛЕКТРОХИМИЯ

- потенциостаты-гальваностаты (модульные / одноканальные / многоканальные)
- усилители тока и напряжения, ВЭД
- электрохимические ячейки (спектро, фото, раман, рентген, ЯМР, QCM, коррозионные, травления, термостатируемые)
- электроды
- анализаторы жидкости



АНАЛИЗ ТОНКИХ ПЛЕНОК

- OWLS-системы
- QCM и eQCM системы
- QCM-кристаллы
- QCM аксессуары (модули)



ЛИТИЙ-ИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

- оборудование для производства батарей и аккумуляторов
- заготовки для монетных и цилиндрических аккумуляторов
- пресс-машины и штамповочные машины
- сварочное оборудование
- оборудование для нанесения покрытия
- материалы



ЛАБОРАТОРНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

- ротационные испарители
- вакуумные насосы
- вакуумные, атмосферные и муфельные печи
- термостаты, термоблоки, бани нагревательные
- микроволновые системы пробоподготовки, синтеза, экстракции
- весы и мешалки
- системы очистки воды и кислот



МЫ ДИСТРИБЬЮТОРЫ

OrigalyS



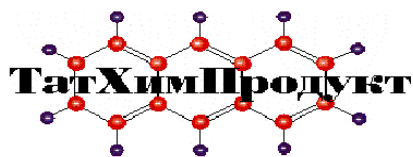
CORRTEST

micrux
TECHNOLOGIES



MicroVacuum

Для участников конференции предусмотрена скидка в размере 5% на любой тип оборудования из каталога, представленного на сайте компании - ohmliberscience.ru/catalog



Начиная с 2004 года, наша группа компаний зарекомендовала себя в качестве надежного и добросовестного поставщика во всех ведущих научных и учебных учреждениях г. Казани.

У нас вы всегда сможете заказать все, что необходимо для обеспечения нормального функционирования современной научно-исследовательской лаборатории: химические и биохимические реактивы, посуду и расходные материалы, лабораторное оборудование ведущих отечественных и зарубежных производителей, лабораторную мебель.

Мы всегда рады подобрать оптимальный вариант закупки, исходя из Ваших средств, сроков поставки и других факторов. Думается, что немаловажным будет для Вас и тот факт, что большинство продукции поставляется нами по ценам производителей или их официальных российских представителей. Доставка продукции осуществляется нами в пределах Казани бесплатно.

С уважением и надеждой на взаимовыгодное сотрудничество,

Заместитель директора по развитию ГК «ТатХимПродукт»
Ефремов Александр Валериевич
тел./факс +7 (843) 278-31-18, доб. 112; тел. моб. +7 9178773167
www.tatcp.ru alex130768@gmail.com

*Электронное научное издание
сетевого распространения*

**X ЮБИЛЕЙНАЯ ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
ПО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДАМ АНАЛИЗА
«ЭМА-2020»**

Тезисы докладов

Подписано к использованию 10.11.2020.
Формат 60x84 1/16. Гарнитура «Times New Roman».
Усл. печ. л. 8,7.

Издательство Казанского университета

420008, г. Казань, ул. Профессора Нужина, 1/37
тел. (843) 233-73-59, 233-73-28