



12-17
мая
2024
Екатеринбург, УрФУ

**СБОРНИК ТЕЗИСОВ
XI Всероссийской конференции
по электрохимическим
методам анализа**

12-17 мая 2024 г.
Екатеринбург, УрФУ

Министерство науки и высшего образования РФ

Научный совет РАН по аналитической химии

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б. Н. Ельцина»

Объединённый ученый совет по химическим наукам Уральского отделения РАН

Сборник тезисов

XI Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа «ЭМА-2024»

12-17 мая 2024

Екатеринбург, УрФУ

Организаторы конференции



Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации



Научный совет РАН по аналитической химии



ФГАОУ ВО «Уральский федеральный
университет имени первого президента
России Б.Н. Ельцина



Объединенный ученый совет по химическим
наукам УрО РАН

Информационный партнер

АО "РИЦ "Техносфера"

<https://subscribe.ru/catalog/socio.science.scientechnewsts>

Спонсоры конференции



Министерство науки и высшего
образования Российской Федерации



ФГАОУ ВО «Уральский федеральный
университет имени первого президента
России Б.Н. Ельцина»



ООО «ГТК Синтез»



ООО «ФИЗЛАБПРИБОР»



Российская научно-производственная
компания SmartStat



ООО «ТД Красная звезда»



ООО "ХИММЕД-ПОВОЛЖЬЕ"



ООО "ГРУППА АЙ-ЭМ-СИ"



ООО «АНК-сервис»



Компания «Элемент»



АО «Алтайский Химпром» им.
Верещагина

О компании

ООО «ГТК Синтез» является специализированным поставщиком аналитического и общелабораторного оборудования с многолетним опытом. В связи с введёнными в отношении России санкциями, целью нашей компании является достойное импортозамещение.

Компания придерживается концепции внедрения передового аналитического оборудования в научные центры и технологические производства.

Направления деятельности и услуги:

- Аналитические приборы и оборудование спектрального исследования элементного состава (искровые оптические эмиссионные спектрометры, элементные анализаторы CS и ONH).
- Оборудование для атомной спектроскопии (атомно-абсорбционные спектрометры, ИСП-ОЭС).
- Оборудование для масс-спектрометрического анализа (ICP-MS, GC-MS, LC-TQ, MALDI-TOF).
- Оборудование для хроматографии (газовая, жидкостная, ионная).
- Оборудование для молекулярной спектроскопии (спектрофотометры, спектрофлуориметры, ИК-Фурье спектрометры, рамановские спектрометры).
- Рентгенофлуоресцентные спектрометры (настольные и портативные), дифрактометры.
- Анализаторы размера частиц, анализаторы порошков (насыпная плотность, текучесть, дисперсность, однородность и т.д.), анализ удельной поверхности порошков, пористости.
- Электронная сканирующая микроскопия.
- Сушильные шкафы, муфельные печи, климатические камеры и др.
- Боксы II "А", "В" 2 класса биологической безопасности.
- Лабораторная мебель, вытяжные системы.
- Общелабораторное оборудование и пробоподготовка: микроволновые системы разложения проб; системы микроволнового синтеза, системы кислотного разложения проб; измельчение и рассев; аналитические весы и др.



Подробнее о ГТК Синтез



Квадрупольный масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой ICP-MS SQ 9000 Angelia Scientific



Атомно-абсорбционный спектрометр Beijing Haiguang Instrument GGX-910



Газовый хроматомасс-спектрометр GC-MS 1000 Hexin



Микроволновая система синтеза Preekem Nova 2S



Универсальный настольный рентгенофлуоресцентный спектрометр X-Calibur



Анализатор размера и формы частиц Betttersizer S3 Plus



Сканирующий электронный микроскоп КУКУ-EM8100 FEG-SEM



Микроволновая система разложения проб Preekem Torex+



Спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Гранд-ИСП

ФЛП

ФизЛабПрибор

Компания ФИЗЛАБПРИБОР – официальный дистрибьютор ведущих мировых производителей хроматографического оборудования и сорбентов.



Осуществляются регулярные поставки материалов как для аналитической хроматографии, так и для процессов промышленной хроматографической очистки.



В штате нашей компании группа опытных научных консультантов, которые оказывают помощь в подборе оборудования и сорбентов под Вашу задачу.



Наличие собственной сервисной службы позволяет оказывать техническую поддержку заказчиков и осуществлять постгарантийное обслуживание на поставленное оборудование.



Широкий выбор оборудования: для аналитической, полупрепаративной и промышленной хроматографии высокого, среднего и низкого давлений. Возможность изменения конфигураций хроматографических систем позволяет значительно снизить расходы на закупку и максимально эффективно использовать бюджет. Вместе с хроматографическими системами поставляются стеклянные, стальные или акриловые пилотные колонны с диаметром до 2000 мм, а также колонны с динамической аксиальной компрессией (DAC) и вспомогательное оборудование для упаковки колонн.



Написать нам на почту

Будем рады обращению в нашу компанию!

fizlabpribor.ru +7(495)740-54-06, +7(495)740-54-30 info@fizlabpribor.ru



Компания ФИЗЛАБПРИБОР – официальный дистрибьютор ведущих мировых производителей хроматографического оборудования и сорбентов.



Жидкий сорбент Аммофлок-25 собственного производства для предварительной очистки в биотехнологических процессах, который позволяет удалять значительное количество отрицательно заряженных примесей, таких как липополисахариды (бактериальный эндотоксины), ДНК, белки клетки-хозяина, вирусные частицы и т.д. Также позволяет удалять и другие различные компоненты, препятствующие фильтрации растворов после процесса культивирования.



Большой ассортимент сорбентов с различными характеристиками позволяет выбрать оптимальное решение для Вашей научной или производственной задачи.

**СДЕЛАНО
В
РОССИИ**

Сорбенты для промышленной хроматографии:

- аффинная хроматография для моноклональных антител: Protein A, L, G на сефарозной и полимерной матрицах.
- ионная хроматография: S/Q/DEAE/CM, солеустойчивые сорбенты с уникальными характеристиками. Размер частиц сорбента от 10 мкм до 100 мкм для всех стадий очистки (high resolution, intermediate purification, capture).
- HIC – широкий выбор сорбентов с различной гидрофобностью: Ether, PPG, Phenyl, Butyl, Hexyl.
- гель-проникающая хроматография на сорбентах высокого разрешения позволяют работать на скоростях потока до 300 см/ч
- аффинная хроматография: металл-хелатная, активированные смолы, реактивированные, групп специфичные сорбенты
- Mixed-Mode – удобное решение для многих задач
- Гидроксипатит
- обращенно-фазовые сорбенты на силикагельной и гибридной матрице с лигандами C18, C8, C4, Phenyl, C1
- нормально-фазные сорбенты серии HG(High Grade)
- хиральные сорбенты для разделения энантиомеров



Написать
нам на почту

Будем рады обращению в нашу компанию!

fizlabpribor.ru +7(495)740-54-06, +7(495)740-54-30 info@fizlabpribor.ru



Российская научно-производственная компания SmartStat

Оборудование для электрохимических исследований SmartStat

Российская научно-производственная компания SmartStat специализируется на разработке, серийном производстве и поставке современного научного оборудования для электрохимии.

Наша миссия, это обеспечение российских ученых высококачественными отечественными приборами уровня лучших европейских брендов с учетом локальных ценовых требований. Это стало возможным благодаря более чем 20-тилетнему опыту непрерывной работы специалистов компании SmartStat именно в этом направлении.



Основа нашей продукции, это высокоточные потенциостаты-гальваностаты, отличающиеся широчайшей функциональностью, высокой надежностью и безусловным качеством измерения. В нашем каталоге представлено оборудование в широком ценовом ассортименте, различающееся по функциональности. Поставка же дополнительных комплектующих, например

электрохимических ячеек и электродов для них, позволяет оборудовать законченные рабочие места, как в малых, так и крупных лабораториях или на промышленных предприятиях.

Потенциостаты SmartStat разрабатываются и собираются в России со 100% локализацией корпусных и всех электромеханических узлов. В то же время, достижение высочайших характеристик и функциональных показателей такой продукции было бы невозможно сегодня, без использования лучших электронных компонентов западного производства. Стратегическая независимость SmartStat от международных ситуаций, обеспечиваются достаточным запасом на наших складах таких комплектующих. Тактическую же гибкость и высокую скорость поставок обеспечивает обязательное наличие готовой продукции на нашем складе в Московской области.

На сегодняшний день, потенциостаты нашего производства занимают более 90% рынка в России. Во многом это заслуга четкой и слаженной работы коллектива предприятия, ориентированного на максимально быстрые и комфортные для наших клиентов поставки. Наши же научные компетенции обеспечивают оптимальное решение Ваших задач в самых разных областях электрохимии.

Высококачественное оборудование для электрохимических исследований
SmartStat®

Россия, Московская область, г. Черноголовка, ул. Солнечная 6А пом. 50.

8(495)720-31-57

www.smart-stat.ru

www.potentiostat.ru

sales@smart-stat.ru



КРАСНАЯ ЗВЕЗДА

ТОРГОВЫЙ ДОМ

5 ЛЕТ НА РЫНКЕ

1500
ГОСКОНТРАКТОВ

15000
НАИМЕНОВАНИЙ РЕАКТИВОВ



РЕАКТИВЫ ИЗ ЕВРОПЫ И США
РЕАКТИВЫ ВЫСОКОГО КАЧЕСТВА ИЗ КИТАЯ
ВОЗМОЖНОСТЬ УЧАСТВОВАТЬ В ТЕНДЕРАХ
ОСНАЩЕНИЕ ДЛЯ ЛАБОРАТОРИЙ

 **Promega**



Agilent

MERCK


SIGMA-ALDRICH

 **SHIMADZU**

MACKLIN

aladdin

abcam

Supelco[®]
Analytical Products

ThermoFisher
SCIENTIFIC

ГАРАНТИРОВАННАЯ ЧИСТОТА РЕАКТИВОВ



22 МЕЖДУНАРОДНАЯ ВЫСТАВКА
«АНАЛИТИКА ЭКСПО - 2024»



26 МЕЖДУНАРОДНАЯ ВЫСТАВКА ХИМИЧЕСКОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ И НАУКИ «ХИМИЯ - 2023»



21 МЕЖДУНАРОДНАЯ ВЫСТАВКА
«АНАЛИТИКА ЭКСПО - 2023»

 **Вологда, Мира 76**
 **tdkz.su**
 **info@tdkz.su**

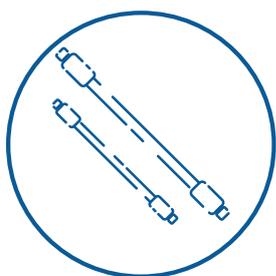
 **+7 900 500 70 20**
+7 900 500 33 77

QR для перехода на сайт **SCAN ME**





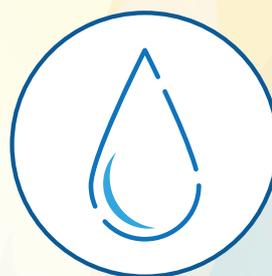
КОМПЛЕКСНОЕ ОСНАЩЕНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ



Хроматографические
колонки



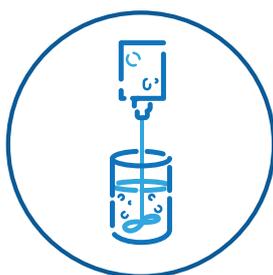
Стандартные
образцы



Растворители
для ВЭЖХ / ОСЧ



Аналитические
приборы



Лабораторное
оборудование



Оборудование
Life Sciences



Микробиология



Химические
реактивы



Биохимические
реактивы



Более 20 тысяч позиций в наличии на складе в Москве!

Казань, 420073, ул. Гвардейская, д.16Б, пом. 7, тел.: +7 (843) 273
6761, 272 9786, e-mail: kazan@chimmed.ru
chimmed.ru



КОМПЛЕКСНЫЕ ПОСТАВКИ НАУЧНОГО И АНАЛИТИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ

«Группа Ай-Эм-Си» — официальный дистрибьютор ведущих мировых производителей аналитического и лабораторного оборудования, разработчик собственных технических решений в области метрологии и инспекции полупроводников, экологического мониторинга, контроля технологических процессов, внедрении лабораторной информационной системы.

Более 10 лет компания специализируется на комплексных поставках прецизионного аналитического оборудования для промышленности и научных исследований. Мы обеспечиваем полный цикл работ - от установки приборов с соблюдением нормативов и гарантийных обязательств до планового сервисного обслуживания. Благодаря индивидуальному подходу к каждому клиенту и глубокому погружению в актуальные для него задачи, находим оптимальные проектные и инженерные решения.

«Группа Ай-Эм-Си» развивает прозрачные дилерские отношения с партнерами. Оборудованный склад, удобные условия оплаты, честные цены и стабильное развитие обеспечили компании репутацию надёжного дистрибьютора высокотехнологичного оборудования.

Каталог продукции

Аналитическое
оборудование



Оборудование для
хроматографии



Оборудования для
микроскопии



Оборудование для
спектроскопии



Оборудование
для механических
испытаний



Контрольно-
измерительное
оборудование



Оборудование для
экологического
мониторинга



Лабораторное
оборудование для
пробоподготовки



МОСКВА

ул. Криворожская, д. 23, кор. 3,
офис 23 (метро ст. Нагорная)

+7 (495) 374-04-01

<https://imc-systems.ru/>

ЕКАТЕРИНБУРГ

ул. Толмачева, д. 11, офисы 401
и 410

+7 (343) 288-07-68

sales@imc-systems.ru



Контрольно-аналитический центр

Аналитика и неразрушающий контроль-сервис

+7 (34370) 5-75-77

+7 (343) 229-05-77

<https://www.ank-service.ru/rus/>

О КОМПАНИИ

ООО «АНК-сервис» создана в 2013 году на базе ЦЗЛ «УЭХК» («Росатом»).

ООО «АНК-сервис» включает в себя несколько специализированных лабораторий, способных решать широкий круг задач в области

- аналитической химии,
- материаловедения, анализа и испытания металлов,
- неразрушающего контроля,
- экспертизы разрушения и деградации материалов,
- контроля технологических процессов на предприятиях атомной, химической и нефтегазовой промышленности,
- разработки технологических схем обогащения горнорудного сырья,
- контроля объектов окружающей среды.

Вторым крупным направлением деятельности центра является разработка и производства аналитического и испытательного оборудования.

КОНТРОЛЬНО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ УСЛУГИ

- Физико-химические анализы
- Анализ изотопного состава
- Анализ органических веществ и технологических жидкостей
- Металловедческие анализы
- Механические испытания материалов
- Неразрушающий контроль
- Экологическое сопровождение бизнеса и промышленности
- Анализ горнорудных материалов
- Контроль технологических процессов
- Разработка методик анализа и испытания материалов
- Синтез материалов

ЭКСПЕРТИЗА МАТЕРИАЛОВ И ПРОДУКЦИИ

- Свидетельская и криминалистическая экспертиза
- Экспертиза качества сырья и подлинности промышленной продукции
- Дефектация сложных соединений и деталей, анализ отказов



ЛАБОРАТОРНЫЕ СИСТЕМЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ



Серия L



Серия X



- Приготовление калибровочных растворов, стандартов, подвижных фаз для реализации аналитических методов: HPLC, UHPLC, LCMS, GCMS, AAS, ICP, ICP-MS, TOC

Серия E



- Приготовление буферных растворов, растворов для отмывки образцов в процессе очистки белков (протеомика, биохимия, геномика, иммуноанализ)

Серия P



- Подготовка питательных сред, субстратов, сред для культивирования, транспортировочных сред для микробиологии и культивирования клеток

Серия S



- Для работы автоклавов, водяных бань, посудомоечных машин и многого другого

Компания «ЭЛЕМЕНТ» более 20 лет на рынке аналитического оборудования



Подбор оборудования
под задачи пользователя



Запуск оборудования в эксплуатацию,
обучение пользователей



Прямые поставки оборудования
от производителей



Гарантийное и постгарантийное
обслуживание, ремонт

Мы поставляем

■ Флэш-хроматография

Флэш-хроматографы SepaBean для очистки и разделения продуктов синтеза; колонки для флэш-хроматографии SepaFlash.

■ Пробоподготовка для AAS, AFS, ISP, ICP-MS

Системы микроволнового разложения проб серии XT с фронтальной и вертикальной загрузкой. Максимальная загрузка - 42 сосуда для разложения проб.

■ Магнитометры

NV-магнитомеры - уникальные приборы, на базе оптически детектируемого магнитного резонанса (ODMR), используемые для измерения характеристик магнитного поля с высокой чувствительностью и разрешением.

■ Расходные материалы

Колонки для газовой и жидкостной хроматографии (в том числе флэш-колонки), кюветы для УФ-спектроскопии и флуориметрии, лампы с полым катодом, дейтериевые лампы и многое другое.

■ ЭПР спектроскопия

Спектрометры электронного парамагнитного резонанса X и W-диапазона, значение магнитного поля от 0,7 до 6 Т.

■ Пробоподготовка для GCMS, LCMS

Автоматизированные системы жидкостной экстракции под давлением твердофазной экстракции (ТФЭ), упариватели растворителей в вакууме и токе азота, гомогенизаторы.

■ Рентгеновские дифрактометры

Универсальные, порошковые и монокристалльные дифрактометры серии TD для проведения качественного и количественного фазового, а так же структурного анализа.

■ Лабораторное оборудование

Ротационные испарители, насосы, мешалки, гомогенизаторы, нагревательные плитки, инкубаторы, автоматические титраторы, химические и биологические реакторы.

Аналитическое оборудование по запросу пользователя



📍 Москва

📍 Екатеринбург

📍 Новосибирск

www.element-msc.ru

info@element-msc.ru



АЛТАЙСКИЙ ХИМПРОМ

ИМ. Г.С.ВЕРЕЩАГИНА

АО «Алтайский Химпром» им. Г.С. Верещагина - один из ключевых производителей химической промышленности Российской Федерации. Входит в список системообразующих организаций Алтайского края и является градообразующим предприятием.

Основным направлением деятельности предприятия является производство химической продукции различного назначения, в том числе для обеспечения потребности нефтегазового комплекса, отдельных секторов машиностроения и целого ряда других секторов промышленности.

Предприятие находится в городе Яровое Алтайского края на берегу озера Большое Яровое. Общее число сотрудников составляет более 400 человек. Категория помещений позволяет работать с опасными веществами и ЛВЖ (категории помещений вплоть до В1А).

Завод представляет собой современный, хорошо оборудованный в техническом отношении промышленный комплекс.

«Алтайский Химпром» внедрена и сертифицирована система менеджмента качества по ГОСТ ISO 9001-2011

Продукция завода

Элементорганические соединения

Кремнийорганические жидкости ряда полиэтилсилоксана (ПЭС)

Полимерное направление

На данный момент освоило выпуск сверхвысокомолекулярного полигексена и применяемого в составе противотурбулентной присадки

Развивается направление полиэфирных смол

Направление олеохимии

ПАВы имидазолинового ряда: **ForeIM, ForeIMA, ForeIM-Q**

ПАВ на основе нециклических производных жирных кислот (продукты малеинизации жирных кислот, N-оксиды и пр.)

Ингибиторы коррозии, деэмульгаторы водо-нефтяных эмульсий

ANPROM.RU

Специализированная химия для ряда предприятий ВПК

Реагенты для буровых растворов (РУО): **эмульгаторы, гидрофобизаторы, понизители фильтрации, модификаторы реологии**

Направление пищевых кислот

Совместно с УрФУ проводятся исследова-тельские работы по локализации ряды биотехнологических процессов направленных на создание отечественного производства данного класса продуктов

Лабораторное оснащение

В структуре АО «Алтайский Химпром» имеются несколько лабораторий

- Производственная , оснащенная необходимыми приборами для проведения входного контроля сырья, постадийного контроля различных производственных процессов и контроля качества готовой продукции (ГОСТ, ТУ, методики заказчика);
- Исследовательская лаборатория, которая занимается разработкой новых продуктов , контролем постановки продукции на производство, разработкой методик анализа новых продуктов и сырьевых компонентов;
- Промышленно – экологическая лаборатория (контроль стоков и воздушной среды производственных помещений).

Лаборатории оснащены полным комплектом оборудования, необходимым для определения показателей качества заложенных в НТД на выпускаемую продукцию и для выполнения текущего производственного контроля в полном объеме.

В штате лабораторий АО «Алтайский Химпром» трудится:

15 сотрудников с высшим профильным образованием с многолетним опытом работы на предприятиях отрасли

31 лаборантов химического анализа

Сотрудники проходят регулярное обучение. Для лаборантов введена процедура регулярной аттестации и обучение новым методам анализа.

Сотрудники исследовательской лаборатории имеют разнообразный опыт по воспроизведению и адаптации методик синтеза органических и неорганических соединений. Подбора и тестирования сырья для оценки возможности применения в текущих и планируемых производственных процессах. Разработки методов производственного контроля сложных технологических процессов.

Благодаря наличию собственных специалистов, имеется возможность разработки разнообразных специализированных методов анализа и их валидация.



Программный комитет конференции

Президиум конференции

- Золотов Ю. А., академик РАН, г. Москва
- Брайнина Х. З., д.х.н, профессор, г. Екатеринбург
- Кокшаров В. А., ректор УрФУ, г. Екатеринбург
- Чарушин В. Н., академик РАН, г. Екатеринбург
- Русинов В. Л., чл-корр. РАН, г. Екатеринбург

Оргкомитет

Сопредседатели

- Евтюгин Г. А., д.х.н., профессор, г. Казань
- Козицина А. Н., д.х.н., профессор, г. Екатеринбург

Ученый секретарь

- Иванова А. В., д.х.н., г. Екатеринбург

Члены комитета

- Будников Г. К., д.х.н, профессор, г. Казань
- Зиятдинова Г. К., д.х.н, г. Казань
- Ермаков С. С., д.х.н, профессор, г. Санкт-Петербург
- Карякин А. А., д.х.н., профессор, г. Москва
- Короткова Е. И., д.х.н, профессор, г. Томск
- Матерн А. И., д.х.н., профессор, г. Екатеринбург
- Михельсон К. Н., д.х.н, профессор, г. Санкт-Петербург
- Стожко Н. Ю., д.х.н, профессор, г. Екатеринбург
- Кирсанов Д. О., д.х.н., профессор, г. Санкт-Петербург
- Кулапина Е. Г., д.х.н, профессор, г. Саратов
- Паршина А. В., д.х.н., г. Воронеж
- Слепченко Г. Б., д.х.н, профессор, г. Томск
- Супрун Е. В., д.биол.н., г. Москва
- Темердашев З. А., д.х.н, профессор, г. Краснодар
- Широкова В. И., к.х.н., г. Москва
- Цюпко Т. Г., д.х.н., профессор, г. Краснодар

Рабочая группа комитета

- Герасимова Е. Л., к.х.н., доцент, г. Екатеринбург

- Глазырина Ю. А., к.х.н., доцент, г. Екатеринбург
- Шалыгина Ж. В., к.х.н., доцент, г. Екатеринбург
- Сараева С. Ю., к.х.н., доцент, г. Екатеринбург
- Салимгареева Е. Р., к.х.н., доцент, г. Екатеринбург
- Охохонин А. В., к.х.н., доцент, г. Екатеринбург
- Малышева Н. Н., к.х.н., доцент, г. Екатеринбург
- Свалова Т. С., к.х.н., доцент, г. Екатеринбург
- Маркина М. Г., к.х.н., старший преподаватель, г. Екатеринбург
- Ивойлова А. В., к.х.н., старший преподаватель, г. Екатеринбург
- Можаровская П. Н., ассистент, г. Екатеринбург
- Медведева М. В., ассистент, г. Екатеринбург

Пленарные лекции

Электрохимические методы анализа, современные подходы и возможности. От Ломоносова и Гальвани к нейросетям

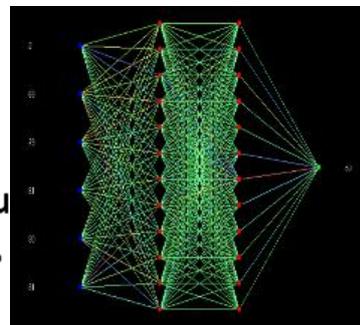
Брайнина Х.З.

Доктор химических наук, профессор. Заслуженный деятель науки РФ, г. Екатеринбург, baz@usue.ru



When you can measure
what you are speaking
express it in numbers, you
know something about it.

Lord Kelvin



«Широко простирает химия руки свои в дела человеческие» (Ломоносов), является основным фактором аэробной жизни ($\alpha\eta\rho$ и $\beta\iota\omicron\zeta$). Путь от «животного электричества» (Гальвани) привёл к современной электрохимии, пониманию механизма окислительно-восстановительных реакций, взаимосвязей в цепочке *in-vitro/in vivo* и развитию ЭМА. Высокая чувствительность, селективность, способность отражать энергетическое и электронно-донорное состояние системы делает их незаменимыми в определении следовых концентраций веществ и *speciation*-анализе, исследовании особенностей наноструктур и их энергетических и сенсорных свойств, изучении и оценке состояния здоровья человека. Использование разных электрохимических подходов (фарадеевских, $i \neq 0$ и нефарадеевских, $i = 0$) в комплексе с электронномикроскопическими, биологическими, математическими методами, нейросетями позволяет получить уникальную информацию об окислительно-восстановительной системе.

Особое весьма важное значение приобретают методы, направленные на развитие персонализированной медицины. Существенную роль в этом играют сенсоры и сенсорные системы, которые дают информацию *on-site* и *in-situ*, *in-vivo* и *in-vitro*. Велика роль искусственного интеллекта, нейросетей в развитии собственно ЭМА, их

применении играют в эволюции измерений, выявлении основных искомых параметров, их взаимосвязи и роли в исследуемом процессе, обнаружению *fingerprnt* состояния системы и оптимального способа её измерения.

Созданы возможности перехода от лаборатории к Smartphone и WBAN.

1. М.В. Ломоносов. В Трудах Изд. АН СССР. 1951. с. 345-369.
2. Kazakov Y, Brainina Kh: Oxidation and Reduction Processes in Vivo and in Vitro: Current Concepts, Monitoring and Perspectives, 2024, 261pp., Cambridge Scholars Publishing.
3. Halliwell, Barry. 2022 “Reactive oxygen species (ROS), oxygen radicals and antioxidants: Where are we now, where is the field going and where should we go?” *Biochem.Biophys.Res.Commun.* 2022, 633, 7-19.
4. O. Smutok, E. Katz. Biosensors: Electrochemical Devices General Concepts and Performance. *Biosensors (MDPI)* 2023, 44.

Вольтамперометрические сенсоры для определения карбаматных пестицидов

Дорожко Е.В., Соломоненко А.Н., Сакиб Мухаммад, Гашевская А.С.
Томский политехнический университет, г. Томск, elena-dorozhko@yandex.ru

Пестициды по-прежнему находят широкое применение во всем мире, что повышает урожайность, приводит к значительному сокращению потерь урожая. Невзирая на повсеместное использование и пользу пестицидов, являющихся агрессивными химическими соединениями, их активная эксплуатация способна нарушать экологическое равновесие. Несмотря на большой арсенал различных аналитических методов обнаружения и количественного определения карбаматных пестицидов для контроля экологической безопасности и качества пищевых продуктов, проблема поиска чувствительных, селективных, недорогих, простых в использовании способов определения карбаматов остается актуальной. В этом отношении интерес представляют электрохимические методы, в особенности вольтамперометрические. В свою очередь, перспективной платформой является разработка новых электрохимических сенсоров и способов вольтамперометрического определения карбаматов.

Предложены новые модифицированные углеродными чернилами и хроматографическими сорбентами углеродсодержащие сенсоры для вольтамперометрического определения карбофурана в овощах [1]. В качестве сорбентов-модификаторов сенсоров были выбраны никель и железо хелатсодержащие сорбенты, которые способствовали предварительной адсорбции с последующим электрокаталитическим окислением карбофуран-фенола после щелочного гидролиза карбофурана.

Разработаны сенсорные материалы на основе восстановленного лазером оксида графена (ОГ) на гибкой подложке из полиэтилентерефталата (ПЭТ) для вольтамперометрического определения карбарила и карбосульфана во фруктовых соках [2]. Технология лазерного восстановления ОГ на подложке из ПЭТ предлагает уникальные преимущества с точки зрения скорости изготовления гибких и дешевых электродов требуемой геометрии миниатюрных размеров для многократного использования. Рассматриваемые выше способы позволяют определить общую карбаматную загрязненность в пересчете на стандартный образец карбамата. Для селективного определения карбаматов требуется использование селективного рецептора, улавливающего карбамат. Нами предложен электрохимический иммуносенсор на основе моноклональных антител и метки наночастиц меди для определения карбарила методом анодной инверсионной вольтамперометрии, отличающийся селективностью, точностью, надежностью, быстротой и удобством использования.

1. A.N. Solomonenko, E.V. Dorozhko, J. Barek, E.I. Korotkova, V.O. Semin, A.V. ErkoVIC, Adsorptive stripping voltammetric determination of carbofuran in food using novel type of modified carbon-based electrode with grafted layers of nickel // *Talanta*. – 2024. – V. 267. – P. 125116.

2. M. Saqib, M., A. N. Solomonenko, J. Barek., E. V. Dorozhko, E. I. Korotkova, Graphene derivatives-based electrodes for the electrochemical determination of carbamate pesticides in food products // *A review. Analytica Chimica Acta*. – 2023. – P. 341449.

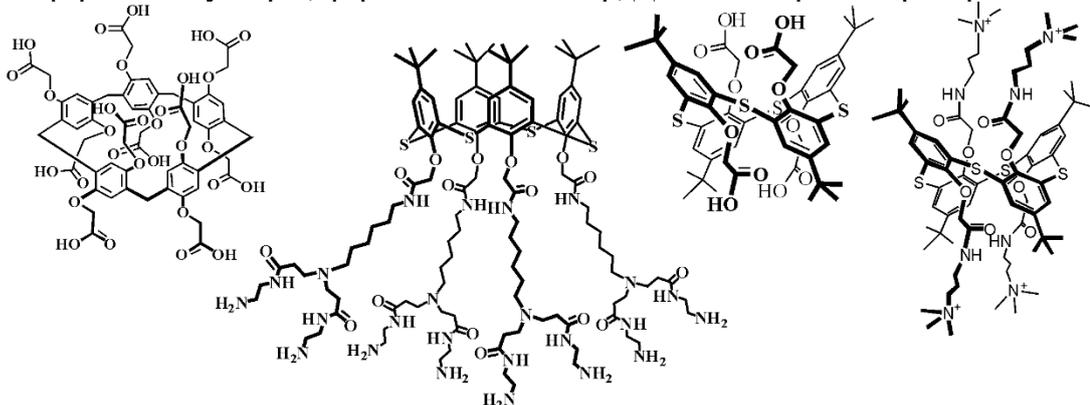
Полиэлектролитные комплексы на основе макроциклических структур в составе электрохимических биосенсоров

Евтюгин Г.А., Стойков И.И.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Gennady.Evtugyn@kpfu.ru

Эффективность биораспознавания и характеристики аналитического сигнала электрохимических биосенсоров в значительной степени определяются составом и способом сборки поверхностного слоя, включающего носители биологических компонентов, медиаторы электронного переноса и биологические рецепторы (ферменты, антитела и нуклеиновые кислоты). Использование принципов самосборки супрамолекулярных структур с противоположно заряженными функциональными группами позволяет сохранить нативную структуру биологического компонента и нативные условия его связывания с молекулами аналита. Доклад обобщает опыт применения макроциклических структур на платформе замещенных тиакаликс[4]аренов и пиллар[5]аренов для создания ферментных и ДНК-сенсоров с вольтамперометрической и импедиметрической регистрацией аналитического сигнала.

Примеры структур изученных макроциклических полиэлектролитов представлены на рис. Число концевых фрагментов, конфигурация макроциклического ядра и заряд функциональных групп определяют возможности самосборки противоположно заряженных слоев и регистрацию взаимодействий фермент – субстрат, фермент – ингибитор, ДНК – интеркалятор в пределах слоя.



Полиэлектролитные комплексы были использованы для создания ацетилхолинэстеразных сенсоров для определения лекарственных препаратов – обратимых ингибиторов ферментов, уриказных сенсоров – для определения мочевой кислоты, ДНК-сенсоров - для регистрации термического и окислительного повреждения ДНК и определения противораковых препаратов цитостатического действия. Рассмотрены электрохимические подходы к контролю сборки поверхностных слоев биосенсоров, факторы, влияющие на чувствительность и селективность сигнала, а также ограничения использования полиэлектролитных комплексов при анализе реальных объектов контроля.

Исследования проводили при поддержке Российского научного фонда (грант 21-73-20067)

Реакции комплексообразования как источник аналитического сигнала в ферментных и бесферментных вольтамперометрических сенсорах.

Ермаков С.С.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, s.ermakov@spbu.ru

Известны различные способы получения аналитического сигнала в ферментных амперометрических сенсорах: основанные на изменении тока разряда кислорода, медиаторов электронного переноса, прямой перенос электрона на активный центр фермента и различные варианты бесферментных сенсоров. Возможны другие варианты получения аналитического сигнала, связанные с изменением тока в результате протекания реакций комплексообразования, сопутствующих переносу электрона при процессах разряда-ионизации ионов металлов. Изменение тока связано с зависимостью потенциала полуволны на вольтамперограммах от константы устойчивости образовавшегося комплекса и концентрации свободного лиганда, согласно уравнению:

$$E_{1/2}^{\square} = E_{M^{z+}/M^0}^{0'} - \frac{RT}{zF} \lg \frac{K_{MmLn}}{K_{Mm-l}} - \frac{RT}{zF} \lg [X]$$

Примером таких реакций могут служить реакции образования комплексных соединений меди(II) и ионов других металлов с аммиаком, биогенными аминами, например, гистамином и карбамидом, аминокислотами: глутаматом, аргинином и др.

Предложенный подход позволяет определять аммиак как в воздушных средах, в том числе во влажном воздухе, так и в растворах. Аммиак является продуктом деятельности целого ряда ферментов: аминоксидаз и деиминаз. Это обстоятельство позволяет использовать аммиачные сенсоры как для определения соответствующих субстратов, так и активности ферментов.

Конструкция и способ изготовления сенсоров предельно просты: на углеродсодержащий печатный электрод наносят каплю раствора соли металла, высушивают, сверху наносят каплю раствора полимера, в случае аммиака – ЛФ-4ск или подобного ему, и снова высушивают. В случае анализа газовых сред на подготовленный таким образом печатный электрод наносится капля дистиллированной воды или буферного раствора.

Применение таких сенсоров достаточно разнообразное: от выявления групп риска возникновения периодонтита по результатам быстрого уреазного теста, хронической почечной недостаточности и заболеваний печени по определению аммиака в выдыхаемом воздухе до определения аргинина в онкологии и лактата и глутамата при диагностике инсульта.

Аналитические возможности электродов, модифицированных наноматериалами оксидов переходных металлов

Зиятдинова Г.К., Гимадутдинова Л.Т., Григорьева И.О.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Ziyatdinovag@mail.ru

Разработка чувствительных и селективных электрохимических сенсоров является одним из основных направлений современной аналитической химии. Для этих целей создаются химически модифицированные электроды. Среди перспективных модификаторов представляют интерес наноматериалы оксидов металлов (наночастицы, наностержни, нанопластины, наноиголки и др.) благодаря высокой стабильности, химической и электрохимической инертности, большой площади поверхности и биосовместимости. Пористая структура наноматериалов увеличивает скорость массопереноса и переноса электронов, что, в свою очередь, снижает перенапряжение целевых аналитов и увеличивает токи их окисления или восстановления, а также в ряде случаев обеспечивает повышение степени обратимости электродной реакции. Варьируя состав, окружение, организацию и структуру наноматериалов оксидов металлов на поверхности электрода можно управлять чувствительностью и селективностью его отклика на целевые аналиты. Кроме того, для решения этой задачи можно использовать сочетания нескольких видов наноматериалов оксидов металлов, а также их комбинации с углеродными наноматериалами, наночастицами металлов, полимерными покрытиями различной природы, поверхностно-активными веществами.

Для создания электродов с покрытиями на основе наноматериалов оксидов металлов могут быть использованы различные типы подложек, включая стеклянные, металлические, углеродные, угольно-пастовые и другие. Нанесение модификатора на электродную поверхность проводят электрохимически осаждением из раствора прекурсора в потенциостатическом или потенциодинамическом режимах, механически, когда модификатор смешивается с материалом электрода, и физически путем распыления или капельного испарения. Выбор метода нанесения зависит от модификатора, материала электрода, цели модификации (повышение электрокаталитической активности, увеличение поверхностной площади, изменение химической активности поверхности и т. д.), экономической целесообразности и требований к создаваемому электроду.

Модифицированные наноматериалами оксидов металлов электроды позволяют проводить определение широкого круга органических и неорганических соединений различной природы и назначения. Это лекарственные вещества, загрязнители окружающей среды, биомаркеры, синтетические пищевые красители, антиоксиданты и другие. В некоторых случаях удается проводить одновременное определение нескольких аналитов. Аналитические характеристики рассматриваемых аналитов варьируются в широких пределах. При использовании адсорбционного концентрирования пределы обнаружения некоторых аналитов могут достигать пМ и аМ. При этом в ряде случаев остается нерешенной задача селективного определения аналитов, особенно в присутствии компонентов, типичных для реальных объектов. Влияние структурно родственных аналиту соединений на отклик электрода практически не рассматривается.

(Био)сенсоры на основе наноразмерных пленок и структур электро- и биокатализаторов

Карякин А.А.

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

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

Более 90% биосенсоров функционируют на основе ферментов-оксидаз, восстанавливающих своим специфическим субстратом кислород до пероксида водорода. Детекция последнего признана еще 50 лет назад наиболее перспективным путем сопряжения электродной и ферментативной реакций.

30 лет назад нами был создан электрокатализатор, позволяющий селективно восстанавливать H_2O_2 в присутствии кислорода. По сравнению с обычно используемой платиной, специально синтезированные наноразмерные пленки гексацианоферрата железа (берлинской лазури) в 1000 раз более активны, обеспечивая на три порядка более высокую чувствительность сенсоров на H_2O_2 , а также в 1000 раз более селективны. Каталитический синтез наночастиц электрокатализатора привел к получению нанозимов «искусственная пероксидаза» с селективностью биокатализаторов и активностью намного выше активности природного фермента.

Новый протокол иммобилизации из водно-органических сред с высоким содержанием органического растворителя приводит к стабилизации ферментов полиэлектролитом на молекулярном уровне. Комбинация нового протокола и созданного электрокатализатора реализуется в биосенсорах с наилучшими чувствительностью и селективностью. Например, чувствительность подобного лактатного биосенсора по сравнению с анализатором Biosen C_Line (Германия) выше в 100 раз.

Разработанные биосенсоры обладают достаточными чувствительностью, селективностью и стабильностью для анализа экскреторных жидкостей, закладывая основы неинвазивной диагностики. Созданы мониторы диабета и гипоксии на основе непрерывного анализа выделяющегося пота на содержание глюкозы и лактата. Мониторы позволяют предсказывать концентрацию этих ключевых метаболитов в крови, исключая отбор самой крови. Монитор диабета лишь ненамного (< 10 минут) отстает по динамике от концентрации глюкозы в капиллярной крови, в то время как официальная задержка малоинвазивного устройства Freestyle Libra составляет 15-20 мин. Более того, пот, собираемый с области работающей мышцы, по концентрации лактата, наоборот, опережает капиллярную кровь. Таким образом, анализ выделяющегося пота преимуществен не только ввиду неинвазивности, но и является более перспективным с точки зрения диагностики.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, грант 24-13-00049.

1. J. Am. Chem. Soc. **140** (2018) 11302.

2. Analytical Chemistry **67** (1995) 2419; **68** (1996) 4335; **72** (2000) 1720; **74** (2002) 1597; **76** (2004) 474; **82** (2010) 1601; **83** (2011) 2359; **86** (2014) 5215; **86** (2014) 4131; **89** (2017) 6290; **91** (2019) 3778; **94** (2022) 9201; **95** (2023) 7528.

3. Biosens. Bioelectron. **202** (2022) 113970. Curr. Opin. Electrochem. **5** (2017) 92; **23** (2020) 16.

Машинное обучение в электрохимических методах анализа

Кирсанов Д.О.

Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, d.kirsanov@gmail.com

Методы машинного обучения в последние годы стали активно применяться практически во всех областях химической науки. При этом диапазон задач, решаемых с помощью этого инструментария, весьма широк: от ускорения ресурсоемких расчетов в квантовой химии, до поиска потенциально ошибочных записей в хроматографических базах данных по временам удерживания. Электрохимические методы анализа не являются исключением из этой тенденции. Более того, наравне со спектроскопией в ближней инфракрасной области, электрохимические методы (в частности, мультисенсорная потенциометрия и вольтамперометрия) активно используют алгоритмы машинного обучения, уже начиная с 90-х годов прошлого века. Кроме этого, именно применение машинного обучения дало рождение аналитическому методу, известному под названием «электронный язык».

Со времен первых попыток использования алгоритмов машинного обучения в задачах электрохимического анализа, круг возможных применений таких алгоритмов существенно расширился. Помимо уже традиционных задач классификации образцов и проведения количественной оценки различных параметров (концентрации отдельных аналитов, интегральные характеристики) в широком круге объектов, в настоящее время показана возможность успешного применения методов машинного обучения для оценки пространственно-временного распределения допамина, аскорбиновой кислоты и натрия в мозге живых животных с помощью вольтамперометрии; для обеспечения работы потенциометрических мультисенсорных систем без использования электрода сравнения; для прогноза электрохимической чувствительности и селективности потенциометрических сенсоров на основе новых, экспериментально не изученных ионофоров. В докладе будет приведен обзор современного состояния этой увлекательной области исследований. Отдельное внимание будет уделено проблемам использования терминологии, заимствованной из методов машинного обучения в области электрохимических методов анализа.

Направления развития электрохимических методов анализа кафедры аналитической химии ХТИ УрФУ

Козицина А.Н.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, a.n.kozitsina@urfu.ru

В настоящее время одним из ведущих направлений аналитической химии является разработка портативных миниатюрных приборов, в частности электрохимических, для персонализированной медицинской диагностики, мониторинга окружающей среды человека, фармацевтического анализа. Прогресс в этой области открывает революционную эпоху в развитии диагностики на месте, открывающую путь «от пробирки к смартфону».

Нами предложены оригинальные электрохимические (био)сенсоры на основе азотистых гетероциклов – производных азолазинов, диазинов, карбазолов, а также молекулярно-импринтированных полимеров (МИП), молекулярно-импринтированных металл-органических каркасов (МИМОК) в качестве кросс-линкеров, электрокатализаторов, меток и элементов самостоятельного биомолекулярного распознавания для экспресс-определения некоторых клинически-значимых параметров крови, инфекционных агентов, токсикантов, нитроароматических соединений в пробах с различной матрицей.

Молекулярное распознавание в ряде случаев тесно связано с типом биологической активности, а широкие синтетические возможности позволяют обеспечить эффективную иммобилизацию молекул на поверхности электрода и наноматериалов. Применение комплексного подхода, включающего, как инструментальные (электрохимические методы исследования, ЭПР и МСВР – спектроскопию), так и расчетные методы, возможно, позволит не только предсказать потенциальную биологическую активность (БА), приблизиться к пониманию превращений веществ, создать пути направленного их синтеза, быть основой при разработке методик количественного определения основного вещества, но и предсказать характер изменения отклика в процессе разработки сенсорных систем. Предложенные подходы и сенсоры универсальны и могут быть интегрированы как в конструкции коммерчески-доступных портативных электрохимических анализаторов, так и разработанных нами оригинальных лабораторных прототипов электрохимических тест-платформ, например, полевых транзисторов (ПТ), полевых транзисторов с расширенным затвором (ПТРЗ), миниатюрных потенциостатов на основе систем на-кристалле.

Продолжается развитие комплексного подхода для электрохимического исследования антиоксидантных свойств, учитывающего различные механизмы антиоксидантного действия. Предложены варианты портативных устройств для определения антиоксидантной емкости различных объектов.

Кроме того, для количественного определения различных токсикантов (например, формальдегида и др.) успешно применяются пленочные электроды на основе висмута и сурьмы. Последние обладают приемлемыми электроаналитическими возможностями и являются альтернативой токсичным ртутным электродам. Для электродов на основе висмута и сурьмы впервые рассчитаны электрохимические характеристики с использованием нейтрального красного (НК) в качестве нового зонда.

Ионоселективные электроды в токовых режимах: новые практические возможности и фундаментальные проблемы

Керестень В.М., Михельсон К.Н.

Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета,
Санкт-Петербург, Konstantin_Mikhelson@outlook.com, k.mikhelson@spbu.ru

Ионоселективные электроды (ИСЭ) с полимерными пластифицированными мембранами, содержащими ионофоры, давно и широко применяются в качестве сенсоров для потенциометрического анализа различных объектов. Измерения с ИСЭ при ненулевом токе: электрохимический импеданс, хронопотенциометрия, вольтамперометрия в течение десятилетий проводились для исследований механизма функционирования этих сенсоров. Однако в последние годы ситуация резко изменилась. Продемонстрирована возможность анализа с помощью ИСЭ в режимах вольтамперометрии, хроноамперометрии и резистометрии.

Достоинством применения ИСЭ в вольтамперометрическом режиме является возможность контроля нескольких (неэлектроактивных!) ионов-аналитов с помощью одного сенсора, что достигается путем введения в состав мембраны (сенсорного слоя) электрода нескольких ионофоров. Хроноамперометрия с последующим интегрированием тока во времени, получившая название *constant potential coulometry*, позволяет значительно повысить чувствительность анализа в сравнении с потенциометрией. Резистометрия с ИСЭ позволяет оценить ионную силу раствора, что дает возможность пересчета активности аналита, измеренной в бестоковом режиме, в его концентрацию. Эти вопросы (данные литературы и собственные результаты) будут рассмотрены в первой части доклада.

Вместе с тем, как достаточно часто бывает, практические успехи опережают развитие фундаментальной базы новых методов и понимание их ограничений. Поэтому вторая часть доклада будет посвящена ряду фундаментальных задач, связанных с применением ИСЭ в токовых режимах и подходам авторов к их решению. Во-первых, протекание тока через электрод ставит под сомнение применимость уравнения Нернста к межфазному потенциалу на границе сенсор/образец. Будут приведены данные о кинетике переноса ионов через границу мембрана/раствор, дающие оценки допустимых величин токов при изменениях с ИСЭ. Будет проанализирована роль симметрии системы раствор/мембрана/раствор в контексте соотношения числа ионов, определяемых с ИСЭ в вольтамперометрическом режиме и срока жизни таких сенсоров. Повышение чувствительности анализа требует уточнения соотношения между активностью и концентрацией ионов, этот вопрос также будет обсуждаться в докладе.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 19-03-00259 и гранта РНФ 24-23-00215.

Потенциометрические мультисенсорные системы на основе модифицированных фторполимерных мембран в фармацевтическом анализе и медицинской диагностике

Паршина А.В.¹, Сафронова Е.Ю.², Ельникова А.С.¹, Жучков Т.Р.¹,
Бобрешова О.В.¹

¹ Воронежский государственный университет, Воронеж, parshina_ann@mail.ru

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, ekvoropaeva@yandex.ru

Современные требования к контролю качества лекарственных средств и развивающееся в медицинской диагностике направление «point-of-care» обуславливают рост числа исследований, направленных на разработку сенсоров разного типа для данных приложений. В случае потенциометрических сенсоров, отклик которых определяется низкоспецифичными реакциями комплексообразования и ионного обмена, высокая селективность достигается лишь при относительно низких концентрациях мешающих ионов, в частности родственных аналитов. Преодолеть эту проблему позволяет мультисенсорный подход за счет обработки перекрестно чувствительных откликов многомерными математическими методами [1]. Поиск новых материалов для потенциометрических сенсоров и разработка способов направленного варьирования их чувствительности к широкому кругу аналитов, могут способствовать расширению областей применения мультисенсорных систем. В качестве материалов с управляемыми микроструктурой, концентрацией и природой функциональных групп, а также высокими биосовместимостью и устойчивостью к фаулингу, представляют интерес перфторсульфополимерные (ПФСП) мембраны и композиты на их основе.

В мультисенсорных системах, функционирующих на основе оценки потенциала Доннана (ПД), ПФСП мембраны выступают чувствительным элементом, требуемые сорбционные и транспортные свойства которого в отношении неорганических и низкомолекулярных органических ионов достигаются оптимизацией состава дисперсий полимеров, условий формирования пленок [2] и введением в их поры наночастиц [3,4]. Разработаны мультисенсорные системы на основе ПФСП мембран, содержащих функционализированные углеродные нанотрубки, поли-3,4-этилендиокситиофен, и полианилин, для контроля качества комбинированных препаратов на основе сульфаметоксозола и триметоприма, а также препаратов сульфацида, подвергшихся УФ-деградации, с пределами обнаружения аналитов 10^{-6} - 10^{-8} М и погрешностью 1.2-5% при относительном стандартном отклонении 5-9% [3,4]. Перекрестно чувствительные ПД-сенсоры на основе мембран с различной длиной боковой цепи полимера [2] использованы для совместного (с погрешностью 3-18%) и группового (с погрешностью 0.3-9%) определения биомаркеров вирусных заболеваний (N-ацетил-L-метионина, L-карнитина и L-лизина) в растворах, имитирующих слюну человека.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-10149, <https://rscf.ru/project/21-73-10149>.

1. Belugina, R.; Karpushchenko, E.; Sleptsov, A.; et al. Talanta 2021, 234, 122696.
2. Parshina, A.; Safronova, E.; Novikova, S.; et al. Membranes 2023, 13, 701.
3. Parshina, A.; Yelnikova, A.; Kolganova, T.; et al. Membranes 2023, 13, 311.
4. Parshina, A.; Yelnikova, A.; Safronova, E.; et al. Polymers 2023, 15, 2682.

Органо-модифицированные электроды для вольтамперометрии органических соединений

Слепченко Г.Б., Егошина А.В., Нурпейис Е.

Национальный исследовательский Томский Политехнический университет, г.Томск,
slepchenkogb@mail.ru

Для повышения эффективности вольтамперометрического анализа необходимо: повышение чувствительности определения широкого круга органических веществ, стабильности в работе, воспроизводимости результатов, возможности автоматизации анализа, доступность модификаторов и снижение стоимости электродов. Не маловажный факт играет и упрощение процедуры регенерации электродов, а также повышение безопасности анализа. Действия, позволяющие достичь данных показателей, приводят к тому, что необходимо создание новых органо-модифицированных электродов. Все твердые электроды характеризуются неудовлетворительной повторяемостью и воспроизводимостью поверхности, а также кратковременной стабильностью. Причинами являются поляризация электрода, адсорбция мешающих веществ (ПАВ, ОВ), осаждение и растворение продуктов электродных процессов и взаимодействия электролитов. Эти недостатки привели к разработке новых органо- модифицированных электродов.

Создание электродов на основе модифицированных электрохимическим восстановлением диазониевых солей поверхностей стала приоритетным направлением целого ряда наших работ. Ранее показано, что с применением этого класса модификаторов нами значительно улучшены основные метрологические показатели методик определения ряда водорастворимых витаминов, флавоноидов и других лекарственных субстанций. Но для определения неорганических элементов и некоторых органических соединений этого стало не достаточно.

Впервые нами разработан способ электрохимической оценки содержания селена на органо-модифицированном электроде с применением металлических модификаторов. Результаты исследований подтвердили высокую чувствительность и селективность по сравнению с традиционным углеродсодержащим электродом. Нами подобраны вольтамперометрические условия для совместного определения меди и ртути в волосах. Установлен линейный диапазон определяемых содержаний меди и ртути при их вольтамперометрическом измерении на органо-модифицированном электроде - от 0.1 – 12 мкг/г. Впервые разработаны вольтамперометрические условия определения бетулина и диацетата бетулина, а также при их совместном присутствии, на этих электродах. Предложен способ модифицирования золото-графитовых электродов тозилатами арендиазония и мезопористым углеродом. Показано увеличение чувствительности аналитического сигнала в 2-3 раза по сравнению с золото-графитовым электродом.

Органо-модифицированные электроды являются интересной альтернативой классическим электродам, поскольку они обеспечивают улучшенные метрологические характеристики электроанализа. Нами показано, что при использовании этих электродов упрощается подготовка электрохимической системы к измерениям, уменьшается влияние помех и необходимость использования инертного газа, а также возможность миниатюризации и автоматизации всего процесса.

Зеленые наноматериалы в электрохимической сенсорике

Стожко Н.Ю., Бухаринова М.А., Хамзина Е.И., Тарасов А.В.

Уральский государственный экономический университет, Екатеринбург, sny@usue.ru

Уникальные свойства наноматериалов открывают широкие возможности в области энергетики, электроники, медицины, биологии, химии материалов, катализа. Они активно применяются и в электросенсинге. Свойства наноматериалов зависят от формы, размера и структуры частиц, задаваемых методами синтеза. Последние включают аэрозольные технологии, литографию, фото- и химическое восстановление, лазерную абляцию, использование ультразвука и ультрафиолетового излучения. В последнее время уделяется много внимания новым подходам к созданию «eco-friendly» наноматериалов с помощью зеленых технологий. Синтез с использованием биообъектов имеет преимущества перед другими способами получения наноматериалов, так как является простым, эффективным, экономичным, быстрым, доступным и снижающим воздействие на окружающую среду способом производства биосовместимых наночастиц. Методология зеленого синтеза наноматериалов технологична и реализуема в промышленных масштабах, реагентами могут служить даже многотоннажные агро- и лесоотходы. Полученные таким способом наночастицы обладают биологической и каталитической активностью, стабильностью и биосовместимостью, что открывает широкие перспективы их использования в различных применениях, включая контактные и носимые (био)сенсоры.

В области синтеза наноматериалов с использованием экстрактов разнообразных растений достигнуты значительные успехи. Число международных публикаций, описывающих условия синтеза наноматериалов с использованием, как правило, одного какого-то растения, растет год от года. Несмотря на успехи в области фитосинтеза наноматериалов, долгое время не были установлены общие закономерности, позволяющие управлять этим процессом и получать наноматериалы с заданными свойствами. Недавно появились экспериментальные доказательства того, что одним из ключевых параметров фитосинтеза является антиоксидантная активность (АОА) экстрактов растений, влияющая на кинетику формирования и свойства наноматериалов.

В фитосинтезе наночастиц растительные экстракты выполняют роль восстанавливающих, стабилизирующих и укупорочных агентов. С увеличением АОА и pH растительного экстракта возрастает скорость фитосинтеза, уменьшается средний размер золотых наночастиц за счет увеличения доли мелких и уменьшения доли крупных частиц в наносuspензии, возрастает устойчивость и электрохимическая активность фитозолей. Использование экстрактов с более высокой АОА приводит также к улучшению электронно-транспортных и электроактивных свойств фитосинтезированных наночастиц серебра.

В докладе будет приведен сравнительный анализ сенсоров на основе обычных и зеленых наноматериалов, показаны примеры применения «eco-friendly» сенсоров, обладающих высокой чувствительностью, стабильностью и воспроизводимостью электрохимического отклика, что свидетельствует о перспективности использования фитонаноматериалов в электросенсинге.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 23-23-00353

Вольтамперометрия аминокислот, пептидов и белков в биомедицинских исследованиях

Супрун Е.В.

Химический факультет Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, 119991 Москва, lenasuprun@mail.ru

Общепринято, что только шесть протеиногенных аминокислот способны дать четкие вольтамперометрические сигналы окисления на твердых электродах. Это аминокислоты Тир, Трп и Цис, окисляющиеся при потенциалах 0.6–0.8 В, а также Гис, Мет и Цис-Цис, требующие для электроокисления около 1 В и выше (отн. Ag/AgCl, нейтральная среда) [1, 2]. Данные аминокислотные остатки вносят основной вклад в сигналы окисления белков и пептидов в диапазоне потенциалов от 0.5 В до 1.5 В [1, 2]. При этом показано, что практически все аминокислоты, пептиды и белки способны специфически окисляться на печатных графитовых электродах (ПГЭ) при потенциале 0.95 В в режиме амперометрического проточно-инжекционного анализа (ПИА) [3]. Кроме того, обнаружено, что модификация ПГЭ Берлинской лазурью (БЛ, гексацианоферрат железа) катализирует электроокисление аминокислот, приводя к увеличению сигналов как самих аминокислот, так и белковых молекул [3]. В частности, метод амперометрического ПИА на ПГЭ/БЛ успешно применен для определения пептидов семейства амилоида-бета [4]. Сигналы окисления пептидов и белков зависят от концентрации, аминокислотного состава и конформации молекул [1, 2, 5]. Механизм электроокисления большинства свободных аминокислот до конца не изучен, так же, как и реакции остатков аминокислот в белках и пептидах. Специфическое окисление аминокислот и их остатков в белковых молекулах открывает новый путь для электрохимического изучения и регистрации конформационных изменений, аминокислотных замен, комплексообразования (например, с ионами металлов), окислительного повреждения и посттрансляционных модификаций белков и пептидов [5].

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-13-00049, <https://rscf.ru/project/24-13-00049/>.

1. Е.В. Супрун, Г.К. Будников, Биоэлектрохимия как область анализа: исторические аспекты с современное состояние, Журнал аналитической химии 77 (2022) 490–513.

2. А.М. Chiorcea-Paquim, А.М. Oliveira-Brett, Amyloid beta peptides electrochemistry: A review, Current Opinion in Electrochemistry 31 (2022) 100837.

3. E.V. Suprun, E.V. Karpova, S.P. Radko, A.A. Karyakin, Advanced electrochemical detection of amino acids and proteins through flow injection analysis and catalytic oxidation on Prussian Blue, Electrochimica Acta 331 (2020) 135289.

4. E.V. Suprun, E.V. Daboss, V.M. Pleshakov, D.V. Vokhmyanina, S.P. Radko, A.A. Karyakin, S.A. Kozin, A.A. Makarov, V.A. Mitkevich, Application of Prussian Blue modified carbon electrodes for amperometric detection of amyloid- β peptides by flow injection analysis, Electrochimica Acta 406 (2022) 139829.

5. Е.В. Супрун, С.П. Радько, С.А. Козин, В.А. Митькевич, А.А. Макаров, Электрохимический анализ в исследовании агрегации β -амилоида, Успехи биологической химии 63 (2023) 175–206.

Новые высокочувствительные методы электроанализа каталитической активности ферментов, имеющих медицинскую значимость

Шумянцева В. В.^{1,2}, Королева П. И.^{1,2}, Булко Т. В.¹, Пронина В. В.¹, Кузиков А. В.^{1,2}, Масамрех Р.А.^{1,2}, Филиппова Т. А.^{1,2}, Агафонова Л. Е.¹, Жданов Д. Д.¹

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

² Российский национальный исследовательский медицинский университет имени Н.И. Пирогова, кафедра биохимии МБФ, Москва
viktoria.shumyantseva@ibmc.msk.ru

Поиск новых подходов к определению кинетических параметров и специфичности ферментов является актуальной задачей для исследования и практического применения биокатализаторов. Цитохромы P450 активно исследуются вследствие высокой функциональной и медицинской значимости. Исследованы электрокаталитические цитохром P450 3A4 и P450 2C9 системы как наиболее функционально-значимые изоформы в режиме перехода от 2Д к 3Д сенсору за счет включения фермента в регулярные нанопоровые мембраны анодного оксида алюминия (Anodisc 13) или порообразующего белка стрептолизина О, помещенные на рабочую поверхность электрода, а также биоконъюгаты ферментов с флавиновыми нуклеотидами как модели электрон-транспортной цепи переноса электронов. Исследованы бактосомы как эффективные модели систем микросомального окисления, содержащие цитохромы P450 3A4 и 2C9. Разработанные подходы позволили увеличить эффективность электрокаталитических цитохром P450-систем на 20-200 %. Каталитическая активность аспарагиназы *Erwinia carotovora* была исследована в системах с иммобилизованным ферментом. В присутствии субстрата аспарагина регистрируется концентрационно-зависимое снижение интенсивности сигналов электроокисления белка, что позволило рассчитать значение электрохимической константы Михаэлиса, которая была сравнима с этим параметром для реакции в растворе. Для трипсина, коронавирусной протеазы M^{pro}, а также бета-лактамазы разработаны подходы с использованием электродов с иммобилизованными субстратами («обратный тип электродов»). Предложен метод анализа каталитической активности рестриктаз и нуклеаз, основанный на анализе сайт-специфической фрагментации ДНК.

Работа выполнена в рамках проекта по созданию и развитию научных центров мирового уровня «Цифровой биодизайн и персонализированное здравоохранение» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение No 075-15-2022-305).

Ключевые доклады

Электрохимические методы в исследовании антиоксидантов

Герасимова Е.Л., Салимгареева Е.Р., Маркина М.Г., Никифоров Е.А., Мосеев Т.Д., Дрокин Р.А., Сайфутдинова Ю.М., Криночкин А.П., Копчук Д.С., Уломский Е.Н., Вараксин М.В., Русинов В.Л., Иванова А.В.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, e-mail: e.l.gerasimova@urfu.ru

Известно, что исследование антиоксидантов является сложной и многогранной задачей ввиду разнообразия механизмов антиоксидантного действия. В связи с этим необходимо создание комплексных подходов, позволяющих оценить антиоксидантные свойства с точки зрения участия исследуемых соединений в реализации конкретных механизмов, потребность в интенсификации которых может быть различна при развитии разных патологических состояний. Электрохимические методы являются перспективными для создания и развития комплексных подходов, т.к. они информативны, просты, доступны и экспрессны; имеют электроно-донорно-акцепторную природу, что отвечает механизмам антиоксидантного действия. Кроме того, они не обладают ограничениями при анализе окрашенных объектов и концентрационными пределами действия основного закона светопоглощения, которые присущи более распространенным в этой области оптическим методам.

В данной работе предложен комплексный электрохимический подход с использованием различных моделей окислителей. Оценить антиоксидантные свойства с позиции механизма переноса электрона и комплексообразования возможно потенциометрическим методом с использованием комплексов железа: системы гексацианоферратов калия в водной среде и комплексов железа с направленно функционализированными производными 2,2'-бипиридина в органической среде. Предложены подходы с использованием радикальных моделей, позволяющих оценить активность по механизму переноса атома водорода и смешанных механизмов, с использованием как стабильных радикалов 2,2-дифенил-1-пикрилгидразида, катион-радикала 2,2'-азинобис(3-этилбензотиазолин-6-сульфоново́й кислоты) методом потенциометрии; так и короткоживущих кислородсодержащих радикалов, схожих по природе с радикалами, образующимися в организме. Для определения антирадикальной емкости по отношению к пероксильным радикалам различной природы с использованием гидрофильных и липофильных азоинициаторов использовано закономерное изменение потенциала системы, связанное с реакциями инициирования и ингибирования. Окислительное повреждение белков под действием гидроксильного радикала, генерируемого по реакции Фентона, и степень его ингибирования возможно оценить с использованием вольтамперометрического определения белкового субстрата. Предложены модели портативных устройств с использованием описанных систем.

Исследован ряд молекул комбинированного действия. В случае исследования сложных структур и сопряжения фрагментов с различными типами активности особенно актуально использование комплексных подходов для получения полной информации.

Описанные системы могут быть использованы в качестве источника получения аналитического сигнала в моделировании *in vitro* биологических процессов. В частности, представляет интерес моделирование некоторых процессов утилизации глюкозы: полиолового пути и пути Вольфа на фоне окислительного стресса.

Электрохимические методы анализа в Башкортостане (памяти профессора Майстренко В.Н.)

Зильберг Р.А.

Уфимский университет науки и технологии, Уфа, Россия, ZilbergRA@yandex.ru

Рассмотрено становление классического химического образования и аналитической химии как науки на базе Башкирского государственного университета. Начиная с персон выдающихся ученых (Резник Л.Б., Амирханова Ф.А., Майстренко В.Н.), которые заложили основы научной школы в области электроаналитических методов анализа, рассмотрен путь становления и развития этих методов. Отмечается тесная связь с казанской научной школой электроаналитиков, сохранившаяся и по сей день, которая явилась важным фактором в формировании и становлении научной школы в области электроаналитических методов анализа в республике Башкортостан. Особо отмечен вклад первых выпускников кафедры аналитической химии химического факультета Башкирского государственного университета (Майстренко В.Н., Амирханова Ф.А.), которые сформировались как ученые в целевой аспирантуре на кафедре аналитической химии Казанского государственного университета под руководством Будникова Г.К.

В докладе проиллюстрированы этапы внедрения современных электроаналитических методов, пришедших на смену полярографии, и вклад Майстренко Валерия Николаевича в разработку потенциометрических методов анализа комплексообразования платиноидов с органическими лигандами; вольтамперометрии органических соединений на платиновом и стеклоуглеродном микроэлектродах; вольтамперометрического исследования термодинамики образования комплексов типа «гость-хозяин» макроциклических и природных биологически активных соединений с органическими молекулами; вольтамперометрических сенсоров на основе модифицированных угольных пастовых и стеклоуглеродных электродов; хемотрических методов обработки сигналов в вольтамперометрии открывающих выход к системам «электронный язык» для анализа пищевых продуктов, напитков, технических жидкостей и лекарственных препаратов, в частности энантиомеров. Не забыт и крайне весомый вклад Майстренко В.Н. в развитие экологии в РБ по программам «Диоксин», «Экология Башкортостана», «Предупреждение и ликвидация последствий чрезвычайных ситуаций», который он сделал будучи создателем и директором «Института Проблем Прикладной Экологии и Природопользования» (РБ, г. Уфа).

Особо отмечена роль Майстренко В.Н. в должности заведующего кафедрой неорганической химии, а в последствии и кафедры аналитической химии Башкирского государственного университета, в подготовке научных кадров в области электроаналитической химии и экологии. Майстренко В.Н. подготовил 3 докторов наук (Курамшина Н.Г., Хизбуллин Ф.Ф., Сидельников А.В.) и 21 кандидата наук в области аналитической химии и химической экологии.

Также в докладе представлены важнейшие современные результаты научной школы по электрохимическим методам анализа, созданной в республике Башкортостан Майстренко В.Н.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00340,
<https://rscf.ru/project/23-23-00340/>*

Системный подход к созданию миниатюрных бесферментных электрохимических сенсоров для определения биологически значимых аналитов

Охохонин А.В., Козицина А.Н.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, a.v.ohohonin@urfu.ru

Разработка миниатюрных электрохимических бесферментных сенсоров для определения биологически значимых аналитов является актуальной задачей современной аналитической химии и биомедицины. Несмотря на высокую селективность, ферментные биосенсоры и иммуносенсоры имеют ряд недостатков, таких как нестабильность биологических компонентов, сложность иммобилизации, высокая стоимость и ограниченный срок службы.

В настоящей работе предложен системный подход к созданию таких сенсоров, основанный на комплексном использовании современных технологий. Замена ферментов и антител на синтетические аналоги, такие как молекулярно-импринтированные полимеры (МИП), молекулярно-импринтированные металл-органические каркасы (МИМОК), новые функциональные органические молекулы обеспечивает селективность анализа. Новые электрокатализаторы на основе органических комплексов и наночастиц металлов обеспечивают чувствительность анализа. Полевые транзисторы (ПТ), полевые транзисторы с расширенным затвором (ПТРЗ) и вольтамперометрия обеспечивает чувствительное детектирование аналитов. Микрофлюидные системы и 3D печать позволяют миниатюризировать сенсоры и интегрировать различные этапы анализа на одном чипе. Миниатюрные потенциостаты на основе систем-на-кристалле за счет малых размеров, низкого энергопотребления и возможности интеграции с микрофлюидными системами и беспроводными интерфейсами позволяют создавать компактные экономичные сенсорные устройства размером с флэш-карту и управляемые со смартфона.

В работе также исследованы новые функциональные органические молекулы, обладающие улучшенными электрохимическими и комплексообразующими свойствами. Показано, что использование этих молекул в составе распознающих слоев сенсоров позволяет существенно повысить чувствительность и селективность определения аналитов.

Разрабатываемые миниатюрные сенсорные устройства предназначены для определения биологически значимых аналитов, таких как холестерин, глюкоза, эстрадиол, кортизол, эстрон, гистамин, креатинин и других, играющих важную роль в диагностике и мониторинге различных заболеваний. Представленный системный подход, основанный на использовании синтетических рецепторов и современных технологий, открывает возможности создания высокочувствительных, селективных и стабильных бесферментных электрохимических сенсоров для применения в персонализированной медицине и мониторинге здоровья человека.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (гранта РНФ № 20-73-10077).

Малые гетероциклические молекулы в качестве структурных элементов электрохимических сенсоров для экспресс-диагностики, контроля пищевой и экологической безопасности

Свалова Т.С.¹, Медведева М.В.¹, Мосеев Т.Д.¹, Квашнин Ю.А.², Вараксин М.В.^{1,2}, Вербицкий Е.В.^{1,2}, Русинов В.Л.^{1,2}, Козицина А.Н.¹

¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, Россия, t.s.svalova@urfu.ru

²Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, 620137 г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 22

Экспрессные, чувствительные и портативные электрохимические (био)сенсоры сегодня успешно дополняют традиционные лабораторные методы анализа в качестве средств первичного экспресс-скрининга для решения многих актуальных задач в области медицинской диагностики, экологического мониторинга и пищевой безопасности. Ключевую роль в обеспечении требуемых аналитических характеристик таких устройств играют природа и структура био/химического рецепторного слоя. Структурирование рецепторного слоя электрохимических сенсоров с использованием малых гетероциклические молекул в качестве линкеров, сигналообразующих меток/медиаторов и элементов самостоятельного (био)молекулярного распознавания – особенно актуально сегодня и позволяет существенно расширить аналитические возможности и перспективы практического применения таких устройств. Электрохимические способы структурирования (электроосаждение, электрополимеризация) особенно привлекательны, поскольку дают возможность осуществлять «тонкую настройку» аналитических характеристик сенсорных устройств за счет контроля толщины и электропроводности (био)рецепторного слоя.

Предложены оригинальные подходы к структурированию рецепторного слоя электрохимических иммуносенсоров для экспресс-определения некоторых инфекционных агентов (*E. coli*, *St. Aureus*, антигена вируса кори) и онкомаркеров (на модели карциноэмбрионального антигена) с использованием электроосажденных производных аминифенилборной кислоты, триазолдиазония, винилбензилазида в качестве гетеробифункциональных кросс-линкеров для ковалентной иммобилизации антител. Показана возможность ковалентной иммобилизации антител на поверхности магнитных наночастиц Fe₃O₄ с химически привитыми аминокислотами и детектирования прямого электрохимического отклика от полученных конъюгатов на поверхности планарного углеродсодержащего электрода. Разработан лабораторный прототип портативного вольтамперометрического устройства для количественного определения бактерий *St. Aureus* в водных пробах.

Разработка электрохимических сенсоров с использованием малых гетероциклов в качестве элементов самостоятельного молекулярного распознавания требует углубленного изучения природы супрамолекулярных взаимодействий с (био)аналитами и характера изменения физико-химических характеристик как в ряду исследуемых соединений, так и в ходе структурирования рецепторного слоя сенсора. Для успешной реализации поставленной задачи необходим комплексный подход с применением расширенного арсенала физико-химических и расчетных методов исследований на каждом из этапов.

Так, в частности, в Химико-технологическом институте УрФУ совместно с Институтом физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН ведутся работы в области изучения механизмов электропревращений оригинальных малых молекул - азолоазинов и их производных, зарегистрированных в качестве лекарственных средств, или находящихся на различных этапах испытаний, а также характера взаимодействия получаемых интермедиатов с биологическими мишенями. Результаты таких исследований позволили успешно применить изучаемые азотистые гетероциклы в качестве функциональных элементов в конструкциях электрохимических (био)сенсоров для количественного определения антигенов и антител к вирусу кори и контроля качества противогриппозных вакцин. Выраженная электрохимическая активность в совокупности с

экспериментально и расчетно подтвержденным избирательным аффинным взаимодействием с белком оболочки РНК-вируса гемагглютинином позволили использовать их в качестве кросс-линкеров для аффинной иммобилизации и агентов самостоятельного биомолекулярного распознавания небιологической природы.

В основе конструкций электрохимических сенсорных устройств для первичного экомониторинга и экспресс-контроля качества продуктов питания могут быть использованы направленно-функционализированные гетероароматические соединения с выраженным эффектом внутримолекулярного переноса заряда (так называемые «умные материалы»), в частности, производные 1,3-/1,4-диазинов и карбазола. Молекулярное распознавание в данном случае обеспечивается за счет донорно-акцепторного или ковалентного взаимодействия с аналитом, а широкие синтетические возможности функционализации таких молекул позволяют осуществлять их эффективную иммобилизацию на поверхности рабочего электрода и наноматериалов. В качестве источника аналитического сигнала в конструкциях таких устройств может быть использована собственная электрохимическая активность рецепторных молекул и/или аналита. Применение комплексного подхода, включающего расчетные и флуориметрические методы исследований, позволяет осуществить наиболее эффективный поиск комплементарных пар «аналит-рецептор», а также предсказать характер изменения физико-химического отклика в результате супрамолекулярного взаимодействия и/или иммобилизации. Нами предложены оригинальные подходы и вольтамперометрические сенсоры для интегрального определения нитроароматических соединений на основе донорно-акцепторного взаимодействия с оригинальными производными 1,3-диазинов, а также индивидуального селективного определения хлорамфеникола на основе избирательного ковалентного взаимодействия с ацетиленил-замещенными производными карбазола, электроосажденными на поверхности стеклоуглеродного электрода.

Аналитические характеристики всех предложенных сенсоров не уступают литературным и коммерческим аналогам, позволяя успешно решать задачи экспресс-анализа, и будут в дальнейшем интегрированы нами в конструкции оригинальных и коммерчески-доступных портативных устройств.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФ (проект № 20-13-00142-П, проект № 20-73-10077-П).

Метрологическое обеспечение измерений содержания неорганических компонентов в веществах и материалах на основе метода кулонометрии

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

УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева», г. Екатеринбург, sobinaav@uniim.ru

Метрологическое обеспечение измерений включает в себя комплекс мероприятий, направленных на достижение единства и точности измерений, а также защиту потребителей от недостоверных результатов измерений. Особенностью метрологического обеспечения аналитических измерений, то есть измерений содержания компонентов в веществах и материалах, является многообразие объектов анализа. Классификация веществ и материалов Консультативного Комитета по количеству вещества – Метрология в химии и биологии (КККВ) Международного Бюро мер и весов (МБМВ) выделяет 15 категорий и 65 подкатегорий, среди которых присутствуют и чистые вещества, и растворы, и природные объекты, и искусственные материалы. Эталонная база РФ насчитывает 8 государственных первичных эталонов единиц величин, характеризующих химический состав газообразных, жидких и твердых веществ и материалов – ГЭТ 87, ГЭТ 154, ГЭТ 173, ГЭТ 176, ГЭТ 196, ГЭТ 208, ГЭТ 212, ГЭТ 217, подробная информация о которых размещена в Федеральном информационном фонде об обеспечении единства измерений.

Метод кулонометрии, базирующийся на объединенном законе Фарадея и признанный КККВ МБМВ прямым первичным методом измерений, положен в основу одного из государственных первичных эталонов в области аналитических измерений – ГЭТ 176-2019 Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии. ГЭТ 176 включает в себя 3 эталонных установки, две из которых реализуют две разновидности метода кулонометрии - кулонометрическое титрование и кулонометрию при контролируемом потенциале и предназначены для воспроизведения единиц массовой, молярной доли и массовой, молярной концентрации неорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах. Третья эталонная установка реализует метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и предназначена для воспроизведения единиц массовой доли неорганических компонентов и атомной доли изотопов в жидких и твердых веществах и материалах. Основное назначение данной эталонной установки в составе ГЭТ 176 - это воспроизведение содержания примесей, в том числе с реализацией метода изотопного разбавления, для корректировки результатов прямых кулонометрических методов на содержание электроактивных примесей.

Основными средствами хранения и передачи единиц величин, характеризующих химический состав веществ и материалов, являются стандартные образцы с аттестованными значениями содержания компонентов, обладающие свойством метрологической прослеживаемости. Особо важную роль играют стандартные образцы состава чистых химических веществ и их растворов (СО состава растворов ионов), которые используются для построения калибровочной (градуировочной) зависимости аналитического сигнала от содержания измеряемого компонента для широкого парка аналитических приборов, таких как ионные хроматографы, вольтамперометрические анализаторы, атомно-абсорбционные и оптико-эмиссионные спектрометры с индуктивно-связанной плазмой (ИСП), масс-спектрометры с ИСП и др. Упомянутые СО, а также СО состава многокомпонентных объектов (так называемые матричные СО) находят применение для контроля точности методик измерений, поверки, калибровки, испытаний в целях утверждения типа средств измерений химического состава и других видов метрологических работ. Статистика работ по утверждению новых типов СО показывает, что ежегодно в Российской Федерации разрабатываются не менее 200 новых утверждённых типов СО и не менее трети из них обеспечены метрологической прослеживаемостью к ГЭТ 176-2019, что позволяет назвать ГЭТ 176-2019 одним из самых востребованных эталонов в области аналитических измерений состава жидких и твердых веществ и материалов.

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЗАВОДЕ «АЛТАЙСКИЙ ХИМПРОМ»

Терещенко И.А. , Лазарев М.А
АО "АЛТАЙСКИЙ ХИМПРОМ",
658837, Алтайский Край, г. Яровое, пл. Предзаводская, д. 2.
E-mail: tereshchenkoia@ahprom.ru

Завод АО "Алтайхимпром" активно занимается разработкой и внедрением новых материалов, успешно коммерциализируя научные разработки в контексте сложившейся внешнеполитической ситуации. Несмотря на вызовы глобального характера, завод умело адаптируется к меняющимся условиям рынка, акцентируя внимание на инновационной продукции и технологиях.

Так на заводе АО "Алтайхимпром" был успешно реализован проект по регенерации огнестойкого турбинного масла с Пермской ГРЭС ПАО «Интер РАО». Данная группа масел поставлялась из-за границы (импорт из недружественных стран) и применяется в системах смазки и регулирования турбинных агрегатов, осуществляющих выработку электроэнергии.

В требованиях к огнестойкому маслу после регенерации были обозначены очень жесткие требования к качеству продукта. В частности кислотное число должно было быть не более 0,1 мг КОН/г по методике МВИ 63-09 (Методика выполнения измерений кислотного числа в пробах огнестойких турбинных масел типа ОМТИ), что соответствовало требованиям к свежим маслам. Предложенный метод подразумевает использование изменение окраски титруемого раствора в присутствии индикатора.

В процессе выполнения испытаний была обнаружена сложность для персонала в определении точки эквивалентности, при низких значениях кислотного числа (менее 0,2 мг КОН/г).

На данный момент работа по направлению регенерации огнестойких масел типа ОМТИ (триксиленилфосфатного типа) продолжается и для упрощения работы аналитической лаборатории в условиях производства и на объектах генерации электроэнергии (химические службы контролирующее качество масла находящегося с системе смазки и регулирования) требуется разработка и внедрение нового метода анализа основанного на электрохимическом механизме фиксирования точки эквивалентности.

Получение кривых роста бактериальных и клеточных культур с помощью бесконтактной высокочастотной кондуктометрии с хемометрической обработкой данных

Юськина Е.А.¹, Хайдукова М.М.², Гилемханова В.Д.³, Панчук В.В.^{1,5}, Кирсанов Д.О.¹

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, yuskina.k@yandex.ru

² Лаборатория альтернативных антимикробных биопрепаратов, Научно-исследовательский центр мирового уровня "Центр персонализированной медицины", ФГБНУ "Институт экспериментальной медицины", Санкт-Петербург

³ R&D отдел, АО «ВЕРТЕКС», Санкт-Петербург

⁴ Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург

Понимание природы роста бактерий, изучение воздействия на рост химикатов и антибиотиков, имеет фундаментальное значение во многих областях: медицинских исследованиях, контроле качества пищевых продуктов, мониторинге окружающей среды. Традиционно для обнаружения бактериальных культур используются подсчет на тест-пластинах, иммуноферментный анализ, полимеразная цепная реакция. Эти методы требуют многочисленных трудоемких операций, периодического ручного отбора проб, дорогостоящих приборов, обученного персонала для работы и не подходят для анализа в режиме online. В настоящее время для подобных задач активно развиваются электрохимические биосенсоры, однако, анализ предполагает контакт чувствительного элемента сенсора с пробой, что может приводить к нежелательному загрязнению поверхности электродов и вследствие этого – ухудшению воспроизводимости результатов анализа. Перспективным направлением является разработка бесконтактных сенсоров для работы с бактериальными и клеточными культурами.

Недавно нами предложен новый тип бесконтактных сенсоров, основанный на методе высокочастотной кондуктометрии [1]. Сенсор состоит из трех простых компонент: генератора переменного тока (2-112 МГц), катушки индуктивности и приемника. Образец помещается в катушку индуктивности, становится ее сердечником и изменяет ток, проходящий через катушку. Регистрируется спектр отклика для каждого конкретного образца, при этом получаемый сигнал сложным образом зависит от диэлектрической проницаемости, магнитных свойств, емкостных характеристик и проводимости образца. К настоящему времени было показано, что влияние этих параметров на аналитический сигнал дает дополнительную информацию об образце по сравнению с простыми кондуктометрическими измерениями. Полученные спектры обрабатываются методами хемометрики для извлечения информации о росте бактериальных и клеточных культур.

В докладе будут представлены результаты по исследованию применимости метода для работы с культуральными средами и для регистрации кривых роста культур кишечной палочки (*E.coli*), клеток дермальной папиллы (human hair follicle dermal papilla cells (HFDPC)).

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ №23-23-00114.

1. Yuskina E., Makarov N., Khaydukova M., Filatenkova T., Shamova O., Semenov V., Panchuk V., Kirsanov D. // Analytical Chemistry. 2022. V. 94 (35). P. 11978-11982.

Устные доклады

Определение энантимеров биологически активных веществ с помощью сенсора на основе молекулярно-импринтированного полипиррола

Абдуллин Я.Р., Назыров М.И.

Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа, yaroslav_abdullin@list.ru

Электрохимические сенсоры на основе молекулярно-импринтированных полимеров (МИП) являются одним из наиболее перспективных инструментов для быстрого и селективного мониторинга благодаря таким преимуществам, как молекулярная селективность, возможность многократного использования и физико-химическая стабильность [1]. МИП представляют собой полимерные цепочки, которые имитируют специфическое взаимодействие «ключ-замок». Обычная процедура полимеризации для синтеза МИП происходит в сложной смеси, включающей мономер, инициатор, сшиватель и шаблон, то есть анализируемый объект. После процесса полимеризации молекула-шаблон удаляется, оставляя после себя сайты связывания, сопоставимые по размеру, форме и набору функциональных групп с аналитом [2]. Отверстия в МИП могут захватывать и связывать целевые молекулы в процессе зондирования.

В данной работе был разработан сенсор на основе стеклоуглеродного электрода, модифицированного электрохимически синтезированным молекулярно-импринтированным полипирролом (miPPy) для определения энантимеров биологически активных веществ. Электрохимический синтез полипиррола проводился с помощью циклической вольтамперометрии в диапазоне потенциалов от 0 до 1 В со скоростью развертки 100 мВ/с при 3 циклах в растворе, содержащем 100 мМ LiClO₄, 1.5 мМ пиррола и 0.5 мМ энантиомера биологически активного вещества. Данный сенсор был разработан для дальнейшего определения энантимеров таких веществ, как триптофан, пропранолол, атенолол и клопидогрел [3]. Полученную плёнку miPPy исследовали методами циклической вольтамперометрии, спектроскопии электрохимического импеданса и сканирующей электронной микроскопии. Так же были изучены аналитические характеристики данного сенсора, в частности селективность по отношению к схожим по строению веществам и воспроизводимость результатов измерений при анализе вещества в биологических жидкостях, таких как плазма крови и урина.

1. Voltammetric sensor based on molecular imprinted polymer for lincomycin detection / Yarkaeva Y.A., Dymova D.A., Nazyrov M.I. [et al.] // *Chim. Tecno Acta.* – 2023. – Vol. 10. – No.202310210. DOI: 10.15826/chimtech.2023.10.2.10.

2. Polyaniline and poly(2-methoxyaniline) based molecular imprinted polymer sensors for amoxicillin voltammetric determination / Yarkaeva Y.A., Dymova D.A., Nazyrov M.I., [et al.] // *Electrochimica Acta.* – 2022. – V. 433. – No. 141222. DOI: 10.1016/j.electacta.2022.141222.

3. Enantioselective voltammetric sensor based on mesoporous graphitized carbon black Carbopack X and fulvene derivative / Yarkaeva Yu. A, Nazyrov M.I., Abdullin Ya. R. [et al.] // *Chirality* – 2023. – Vol. 1. – P. 11. DOI: 10.1002/chir.23563.

Функционализированный фуллерен как сенсорная платформа для определения левофлоксацина в реальных объектах

Абрамов И.А., Гайнанова С.И., Иванова Т.С., Загитова Л.Р.
Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа, para.abramov@mail.ru

Развитие методов количественного определения антибактериальных препаратов – крайне актуальное направление современной аналитической химии. Прежде всего это связано с растущим потреблением антибиотиков в пищевой промышленности, в связи с чем растет и их содержание в продуктах питания, что приводит к появлению новых резистентных штаммов бактерий и аллергических реакций у людей. Соответственно возрастает потребность в разработке точных и экспрессных методов анализа. Перспективным является использование вольтамперометрических сенсоров, характеризующихся высокой чувствительностью, селективностью и экспрессностью проведения анализа.

В нашем исследовании разработан сенсор на основе функционализированного фуллерена C60 для определения левофлоксацина (Лев). В состав сенсора также была включена углеродсодержащая подложка восстановленного оксида графена (вОГ), увеличивающего аналитический сигнал. Для обеспечения селективного взаимодействия с молекулой аналита был предложен ряд производных фуллерена [1], среди которых S-N,N'-бис(1-фенилэтил)малонамида фуллерена (S-C60MA) использован для определения Лев в молоке и мясе [2].

Количественное определение Лев проводилось с использованием сенсора СУЭ/вОГ/S-C60MA методом дифференциально-импульсной вольтамперометрии. При построении градуировочного графика наблюдалось две линейные зависимости в диапазонах концентраций $1.0 \cdot 10^{-6} - 6.0 \cdot 10^{-5}$ и $6.0 \cdot 10^{-5} - 5.0 \cdot 10^{-4}$ М, описываемые уравнениями $i_p = (107 \pm 2)C + (0.13 \pm 0.06)$ ($R^2 = 0.998$) и $i_p = (58.0 \pm 0.3)C + (2.7 \pm 0.1)$ ($R^2 = 1$) соответственно. Предел обнаружения и количественного определения рассчитаны по $3S_b/m$ и $10S_b/m$ критериям и составили $1.8 \cdot 10^{-7}$ и $6.04 \cdot 10^{-7}$ М. Определение Лев в молоке и мясе осуществлялось методом введено-найдено, относительное стандартное отклонение составило 0.7 – 8.0%, степень открытия 87.6 – 102.2%. Полученные результаты подтверждают возможность применения разработанного сенсора для определения Лев в продуктах питания животного происхождения.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №22-73-00073, <https://rscf.ru/project/22-73-00073/>

1. Zagitova L.R., Abramov I.A., Zagitov V.V., Gainanova S.I., Maistrenko V.N. Effect of the chiral blocks of functionalized fullerene on levofloxacin enantioselective voltammetric sensing // J. Electroanal. Chem. 2023. Vol. 940. Article ID. 17508.

2. Абрамов И.А., Гайнанова С.И., Загитова Л.Р., Майстренко В.Н. Вольтамперометрическое определение левофлоксацина в мясе и молоке с использованием сенсора на основе электровосстановленного оксида графена и функционализированного фуллерена // Журн. аналит. химии. 2024. Т. 79.

Дегградация и фрагментация ДНК как маркер апоптоза

Агафонова Л.Е., Жданов Д.Д., Гладиллина Ю.А., Шишпаренок А.Н., Шумянцева В.В.

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Научно-исследовательский институт биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича», г. Москва, e-mail: agafonovaluba@mail.ru

Фрагментация ДНК является эффективным маркером апоптоза [1]. Мониторинг процесса программируемой клеточной гибели (апоптоза) перспективен для ранней диагностики заболеваний и для оценки эффективности лекарств [2]. Разработан метод электрохимического анализа целевой фрагментации и дегградации высокомолекулярной кольцевой плазмиды pTagGFP2-N с молярной массой 1.891.600 Да. Методом дифференциально-импульсной вольтамперометрии с использованием электродов, модифицированных одностеночными углеродными нанотрубками, кольцевая плазида детектируется как один широкий пик в области электроокисления гетероциклических оснований (ГЦО) при потенциале $E=0.50\pm 0.01$ В. При фрагментации плазмиды на 4 части с помощью специфической рестриктазы BstMC I регистрируются два пика, соответствующие электроокислению ГЦО при потенциалах $E_1=0.50\pm 0.01$ В и $E_2=0.70\pm 0.01$ В. При фрагментации плазмиды pTagGFP2-N на 23 части при воздействии рестриктазы AluV I регистрируется 16% рост интенсивности максимальной амплитуды тока электроокисления при $E=0.50\pm 0.01$ В. Полностью дегградированная неспецифической эндонуклеазой I плазида демонстрирует интенсивные сигналы электроокисления ГЦО ДНК, смещенные в положительную область потенциалов по сравнению с кольцевой плазмидой и частично фрагментированными образцами ДНК. На основе полученных экспериментальных данных сделаны выводы: с увеличением числа фрагментов при повреждении ДНК: (i) увеличивается количество регистрируемых пиков, соответствующих электроокислению ГЦО, (ii) растет интенсивность максимальной амплитуды токов электроокисления ГЦО. Электроанализ позволяет вести мониторинг фрагментации и дегградации кольцевой плазмиды с высокой чувствительностью (до 10 нг/мкл). Использование фрагментации ДНК в качестве маркера апоптоза позволяет диагностировать ранний и поздний апоптоз в клетках млекопитающих, что было показано на геномной ДНК клеточной линии лейкоза человека K562 [3].

Работа выполнена в рамках проекта по созданию и развитию научных центров мирового уровня «Цифровой биодизайн и персонализированное здравоохранение» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение No 075-15-2022-305).

1. Yin J. Apoptosis Evaluation by Electrochemical Techniques / J. Yin, P. Miao // Chem Asian J. – 2016. – V. 11. – P. 632-641.

2. Akçapınar R. Designing of various biosensor devices for determination of apoptosis: A comprehensive review / R. Akçapınar, B. Garipcan, V. Goodarzi, L. Uzun // Biochem Biophys Res Commun. – 2021. – V. 578. – P. 42-62.

3. Agafonova L.E. Electrochemical approach for the analysis of DNA degradation in native DNA and apoptotic cells / L.E. Agafonova, D.D. Zhdanov, Y.A. Gladilina, A.N. Shishparenok, V.V. Shumyantseva // Heliyon – 2024. – V. 10(3). – P. e25602.

Тонкослойная сенсорная система для электроанализа конденсата выдыхаемого воздуха

Андреев Е.А., Мукминова Э.Р., Борисов Д.Е., Карякин А.А.
МГУ имени М. В. Ломоносова, г. Москва, e-mail andreev@analyt.chem.msu.ru

Конденсат выдыхаемого воздуха (КВВ) – многокомпонентная жидкость, отбираемая без повреждений кожных покровов и слизистых оболочек, в процессе выдоха человека. Такая процедура обуславливает практическое приложение с точки зрения неинвазивной медицинской диагностики. Основной подход к конденсации выдыхаемого аэрозоля – охлаждение до отрицательных температур (ECoScreen, RTube). Из-за конденсации основного компонента – воды – такие образцы демонстрируют разбавление на 3 и более порядков величины [1], усложняя анализ образцов.

В представляемой работе использован метод сбора, основанный на смешении турбулентных потоков воздуха без принудительного охлаждения. Спроектированная ячейка для конденсации изготовлена на 3D-принтере и позволяет собирать образцы непосредственно в микропробирку для последующего анализа. Определение ключевых метаболитов (глюкоза, лактат) проводили при помощи высокоэффективных электрохимических биосенсоров на основе берлинской лазури в режиме генерации мощности [2]. Содержание глюкозы в образцах варьируется в диапазоне от 20 до 150 мкМ, лактата – от 40 до 250 мкМ. Правильность измерений концентрации лактата в биологических образцах была подтверждена методом ионной хроматографии.

Отбор конденсата у различных возрастных групп показал, что объем КВВ может существенно отличаться, поэтому для электроанализа был разработан сенсор с тонкослойной ячейкой. В результате объем образца может быть снижен до нескольких микролитров.

1. J. Hunt. Exhaled Breath Condensate: An Overview // Immunology and allergy clinics of North America 27 (2007) 587–596

2. Komkova M.A., Karyakina E.E., Karyakin A.A. Noiseless Performance of Prussian Blue Based (Bio)sensors through Power Generation // Analytical Chemistry 89 (2017) 6290-6294

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 24-13-00049)

Исследование процессов формирования многослойных полиэлектролитно-белковых покрытий для создания чувствительных и специфичных электрохимических сенсоров

Балдина А.А., Евдокимов А.А., Муравьев А.А., Скорб Е.В.

Национальный исследовательский университет ИТМО, Санкт-Петербург, aabaldina@itmo.ru

Ковалентная сшивка чувствительных биораспознающих молекул на подложке электрохимического сенсора является распространенным методом иммобилизации, обеспечивающим воспроизводимое количество таких молекул. Однако этот метод может привести к блокировке активных центров биологических молекул, что снижает чувствительность и селективность анализа. Основная проблема, на решение которой направлена работа, связана с разработкой способа иммобилизации биораспознающих молекул (антител, ферментов) на поверхности электрода электрохимического сенсора с помощью полиэлектролитных комплексов с целью сохранения активности биораспознающих молекул, устранения неспецифических взаимодействий и улучшения чувствительности анализа. Проводятся исследования механизмов взаимодействий антитело-полиэлектролит-антиген при воздействии различных факторов и изучение влияния данных факторов на аналитические характеристики электрохимических сенсоров.

Выявлено, что полиэлектролитные комплексы усиливали адсорбцию первичных антител вируса клещевого энцефалита на подложке углеродного печатного электрода, тем самым повышая аналитический сигнал обнаружения. Размещение специфических антител между слоями заряженных полиэлектролитов позволяло повысить устойчивость иммунных комплексов, тем самым сохраняя специфический сигнал для детекции. Отмечалась высокая ферментативная активность фермента уриказы, иммобилизованного в нанослой полиэлектролитов (значения константы Михаэлиса–Ментен 2 мкМ), по сравнению с ковалентно-пришитым ферментом, что улучшало чувствительность ($10,6 \pm 1,0$ мкА/мкМ) определения мочевой кислоты. Увеличение количества слоев полиэлектролитов (до двух бислоев) в архитектуре электрохимического сенсора на мочевую кислоту обеспечивало увеличение чувствительности анализа, и более воспроизводимые значения сигнала. Изучение влияния структуры полиэлектролита на адсорбцию фермента, показало, что разветвлённый полиэлектролит полиэтиленимин (PEI) лучше адсорбирует фермент (величина адсорбционной массы фермента была в 3 раза выше), что может быть связано с тем, что полиэлектролит легче изменяет свою геометрию по сравнению с линейным полиаллиламингидрохлоридом (PAH) и это означает, что PEI лучше адаптируется к определенному сайту связывания. Применение полиэлектролитов позволяло устранить неспецифические взаимодействиями в системе антитело-антиген вируса клещевого энцефалита, аптамер олигонуклеотид-пестицид глифосфат, уменьшая величину шумового сигнала даже в отсутствие стадии блокировки поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 21-73-10185.

Сравнительный анализ электрохимических методов для расчёта констант скорости реакции нерастворимых гексацианоферратов

Борисов Д.Е., Андреев Е.А., Карякин А.А.
МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, daniil.borisov@chemistry.msu.ru

В настоящее время для изучения кинетики электродных реакций чаще всего используется метод циклической вольтамперометрии. Однако для подобных исследований также используется более современный метод квадратно-волновой вольтамперометрии, обладающий рядом преимуществ по сравнению с циклической вольтамперометрией. К таким преимуществам относится более короткое время проведения анализа и более высокая чувствительность [1].

В рамках работы исследованы реакции с участием нерастворимых гексацианоферратов железа (берлинская лазурь) и никеля. Используя математическое моделирование и данные, полученные из квадратно-волновой вольтамперометрии, был проведён расчёт констант скоростей электродных реакций [2].

Константы, полученные в рамках метода квадратно-волновой вольтамперометрии, были соотнесены с такими же константами, полученными с помощью метода циклической вольтамперометрии и метода спектроскопии импеданса. Более узкий доверительный интервал в случае использования метода квадратно-волновой вольтамперометрии по сравнению с другими методами демонстрирует более высокую воспроизводимость результатов [2]. Кроме того, анализ экспериментальных данных с помощью метода квадратно-волновой вольтамперометрии оказывается более простым и занимает меньше времени по сравнению с расчётами с использованием методов циклической вольтамперометрии и спектроскопии импеданса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 24-13-00049)

1. Mirceski V. et al. Square-Wave Voltammetry: A Review on the Recent Progress // *Electroanalysis*. 2013. Vol. 25, № 11. P. 2411–2422.
2. Andreev E.A., Borisov D.E., Karyakin A.A. Square-wave voltammetric evaluation of electrochemical constants: Comparative study with other techniques // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2024. Vol. 957. P. 118–134.

Определение теоретического нижнего предела размера и концентрации наночастиц методом хронофемтоамперометрии

Романенко С.В., Бразовский К.С.
Томский политехнический университет, Томск, svr@tpu.ru

Известные методы определения концентрации и размера наночастиц, такие как электронная и зондовая микроскопия, а также спектрометрия динамического рассеяния света обладают высокими метрологическими характеристиками и позволяют оценивать большое количество физических параметров наноразмерных объектов, однако требуют сложного оборудования и специализированной пробоподготовки. Кроме того, концентрация наночастиц в жидких растворах этими методами определяется со значительной погрешностью, которая появляется в процессе подготовки пробы к анализу. Недавно появившийся метод определения электрохимических параметров наноразмерных частиц, называемый «наноимпакт» [1], основан на измерении суммарного электрического заряда наночастицы при столкновении с микроэлектродом. Теоретически этот метод позволяет оценивать размеры и концентрацию наночастиц в жидких растворах, однако существует ряд факторов, влияющих на точность измерений и нижний предел размеров наночастиц. Терминологически мы считаем предпочтительным термин «хронофемтоамперометрия», который полностью отражает суть проводимых измерений. Ранее мы показали [2], что порог чувствительности при определении размеров частиц определяется отношением сигнал/шум потенциостата при регистрации токов пикоамперного диапазона, однако детальный теоретический анализ показал, что существует тесная взаимосвязь между концентрацией наночастиц в растворе, статистическим распределением размеров и регистрируемыми параметрами хронофемтоамперограммы. В частности, статистическое распределение амплитуд пиков, соответствующих взаимодействию наночастиц с рабочим электродом, и частота появления этих пиков, не являются полностью независимыми величинами.

Нами проведен теоретический анализ и предложена методика расчета концентрации и размеров наночастиц на основе измерений сигнала отклика при их взаимодействии с рабочим электродом. Определены теоретические нижние границы концентрации и размеров наночастиц, определяемых этим методом. Выведены расчетные формулы, уточняющие ранее опубликованные в работе [1], а также предложены простые аппроксимации поправок оценки концентрации, учитывающие влияние размеров наночастиц на частоту их столкновений с рабочим электродом. Предложена методика подбора оптимальных условий проведения измерений, в частности, диапазона измеряемых токов, времени интегрирования и диаметра рабочего электрода в зависимости от ожидаемых значений размеров и концентрации наночастиц.

1. Cheng W. Electrochemical detection of nanoparticles by ‘nano-impact’ methods / W. Cheng, R.G. Compton // Trends Anal. Chem. – 2014. – V. 58. – P. 79-89.

2. Brazovskii K.S. Practical considerations on detectability of electrically active nanoparticles in environmental samples / K.S. Brazovskii, E.V. Larionova, S.S. Kim, S.V Romanenko // IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. – 2020. – P. 408 012072.

Электрохимические особенности композитов на основе кластеров молибдена и углеродных материалов как перспективных модификаторов в составе биосенсоров

Брусницын Д.В.¹, Рамазанова А.Н.¹, Смирнова А.А.¹, Медянцева Э.П.¹, Зиганшин М.А.¹,
Мустафина А.Р.², Елистратова Ю.Г.², Соколов М.Н.³

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет,
химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова,
ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

³Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, Россия
brussman@mail.ru

Современные модификаторы на основе наночастиц металлов, квантовых точек и углеродных наноматериалов в составе биосенсоров позволяют повысить чувствительность определения и в некоторых случаях улучшить аналитические возможности разрабатываемых способов.

Кластерные комплексы переходных металлов в основном используются исследователями как антибактериальные реагенты и в качестве катализаторов в органическом и элементоорганическом синтезе. Данные в литературе о применении кластерных комплексов переходных металлов, в частности молибдена, и композитов на их основе в составе сенсоров отсутствуют, что указывает на актуальность проводимых исследований и новизну работы.

В рамках исследований проводили модификацию поверхности планарного электрода композитами на основе кластерных комплексов молибдена и восстановленного оксида графена. Для прочного закрепления предварительно кластерные комплексы молибдена осаждали на слой хитозана и силикатных наночастиц.

Электрохимическая активность кластерных комплексов молибдена в присутствии восстановленного оксида графена исследована циклической и дифференциальной импульсной вольтамперометрией, а распределение композитов на поверхности электрода исследовано атомно-силовой микроскопией. Разрабатываемые композиты дают аналитический сигнал на вольтамперной кривой на фоне буферных растворов в диапазоне потенциалов 400 – 600 мВ.

Практическая значимость работы сводится к использованию композитов на основе кластеров молибдена и углеродных материалов в составе биосенсоров для определения трициклических антидепрессантов в моче человека.

Работа выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета (ПРИОРИТЕТ-2030).

Стабильный вольтамперометрический сенсор на основе хирального модификатора – папо-MFI для распознавания и определения энантиомеров триптофана

Булышева Е.О., Терес Ю.Б., Сычева М.А., Зильберг Р.А.
ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», Уфа, elenabulysheva@mail.ru

Обширное использование вольтамперометрических сенсоров [1] для распознавания и определения энантиомеров в лекарственных препаратах связано с их дешевизной, высокой чувствительностью и селективностью, которая достигается путем создания композитов на основе хирального модификатора. Для создания таких сенсоров наибольший интерес представляют материалы природного или синтетического происхождения, в частности, гомохиральные цеолиты [2-4]. Целью данного исследования является разработка и оценка аналитических возможностей нового вольтамперометрического сенсора на основе пастового электрода из графитированной термической сажи Carbolblack C (ГПЭ) и папо-MFI цеолита для распознавания и определения энантиомеров триптофана (Trp). Экспериментально было определено оптимальное соотношение компонентов сенсора папо-MFI@ГПЭ и составило 0.06 г цеолита на 1 г сажи. Чувствительность и способность разработанного сенсора папо-MFI@ГПЭ определять и распознавать энантиомеры Trp оценили с помощью дифференциально-импульсной вольтамперометрии. По полученным результатам, на немодифицированном электроде практически нет различий в аналитических сигналах окисления L- и D- Trp. После введения хирального модификатора наблюдалась разница в аналитических сигналах по токам пиков ($i_{pD}/i_{pL} = 1.58$) и потенциалам окисления ($\Delta E_p = 20$ мВ). Разработанный сенсор показал широкий линейный диапазон концентраций 5×10^{-5} до 1×10^{-3} М с пределом обнаружения $4,98 \times 10^{-7}$ и $3,20 \times 10^{-7}$ М и нижними границами определяемых концентраций $1.66 \cdot 10^{-6}$ и $1.07 \cdot 10^{-6}$ для L- и для D-Trp соответственно. Для оценки правильности определения L- и D-Trp использовали метод «введено-найдено». Предложенный сенсор определяет концентрации L- и D-Trp в модельных растворах и биологических жидкостях с высокой точностью во всем исследуемом диапазоне. Относительное стандартное отклонение во всех случаях колеблется от 0.4 до 4.2%, что указывает на хорошую воспроизводимость. Полученные результаты подтверждают, что сенсор папо-MFI@ГПЭ обладает хорошими аналитическими характеристиками для распознавания и обнаружения энантиомеров биологически активных и лекарственных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 23-73-00119

1. Maistrenko, V.N. Enantioselective Voltammetric Sensors on the Basis of Chiral Materials / V.N. Maistrenko, R.A. Zilberg // J. Anal. Chem. – 2020. – Vol. 75, No. 12. – P. 1514-1526.
2. Zilberg, R. Chiral voltammetric sensor on the basis of nanosized MFI zeolite for recognition and determination of tryptophan enantiomers / R. Zilberg, Y. Teres, M. Agliulin [et. al] // Electroanalysis. – 2024. – Vol. 36. – P. e202300375.
3. Zilberg, R.A. A Voltammetric Sensor Based on Aluminophosphate Zeolite and a Composite of Betulinic Acid with a Chitosan Polyelectrolyte Complex for the Identification and Determination of Naproxen Enantiomers / R.A. Zilberg, V.N. Maistrenko, Yu.B. Teres [et al.] // J. Anal. Chem. – 2023. – Vol. 78, No. 7. – P. 933-944.
4. Vakulin, I.V. Homochiral zeolites as chiral modifier for voltammetry sensors with high enantioselectivity / I.V. Vakulin, R.A. Zilberg, I.I. Galimov [et al.] // Chirality. – 2023. – Vol. 36, No. 2. – P. 23635.

Модификация планарных электродов на этапе печати для улучшения соотношения сигнал:шум

Вохмянина Д.В., Карякин А.А.

МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, vokhmyaninadv@my.msu.ru

Глюкоза и лактат являются важнейшими метаболитами в крови человека. Их электрохимическое определение с помощью биосенсоров на основе электродов, изготовленных методом трафаретной печати, является хорошо известным простым, селективным, чувствительным, экономичным и удобным методом, обладающим также большим потенциалом для миниатюризации, внелабораторного анализа и массового производства. Берлинская лазурь (БЛ) известна как лучший электрокатализатор восстановления пероксида водорода. В настоящее время для модификации поверхности электрода пленками берлинской лазури используется длительная, многостадийная и трудно автоматизируемая процедура. Для повышения воспроизводимости и упрощения создания биосенсоров было предложено проводить модификацию рабочего электрода наночастицами берлинской лазури на стадии печати. Каталитически синтезированные наночастицы БЛ [1] по своим свойствам могут рассматриваться как искусственные ферменты-пероксидазы – так называемые «нанозимы». В данной работе для объемной модификации рабочего электрода использовались наночастицы БЛ со средним размером 35 нм.

Использование объемно-модифицированных электродов приводит к значительному сокращению временных и трудовых затрат за счет упрощения массового производства. Соответственно, время изготовления одного датчика может быть сокращено с более чем полутора часов до нескольких минут. Изготовленные с помощью трафаретной печати с использованием углеродной пасты, содержащей каталитически синтезированные наночастицы БЛ, сенсоры для определения H_2O_2 , несмотря на более низкую чувствительность, показали как более широкий линейный диапазон определяемых концентраций (0.5 мкМ – 1 мМ), так и примерно в четыре раза меньший предел обнаружения по сравнению с сенсорами с модифицированной БЛ поверхностью из-за значительного снижения шума, в результате чего отношение сигнал:шум в среднем в шесть раз выше. Соответствующие биосенсоры для определения глюкозы и лактата продемонстрировали аналогичную с биосенсорами на основе электродов с модифицированной поверхностью чувствительность [2]. Применимость разработанных биосенсоров для анализа сыворотки крови человека была показана на примере стандартных образцов. Ожидается, что сокращение времени и затрат на производство объемно-модифицированных электродов, а также их аналитические характеристики, которые имеют преимущества перед обычными поверхностно-модифицированными датчиками, позволят широко использовать их в (био)сенсорике.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-13-00049

1. Komkova M.A., Karyakina E.E., Karyakin, A.A. J. Am. Chem. Soc., 2018, 140, 11302.
2. Vokhmyanina D.V., Daboss E.V., Sharapova O.E., Mogilnikova M.A., Karyakin A.A. Biosensors, 2023, 13, 250.

Энантиоселективное распознавание и определение пропранолола с использованием вольтамперометрического сенсора на основе модифицированного бетулоновой кислотой оксида графена

Гайнанова С.И., Абрамов И.А., Загитова Л.Р.
Уфимский университет науки и технологий, Уфа, svetlanaga07@gmail.com

Пропранолол (Проп) – неселективный β -адреноблокатор, использующийся для лечения широкого спектра сердечно-сосудистых заболеваний. Большая часть лекарственных средств на основе β -адреноблокаторов представляют собой рацемические смеси, несмотря на то, что их энантиомеры зачастую проявляют различную фармакологическую активность. Так, эффективность S-Проп в 179 раз выше по сравнению с R-Проп. Поэтому в современной фармацевтической промышленности целесообразным является замена рацемических форм лекарственных препаратов энантиочистыми и анализ оптической чистоты на этапе производства. Это позволяет назначать более низкие дозы и повышать терапевтическую эффективность препаратов. Для решения подобных задач используются электрохимические методы анализа, где энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры (ЭВС) играют важную роль благодаря простой конструкции и экспрессности анализа.

Нами разработан ЭВС на основе стеклогуглеродного электрода (СУЭ) и нового гибридного материала – тритерпеноид-оксид графена для распознавания и определения энантиомеров Проп. Бетулоновая кислота (БетК) принадлежит классу пентациклических тритерпенов ряда лупана и используется в качестве хирального селектора, а оксид графена (ОГ) в качестве углеродной матрицы в составе чувствительного слоя. В ходе эксперимента была проведена ковалентная функционализация ОГ-БетК и разработана методика нанесения данного материала на поверхность СУЭ. По данным циклической вольтамперометрии с использованием стандартной редокс системы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ установлено влияние состава чувствительного слоя на аналитический сигнал. Эффективная площадь поверхности сенсора увеличивается в ряду: СУЭ/БетК ($0.36 \pm 0.04 \text{ mm}^2$) < СУЭ ($4.97 \pm 0.05 \text{ mm}^2$) < СУЭ/ОГ-БетК ($5.43 \pm 0.06 \text{ mm}^2$) < СУЭ/ОГ ($6.39 \pm 0.05 \text{ mm}^2$) < СУЭ/ОГ/ОГ-БетК ($6.66 \pm 0.04 \text{ mm}^2$). Механизм распознавания основан на различиях в энергиях взаимодействия R- и S-Проп с хиральным селектором БетК, что подтверждено квантово-химическими расчетами. На конечном сенсоре (СУЭ/ОГ/ОГ-БетК) коэффициент энантиоселективности (I_S/I_R) достигает 1.30, разность потенциалов составляет 30 мВ. Сенсор позволяет проводить количественный анализ энантиомеров Проп в линейном диапазоне концентраций 5-400 мкМ. Предел обнаружения составил 0.39 и 0.5 мкМ для S- и R- Проп, соответственно. С помощью метода «введено-найдено» проведено определение энантиомеров Проп в составе биологических жидкостей – мочи и плазмы крови человека. Относительное стандартное отклонение (RSD) не превышало – 4.3% для обоих энантиомеров. Состав смеси энантиомеров Проп определен с помощью регрессионного анализа путем варьирования массового содержания, все образцы тестового набора идентифицированы правильно с RSD менее 3.9%.

Исследование выполнено за счет регионального гранта Главы Республики Башкортостан 032-ХФ-АХ-ГБ-23. (Соглашение №1 от 14.08.2023)

Оценка качества энантиоселективности хиральных модификаторов, основанных на разнице расчетных значений $E_{Red/Ox}$ потенциалов.

Галимов И.И., Вакулин И.В., Зильберг Р.А.

Уфимский университет науки и технологии, Уфа, Россия, Galimoff228@yandex.ru

В данном исследовании мы провели сравнительный анализ различных программных решений для квантово-химических полуэмпирических расчетов в контексте определения энергетического различия $\Delta E_{Red/Ox}$ пары энантиомеров аминокислот [1-4]. Мы сравнили две программы, которые имели различные полуэмпирические методы и сольватационные модели: AMPAC SM5.2-AM1, AMPAC COSMO-RM1, MOPAC COSMO-RM1. В качестве пар энантиомеров аминокислот рассматривались: Ala, Arg, Asn, Asp, Cys, Gln, Glu, His, Hyp, Ile, Leu, Lys, Met, Phe, Pro, Ser, Thr, Trp, Tyr. Результаты расчетов показаны в (табл. 1)

$$\Delta E_{Red/Ox}(R/S) = E_{Red/Ox}(R_{Analit} * R_{Mod}) - E_{Red/Ox}(S_{Analit} * R_{Mod})$$

Таблица 1.

АМК	$\Delta E_{Red/Ox}(R/S)$, эВ		
	AMPAC SM5.2-AM1	AMPAC COSMO-RM1	MOPAC COSMO-RM1
Ala	0.000143	0.021288	0.096522
Arg	0.003935	0.008804	0.304564
Asn	0.000735	0.002154	0.015615
Asp	0.000525	0.006721	0.155593
Cys	0.004004	0.024149	0.039976
Gln	0.004129	0.022605	0.044158
Glu	0.000159	0.039127	0.056438
His	0.000335	0.000854	0.364213
Hyp	0.001539	0.010927	0.082211
Ile	0.001255	0.068695	0.039579
Leu	0.004777	0.017522	0.077656
Lys	0.000006	0.048371	0.009006
Met	0.005437	0.046613	0.005278
Phe	0.003371	0.002393	0.181558
Pro	0.000995	0.045643	0.042563
Ser	0.000443	0.063882	0.236602
Thr	0.000373	0.006336	0.037983
Trp	0.002984	0.009005	0.030255
Tyr	0.003025	0.000997	0.218694
Макс.Знач.	0.006986	0.068695	0.364213
Ср.Знач.	0.002258	0.022537	0.103200

Согласно нашим теоретическим расчетам $\Delta E_{Red/Ox}(R/S)$, вычисляемые разными методами квантовой химии, показано, что метод AMPAC SM5.2-AM1, который показывает среднее значение $\Delta E_{Red/Ox}(R/S)=0.002$, является наиболее подходящим модификатором.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-00119, <https://rscf.ru/project/23-73-00119/>)

1. I. V. Vakulin, R. F. Talipov, P. A. Pasko [et al.] // Microporous and Mesoporous Materials. 270 (2018).

2. R. A. Zilberg, I. V. Vakulin, Yu. B. Teres [et al.] // Chirality. 34:11 (2022) 1472-1488

3. И. В. Вакулин, Д. В. Бугаец, Р. А. Зильберг // Бултеровские сообщения. 52:11 (2017) 53-59

4 I. V. Vakulin, D. V. Bugaets, R. A. Zilberg, V. N. Maistrenko // Electrochimica Acta. 298 (2019) 423-430

Исследование сорбции хлортетрациклина катионитом КУ-2 с последующим определением методом капиллярного электрофореза

Городилова А.И., Лебедева Е.Л., Петрова Ю.С.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19,
anastasia29gor@yandex.ru

Хлортетрациклин (ХТЦ) – это антибиотик из группы тетрациклинов, входящий в российский перечень важнейших и жизненно необходимых лекарственных препаратов. Существует множество методов анализа антибиотиков, электрофоретические методы обладают экспрессностью, высокой эффективностью, отсутствием токсичных органических растворителей, малым расходом анализируемого вещества. Низкая концентрация ХТЦ в объектах сложного состава предполагает использование методов разделения и концентрирования на стадии пробоподготовки, чаще всего сорбционных.

Целью данной работы является исследование возможности повышения чувствительности определения ХТЦ методом капиллярного зонного электрофореза с предварительным сорбционным концентрированием.

Ранее нами предложены условия для определения ХТЦ в водных растворах методом капиллярного зонного электрофореза: фоновый электролит на основе фосфатного буферного раствора ($\text{pH}=11,15\pm 0,05$, $C_{\text{PO}_4^{3-}}=0,04$ моль/дм³, $C_{\text{ЭДТА}}=0,004$ моль/дм³), прямое УФ-детектирование при 225 нм, ввод пробы 500 мбар·с, $U=+25$ кВ, $t=25$ °С. Использовали систему капиллярного электрофореза «Капель-105М» (ГК «Люмэкс») с немодифицированным кварцевым капилляром ($d=75$ мкм, $L_{\text{эфф}}=50$ см, $L_{\text{общ}}=60$ см). Время анализа не превышает 10 мин. Градуировочный график линеен в диапазоне концентраций от 0,25 до 40 мг/дм³, при этом предел определения ХТЦ составил 1,45 мг/дм³.

С целью повышения чувствительности определения ХТЦ исследовали возможность предварительного сорбционного концентрирования аналита. В качестве сорбента использовали катионит КУ-2. Исследования проводили методом ограниченного объема в статическом режиме ($V_{\text{р-ра}}=20,0$ см³, $C_{\text{ХТЦ}}=0,01$ г/дм³, $C_{\text{PO}_4^{3-}}=0,04$ моль/дм³, $\text{pH}(3,15\pm 0,05)$, $g_{\text{КУ-2}}=(0,3000\pm 0,0005)$ г). Установлено, что с течением времени степень извлечения ХТЦ возрастает, достигая 80 % через 10 часов контакта фаз. При постоянном перемешивании раствора со скоростью 175 об/мин скорость сорбции и степень извлечения значительно возрастают: равновесие достигается уже через 60 мин, степень извлечения достигает 98 %, сорбция – 0,84 мг/г.

Таким образом, показано, что катионит КУ-2 может быть использован для быстрой и количественной сорбции ХТЦ из водных растворов, что делает его перспективным при разработке методик сорбционно-электрофоретического определения ХТЦ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства "Приоритет-2030".

Влияние реакций гальванического обмена золота в присутствии хлорид-ионов на аналитические характеристики вольтамперометрических иммуносенсоров с серебряными метками

Дорожко Е.В., Соломоненко А.Н., Христунова Е.П.

Томский политехнический университет, г. Томск, elena-dorozhko@yandex.ru

На сегодняшний день электрохимические иммуносенсоры с конъюгатами иммуноглобулинов, меченными коллоидным серебром, являются широко используемыми средствами измерения антигенов/антител различных возбудителей [1].

В работе предложен новый подход в определении иммунобиологических компонентов при оценке качества вакцин с использованием меченных иммунореагентов наночастицами серебра (НЧ Ag) при использовании вольтамперометрических иммуносенсоров. Предложена система на основе гальванического обмена, в которой металл с валентностью ноль реагирует с ионами второго, более благородного металла. Электрогенерируемые ионы золота Au^{3+} in situ в двойном электрическом слое при анодной развертке способствуют более эффективному окислению серебра меченных иммунореагентов, локализованных вблизи поверхности, до Ag^+ по сравнению с химическими окислителями, такие как азотная кислота (HNO_3) или перманганат ионы (MnO_4^-). Применение химических окислителей НЧ Ag иммунореагентов было описано в предыдущих работах авторского коллектива [2]. Концентрирование ионов Ag^+ в реакциях гальванического обмена способствует накопления большего количества серебряного осадка на электродной поверхности на стадии накопления при $E=-0,8$ В и $t=60$ секунд в режиме анодной инверсионной вольтамперометрии. Необходимо отметить, что количество золота на электродной подложке влияет на эффективность процесса гальванического обмена и соответственно на аналитические характеристики сенсора (предел обнаружения, диапазон линейности).

Присутствие хлорид-ионов в фоновом электролите играет немаловажную роль в регистрации аналитического сигнала электроокисления Ag до AgCl вольтамперометрического иммуносенсора. Согласно данным растровой электронной микроскопии (РЭМ) при накоплении хлорида серебра на поверхности сенсора кристаллы AgCl занимают меньшую площадь от общей площади поверхности по сравнению с Ag в отсутствие хлорид-ионов, что очень важно при неполной десорбции иммуноглобулинов с поверхности вольтамперометрического иммуносенсора.

Предложенные рабочие условия вольтамперометрического иммуносенсора были апробированы при контроле качества вакцин против гепатита А и клещевого энцефалита в сэндвич-формате. Правильность вольтамперометрических иммуносенсоров была оценена с использованием метода ИФА.

1. Franziska Beck, Carina Horn, Antje J. Baeumner, Ag nanoparticles outperform Au nanoparticles for the use as label in electrochemical point-of-care sensors // Analytical and Bioanalytical Chemistry <https://doi.org/10.1007/s00216-021-03288-6>.

2. E. V. Dorozhko, E. Kazachinskaia, Yu. Kononova [et al.] Electrochemical immunoassay of antibodies using freshly prepared and aged conjugates of silver nanoparticles // Talanta . — 2023 . — Vol. 253 . — P.124028.

Импедансометрический сенсор для определения гидроксильных радикалов в клеточных культурах и оценки антиоксидантной активности

Еркович А.В., Короткова Е.И.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск,
avg48@tpu.ru

Образование гидроксильных радикалов (OH^\bullet) в организме человека является опасным процессом ввиду способности OH^\bullet разрушать липиды, нуклеиновые кислоты и белки. Окислительный стресс, вызываемый избыточной концентрацией OH^\bullet в организме, является одной из причин ряда патологий, в том числе и раковых заболеваний. Таким образом, количественная оценка уровня OH^\bullet в биологических объектах является актуальной задачей.

В данной работе разработан новый электрохимический сенсор на основе графитового электрода, последовательно модифицированного электрохимически осажденным золотом и N-ацетил-L-цистеином (АЦЦ) для количественного определения OH^\bullet в биологических объектах, а именно раковых клетках, и оценки активности антиоксидантов по отношению к гидроксильным радикалам. Для регистрации аналитического сигнала применялся метод нефарадеевского импеданса, поскольку данный подход обладает высокой чувствительностью и не вызывает разрушения монослоя АЦЦ в процессе измерений.

Градуировочная зависимость аналитического сигнала от концентрации OH^\bullet описывается уравнением $\Delta C \text{ (мкФ)} = 0.1791gC + 0.4285$ ($R^2 = 0.9882$), где ΔC представляет собой разность емкости двойного электрического слоя до воздействия гидроксильных радикалов и емкости двойного электрического слоя при разрушении монослоя АЦЦ определенной концентрацией OH^\bullet . Линейность зависимости наблюдается в диапазоне концентраций от $8 \cdot 10^{-11}$ до $8 \cdot 10^{-9}$ моль/л. Предел обнаружения составил $1 \cdot 10^{-11}$ моль/л.

Разработанный сенсор был применен для оценки экспрессии OH^\bullet живыми клетками РС-3 (рак предстательной железы человека) и 3Т3-L1 (эмбриональные фибробласты мыши). Концентрация внеклеточных OH^\bullet , генерируемых опухолевыми клетками, составила 0.10 ± 0.03 нМ, в то время как здоровые клетки продуцировали гидроксильные радикалы в меньшем количестве, чем предел обнаружения.

Помимо этого, предложенный сенсор был применен для исследования активности некоторых антиоксидантов (аскорбиновая кислота, глутатион и коэнзим Q10) по отношению к OH^\bullet . Было определено, что наибольшую антиоксидантную активность проявляет глутатион, что согласуется с литературными данными.

Таким образом, разработанный сенсор может быть использован для количественного определения гидроксильных радикалов, генерируемых клеточными культурами, а также для оценки способности различных антиоксидантов улавливать OH^\bullet .

Исследования выполнены за счет субсидии из федерального бюджета на финансовое обеспечение выполнения государственного задания, проект № FSWW-2023-0008.

Выявление механизма электрохимической полимеризации 1,10-фенантролина и его комплексов с переходными металлами электрохимическими методами

Захаров Н.С., Оськин П.В.

ФГБОУ ВО «Тульский государственный университет», лаборатория экологической и медицинской биотехнологии, Тула, Zakharofnikita@gmail.com

Синтез новых проводящих полимерных материалов является актуальной задачей при разработке электрохимических сенсоров, электрокатализаторов и создании систем преобразования и хранения энергии. 1,10-фенантролин является перспективным мономером для синтеза таких материалов. Для направленного управления свойствами новых материалов необходимо подбирать оптимальные условия электрополимеризации, что требует понимания механизма процесса. В литературе отсутствуют экспериментальные результаты, которые однозначно позволяют установить механизм электрополимеризации 1,10-фенантролина.

Целью данной работы являлось определение порядка реакции (методом Вант-Гоффа) и лимитирующей стадии для электрополимеризации 1,10-фенантролина. Полимер был получен путем циклирования потенциала в диапазоне $-0,9 - +1,1$ В (против хлоридсеребряного электрода) в диапазоне развертки $40-500$ мВ/с в водном растворе ($\text{pH} = 4$) с концентрацией 1,10-фенантролина $5-100$ ммоль/дм³ на графитовом электроде с диаметром 6 мм. Экспериментальные кривые представлены на рисунке 1.

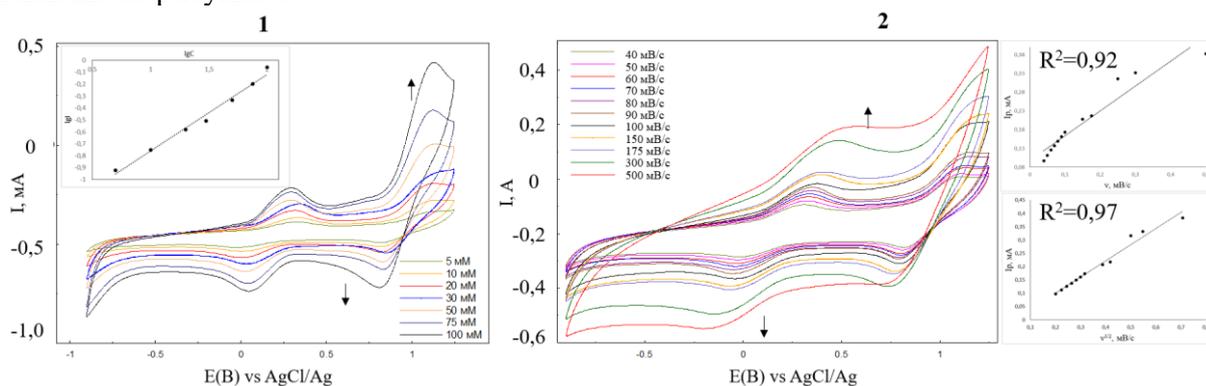


Рисунок 1. Циклические вольтамперограммы (1 - в различных концентрациях 1,10-фенантролина, 2 – в различных скоростях развертки потенциала).

А – График зависимости логарифма предельного анодного тока от логарифма концентрации 1,10-фенантролина. Б - График зависимости предельного анодного тока от скорости развертки потенциала и от квадратного корня из скорости развертки потенциала (В)

Порядок реакции, определенный методом Вант-Гоффа, составил $0,6 \pm 0,1$, что свидетельствует о сложном механизме электрополимеризации, протекающем в несколько стадий. Предельный анодный ток линейно зависит от квадратного корня из скорости развертки (рисунок 1Б) потенциала, поэтому лимитирующей стадией процесса синтеза полимера является диффузия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания № FEWG-2024-0003 Биокаталитические системы на основе клеток микроорганизмов, субклеточных структур и ферментов в сочетании с наноматериалами.

Повышение чувствительности методов потенциметрического и амперометрического титрования с использованием высокоточного автоматического титратора ТИТРИОН 2.0

Зыскин В.М.¹, Кузнецова М.Ф.¹, Собина А.В.¹, Шорин С.В.²

¹ УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им Д.И. Менделеева, Екатеринбург, uniim@uniim.ru

² ООО «Эконикс-Эксперт», Москва, ionomer@ionomer.ru

Титрование с электрохимической регистрацией точки эквивалентности является одним из наиболее востребованных методов титриметрического анализа и имеет широчайшую область применения. Используемые для его проведения автоматические титраторы обеспечивают высокую точность измерения содержания компонентов, однако вопрос о пределе обнаружения метода не решен до конца. Если для сравнительно высоких концентраций реагирующих веществ кривые титрования имеют четко выраженный скачок, обусловленный резким изменением рН, ЭДС, окислительно-восстановительного потенциала, силы тока и других измеряемых индикаторной системой величин в точке эквивалентности, то для низких концентраций сигнал едва различим. В этом случае решающую роль начинают играть характеристики автоматического титратора, который должен обеспечивать подачу титранта порциями минимально возможного объёма с максимально возможной точностью измерения сигнала индикаторной системы.

В нашей работе исследованы возможности повышения чувствительности методов потенциметрического и амперометрического титрования с использованием нового автоматического титратора ТИТРИОН 2.0, который успешно прошел испытания в целях утверждения типа в УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им Д.И. Менделеева». Следует отметить, что титратор имеет «открытый» пользовательский интерфейс, благодаря которому оператору открыт доступ к настройке управления всеми возможными параметрами подачи титранта. Объёмно-весовой метод дозирования, на котором основана работа титратора, дает возможность дозировать титрант с дискретностью ± 1 мкл, что позволяет проводить высокоточные титрования растворов, погрешности измерений ЭДС и рН не превышают $\pm 1,5$ мВ и $\pm 0,05$ рН, соответственно. Таким образом, титратор ТИТРИОН 2.0 можно признать достаточно мощным аналитическим инструментом, пригодным для исследования пределов чувствительности аналитических реакций.

В процессе проведения испытаний был исследован диапазон измерений молярной концентрации компонентов для двух аналитических реакций, широко используемых в титриметрическом анализе: бихроматометрическое определение железа в растворе по реакции $6\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ = 6\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ и йодометрическое определение бихромата по реакциям $6\text{J} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ = 3\text{J}_2 + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{J}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{J}^-$ с амперометрической и потенциметрической индикацией точки эквивалентности.

Растворы титрантов с концентрацией $\text{C}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,002$ моль/дм³ и $\text{C}(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,002$ моль/дм³ были приготовлены из стандарт-титра тиосульфата натрия и ГСО 2215-81, стандартного образца бихромата калия 1 разряда соответственно.

Показано, что при использовании автоматического титратора ТИТРИОН 2.0 возможно провести титрование очень разбавленных растворов железа (II) и бихромата калия с концентрациями $\text{C}(\text{Fe}^{2+}) = 0,00001$ моль/дм³ и $\text{C}(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,00001$ моль/дм³ соответственно с пределами допускаемой относительной погрешности ± 2 % при использовании потенциметрической индикации точки эквивалентности и ± 3 % при использовании амперометрической индикации точки эквивалентности.

Волоконные электроды на основе сеток из однослойных углеродных нанотрубок, модифицированных золотом, и их применение в вольтамперометрическом анализе

Иванова Н.В., Вершинина А.И., Ломакин М.В., Гордая О.Р., Шандаков С.Д.
Кемеровский государственный университет, Кемерово, sayganta@mail.ru

Различные углеродные материалы активно используются в электроанализе уже многие годы, не удивительно, что после открытия углеродных нанотрубок (УНТ) возникло новое направление, связанное с исследованием их электрохимических характеристик и возможности применения. Подавляющее большинство представленных в литературе способов использования УНТ связано с их нанесением на инертную проводящую поверхность и дальнейшую сложную модификацию. Целью нашего исследования является создание и изучение свойств вольтамперометрических сенсоров из гибких волокон на основе сеток из хаотично расположенных однослойных нанотрубок. Формируемые методом мокрого вытягивания [1] волокна, предлагаемые нами в качестве электродных материалов, характеризуются «складчатой» поверхностью, что гарантирует исходно высокие величины площади электродов. Следует отметить, что в этом варианте исполнения представляется уникальная возможность исследовать электрохимические и электроаналитические свойства исходных УНТ без органического модификатора и эффекта подложки. Проведен экспериментальный выбор оптимальных условий подготовки волокон к электрохимическим измерениям, сочетающих отжиг, обработку кислотами и кондиционирование в растворителях. Проведена характеристика сеток/волокон методами ТЭМ, спектрометрии КР, циклической вольтамперометрии и электрохимического импеданса. Показана возможность использования гибких волоконных ОУНТ-сенсоров для определения ртути и мышьяка методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ). Для эффективного электронакопления аналитов поверхность сеток/волокон декорировалась золотыми наночастицами, использованы три способа: химическое восстановление хлороаурат-ионов матрицей ОУНТ (1), электрохимическое пересаживание (2) и электролитическое накопление массива наночастиц в потенциостатическом режиме (3). Установлено, что для ИВ-определения ртути оптимальным является второй способ, а для определения мышьяка – третий. При относительно невысоком времени накопления 60 с достигнуты пределы обнаружения (мкг/л) 0,07 и 1, соответственно, диапазоны линейности градуировочных зависимостей – не менее полутора порядков. Исследовано влияние базовых условий регистрации вольтамперных кривых на параметры аналитических сигналов ртути и мышьяка. Волоконные сенсоры тестировались в режиме многократных циклических измерений, а также проходили проверку методом «введено-найдено» на реальных объектах (природная вода и морепродукты) и показали высокую повторяемость величины отклика и пригодность к выполнению ИВ-анализа.

Работа выполнена при поддержке министерства науки и высшего образования РФ (проект No FZSR-2024-0005).

1. Zhilyaeva M.A. A novel straightforward wet pulling technique to fabricate carbon nanotube fibers / M.A. Zhilyaeva, E. V. Shulga, S.D. Shandakov et al. // Carbon. – 2019. – Vol. 150. – P. 69-75.

Электрохимическое дегидрирование веществ ряда 6-нитро-[1,2,4]триазоло[1,5- α]пиримидинов

Ивойлова А.В., Уткина В.Н., Чирков Д.Д., Можаровская П.Н., Русинов В.Л., Иванова А.В.,
Козицина А.Н.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина,
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, shyra-8@mail.ru

Онкологические заболевания являются одной из актуальных медико-социальных проблем современного общества. Лечение рака, помимо ионизирующей радиации, включает в себя и химиотерапию. Далеко не все существующие на данный момент противоопухолевые препараты проявляют необходимый терапевтический эффект. Поэтому значительный интерес представляет поиск и исследование новых потенциальных противоопухолевых соединений. Сотрудниками УрФУ и УрО РАН был синтезирован ряд веществ 6-нитро-[1,2,4]триазоло[1,5- α]пиримидинов, которые по предварительным данным в перспективе могут стать эффективными противоопухолевыми лекарственными средствами. Однако, последняя стадия синтеза – дегидрирование 6-нитро-4,5,6,7-тетрагидро-[1,2,4]триазоло[1,5- α]пиримидинов – проходит в «жёстких условиях», продолжительное время и сопровождается малым выходом целевого продукта. В последние годы электрохимический синтез зарекомендовал себя как альтернатива химическому синтезу в виду своего малоотходного, малотоннажного и высокочистого производства значимых соединений. Кроме того электролиз отвечает многим требованиям «зелёной химии».

Целью данного исследования является выбор условий для проведения электролиза веществ ряда триазолопиримидинов на примере получения 5,7-бис(4-метоксифенил)-2-метил-6-нитро-[1,2,4]триазоло[1,5- α]пиримидина.

В ходе исследования были выбраны следующие рабочие условия: электроокисление проводится при постоянном токе в трехэлектродной ячейке с разделёнными катодным и анодным пространствами стеклянной мембраной. В качестве материала рабочего и вспомогательного электродов применяется платина, электродом сравнения – хлоридсеребряный электрод. Прекурсором служит: раствор 5,7-бис(4-метоксифенил)-2-метил-6-нитро-4,5,6,7-тетрагидро-[1,2,4]триазоло[1,5- α]пиримидина в N,N-диметилацетамиде (ДМА), в присутствии 0,3 моль Et_4BNF_4 и избыток K_3PO_4 (до $\text{pH} \approx 8,5$). В катодном пространстве: раствор 0,3 моль Et_4BNF_4 в ДМА. Окончание электролиза контролируется методом тонкослойной хроматографии (элюент – этилацетат).

В выбранных условиях было проведено дегидрирование 5,7-бис(4-метоксифенил)-2-метил-6-нитро-4,5,6,7-тетрагидро-[1,2,4]триазоло[1,5- α]пиримидина. Наличие 5,7-бис(4-метоксифенил)-2-метил-6-нитро-[1,2,4]триазоло[1,5- α]пиримидина в реакционной массе и его чистоту определяли по ЯМР H^1 -спектрам, записанным в ДМСО H^1 . Выход целевого продукта составил около 80%.

Работа выполнена в рамках соглашения с Министерством науки и высшего образования № 075-03-2023-006 от 16.01.2023 (номер темы FEUZ-2023-0021)

Новые подходы к электрофоретическому определению триптофана и гистидина с использованием предварительного концентрирования

Ильин В.А., Голота А.А., Петрова Ю.С., Лебедева Е.Л.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, vladislav.ilin@urfu.ru

Аминокислоты (АК) являются незаменимыми компонентами питания, в организме они участвуют во многих биохимических реакциях. Метод капиллярного электрофореза при определении АК в реальных объектах характеризуется недостаточной чувствительностью, что определяет необходимость разработки гибридных методов анализа.

Целью данной работы является установление оптимальных условий сорбционно-электрофоретического определения триптофана и гистидина в водном растворе.

Для регистрации электрофореграмм (ЭФГ) применяли систему капиллярного электрофореза «Капель-105М» (ГК «Люмэкс») с немодифицированным кварцевым капилляром. Анализ проводили при положительной полярности электрода под напряжением 25 кВ, ввод пробы осуществляли гидродинамически под давлением 30 (50) мбар в течение 5 (10) с. В качестве фонового электролита (ФЭ) использовали аммиачно-ацетатный буферный раствор с рН 5,5–5,7, концентрацией уксусной кислоты $1.1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. В ФЭ также вносили сульфат меди (II), концентрация которого составляла $5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Детектирование осуществляли при длине волны 210 нм.

Предварительные исследования показали, что из ряда сульфэтилированных аминополимеров для количественного извлечения аминокислот подходит сульфэтилированный аминополистирол. С увеличением степени модифицирования сорбента увеличивается степень извлечения АК. Поэтому для концентрирования АК выбран сорбент со степенью модифицирования 1,5 (СЭПАС 1,5) в медной форме. Изучена кинетика сорбции триптофана и гистидина ($C_{AK} = 10^{-4}$ моль/дм³) СЭПАС 1,5 в медной форме массой 0,0200 г из аммиачно-ацетатного буферного раствора. В индивидуальных растворах равновесие устанавливается в течение 15 минут контакта фаз, степень извлечения составила 86 и 91 % для триптофана и гистидина соответственно. Такие же степени извлечения АК получены при исследовании сорбции при их совместном присутствии СЭПАС 1,5 в медной форме в течение 40 минут.

Исследована сорбция и десорбция АК СЭПАС 1,5 в медной форме массой 0,0500 г в динамическом режиме со скоростью пропускания раствора 2 см³/мин. В данных условиях при пропускании 50,0 см³ раствора извлечение гистидина и триптофана происходит количественно. Динамическая обменная емкость до проскока составила 88,7 и 88,1 мкмоль/г для триптофана и гистидина соответственно. Регенерация сорбента проводилась с использованием 50,0 см³ 0,005 моль/дм³ ЭДТА (50,0 см³ 0,01 моль/дм³ HCl), достигнута степень десорбции 80 % (88 %) и 100 % (88 %) для триптофана и гистидина соответственно. Таким образом, СЭПАС 1,5 является перспективным материалом для разработки методики сорбционно-электрофоретического определения исследуемых АК.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства "Приоритет-2030".

Электрохимическая оценка окислительного стресса в медицине: современные проблемы и перспективы

Казаков Я.Е.^{1,2}, Гальперин А.Л.³,

АО «Медицинские технологии», ФГБОУ ВО «Уральский государственный экономический университет», ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, yankaz@yandex.ru

Оценка и измерение окислительного стресса (ОС) – научная проблема, которая продолжает привлекать большое внимание, несмотря на десятилетия исследований и большое количество опубликованных работ. ОС является фундаментальным механизмом в патогенезе основных социально-значимых заболеваний, включая сердечно-сосудистые, онкологические, неврологические, респираторные и др. ОС реализуется путем окислительного повреждения клеточных структур и биополимеров (таких как нуклеиновые кислоты, липиды, белки и углеводы), а также нарушения механизмов редокс-регуляции. Обсуждаются современные подходы к определению ОС, различные точки зрения на принципы оценки ОС, преимущества и недостатки измерения отдельных веществ (антиоксидантов, реактивных форм кислорода и азота), и интегрального измерения антиоксидантной активности (АОА) биологических образцов. Преимущество электрохимических методов оценки окислительного стресса обусловлено их способностью напрямую оценивать электронные донорно-акцепторные свойства исследуемого образца, что соответствует природе ОС. Эти методы отличаются чувствительностью, простотой аналитических процедур, доступностью оборудования и реагентов, а также относительной простотой автоматизации измерений.

В используемом и развиваемый нами потенциометрическом методе определения АОА крови и ее фракций и его неинвазивном варианте (определения АОА кожи) источником информации является сдвиг электродного потенциала, наблюдаемый при внесении анализируемого образца в медиаторную систему, содержащую реагенты, включающие элемент в окисленной и восстановленной форме, которые вступают в химическую реакцию с антиоксидантами или оксидантами. На основании большого количества собственных данных, установлены значения и границы показателей АОА у здоровых людей и их изменения при сердечно-сосудистых заболеваниях, злокачественных новообразованиях и др., которые могут служить важным диагностическим признаком при оценке общего состояния здоровья людей, скрининге социально важных заболеваний.

Обсуждаются перспективы использования мультисенсоров с новыми материалами (наноструктуры, графен) и нейронных сетей (искусственного интеллекта) для оценки ОС. Продемонстрирована высокая информативность сочетания показателя АОА с концентрацией холестерина и глюкозы в крови при оценке ОС у пациентов с гипертонической болезнью и определении на основе нейросетевых алгоритмов пациентов с высоким риском ишемической болезни сердца в данной группе. Обсуждаются перспективы применения потенциометрического метода определения АОА для скрининга, мониторинга безопасности лекарственных препаратов, создания носимых сенсоров, телемедицины и др.

Электрод, модифицированный электрополимеризованными из смеси феноловым красным и *n*-кумаровой кислотой, для вольтамперометрического определения *транс*-анетола

Калмыкова А.Д., Зиятдинова Г.К.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, alena.kalmykova.pnb.2000@mail.ru

Транс-анетол является производным фенилпропена и содержится в эфирных маслах фенхеля, аниса, бадьяна и некоторых других растений, которые активно применяются в фитотерапии и косметологии. Благодаря своим антимикробным, противовирусным, седативным и обезболивающим свойствам *транс*-анетол представляет интерес как объект анализа. Для этих целей традиционно применяют газовую или высокоэффективную жидкостную хроматографию. Кроме того, показана возможность его вольтамперометрического определения на стеклоуглеродном и некоторых модифицированных электродах. Однако аналитические характеристики могут быть улучшены за счет использования в качестве модификатора электродной поверхности послойного сочетания углеродных наноматериалов и полимерных покрытий. Применительно к *транс*-анетолу такой подход является перспективным.

Создан новый модифицированный электрод на основе многостенных углеродных нанотрубок и электрополимеризованных из смеси фенолового красного и *n*-кумаровой кислоты для определения *транс*-анетола. Установлено, что нанесение сополимера на электрод приводит к достоверному увеличению его отклика на аналит по сравнению с электродами на основе поли(фенолового красного) или поли(*n*-кумаровой кислоты).

Поиск рабочих условий электрополимеризации проводили по отклику 5.0 мкМ *транс*-анетола в среде универсального буферного раствора с рН 2.0. Варьирование условий электросополимеризации мономеров показало, что для получения максимальных токов окисления *транс*-анетола следует использовать эквимолярную 1×10^{-4} М смесь фенолового красного и *n*-кумаровой кислоты в среде универсального буферного раствора с рН 7.0 и пятнадцатикратное циклирование потенциала от 0.0 до 1.2 В при скорости сканирования 50 мВ/с. На вольтамперограммах наблюдается необратимый пик окисления, токи которого постепенно уменьшаются с ростом числа циклов сканирования потенциала, то есть на электродной поверхности формируется непроводящее покрытие. При этом оно имеет некоторое структурное сродство к аналиту.

Варьирование рН фонового электролита и скорости сканирования потенциала позволило установить параметры электроокисления *транс*-анетола на разработанном электроде. При увеличении рН от 2.0 до 9.0 потенциал окисления аналита практически не меняется, то есть протоны не участвуют в электродной реакции, что согласуется со структурой *транс*-анетола. Токи окисления статистически достоверно уменьшаются с ростом рН. Наилучшие параметры пика окисления наблюдаются при рН 2.0. Установлено, что электроокисление контролируется поверхностными процессами, что подтверждается линейной зависимостью тока окисления от скорости сканирования потенциала и значением тангенса угла наклона, равным 0.97, зависимости $\ln I_{\text{п}} = f(\ln v)$.

Разработан способ вольтамперометрического определения *транс*-анетола.

Изучение возможности применения нейтрального красного для оценки электрохимических характеристик модифицированных «зелеными» металлами толстопленочных углеродсодержащих электродов

Кифле А.Б., Малахова Н.А., Ивойлова А.В., Сараева С.Ю., Козицина А.Н.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, tsionaomi@gmail.com

Высокая токсичность ртутных электродов послужила толчком к разработке более приемлемых с экологической точки зрения альтернатив с близкими электроаналитическими возможностями, в частности пленочных электродов на основе висмута (Bi) и сурьмы (Sb). Однако рассчитать электрохимические характеристики этих электродов с использованием традиционных подходов затруднительно, поскольку окислительно-восстановительные потенциалы таких пар, как $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ или $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$, находятся в области растворения «зеленых» металлов.

Нейтральный красный (НК) был использован нами в качестве нового зонда для сравнительной оценки электрохимических характеристик толстопленочных углеродсодержащих электродов (ТУЭ), модифицированных пленками Bi (Bi/ТУЭ) и Sb (Sb/ТУЭ) в различных условиях предварительного потенциостатического осаждения металлов.

Показано, что протонированная форма НК подвергается квазиобратимым редокс превращениям в фосфатных буферных растворах (рН 5–6) в диапазоне потенциалов (-0,2)–(-0,8) В, в которых висмут и сурьма не электроактивны. Причем процессы на электродах контролируются преимущественно диффузией, что позволяет использовать уравнение Рэндлса – Шевичка для обратимых систем при расчете электроактивной площади их поверхности.

Bi/ТУЭ и Sb/ТУЭ были охарактеризованы морфологически с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и электрохимически с помощью циклической вольтамперометрии (ЦВ)/электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) с НК в качестве окислительно-восстановительного зонда. Данные, полученные методами СЭМ и ЭИС хорошо согласуются между собой.

Самые высокие значения сопротивления переноса заряда (R_{ct}) были получены на ТУЭ и электродах с низкой степенью покрытия поверхности металлами. Наименьшие значения R_{ct} зарегистрированы для электродов с наибольшей степенью покрытия подложки висмутом или сурьмой. Полученные данные хорошо согласуются с известным фактом, что ЭИС позволяет получить объективную информацию о степени покрытия поверхности металлическими пленками. Данные, полученные методом ЦВ, показали значительное улучшение электрохимических характеристик по сравнению с ТУЭ для Bi/ТУЭ, поверхность которых покрыта висмутом на 50 % и более, для Sb/ТУЭ со степенью покрытия сурьмой более 10 %.

Ионы никеля (II) и формальдегид использовались в качестве модельных аналитов для определения электроаналитических характеристик Bi/ТУЭ. В случае Sb/ТУЭ модельным аналитом служили ионы никеля (II). Сравнение коэффициентов шероховатости и чувствительности к указанным аналитам для обоих типов электродов по двустороннему критерию Пирсона показало высокую степень корреляции между их электрохимическими и электроаналитическими характеристиками. Полученные данные свидетельствуют о том, что использование НК в качестве окислительно-восстановительного зонда может оказаться весьма полезным для контроля эффективности процессов модифицирования при разработке новых сенсоров на основе висмута и сурьмы.

Цитохромы P450 как инструменты электроферментативного синтеза

Королёва П.И., Шумянцева В.В.

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Научно-исследовательский институт биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича», Москва, polinakoroleva1996@gmail.com

Цитохромы P450 катализируют огромное разнообразие регио- и стереоспецифических химических реакций, что делает эти ферменты перспективными для использования в качестве инструментов электроферментативного синтеза, а также для детоксификации ксенобиотиков. В электрохимических системах источником электронов является электрод. Для повышения эффективности электрокаталитических параметров цитохром P450-систем предложен подход, моделирующий микросомальный путь электрон-транспортного механизма переноса электронов и использования в качестве низкомолекулярной модели редуктазы как белка-редокс партнера флавиновых нуклеотидных кофакторов (рибофлавина, флавиномононуклеотида (ФМН), флавинадениндинуклеотида (ФАД)) [1, 2].

Для исследования электрокаталитических свойств цитохрома P450 2C9 и комплекса цитохрома P450 2C9/ФАД была использована двухэлектродная система, состоящая из ферментативного электрода-катализатора, модифицированного мембраноподобным соединением дидодецилдиметиламмоний бромидом (ПГЭ/ДДАБ), и измерительного электрода, модифицированного углеродными нанотрубками (ПГЭ/УНТ). Для исследования эффективности электроферментативных реакций, катализируемых цитохромом P450 2C9, в качестве субстрата был использован нестероидный противовоспалительный лекарственный препарат диклофенак. Цитохром P450 2C9 катализирует реакцию стереоспецифического гидроксирования с образованием 4'-гидроксидиклофенака. Метаболит 4'-гидроксидиклофенак регистрировали при потенциале $E = + 0,12$ (отн. Ag/AgCl).

Использование ФАД как низкомолекулярного медиатора позволило увеличить эффективность электрокатализа системы ПГЭ/ДДАБ/СУР2C9/ФАД до 158 ± 10 % по сравнению с ПГЭ/ДДАБ/СУР2C9 (100%), а также увеличить скорость ферментативной реакции в 1,6 раза.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-25-00064, <https://rscf.ru/project/23-25-00064>

[1] Shumyantseva V.V., Koroleva P.I., Bulko T.V., Shkel T.V., Gilep A.A., Veselovsky A.V., Approaches for increasing the electrocatalytic efficiency of cytochrome P450 3A4, *Bioelectrochemistry*, 2023, 149, 108277

[2] Королева П.И., Булко Т.В., Агафонова Л.Е., Шумянцева В.В., Цитохромы P450: особенности механизмов катализа и электрокатализа для создания биосенсоров и биореакторов, *Биохимия*, 2023, 88(10), 1993-2009

Исследование системы твердых растворов $Zr_xTi_{1-x}Se_2$ методом гальваностатического титрования

Кузнецова А.Ю.^{1*}, Суслов Е.А.^{1,2}, Титов А.Н.¹

¹Институт физики металлов им. М.И. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский государственный аграрный университет, Екатеринбург, Россия

*e-mail: cuznecova89634485295@mail.ru

Слоистые дихалькогениды титана TiX_2 ($X=S, Se$) хорошо себя зарекомендовали в качестве катодного материала для Li -ионных батарей, но у электрохимической ячейки $Li|Li^+|Li_xTiX_2$ существует недостаток, так называемый «эффект блокировки». При составе Li_3TiX_2 литий занимает все возможные позиции, это приводит к резкому падению диффузионной подвижности. Уменьшить растворимость лития можно путем донорного замещения титана в решетке матрицы TiX_2 на другие 3d-элементы. Мы попытались осуществить донорное легирование путем изовалентного замещения титана на цирконий, имея ввиду, что разница энергий связи $Zr4d$ -оболочки и $Ti3d$ -оболочки составляет примерно 10 эВ.

Данная работа будет посвящена изучению системы с изовалентным замещением $Zr_xTi_{1-x}Se_2$ методом гальваностатического титрования с помощью электрохимических ячеек $Li|Li^+|Li_nZr_xTi_{1-x}Se_2$, где $x=0,75;0,85$ (рис. 1а).

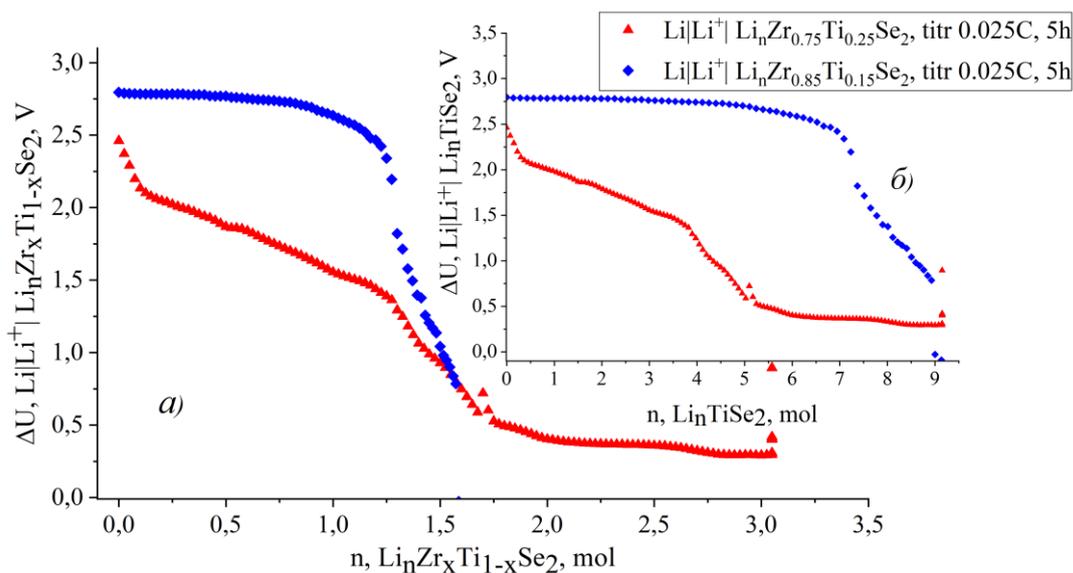


Рис.1. а) ЭДС электрохимической ячейке $Li|Li^+|Li_nZr_xTi_{1-x}Se_2$ ($x=0,75;0,85$) от содержания лития; б) в пересчете на один моль титана.

Во многих системах с замещением по подрешетке переходного металла происходит расслоение слоев с разным химическим составом. В нашем случае это могут быть слои $TiSe_2$ и $ZrSe_2$. Можно ожидать, что слои $TiSe_2$ будут отрицательно заряжены относительно $ZrSe_2$. Поэтому внедренный литий будет тяготеть к слоям $TiSe_2$. Но пересчет на один моль титана показывает, что количество интеркалированного лития по отношению к 1 моль титана составило 9:1 (рис.1б). Это доказывает, что часть внедряемого лития также располагается в слоях $ZrSe_2$.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема «Стин», № 122021000036-3)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ СЕРЕБРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ 5-(2-АМИНОФЕНИЛ)-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛ-2-ТИОННОГО РЕАГЕНТА ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЕЙ

Куронбоев Д.П.¹, Кутлимуротова Н.Х.², Сманова З.А.², Исмаилова Д.С.³

¹Харезмская академия Маъмуна, Хива, 220900, Узбекистан davronkuronboyev183@gmail.com

²Кафедра аналитической химии химического факультета НУУз

³Институт химии растительных веществ Республики Узбекистан

В настоящее время серебро широко используется в производстве ювелирных изделий, в стоматологии, покрытия для зеркал, электронных устройствах, использующих солнечную энергию, антибактериальных фильтрах. Сегодня две трети серебра добывается как побочный продукт добычи меди, свинца и цинка. Поэтому разработка чувствительной методики определения количества серебра является одной из актуальных задач. Существует несколько высокочувствительных методов определения серебра: атомно-абсорбционная и атомно-эмиссионная спектроскопия (ААС и АЭС), но они часто недоступны из-за стоимости. Поэтому целью наших исследований является разработка дешевого и простого метода анализа ионов серебра, амперометрическим титрованием синтезированным реагентом 5-(2-аминофенил)-1,3,4-оксадиазол-2-тиона. Изучен его механизм методом циклической вольтамперометрии, показано, что это группы $-NH_2$, $=S$ в используемом органическом реагенте чувствительны к ионам серебра.

В стакан для титрования добавляли 1,0 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М стандартного раствора ионов серебра, 2,0 мл раствора фонового электролита и 10 мл ацетона, опускали туда два вращающихся платиновых электрода и 0,1% 5-(2-аминофенил)-1,3,4-оксадиазол-2-тиона в ацетоне. Механизм реакции исследован хронокулонометрическим методом на ручном потенциостате CS350. Установлено что в течение 10 секунд обнаруживается электрический заряд величиной 0,001 кулона (рис.1). Циклической вольтамперометрией найден потенциал полуволны функциональных групп реагента, который составил 0,02, 0,025 и 0,035 вольта При добавлении ионов серебра появляется пик (рис.2), характерный комплексу данного реагента с ионом серебра, наблюдается в области потенциала полуволны 0,5 В.

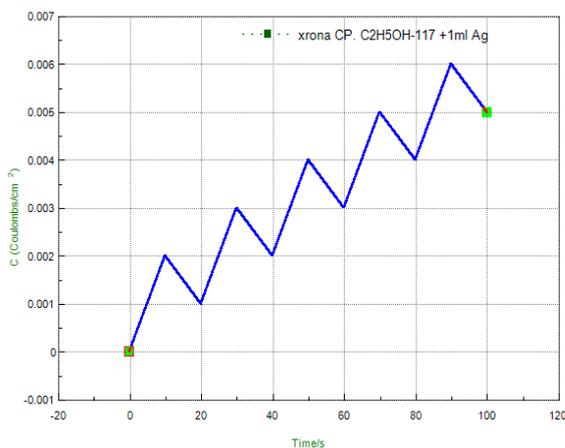


рис. 1 Хронокулонометрический анализ взаимодействия реагента 5-(2-аминофенил)-1,3,4-оксадиазол-2-тиона с ионом серебра в среде C_2H_5OH

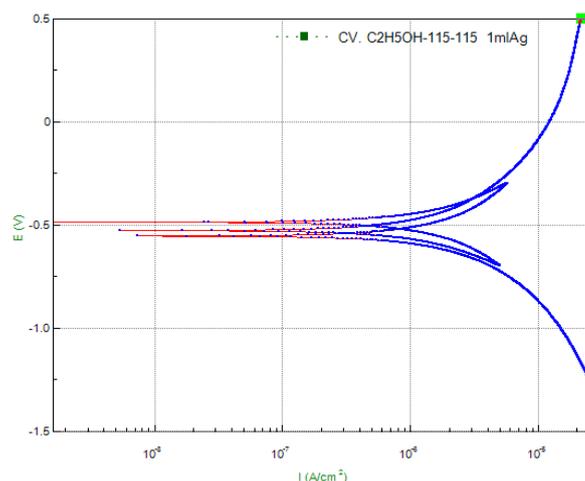


рис. 2. Циклическая вольтамперограмма взаимодействия реагента 5-(2-аминофенил)-1,3,4-оксадиазол-2-тиона с ионом серебра в среде C_2H_5OH .

Fusarium Oxysporum - аналитические возможности определения амперометрическим биосенсором на основе щелочной фосфатазы

Лопатко Н.Ю., Бейлинсон Р.М., Ван Чжаоминь, Кириллова Е.А., Медянцева Э.П., Халдеева Е.В.
К(П)ФУ, Казань, rvarlamo@mail.ru

Fusarium является широко распространенным плесневым грибом, фитопатогеном, источником опасных токсинов, наносящим существенный ущерб сельскому хозяйству и производству продуктов питания. *Fusarium* вызывает заболевания, фузариозы, не только растений, но и животных и человека. Грибы, принадлежащие к роду *Fusarium*, способны производить различные виды микотоксинов, обладающих канцерогенными, тератогенными, мутагенными, иммунодепрессивными свойствами. Микотоксины очень стабильны и не разрушаются в процессах получения продуктов питания из зараженного сырья. Поэтому актуальной задачей на сегодняшний день является контроль содержания микотоксигенных грибов для предупреждения поступления токсинов в продукты питания. Традиционные методы определения основаны на культивировании в различных средах и морфологических исследованиях. Они трудоемкие и длительные. Поэтому высокий интерес исследователей направлен на разработку быстрых и эффективных методов для контроля сельскохозяйственной продукции и анализа на всех этапах производства продуктов питания. Таким требованиям отвечают иммунологические подходы и биосенсорные технологии, которые позволяют разрабатывать высокочувствительные, избирательные методы для определения различных плесневых грибов в пищевых продуктах.

В работе впервые показана возможность использования фермент-субстратной системы щелочная фосфатаза (ЩФ) – 1- нафтил фосфат при разработке амперометрического биосенсора для определения *Fusarium oxysporum*, действие которого основано на сочетании ферментативной и электрохимической реакциях. Впервые установлено, что *Fusarium oxysporum* проявляет свойства ингибитора ЩФ, что позволяет проводить его определение с помощью разработанного биосенсора в диапазоне от 5×10^{-9} - 5×10^{-6} мг/мл, c_H 1×10^{-9} мг/мл.

В качестве модификаторов поверхности электродов использовали углеродные нанотрубки и наночастицы (НЧ) никеля. Применения модификаторов позволило расширить диапазон определяемых концентраций *Fusarium oxysporum*, он составил от 5×10^{-10} - 5×10^{-6} мг/мл, c_H 1×10^{-10} мг/мл, процент ингибирования составил 80%.

Установлена возможность селективного определения *Fusarium oxysporum* в присутствии других грибковых патогенов, таких как *Aspergillus fumigatus*, *Aspergillus niger*, *Cladosporium herbarum*, *Alternaria alternata*, так как они не являются эффекторами фермента ЩФ.

Кинетические параметры реакции ферментативного превращения 1-нафтил фосфата в присутствии щелочной фосфатазы и *Fusarium oxysporum* в соответствующих концентрационных интервалах соответствуют процессам двухпараметрически рассогласованного ингибирования.

Разработанные методики апробированы для определения *Fusarium oxysporum* с помощью предлагаемого биосенсора в зерновой сельскохозяйственной продукции.

Электрополимеризация производных фенотиазина с противоположно заряженными группами и её применение в ДНК-сенсорах

Маланина А.Н., Дербишева Р.В., Кузин Ю.И., Падня П.Л., Евтюгин Г.А.
Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, malanast@mail.ru

Электрополимеризация активно применяется в конструировании электрохимических сенсоров в силу ряда преимуществ, связанных с контролем поверхностной концентрации редокс-центров, их устойчивости на границе электрод-раствор, простотой управлению процессом электроосаждения. Производные фенотиазина – основные кандидаты на сборку электрополимеризованных модифицирующих покрытий в силу обратимости электрохимических реакций, мягким условиям полимеризации и разнообразию свойств покрытий, достигаемых при введении заряженных заместителей в фенотиазиновое ядро молекулы. Они также обладают широким спектром применения в науке, технике и медицине благодаря своим антиоксидантным, фотосенсибилизирующим, антигистаминным и холинблокирующим свойствам.

Поскольку введение заряженных функциональных групп существенно влияет на редокс-свойства молекул, представляет интерес исследовать особенности поведения функционализированных фенотиазинов в реакциях электрополимеризации и сборки полиэлектролитных комплексов. Нами исследованы электрохимические реакции карбоксилированных и аминированных производных фенотиазина (рис. 1) на стеклоуглеродном электроде в индивидуальных водных растворах и смесях.

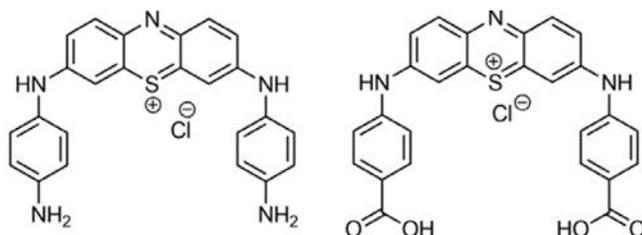


Рисунок 1. Солевые формы исследованных 3,7 – бис(4-аминофениламино) фенотиазина-5 и 3,7 – бис(4-карбоксифениламино)фенотиазина-5

Определены кинетические параметры и рН-зависимость поведения мономеров фенотиазинов в водных средах. Проведено сравнение формирования полиэлектролитных комплексов путем их электрополимеризации из одного раствора и послойным осаждением полимеров из индивидуальных растворов фенотиазинов. Установлена стехиометрия реакций, взаимное влияние разнозаряженных фенотиазинов в слое, возможности нековалентного включения нативной ДНК и возможности аналитического использования разработанных покрытий в составе ДНК-сенсоров для определения интеркаляторов (на примере антрациклинов) и повреждения структуры ДНК.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 21-73-20067).

Портативные устройства для определения антиоксидантной емкости

Маркина М.Г., Салимгареева Е.Р., Герасимова Е.Л., Иванова А.В.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, m.g.markina@urfu.ru

Значительный интерес к датчикам и сенсорным системам в областях медицины и здравоохранения связан с мировым трендом персонализированного подхода к профилактике и лечению заболеваний, улучшению качества жизни людей. Поэтому создание простых и доступных портативных устройств для анализа вне лаборатории, без привлечения квалифицированных специалистов является актуальной задачей. Развитие методов определения антиоксидантной емкости (АОЕ) и их реализация в портативных устройствах имеет большое практическое значение, поскольку этот интегральный показатель может нести важную информацию о состоянии здоровья человека, качестве продуктов питания, эффективности косметических препаратов.

На первом этапе создания портативных устройств предпочтительными являются электрохимические методы, основанные на реакции переноса электрона с антиоксидантов на модельный окислитель (ЕТ-методы), благодаря простоте реализации, информативности, хорошей корреляции результатов с общепринятыми методами. В основу разрабатываемых устройств был заложен потенциометрический метод с использованием гексацианоферрата калия (III)/(II), лабораторный вариант которого зарекомендовал себя как точный, экспрессный, дающий воспроизводимые результаты.

В работе предложены варианты прототипов портативных устройств. Первый вариант открытой ячейки объемом 0.2 мл, конструктивно повторяющей форму стандартной ячейки. В качестве рабочего электрода использована платиновая проволока, электродом сравнения служила серебряная проволока, покрытая электрохимически осажденным хлоридом серебра. Несмотря на воспроизводимые и точные результаты ячейку открытого типа затруднительно использовать в условиях *in situ*, поэтому было разработано проточное микрофлюидное устройство, в котором использованы те же электроды, что и в первом. Однако нерешенной осталась проблема электрической стабильности хлоридсеребряного электрода сравнения в среде, содержащей гексацианоферрат (III)/(II) калия. Для преодоления данной проблемы предложен еще один вариант микроячейки с разделенными пространствами, конструктивной особенностью которой является наличие двух пространств, сообщающихся через полупроницаемую мембрану, и двух одинаковых электродов с иммобилизованными реагентами.

Правильность количественного определения АОЕ с использованием прототипов устройств оценивали методом “введено-найдено” при анализе модельных растворов индивидуальных антиоксидантов и их смесей. Мера правильности составила (92–113)%, а относительное стандартное отклонение не превышало 15%. Устройства прошли успешную апробацию при определении АОЕ некоторых промышленных напитков. Референсным служил лабораторный вариант потенциометрического метода определения АОЕ. Значение коэффициента Пирсона результатов составило 0,99 (ячейка с разделенными пространствами) и 0,90 (микрофлюидное устройство).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 20-13-00142.

Использование вольтамперометрии на границе двух несмешивающихся растворов электролитов для анализа действующих веществ в дезинфицирующих средствах

Мартынов Л.Ю.¹, Костенко Э.А.¹, Шарипова Э.Р.¹, Андреев С.В.², Зайцев Н.К.³

¹ МИРЭА — Российский технологический университет, г. Москва;

² ФБУН НИИ Дезинфектологии Роспотребнадзора, г. Москва,

³ ООО «Эконикс-Эксперт»

martynov_leonid@mail.ru

В последнее время в развитии электрохимических методов анализа доминирует несколько направлений, одним из которых является расширение возможностей классической вольтамперометрии (ВА) за счет регистрации ионных токов на границе двух несмешивающихся растворов электролитов (ГРДНРЭ, с англ. ITIES) [1]. Данный метод объединяет преимущества как классической потенциометрии с использованием ИСЭ, так и вольтамперометрии с использованием твердотельных электродов, и позволяет проводить детектирование неорганических и органических ионов, комплексных соединений, полиэлектролитов, полимеров и биологически активных молекул в природных объектах и технологических растворах.

Настоящая работа посвящена использованию вольтамперометрии на ГРДНРЭ для анализа различных веществ, входящих в состав дезинфицирующих средств, в частности полигексаметиленгуанидина (ПГМГ), алкилдиметилбезниламмония (АДБАХ), алифатических диальдегидов, а также ряда неорганических ионов. Для проведения вольтамперометрических измерений были разработаны два типа ITIES-электродов на основе пластифицированной ПВХ мембраны и с использованием полимерных микроперфорированных мембран, рис. 1. Измерения осуществляли в режиме циклической и квадратно-волновой вольтамперометрии по 4-х-электродной измерительной схеме.

Обсуждаются методология подготовки ITIES-электродов, их электрохимические характеристики и особенности проведения вольтамперометрических измерений на ГРДНРЭ. Исследовано влияние различных факторов (природа и концентрация фона, pH, скорость развертки потенциала, время и потенциал накопления, мешающие ионы), на формирование аналитического сигнала изучаемых ионов. При выбранных оптимальных условиях построены градуировочные зависимости и

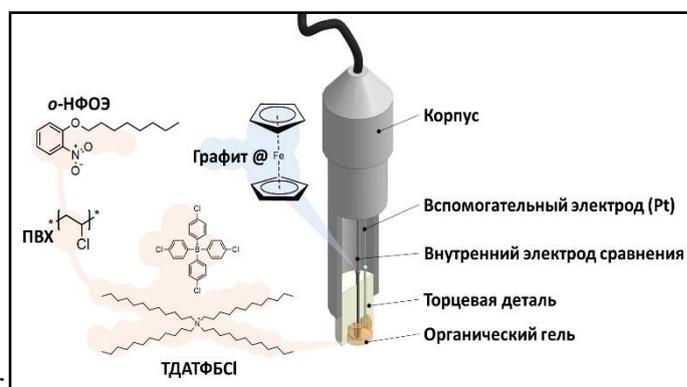


Рисунок 1. Конструкция электрода на основе пластифицированной ПВХ мембраны.

произведена метрологическая обработка результатов измерений. Предложенный метод характеризуется линейным диапазоном определяемых концентраций $2 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, пределом обнаружения до 10^{-6} моль/л и хорошей воспроизводимостью ($S_r < 15\%$). Разработанные методики были использованы при анализе промышленно выпускаемых дезинфицирующих средств. Результаты определения были сопоставлены с результатами хроматографического анализа

1. Зайцев Н.К., Шорин С.В., Дедов А.Г. Амперометрические ионоселективные электроды и вольтамперометрия на границе раздела фаз электролит-электролит. — М.: ЭкоОнис, 2014. — 200 с.

Использование электрохимического и карботермического методов при определении кислородосодержащих примесей во фторидных расплавах FLiNaK и FLiBe

Масленникова А.А., Зайков Ю.П.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, a.maslennikova@ihite.ru

ЖСР является новым направлением развития атомной энергетики. Эти реакторы могут использоваться как энергетические и как реакторы – сжигатели. В качестве жидко-солевой среды перспективными считаются расплавы солей фторидов FLiNaK и FLiBe.

Особое внимание уделяется содержанию примесей в виде ионов кислорода во фторидных расплавах. Это связано с тем, что ионы кислорода способны вступать в реакцию с фторидами актинидов, образуя оксиды и оксифториды, растворимость которых во фторидных солях мала, что может быть причиной выпадения делящихся материалов в осадок в трубопроводах ЖСР и привести к локальным перегревам. Кроме того, возрастает вероятность активизации коррозионных процессов, поэтому предъявляются строгие требования к количеству кислородосодержащих примесей в расплаве как топливной соли, так и соли второго контура.

При подготовке солей возникает необходимость контроля кислородосодержащих примесей во фторидных расплавах. На сегодняшний день уделяют особое внимание двум способам определения – электрохимическому методу и методу карботермического восстановления. Электрохимический метод не требует отбора проб и позволяет проводить измерения непосредственно в расплаве. Определение кислородосодержащих примесей во фторидных расплавах данным методом ограничено, поскольку возможно определение только электрохимически активных частиц кислорода, то есть только растворенных в расплаве. Метод карботермического восстановления позволяет определять кислородосодержащие примеси в любом виде, в частности, в виде взвесей. Кроме того, данный метод является экспрессным и имеет развитую аппаратную базу. Однако при анализе фторидных систем FLiNaK и FLiBe данным методом возникает ряд таких проблем, как летучесть солей при высоких температурах и отсутствие соответствующих стандартных образцов.

В данной работе для количественного определения кислородосодержащих примесей использовались оба метода: электрохимический и карботермический, которые в совокупности позволяют определить растворимость или содержание оксидных ионов в расплаве. С использованием электрохимического метода были приготовлены образцы фторидных солей с известным содержанием кислорода, полученных введением известных добавок оксида лития в очищенные электролизом расплавы FLiNaK и FLiBe. Образцы были проанализированы методом карботермического восстановления с использованием модифицированной отечественной боксированной установки для определения кислорода, которая была создана на базе ИВТЭ УрО РАН с учетом всех особенностей при анализе фторидных солей методом карботермического восстановления. Измеренные двумя методами результаты удовлетворительно сходятся между собой. Расхождение результатов наблюдается при анализе солей с концентрацией кислородосодержащих примесей менее 30 ppm. Полученные данные могут составить основу при разработке методик определения.

Электрохимические сенсоры для определения E.coli, St. aureus, вирусных белков с использованием оригинальных органических молекул в качестве кросс-линкеров и агентов биомолекулярного распознавания

Медведева М.В., Свалова Т.С., Дрокин Р.А., Русинов В.Л., Козицина А.Н.
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира,
19, Екатеринбург, Россия, medv-margarita@yandex.ru

Вирусные и бактериальные заболевания оказывают огромное влияние на здоровье и жизнь людей, что обуславливает необходимость качественной, своевременной и доступной диагностики природы заболевания. Существующие коммерческие методы экспресс-определения природы заболевания (тест-полоски, тест-системы) не позволяют количественно определить содержание аналита. Перспективными для решения данной задачи являются электрохимические сенсоры, при создании которых особое внимание уделяется выбору рецептора и способу структурирования рецепторного слоя. Наиболее привлекательным является использование оригинальных органических молекул в качестве кросс-линкеров для иммобилизации природных рецепторов, а также в качестве хемо-рецепторов за счет их сродства с определяемым аналитом.

Целью данной работы была разработка электрохимических сенсоров для определения E.coli, St. aureus и вирусных белков с использованием оригинальных органических молекул в качестве кросс-линкеров и хемо-рецепторов.

В ходе работы были предложены и апробированы на модельных и реальных объектах безметочные электрохимические сенсоры для определения E.coli, St. aureus с использованием азидобензойной кислоты и винилбензилазида в качестве кросс-линкеров для иммобилизации антител. В качестве аналитического сигнала служила разница токов окислительно-восстановительного индикатора до и после инкубации в анализируемом растворе. Наилучшие результаты получены при использовании азидобензойной кислоты $\Delta I = (5.9 \pm 0.6) \lg C + (32.4 \pm 1.5)$ при определении E.coli и $\Delta I = (5.2 \pm 0.7) \lg C + (31 \pm 2)$ при определении St. aureus, с пределами обнаружения 4.2 и 4.5 КОЕ/мл, и линейным диапазоном определяемых концентраций 10^3 - 10^6 КОЕ/мл.

При определении вирусных белков соединения триазолотризинового ряда могут быть использованы как в качестве хемо-рецепторов, так и в качестве кросс-линкеров, кроме того, данные соединения демонстрируют электрохимический отклик - восстановление нитрогруппы, и могут использоваться в качестве источника аналитического сигнала. Данные соединения проявляют противовирусную активность за счет взаимодействия с поверхностным белком вируса-гемагглютинином.

Разработанный электрохимический сенсор для определения вирусных белков с использованием триазолотризинов в качестве хемо-рецепторов был успешно апробирован на модельных растворах гемагглютинина, антигена вируса кори и противогриппозных вакцинах. Аналитическим сигналом служила разница токов восстановления нитрогруппы до и после инкубации в анализируемом растворе. При определении гемагглютинина предел обнаружения составил $7.0 \cdot 10^{-8}$ М с линейным диапазоном определяемых концентраций 10^{-7} - 10^{-3} М ($I^* = (13.1 \pm 0.5) \lg C + (93 \pm 2)$). Также, триазолотризины могут выступать в качестве кросс-линкеров при иммобилизации антигенов вирусов, что было апробировано при определении антител вируса кори, полученные аналитические характеристики сопоставимы с коммерческими аналогами.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФ (проект № 20-13-00142-П).

Вольтамперометрическое определение структурных аналогов Триазавирин® - нитротриазолотриазинов. Методология комплексного исследования вероятных механизмов их электропревращений

Можаровская П.Н., Ивойлова А.В., Балин И.А., Цмокалюк А.Н., Дрокин Р.А., Котовская С.К.,
Иванова А.В., Русинов В.Л., Козицина А.Н.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, 620002, г.
Екатеринбург, ул. Мира, 19, pnmozharovskaia@urfu.ru

Вектор направления в создании более эффективных лекарственных средств (ЛС) в настоящее время остается неизменным в связи с постоянной мутацией вирусов. Процесс разработки оригинального ЛС является финансово затратным и длительным. Предварительная оценка о биологической активности (БА) уже синтезированных и планируемых соединений является актуальной, поскольку позволяет ускорить процесс выхода ЛС. Разработка методологии, включающая как инструментальные, (электрохимические методы исследования, ЭПР и МСВР – спектроскопию) так и расчетные методы (квантово-химические и молекулярный докинг), возможно, позволит не только предсказать потенциальную БА и приблизиться к пониманию превращений веществ, но и создать пути направленного их синтеза, а также быть основой при разработке методик количественного определения. В связи с этим, цель работы – разработать подход к комплексному изучению превращений противовирусного препарата Триазавирин® и его структурных аналогов: **TZV-OH**, **Et**, **Pr**, **Bu** с последующей корреляцией оценки их БА, а также создать методики вольтамперометрического определения.

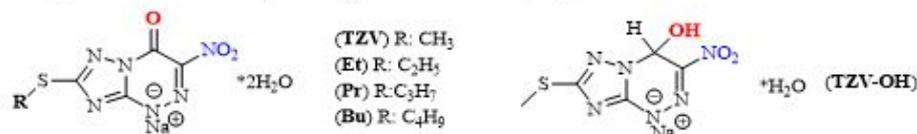


Рис 1. Структурные формулы соединений **TZV**, **TZV-OH**, **Et**, **Pr**, **Bu**

Электропревращение (ЭП) всех соединений протекает за счет необратимого электровосстановления нитрогруппы с участием 4-х электронов на 1 стадии через образование анион-радикала до соответствующего гидросиламина в 1 ступень для **TZV-OH**, в 2 ступени для **TZV**, **Et**, **Pr**, **Bu**. Все вещества электропревращаются в водной среде в виде протонированных частиц, в апротонной в виде ионной пары с катионом Na⁺. Катодный процесс лимитируется только диффузией для **TZV-OH** и **Et**, для **TZV**, **Pr**, **Bu** – диффузией, осложненной предшествующей химической реакцией. Установлено, что количество образующихся радикальных частиц для **TZV-OH** и **Et** существенно, чем для оставшихся веществ. Продемонстрированы схожие пути ЭП для **TZV**, **Et**, **Pr**, **Bu** и соотношения аддуктов в смеси, в том числе и оксимов. Образование оксимов у **TZV-OH** не наблюдалось. В ряду **Et**, **TZV-OH**, **Pr**, **TZV** показано возрастание актов слияния вируса гриппа А (H1N1) с мембраной в присутствии веществ, это дополнительно указывает на предполагаемую высокую БА **Et**, **TZV-OH**. Из вышесказанного можно предположить, что диффузионный характер ЭП может привести к образованию большего количества радикалов, что, видимо, является одной из причин, обуславливающей БА веществ. Таким образом, методология комбинированного исследования соединений представляет собой совокупность исследований электрохимических параметров в дополнении с применением цифровых технологий, в том числе, в области биофизического моделирования. Разработаны методики вольтамперометрического определения, возможно, наиболее активных соединений **TZV-OH** и **Et** в стандартных образцах на стеклоуглеродном и толстопленочном углеродсодержащем электродах.

Работа выполнена в рамках соглашения с Министерством науки и высшего образования № 075-03-2023-006 от 16.01.2023 (номер темы FEUZ-2023-0021)

Определение биологически активных веществ с помощью вольтамперометрического сенсора на основе молекулярно импринтированного поли-3,4-этилендиокситиофена

Назыров М.И., Умутбаев Н.С., Абдуллин Я.Р.
Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа, mnazyrov@list.ru

Определение биологически активных веществ является важной задачей в аналитической химии и медицине. Один из способов обнаружения подобных веществ – использование вольтамперометрических сенсоров на основе молекулярно импринтированного полимера (МИП) [1,2]. Поли-3,4-этилендиокситиофен (PEDOT) – проводящий полимер, обладающий уникальными электрохимическими свойствами, такими как высокая удельная емкость, механическая гибкость, химическая стабильность и высокая проводимость в восстановленном и в окисленном состояниях. Эти свойства делают его идеальным материалом для создания МИПов. Процесс создания "шаблонов" молекул в МИП-сенсорах включает в себя формирование комплексов между молекулой-шаблоном и мономерами, которые затем полимеризуются. После полимеризации молекула-шаблон удаляется, оставляя пустоты, которые специфичны для целевой молекулы. Эти пустоты позволяют МИП-сенсорам "распознавать" и связывать целевые молекулы, обеспечивая их высокую специфичность и чувствительность [3].

В данной работе для определения биологически активных веществ создан вольтамперометрический сенсор на основе молекулярно импринтированного поли-3,4-этилендиокситиофена. Электроосаждение пленки PEDOT проводилось на стеклоуглеродном электроде с помощью циклической вольтамперометрии в диапазоне потенциалов от 0.0 В до 1.5 В в 10 мл ацетонитрила, содержащего 0.1 М LiClO₄, 0.001 М мономера 3,4-этилендиокситиофена и 0.1 М молекулы аналита. Электроосаждение проводилось при 5 циклах и скорости развертки 100 мВ/с. Изучена морфология полученного сенсора, его электрохимические и аналитические характеристики. Технология создания МИПа апробирована на молекуле триптофана в качестве "шаблона" и аналита. Разработанный сенсор показал селективность по отношению к выбранной молекуле с ошибкой определения, не превышающей 7%. Также проведено определение триптофана в присутствии мешающих компонентов – в плазме крови и моче. Благодаря стабильности полученной поверхности удалось определить содержание триптофана в растворе с ошибкой, не превышающей 10%.

1. Voltammetric sensor based on molecular imprinted polymer for lincomycin detection / Yarkaeva Yu.A., Dymova D.A., Nazzyrov M.I., Zagitova L.R. [et al.] // *Chim. Tecno Acta* – 2023. – V.10. – No. 202310210. DOI: 10.15826/chimtech.2023.10.2.10.

2. Enantioselective voltammetric sensor based on mesoporous graphitized carbon black Carbopack X and fulvene derivative / Yarkaeva Yu. A., Nazzyrov M.I., Abdullin Ya. R. [et al.] // *Chirality* – 2023. – Vol. 1. – P. 11. DOI: 10.1002/chir.23563.

3. Polyaniline and poly(2-methoxyaniline) based molecular imprinted polymer sensors for amoxicillin voltammetric determination / Yarkaeva Y.A., Dymova D.A., Nazzyrov M.I., [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2022. – V. 433. – No. 141222. DOI: 10.1016/j.electacta.2022.141222.

Электрохимические тест-полоски на глюкозу и лактат на основе хитозановых мембран

Никитина В.Н., Соловьёв И.Д., Коростелева Е.Р., Плешаков В.М., Карякин А.А.
Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва,
niki-vita@yandex.ru

Электрохимические глюкозные тесты являются одними из немногих доступных в домашних условиях экспрессных медицинских анализов. Несмотря на развитие малоинвазивных подходов, определение концентрации глюкозы в крови – единственная клинически одобренная процедура. Персональные тесты на лактат менее популярны, но интерес к этому биомаркеру растет, так как лактат является маркером гипоксии.

Работа электрохимических тест-полосок для персональных глюкометров основана на ферментативном катализе. Согласно международным стандартам, диапазон калибровки тест-полосок должен составлять 1 – 30 мМ глюкозы в цельной крови. Однако по законам ферментативной кинетики отклик биосенсоров на основе оксидаз не является линейным в необходимом диапазоне.

В работе представлен удобный подход для изготовления биосенсоров капельным методом без использования дополнительных диффузионных мембран, позволяющий повысить верхний предел линейности тест-полосок на глюкозу и лактат. Разработаны трехкомпонентные мембранообразующие смеси для совместной иммобилизации фермента и медиатора в одну стадию на поверхности электрода. Предложен способ оценки скорости высвобождения медиатора из мембраны и показана прямая зависимость чувствительности биосенсоров от данного параметра. Так, наибольшая чувствительность ($55 \pm 4 \text{ mA} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) достигается в случае медиатора, скорость высвобождения которого из мембраны максимальна, однако диапазон линейности отклика при этом ограничен 10 мМ глюкозы. Электрохимию низкомолекулярных медиаторов различного заряда на печатных электродах, модифицированных полиэлектролитными мембранами, изучали методами циклической вольтамперометрии и спектроскопии импеданса. Показано, что диффузионная подвижность медиаторов контролируется плотностью мембраны, а также электростатическими взаимодействиями медиатора и полимера. Так, отрицательно заряженный перфторсульфированный иономер блокирует диффузию широко используемого феррицианида, в то время как дополнительная адсорбция этого медиатора наблюдается в положительно заряженной хитозановой мембране. За счет дополнительной адсорбции гексацианоферрата в мембране верхний диапазон линейности отклика биосенсора удается повысить до 50 мМ.

Кроме широкого диапазона линейности отклика показаны и другие преимущества разработанных биосенсоров. Чувствительность тест-полосок на основе $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ сохраняется на 88-89% в ходе экспресс-теста на стабильность (5 часов при 60°C). Также для тест-полосок, изготовленных путем совместной иммобилизации гексацианоферрата и глюкозооксидазы в хитозане получен самый высокий показатель сохранения чувствительности в цельной крови: 97%.

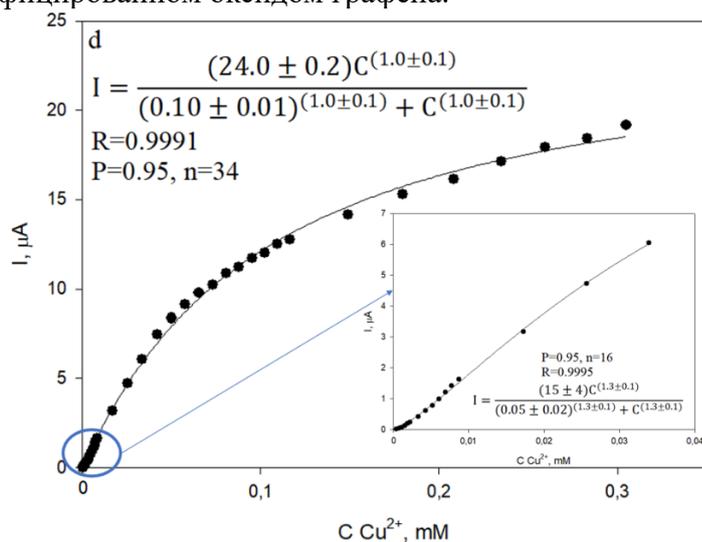
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-23-00250 (<https://rscf.ru/project/24-23-00250/>).

Применение электрохимических методов для анализа углеродных наноматериалов

Оськин П.В.

Тульский государственный университет, Тула, pavelfraj@yandex.ru

Использование электрохимических подходов для характеристики свойств углеродных наноматериалов ограничено, хотя широкое внедрение их в практику позволит достичь понимания механизмов процессов, протекающих на электродах из этих материалов. Целью работы было выявить влияние оксида графена, модифицированного п-аминобензойной кислотой на электрохимическое поведение комплексного соединения меди (II). Оксид графена получали методом электрохимической эксфолиации в растворе сульфата натрия 0,5 моль/дм³ в присутствии 30 ммоль/дм³ п-аминобензойной кислоты при потенциале 7,5 В. Электрохимические измерения проводили в трехэлектродной ячейке (Рабочий электрод – графитовый стрежень (D = 2 мм), вспомогательный электрод – графитовый стрежень (D = 2 мм), электрод сравнения – хлоридсеребряный) в ацетатном буферном растворе (0,1 моль/дм³) с рН 4 в присутствии 2,2-бипиридила в концентрации 0,02 моль/дм³ и ионов меди в концентрации от 0,4 μмоль/дм³ до 0,4 ммоль/дм³. Рабочий потенциал выбирался как потенциал катодного пика на циклической вольтамперограмме, диапазон сканирования -0,3 – 0,4 В, скорость сканирования 50 мВ/с. На рисунке 1 представлена зависимость тока от концентрации ионов меди в растворе, полученная на электроде, модифицированном оксидом графена.



Показано, что градуировочная зависимость подчиняется трехпараметрическому уравнению Хилла, что говорит о влиянии адсорбции комплекса на величину тока. При низких концентрациях меди в растворе (менее 0,04 ммоль/дм³) наблюдается кооперативный эффект при адсорбции комплекса меди с бипиридилем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания № FEWG-2024-0003 (Биокаталитические системы на основе клеток микроорганизмов, субклеточных структур и ферментов в сочетании с наноматериалами).

Электрохимические лактатные биосенсоры на основе берлинской лазури и хитозановых ферментсодержащих мембран

Плешаков В.М., Никитина В.Н., Карякин А.А.
Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва,
vladislav.pleshakov@chemistry.msu.ru

Определение лактата – важная аналитическая задача в областях биохимии и медицинской диагностики, так как это вещество является маркером различных заболеваний, включая онкологические. Принцип работы биосенсоров первого поколения заключается в ферментативном окислении лактата с образованием пероксида водорода, который далее определяется в режиме амперометрии на электроде. Для высокоселективной детекции пероксида водорода применяются электрокатализаторы, например, берлинская лазурь [1].

Иммобилизация лактатоксидазы проводилась с помощью нанесения фермента в водном растворе хитозана на рабочую поверхность электрода, модифицированного берлинской лазурью. Показано, что в режиме проточно-инжекционной амперометрии максимальная чувствительность биосенсора, $346 \pm 71 \text{ mA} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, достигается в диапазоне от 0.05 до 0.1% хитозана в мембранообразующей смеси. Однако стабильность биосенсоров недостаточна для длительного мониторинга: более 90% начального отклика на 1 мМ лактата сохраняется в течение 30 минут. Исходя из этого, требуется разрабатывать способы повышения стабильности таких биосенсоров.

Первый предложенный способ основан на покрытии хитозановой мембраны полимерной плёнкой. Использование 0.2% раствора перфторсульфонируемого полимера приводит к уменьшению чувствительности до $97 \pm 22 \text{ mA} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, но стабильность увеличивается в 3 раза. Также, варьируя концентрацию полимера в дополнительной мембране, возможно управлять диапазоном линейности отклика биосенсора, что требуется для анализа биологических жидкостей с высоким содержанием лактата.

Второй способ предполагает стабилизацию трансдьюсера: слой берлинской лазури покрывают слоем гексацианоферрата никеля, что приводит к значительному увеличению стабильности: более 90 % отклика сохраняется 160 минут. Однако чувствительность при этом также уменьшается, составляя $85 \pm 7 \text{ mA} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Таким образом, хитозан может быть успешно использован в качестве иммобилизирующего полимера для лактатоксидазы в биосенсорах, причём основной их недостаток – низкая стабильность – нивелируется предлагаемыми модификациями.

Авторы выражают благодарность гранту РФФИ № 24-13-00049.

1. Daboss E. V. et al. Ultrastable lactate biosensor linearly responding in whole sweat for noninvasive monitoring of hypoxia //Analytical Chemistry. – 2022. – Т. 94. – №. 25. – С. 9201-9207.

Соосаждение углеродных наноматериалов и электрополимеризованных красителей из глубоких эвтектических растворителей

Порфирьева А.В., Гойда А.И., Маланина А.Н., Евтюгин Г.А.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань,
porfireva-a@inbox.ru

Введение в состав сред для электрополимеризации различных углеродных наноматериалов позволяет проводить одностадийный синтез нанокомпозитных покрытий, объединяющих преимущества исходных компонентов. Углеродные наноматериалы обладают уникальными электрическими, механическими, термическими и биологическими свойствами. Электроактивные полимеры на основе феназиновых или акридиновых красителей проявляют медиаторные свойства и сохраняют активность в широком диапазоне значений pH. Использование печатных графитовых электродов позволяет сократить количества используемых смесей до микролитровых объемов, а замена традиционных растворителей на глубокие эвтектические растворители (ГЭР) приводит к успешной реализации концепции «зеленой химии».

Нами исследовано получение суспензий углеродной черни, многостенных углеродных нанотрубок, в том числе, функционализированных, оксида графена в релине и ГЭР, состоящем из смеси лимонной кислоты, глюкозы и воды в мольном соотношении 1:1:6 (ЛКГВ). Установлено, что даже при многократной ультразвуковой обработке многостенные углеродные нанотрубки не образовывали устойчивых суспензий в указанных средах. Замена неокисленных углеродных нанотрубок на функционализированные карбоксильными группами привела к стабилизации суспензий в ЛКГВ при сохранении той же методики диспергирования. По-видимому, меньший размер частиц функционализированных нанотрубок по сравнению с неокисленными нанотрубками и наличие дополнительных отрицательно заряженных карбоксилатных групп на поверхности наноматериала повышали способность подобных материалов к диспергированию. Все исследованные марки углеродной черни образовывали стабильные суспензии в релине и ЛКГВ. Аликвоты дисперсии оксида графена вводили вместо воды в смесь навесок лимонной кислоты и глюкозы. Полученная смесь сохраняла способность оксида графена к электрохимическому восстановлению на печатном графитовом электроде и его последующее вовлечение в электрохимические реакции. Подтверждена возможность получения нанокомпозитов углеродной черни и полимерной формы профлавина, а также электрохимически восстановленного оксида графена и полимера профлавина в ЛКГВ, поли(Нейтрального красного) и углеродной черни в релине. Введение наноматериалов в среду для электрополимеризации приводило к изменению морфологии вольтамперограмм – появлению дополнительных пиков, изменению потенциала редокс-сигналов. Природа углеродного материала оказывала значительное влияние на высоту соответствующих редокс-пиков красителей. Полученные результаты найдут применение в разработке протоколов сборки биочувствительного слоя биосенсоров с включением ДНК.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-13-00163).

Определение коэффициентов распределения органических электролитов между водной и полимерной фазами для прогнозирования свойств оптических и электрохимических датчиков

Прожерин И.С., Четверикова Д.А., Похвищева Н.В., Пешкова М.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, IjaProzherin@yandex.ru

Электрохимические и оптические сенсоры с полимерными мембранами обеспечивают возможность проведения анализов on-site, in-line и on-line, просты в обращении и обслуживании, поэтому заслуживают особого внимания в контексте актуальной проблемы разработки аналитических инструментов, позволяющих эффективно, недорого и надёжно решать реальные прикладные задачи.

В настоящий момент активно исследуются возможности применения органических электролитов в качестве компонентов таких сенсоров. Так, умеренно липофильные соли оказались эффективным инструментом стабилизации межфазного потенциала, что позволило создать на их основе твёрдоконтактные электроды сравнения [1] и single-ion pH-оптоды [2]. Электролиты, состоящие из ионов водорастворимых красителей и высоколипофильных противоионов – гидрофобные ацидохромные ионные жидкости, представляют собой многообещающую альтернативу дорогостоящим традиционным хромоионофорам [3].

На сегодняшний день развиты теоретические модели, описывающие поведение как электродов сравнения на основе органических солей [4], так и модифицированных оптических сенсоров [2]. Однако, для прогнозирования свойств таких систем необходимо обладать априорной информацией о коэффициентах межфазного распределения входящих в их состав органических электролитов. В данной работе электрохимическими и оптическими методами исследовано распределение ряда распространенных электролитов, входящих в состав сенсорных мембран, а также новых ацидохромных ионных жидкостей – перспективного компонента оптических сенсоров, между водной и полимерной фазами. Полученные оценки соответствующих коэффициентов распределения позволили спрогнозировать и количественно описать отклик сенсоров с полимерными мембранами.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант №20-73-10033).

1. U. Mattinen, J. Bobacka, A. Lewenstam, *Electroanalysis* 21 (2009) 1955–1960.
2. N. V. Pokhvishcheva, I.S. Prozherin, A. V. Kalinichev, M.A. Peshkova, *ACS Sens* 8 (2023) 3086–3094.
3. W.I.S. Galpothdeniya, K.S. McCarter, S.L. De Rooy, B.P. Regmi, S. Das, F. Hasan, A. Tagge, I.M. Warner, *RSC Adv.* 4 (2014) 7225–7234.
4. A. V. Kalinichev, N. V. Pokhvishcheva, M.A. Peshkova, *Membranes (Basel)* 13 (2023) 118.

Изучение супрамолекулярных ансамблей нанокластерных полиоксометаллатов {Mo₁₃₂} методом циклической вольтамперометрии

Прокофьева А.В., Гржегоржевский К.В., Ельцов О.С.
УрФУ им.Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, anna.prokofyeva@urfu.ru

Кеплератные полиоксометаллаты (ПОМ) {Mo₁₃₂} и {Mo₇₂Fe₃₀} представляют собой наноразмерные неорганические объекты (диаметр 2.5-2.9 нм), которые могут выступать в качестве темплатов для дизайна супрамолекулярных ансамблей заданной геометрии. Поверхность ПОМ может быть функционализована как за счет невалентных взаимодействий, так и ковалентных связей через кремнийорганические линкеры, что открывает широкие возможности для создания гибридных функциональных материалов, которые могут найти применение в фотокатализе, сенсорике и биотехнологии. Использование метода циклической вольтамперометрии (ЦВА) мало изучено в отношении нанокластерных ПОМ, однако, в литературе существуют примеры применения ЦВА для простых ПОМ со структурой типа Кеггина и Доусона. Учитывая относительную экспрессность и гибкость метода ЦВА, возможность его использования для анализа супрамолекулярного поведения таких гибридных систем на основе нанокластерных темплатов является актуальной и перспективной задачей.

Нами проведено исследование серии водных растворов Кеплератов двух типов, {Mo₁₃₂} и {Mo₇₂Fe₃₀}, в диапазоне pH от 3.0 до 5.5. Общей особенностью указанных ПОМ является появление обратимой волны восстановления в области -0.55 В (отн. Ag/AgCl) при pH=3.5. При росте pH обратимость этого ОВР-процесса пропадает. Диффузионно-лимитированный характер указанного обратимого процесса был подтвержден в рамках модели Рэндлса-Шевчика. Используя данные ¹H DOSY ЯМР спектроскопии, нами определен коэффициент самодиффузии {Mo₁₃₂} ($1.6 \cdot 10^{-6}$ см²/с), что позволило рассчитать, что при -0.55 В протекает двухэлектронное восстановление реакционных центров в ПОМ.

На основе сформулированных методологических подходов к измерению ЦВА нанокластерных ПОМ нами изучены супрамолекулярные ансамбли, которые могут возникать при ассоциации {Mo₁₃₂} с катионными ксантоновыми красителями (родамин 101, родамин Б и метиленовый синий). Для указанных систем при мольном соотношении компонентов 1:1 получены линейные зависимости для восстановительной волны при различных скоростях развертки потенциала в координатах j (А/см²) от \sqrt{v} ((В/с)^{1/2}). В окислительной ветке в присутствии красителей происходит увеличение анодного тока при потенциале +0.7 В по сравнению с чистым ПОМ, что, вероятно, является следствием межмолекулярного переноса заряда, характерного для данных систем [1].

Полученные результаты в совокупности с данными ¹H DOSY ЯМР спектроскопии позволяют разработать методологию анализа супрамолекулярных ансамблей на основе ПОМ и органических молекул различной природы для дизайна новых функциональных материалов.

Работа выполнена при поддержке гос. задания Министерства Науки и Высшего Образования РФ, проект № FEUZ-2023-0016.

1. Fazylova V. et al. Fundamental Aspects of Xanthene Dye Aggregation on the Surfaces of Nanocluster Polyoxometalates: H- to J-Aggregate Switching // Chem. – A Eur. J. 2020. Vol. 26, № 25. P. 5685–5693.

Методы переноса многомерных градуировочных моделей в мультисенсорной потенциометрии

Савельев М.Ю., Кирсанов Д.О.

Институт Химии, Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург,
mishasavelev@list.ru

В аналитической практике часто возникает проблема ухудшения прогнозирующей способности градуировочных моделей, в частности многомерных. Это может быть вызвано действием различных факторов: изменение в химическом составе анализируемых образцов, которое не было учтено при построении изначальной градуировочной модели, изменения в условиях проведения эксперимента, дрейф показаний аналитического инструмента и т.д. Данная проблема может быть решена построением новой градуировочной модели, учитывающей влияние новых факторов, но, зачастую это приводит к дополнительным затратам времени и ресурсов, а в некоторых случаях и вовсе невозможно. Например, при количественном анализе технологических растворов цикла переработки облученного ядерного топлива (ОЯТ) невозможно построить градуировочную модель на реальных образцах в связи с крайне высокими трудозатратами и необходимостью соблюдения норм радиационной безопасности. Использование же модельных растворов не позволяет в полной мере учесть состав реальных сред. Эффективным решением данной проблемы может быть применение методов переноса градуировочных моделей. Они позволяют скорректировать ранее построенную градуировочную модель, основываясь на нескольких измерениях, проведенных в новых условиях с влиянием ранее неучтенных факторов, без необходимости построения новой градуировочной модели. Методы динамической ортогональной проекции (DOP), её версия без учителя (uDOP), доменно-инвариантная проекция на латентные структуры (di-PLS) и алгоритм доменно-инвариантных итерационных частичных наименьших квадратов (DIPALS) были успешно применены для данных целей в области ИК-спектроскопии. Однако, применимость данных методов для других инструментальных методов анализа, например, мультисенсорной потенциометрии, остается неизученной.

Данный доклад будет посвящен результатам применения методов переноса градуировочных моделей в мультисенсорной потенциометрии при определении содержания лантанидов в модельных азотнокислых растворах, имитирующих состав среды переработки ОЯТ с использованием массива перекрестно-чувствительных потенциометрических сенсоров. Для моделирования новых неучтенных факторов в анализируемые растворы были добавлены нитраты цезия и бария в постоянной концентрации. Результаты применения методов переноса показывают, что их использование позволяет снизить значение среднеквадратичной ошибки прогнозирования и успешно скорректировать ранее построенную градуировочную модель для определения лантанидов в новых условиях.

Усовершенствование методики определения ионов свинца (II) в пищевых продуктах

Сагдуллаева Л.Б.,¹ Кутлимуротова Н.Х.¹, Сманова З.А., Исмаилова Д.С.²

¹Ўзбекистон Миллий униеврситети, кимё факультети

Химический факультет Национального университета Узбекистана

²Институт химии растительных веществ Академии наук Республики Узбекистан

В последние годы с увеличением численности населения Земли увеличивается и количество пищевого сырья, полуфабрикатов и готовой продукции. Количество тяжелых металлов в их составе увеличивается вместе с различными добавками и красителями. Они оказывают негативное влияние на ухудшение химических и биологических свойств продуктов питания. Кроме того, количество свинца в соках превышает допустимую норму. Предельно допустимое количество свинца в яблочном соке должно не превышать 10 мкг/кг, а в апельсиновом соке – 20 мкг/кг.

Существует несколько методов обнаружения ионов свинца, обладающих высокой чувствительностью: атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС), атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) и масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС), но они дороги и не всегда доступны.

Поэтому предложен и разработан дешевый, простой метод анализа ионов свинца – амперометрическое титрование с использованием синтезированного органического реагента 4-амино-5-(2-аминофенил)-2,4-дигидро-3Н-1,2,4-триазоло-3-тиона.

В приготовленный стандартный раствор ионов свинца (II) в ячейке опускали два платиновых электрода и добавляли 0,1%-ый раствор 4-амино-5-(2-аминофенил)-2,4-дигидро-3Н-1,2,4-триазол-3-тиона. Механизм реакции устанавливали методом циклической вольтамперометрии на ручном потенциостате CS350.

Циклические вольтамперограммы 4-амино-5-(2-аминофенил)-2,4-дигидро-3Н-1,2,4-триазоло-3-тиона с ионами Pb получены в различных растворителях: 0,01 М уксусной кислоте, 0,01 М бутаноле. При этом окислительно-восстановительный стандартный потенциал органического реагента дал наилучший результат на фоне уксусной кислоты. Под воздействием этих фонов методом циклической вольтамперометрии была изучена реакция комплексообразования с ионами свинца, полученные результаты представлены на рисунке

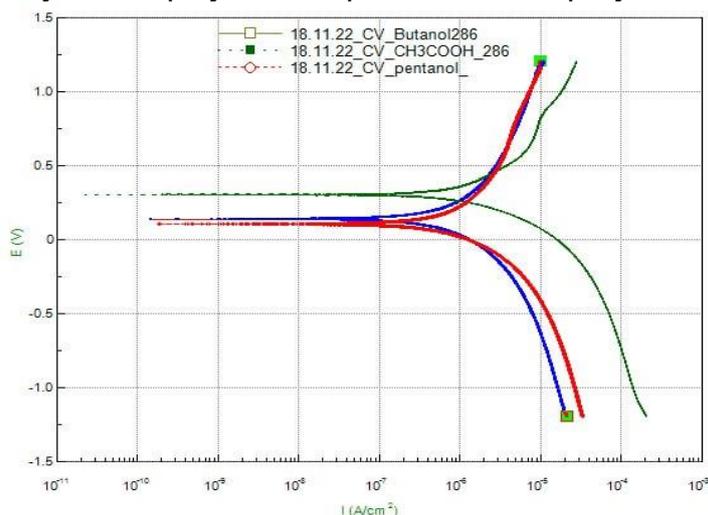


Рис.
Циклическая
вольтамперограмма
4-амино-5-(2-
аминофенил)-2,4-
дигидро-3Н-1,2,4-
триазоло-3-тион
реагента в среде
уксусной кислоты,
бутанола и
пентанола.

Из рисунка видно, что потенциал полуволны ионов свинца с 4-амино-5-(2-аминофенил)-2,4-дигидро-3Н-1,2,4-триазоло-3-тионом в среде уксусной кислоты равен 0,3 В. Определен сдвиг, а в основной среде: бутаноле и пентаноле - 0,1 и 0,125 В.

Использование комплексов железа с 2,2'-бипиридином и его производными для определения антиоксидантной емкости различных объектов электрохимическими методами

Салимгареева Е.Р., Саликова К.К., Герасимова Е.Л., Криночкин А.П., Валиева М.И., Штайц Я.К.,
Копчук Д.С., Иванова А.В.
ФГАОУ ВО УрФУ им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, e.r.gazizullina@urfu.ru

Определение антиоксидантной емкости (АОЕ) объектов сложного состава остается актуальной задачей, при решении которой важным моментом является выбор модельного окислителя, который будет взаимодействовать с антиоксидантами (АО) разной липофильности и позволит достоверно и точно получать аналитический сигнал. В работах известно об использовании комплексов железа с 2,2' - бипиридином, хорошо растворимых в водно-органических и органических средах, для определения АО оптическими методами [1]. В данном случае изменение окраски происходит за счет электронного перехода и изменения степени окисления железа при взаимодействии с АО образца, поэтому подход может быть использован в электрохимических методах анализа, в частности, в потенциометрии (ПМА) и хроноамперометрии (ХМА).

В ранних работах было выявлено, что ввиду низкой устойчивости Fe(III)-bipy и использования кислых сред наблюдалась низкая воспроизводимость результатов в ХМА, в ПМА данные факторы ограничивают использование комплексов с 2,2'-бипиридином. С этой целью был синтезирован ряд производных бипиридина. В первоначальном скрининге установлено, что галогенпроизводные, а также производные, содержащие фрагмент халкона или триэтиленгликоля образуют комплексы схожей устойчивости. Исследовано электрохимическое поведение комплексов железа с производными бипиридина, оценены константы устойчивости. На основании полученных данных в качестве модельного окислителя выбраны комплексы Fe(III) с 4-(4-бромфенил)-1-(пиридин-2-ил)-6,7-дигидро-5Н-циклопента[с]пиридин, 4-(3-бромфенил)-1-(пиридин-2-ил)-6,7-дигидро-5Н-циклопента[с]пиридин, (E)-1-(4-метоксифенил)-3-(5'-фенил-2,2'-бипиридин-5-ил)проп-2-ен-1-он, 2-(2-(2-(4-(2,2'-бипиридин-5-ил)фенокси)этоксид)этоксид)этанол. Показано, что комплексы железа с выбранными производными образуются в единственном составе, окисление-восстановление комплексов имеет квазиобратимый характер, что позволяет их использовать в ХМА. Высокие константы устойчивости с Fe(II) и Fe(III) делают их перспективными для анализа в ПМА. С использованием данных подходов определена АОЕ модельных растворов АО разной липофильности, а также этанольных растительных экстрактов. Получены положительные корреляции со спектрофотометрическим методом.

Поскольку комплексы Fe(II) с производными бипиридина имеют интенсивную устойчивую окраску, была предложена оптическая тест-система для полуколичественного определения АОЕ в формате тест-полосок.

Таким образом, использование комплексов железа с производными бипиридина расширяет круг анализируемых объектов, позволяет получать достоверные и воспроизводимые результаты. В настоящее время ведутся работы по созданию портативных устройств для определения АОЕ с использованием выбранных комплексов.

1. Naji K. M., Thamer F. H., Numan A. A. Ferric-bipyridine assay: A novel spectrophotometric method for measurement of antioxidant capacity // Heliyon. 2020. Vol. 6, No 1. P. 2-5.

Влияние состава мембранообразующей смеси на аналитические характеристики электрохимических тест-полосок при определении глюкозы в крови

Соловьёв И.Д., Никитина В.Н., Карякин А.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, solovyev@my.msu.ru

Определение уровня глюкозы в крови является важным показателем для пациентов, страдающих от сахарного диабета. Для этой цели применимы электрохимические тест-полоски, работающие на основе ферментативной реакции. Для регистрации сигнала в виде электрического тока применяются диффузионно-подвижные электрохимически активные вещества, медиаторы.

Были изучены аналитические характеристики тест-полосок, полученных путем одностадийной модификации мембранообразующей смесью, состоящей из полимера (хитозан), фермента (глюкозооксидазы) и медиатора ($K_3[Fe(CN)_6]$ или $[Ru(NH_3)_6]Cl_3$). Также определены скорости высвобождения медиаторов из хитозановой мембраны в буферный раствор методом циклической вольтамперометрии. Полученные результаты позволили выявить прямую зависимость между чувствительностью тест-полосок и скоростью высвобождения медиаторов. При добавлении в состав мембраны неионногенных ПАВ, таких как Triton x-100 и Tween-60 значительно повышается чувствительность тест-полосок (в 1.5 раза).

Известно, что в цельной крови чувствительность тест-полосок снижается по сравнению с модельными растворами: для коммерческих примерно в 3 раза. Что касается тест-полосок, разработанных на основе трехкомпонентной смеси с медиаторами $K_3[Fe(CN)_6]$ и $[Ru(NH_3)_6]Cl_3$, их чувствительность сохраняется на 81% и 64% соответственно по сравнению с буферными растворами. При этом в крови сохраняется широкий диапазон линейности, который включает в себя весь возможный диапазон содержания глюкозы в крови человека.

Для оценки стабильности тест-полосок на основе трехкомпонентной смеси их подвергали нагреву при температуре 60°C в течение пяти часов. В результате, тест-полоски с $K_3[Fe(CN)_6]$ в качестве медиатора показали сохранение чувствительности на 88%, а тест-полоски на основе $[Ru(NH_3)_6]Cl_3$ на 89% относительно исходной. При анализе коммерческих тест-полосок выяснилось, что они сохраняют лишь 25% от исходного отклика. Таким образом, природа медиатора не оказывает влияния на температурную стабильность тест-полосок.

Таким образом, получены высокостабильные тест-полоски, подходящие для анализа цельной крови.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант No. 24-23-00250 (<https://rscf.ru/project/24-23-00250/>)).

Твердоконтактные потенциометрические сенсоры на основе макроциклических лигандов и наночастиц серебра для определения неорганических ионов

Сорвин М.И., Галимзянова Г.И., Евтюгин Г.А.

Химический институт им. А. М.Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета, Казань, smi9999@mail.ru

Твердоконтактные потенциометрические сенсоры обладают рядом преимуществ по сравнению с традиционными мембранными ион-селективными электродами, такими как гибкость конструкции, отсутствие ограничений по геометрии и размерам, отсутствие вытекания внутреннего раствора сравнения и низкая себестоимость изготовления. Нейтральные ионофоры - макроциклические соединения с функционализированными заместителями – гибко регулируют селективность отклика на аналиты. Однако для включения макроциклических ионофоров необходимо решить задачу обратимости потенциала сенсора за счет внедрения материалов с электронно-ионной проводимостью. Пилларарены с гидрохиноновыми фрагментами способны одновременно выполнять функции сигналообразующего компонента сенсора и химического распознавания аналита.

Нами разработаны твердоконтактные сенсоры на основе незамещенных пиллар[5]арена и пиллар[6]арена с включением в состав поверхностного слоя наночастиц серебра или меди, получаемых непосредственно в слое путем химического восстановления соответствующих солей макроциклическими лигандами. Реакция протекает при смещении прекурсоров или их послойном нанесении на подложку, включающую полианилин, получаемый путем многократного сканирования потенциала в сернокислотном растворе анилина. Изучены параметры формирования поверхностного слоя потенциометрического сенсора, влияние размера макроцикла и способа его нанесения на характеристики покрытия. Установлено влияние пиллар[5]арена в слое полианилина на рН-зависимость потенциала сенсора и его отклик на присутствие окисляющихся органических соединений за счет участия макроцикла в электронном обмене. Пиллар[5]арен обладает высокой восстанавливающей способностью, обеспечивающей формирование наночастиц металлов и определение катионов Cu(II) в диапазоне концентраций 1 мкМ – 10 мМ. В свою очередь, покрытие на основе пиллар[6]арена обладало меньшей восстанавливающей активностью и приводило к воспроизводимым сигналам при послойном осаждении макроцикла и ионов Cu(II). Установлены селективность отклика полученных сенсоров и их работоспособность на примере определения Cu(II) в поливитаминных препаратах и бордоской жидкости.

Показана возможность селективного определения галогенид-ионов с помощью батарей сенсоров с перекрестной чувствительностью с включением в поверхностном слое производных тиакаликс[4]арена с пирокатахиновыми заместителями в нижнем ободке и наночастиц серебра. Последние обеспечивают отклик сенсора на хлорид-, бромид- и иодид-анионы в интервале их концентраций 50 мМ – 10 мкМ и чувствительностью 27-60 мВ/рС. Построение аддитивной модели отклика позволило проводить раздельное определение указанных анионов в модельных растворах и в реальных образцах минеральных вод. Правильность определения контролировали с помощью ионной хроматографии.

Исследования проводили при поддержке РФФ (грант 22-13-00070).

Электрохимические методы в исследовании механизмов антигликирующего действия новых производных азолоазинов в отношении некоторых клинически-значимых белков и липидов

Степанова М.И., Мазур А.В., Изможерова Ю.В., Свалова Т.С., Сапожникова И.М., Русинов В.Л.,
Козицина А.Н.

Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина 620002 г.
Екатеринбург, ул. Мира, 19, m.i.stepanova@urfu.ru

Сахарный диабет второго типа (СД2Т) является одним из самых распространенных заболеваний нашего времени. Ежегодно его диагностируют у миллионов жителей нашей планеты. Одним из механизмов развития осложнений, вызванных СД2Т, является гликирование белков и липидов в организме человека. Гликирование является каскадом реакций взаимодействия карбонильных групп сахаров, таких как глюкоза, фруктоза и активных карбонильных соединений (метилглиоксаля, глиоксаля) с боковыми аминогруппами белков и аминофосфолипидов. На сегодняшний день не существует препаратов, направленных на борьбу с осложнениями, вызванными накоплением продуктов гликирования. Разработка новых подходов к лечению СД2Т, включая дизайн и синтез оригинальных соединений в совокупности с комплексным изучением молекулярных механизмов их действия является важной задачей.

Перспективными оригинальными соединениями, обладающими выраженными антигликирующими свойствами, являются производные азолоазинов; некоторые представители этого класса успешно прошли доклинические и клинические испытания. Однако, стандартный метод оценки антигликирующего действия, основанный на измерении специфической флуоресценции конечных продуктов гликирования, не позволяет достоверно предположить вероятные механизмы антигликирующего действия, особенно в отношении биомакромолекул (белков и липидов). Для решения поставленной задачи необходим комплексный подход, включающий исследование и моделирование промежуточных стадий протекающих процессов с применением разных комбинаций ЭМА, ЭПР, ВЭЖХ. Таким образом, целью данной работы является изучение влияния оригинальных производных азолоазинов на пути ингибирования образования конечных продуктов гликирования на модельных системах белков и липидов с применением комбинированного подхода с использованием современных физико-химических методов, включая электрохимические и расчетные.

В ходе проведенных исследований установлено, что антигликирующее действие исследуемых соединений в отношении альбумина и инсулина вероятно обусловлено формированием супрамолекулярных комплексов с исследуемыми белками. Рассчитанные с использованием оптических методов и оригинальных разработанных электрохимических подходов значения констант связывания для всех исследуемых соединений превышали таковые для аминоксантина, применяемого в работе в качестве референсного соединения. С использованием комбинации оптических методов, ЭМА и ВЭЖХ установлен характер взаимодействия исследуемых производных азолоазинов с модельным аминофосфолипидом, определены продукты реакции. Предложен оригинальный способ исследования антигликирующего действия, основанный на измерении электрохимической активности метилглиоксаля.

Распознавание и определение энантиомеров триптофана с применением вольтамперометрического сенсора на основе комплекса кобальта (III)

Терес Ю.Б., Мухаметдинов Ч.Р., Зильберг Р.А.

ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», г. Уфа, TeresUB@yandex.ru

Современные тенденции в области аналитической химии связаны с хиральным анализом биологически активных добавок и фармацевтических форм лекарственных препаратов. Несмотря на значительный прогресс в разработке и применении вольтамперометрических сенсоров для энантиоселективного анализа биологически активных веществ [1], в настоящее время продолжают исследования новых хиральных селекторов, которые соответствовали бы всем необходимым требованиям: надежному энантиомерному распознаванию, высокой чувствительности и воспроизводимости, низкой себестоимости и простоте изготовления. В связи с чем одним из перспективных направлений является разработка энантиоселективных сенсоров на основе хиральных комплексов переходных металлов [2-3].

Для распознавания и определения энантиомеров триптофана (Trp) разработан вольтамперометрический сенсор на основе пастового электрода из графитированной термической сажи Carbbblack C, модифицированной комплексным соединением кобальта (III) ($\Lambda(R,R)\text{-Co-Cl@CBPE}$). По вольтамперограммам, зафиксированным в дифференциально-импульсном режиме (ДИВ), были рассчитаны коэффициент энантиоселективности (i_{p1}/i_{p2}) и разность потенциалов (ΔE_p), которые составили 1.36 и 35 мВ соответственно. Разработанный сенсор показал широкий линейный диапазон отклика на Trp (1-500 мкМ) с пределами обнаружения 3.30 и 2.42 мкМ и нижними границами определяемых концентраций 11.03 и 8.06 мкМ для L- и D-Trp соответственно. С использованием метода «введено-найдено» установили, что $\Lambda(R,R)\text{-Co-Cl@CBPE}$ позволяет с высокой точностью определять содержание энантиомеров Trp во всём исследуемом диапазоне концентраций. Относительное стандартное отклонение (RSD) в случае определения L- и D-Trp в модельных растворах не превысило 5.0%. По данным анализа, определение L- и D-Trp в биологических жидкостях и биологически активных добавках характеризуется небольшими значениями RSD (1.3–6.2%), что свидетельствует о высокой точности определения. Таким образом, можно сделать вывод, что $\Lambda(R,R)\text{-Co-Cl@CBPE}$ является перспективным электрохимическим сенсором для распознавания и определения энантиомеров Trp.

**Благодарность за предоставленные образцы Институту элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Лаборатории асимметрического катализа*

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 23-23-00340

1. Maistrenko, V. N. Enantioselective Voltammetric Sensors on the Basis of Chiral Materials / V. N. Maistrenko, R. A. Zil'berg // Journal of Analytical Chemistry. – 2020. – Vol. 75, No. 12. – P. 1514-1526. – DOI 10.1134/S1061934820120102. – EDN SRLPLA.

2. Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры на основе аминокислотных комплексов Cu(II), Co(III), Zn(II) / Р. А. Зильберг, Л. Р. Загитова, И. В. Вакулин [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2021. – Т. 76, № 12. – С. 1111-1122. – DOI 10.31857/S004445022112015X.

3. Chiral selectors in voltammetric sensors based on mixed phenylalanine/alanine Cu(II) and Zn(II) complexes / R. A. Zilberg, T. V. Berestova, R. R. Gizatov [et al.] // Inorganics. – 2022. – Vol. 10, No. 8. – P. 117. – DOI 10.3390/inorganics10080117.

Электрохимическая система для определения активности главной протеазы SARS-CoV-2 (M^{pro}), основанная на регистрации электроокисления остатка тирозина модельного пептида

Филиппова Т.А.^{1,2}, Масамрех Р.А.^{1,2}, Фарафонова Т.Е.¹, Шумянцева В.В.^{1,2}, Кузиков А.В.^{1,2}.

¹ИБМХ, Москва

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

lipivif@gmail.com

Главная протеаза SARS-CoV-2 (M^{pro}) играет важную роль в обеспечении жизненного цикла коронавируса и рассматривается как одна из перспективных молекулярных мишеней для терапии коронавирусных инфекций, что обуславливает необходимость поиска новых ингибиторов данного фермента. В связи с высокой медицинской значимостью актуальна разработка новых высокоэффективных подходов к определению протеазной активности M^{pro}. Среди существующих на сегодняшний день подходов к определению активности протеаз электрохимические системы обладают рядом преимуществ, таких как высокая чувствительность и возможность миниатюризации аналитического процесса. Ранее на примере трипсина мы предложили новый подход к определению протеазной активности, основанный на регистрации электроокисления остатков тирозина пептидов, иммобилизованных на поверхности печатных графитовых электродов, модифицированных наночастицами золота (ПГЭ/AuНЧ) [1]. На основе предложенного подхода мы разработали подобную электрохимическую систему для определения активности M^{pro}. В качестве субстрата был использован пептид с аминокислотной последовательностью CGGGAVLQSGY, содержащий N-концевой остаток цистеина для иммобилизации на поверхности ПГЭ/AuНЧ, сайт специфического расщепления M^{pro}, представленный последовательностью AVLQS, а также остаток тирозина в качестве природной метки для регистрации протеазной активности. После инкубации пептида, иммобилизованного на ПГЭ/AuНЧ, с различными концентрациями M^{pro} наблюдалось время-зависимое расщепление пептида с образованием иммобилизованного октапептида CGGGAVLQ и свободного трипептида SGY, что регистрировалось по уменьшению площади пика электроокисления остатка тирозина. Параметры стационарной кинетики M^{pro}, k_{cat} , K_M и k_{cat}/K_M , были рассчитаны как $(3,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $(358 \pm 32) \cdot 10^{-9} \text{ М}$ и $8659 \text{ с}^{-1} \text{ М}^{-1}$, соответственно. Мы полагаем, что разработанная система может быть использована для скрининга новых ингибиторов M^{pro}, перспективных в качестве лекарственных соединений для терапии коронавирусных инфекций.

Работа выполнена в рамках проекта по созданию и развитию научных центров мирового уровня «Цифровой дизайн и персонализированное здравоохранение» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение № 075-15-2022-305).

1. Filippova T.A., Masamrekh R.A., Shumyantseva V.V., Latsis I.A., Farafonova T.E., Ilina I.Y., Kanashenko S.L., Moshkovskii S.A., Kuzikov A.V. (2023) Talanta, 257, 124341.

Вольтамперометрическое определение синтетических пищевых добавок на модифицированных углеволоконных электродах

Хамзина Е.И., Бухаринова М.А., Стожко Н.Ю.

Уральский государственный экономический университет, г. Екатеринбург, хеi260296@mail.ru

Пищевые добавки оказывают большое влияние на качество и безопасность продуктов. Их применяют для улучшения цвета, текстуры, запаха, внешнего вида и питательных свойств продуктов. Широко распространено использование разнообразных красителей в качестве пищевых добавок. Необходимость аналитического контроля содержания искусственных пищевых красителей обусловлена тем, что многие красители могут вызывать рак, аллергические реакции, синдром дефицита внимания и гиперактивность у детей. Предельно допустимая концентрация азокрасителей в пищевых продуктах регламентируется действующим законодательством. Для определения азокрасителей разработаны различные методы, среди которых наиболее распространены хроматографические и спектрофотометрические. Эти методы определения азокрасителей являются дорогостоящими, трудоемкими, поэтому разработка простых, быстрых и дешевых способов контроля этих соединений является актуальной научной задачей. Цель данного исследования состояла в разработке простых и надежных способов определения азокрасителей в пищевых продуктах методом вольтамперометрии, обеспечивающим высокую чувствительность и низкие пределы обнаружения.

Для электрохимического определения азокрасителей используют различные типы электродов, включая screen-printed, стеклоглеродный, пастовый электроды. Перспективными для создания новых сенсоров являются углеволоконные электроды, изготовленные по простой технологии горячего ламинирования. Модифицирование поверхности углеволоконных электродов различными модификаторами (графитовая пудра, шунгит, функционализированный графен) обеспечивает увеличение рабочей электроактивной площади поверхности в среднем в 2 раза, снижение сопротивления переносу заряда и ускорение процесса переноса электрона.

Сенсоры на основе модифицированного углеволоконного электрода показали линейный отклик на синтетические пищевые красители в широком диапазоне концентраций с низким пределом обнаружения 0,36-8,2 нМ. Разработанные сенсоры успешно применены для определения синтетических пищевых красителей в алкогольных и безалкогольных напитках, сахаристых кондитерских изделиях и фармпрепаратах без предварительной пробоподготовки. Результаты анализа реальных образцов с использованием метода «введено-найдено» показывают хорошую воспроизводимость ($S_r \leq 6,2\%$) и правильность определения (ПП 98-104 %). Кроме того, данные сенсоры обеспечивают хорошую повторяемость ($S_r \leq 2,9\%$) и стабильность (4-8 недель) аналитического сигнала определяемых синтетических пищевых красителей. Полученные результаты вольтамперометрического анализа хорошо согласуются с данными хроматографического определения, а значения F - и t -критериев подтверждают равнозначность методов и отсутствие систематических погрешностей определения красителей.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 23-23-00353

Твердоконтактные амперометрические калий-селективные электроды на основе берлинской лазури для проточно-инжекционного анализа биообразцов

Шавокшина В.А., Никитина В.Н., Карякин А.А.

Химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, v.shavokshina@analyt.chem.msu.ru

Контроль содержания натрия и калия в сыворотке крови важен для выявления нарушений электролитного баланса при различных патологических состояниях. Для упрощения конструкции и миниатюризации ион-селективного электрода (ИСЭ) возможно использовать твердоконтактные ИСЭ (ТК-ИСЭ). Предложенный ранее амперометрический метод регистрации сигнала ИСЭ при постоянном потенциале в режиме проточно-инжекционного анализа (ПИА) устраняет ограничения потенциометрических ТК ИСЭ, такие как дрейф фонового сигнала и потенциала [1,2].

В данной работе представлены ТК-ИСЭ на основе каталитически синтезированных наночастиц берлинской лазури (НЧ БЛ). Регистрацию амперометрического сигнала ТК-ИСЭ выполняли при постоянном потенциале в режиме ПИА. Амперометрический отклик на добавление ионов K^+ или Na^+ представляет собой пару разнонаправленных пиков. НЧ БЛ обладают собственной селективностью к ионам калия, поскольку даже в отсутствие ион-селективной мембраны, амперометрический отклик на ионы калия до 10 раз превышает отклик на ионы натрия.

В отличие от других известных твердых контактов, НЧ БЛ обеспечивают наиболее высокую чувствительность калий-селективных ТК-ИСЭ (K^+ -ТК-ИСЭ) в амперометрическом режиме ($40 \pm 8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{M}^{-1}$). Логарифм коэффициента селективности K^+ -ТК-ИСЭ ($\lg k_{K^+/Na^+}$) в ПИА равен -3.2 , что в 2 раза выше, чем у амперометрических ТК-ИСЭ на основе проводящих полимеров [2]. Разработанные сенсоры также функционируют в потенциометрическом режиме ($\lg k_{K^+/Na^+} = -4.0$), однако при амперометрическом определении K^+ предел обнаружения ниже более чем в 10 раз. НЧ БЛ являются универсальным твердым контактом и были успешно использованы для создания натрий-селективных сенсоров на их основе, при соответствующем изменении состава мембранообразующей смеси.

Разработанные сенсоры были использованы для определения ионов калия и натрия в разбавленных образцах пота и сыворотки крови. Это первые ТК-ИСЭ на основе берлинской лазури, пригодные для анализа катионов (K^+ и Na^+) в биообразцах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 24-13-00049)

1. Zavolskova, M.D.; Nikitina, V.N.; Maksimova, E.D.; Karyakina, E.E.; Karyakin, A.A. // Anal. Chem. 2019, vol. 91, p. 7495–7499.

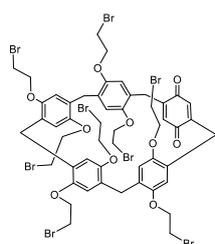
2. Nikitina, V.N.; Maksimova, E.D.; Zavolskova, M.D.; Karyakin, A.A. // Electrochim. Acta 2021, vol. 377, p. 138074.

Электрохимические сенсоры на основе частично замещенных пиллараренов и пиллархинонов

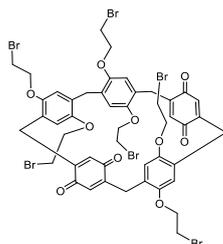
Шамагсумова Р.В., Евтюгин Г.А.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, rezeda84190@mail.ru

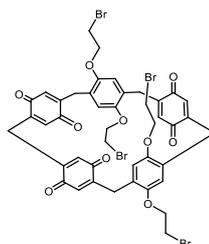
Поиск новых эффективных медиаторов электронного переноса является актуальной задачей современной электрохимии. Пилларарены – новый класс макроциклических соединений с собственной электрохимической активностью, способных к супрамолекулярным взаимодействиям с различными аналитами. Нами впервые изучены электрохимические свойства частично замещенных пиллараренов и пиллархинонов ПА1 – ПА4.



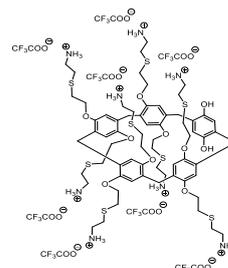
ПА1



ПА2



ПА3



ПА4

Для всех указанных соединений на вольтамперограммах регистрировалась обратимая пара пиков окисления-восстановления, обусловленная превращениями гидрохинон-бензохинон. Равновесный потенциал линейно зависел от рН в диапазоне 2.0-9.0 с нернстовским наклоном, свидетельствующем об участии в электродной реакции равного числа протонов и электронов. В ряду соединений ПА1 - ПА2 - ПА3 наилучшие результаты получены для ПА2 как в гомогенных (водно-ацетоновый раствор), так и в гетерогенных условиях (на поверхности электрода, модифицированного углеродной чернью (УЧ)). В молекуле ПА2 два бензохиноновых фрагмента пространственно разделены и превращаются независимо друг от друга с образованием общих пиков на шкале потенциалов. Для ПА3 возможно образование водородных связей между фрагментами гидрохинона/бензохинона по типу хингидрона. Коэффициенты переноса электрона в катодной реакции близки к 0.5. Гетерогенная константа скорости переноса электрона составила 0.013, 0.057 и 0.054 с⁻¹ для ПА1, ПА2 и ПА3, соответственно. Проведен скрининг возможных молекул – «гостей», способных связываться с макроциклами. Показано, что соединения ПА1-ПА3 образуют комплексы гость-хозяин с L-тирозином. Наилучшие результаты получены для ПА2, сорбированного на УЧ. Интервалы линейности графиков сигнала составили 5-30 и 30-100 мкМ тирозина.

На примере ПА4 изучено влияние углеродных наноматериалов (функционализированные углеродные нанотрубки, УЧ, электрохимически восстановленный оксид графена (ЭХВОГ), композит УЧ-ЭХВОГ) на характеристики сенсоров при определении параквата, допамина и ароматических аминокислот. Обнаружено мешающее влияние триптофана при определении параквата за счет конкурентных реакций с макроциклом. Изучено взаимодействие ПА2 и ПА4 с ферроценом и ферроценкарбоновой кислотой ФЦК. Токи окисления ПА4 в присутствии ФЦК увеличиваются в 6-8 раз, что подтверждает протекание межмолекулярного электронного обмена.

Исследования выполнены при поддержке гранта РНФ 22-13-00070.

Расширение возможностей титрования с электрохимической регистрацией за счет использования метода объёмно-весового дозирования

Шорин С.В., Зайцев Н.К., Юрицын В.В.
ООО «Эконикс-Эксперт», Москва, ionomer@ionomer.ru

Несмотря на развитие инструментальных методов аналитической химии, метод титрования остается одним из наиболее востребованных и экономически целесообразных, а в некоторых случаях – не имеет альтернативы. Более того, появление современных электрохимических и оптических методов удачно дополняет метод титрования, обеспечивая дополнительные возможности индикации точки эквивалентности. Точное и воспроизводимое дозирование жидкости в ходе титрования достигается с помощью автоматических титраторов. При этом речь идет не только об автоматизации процесса титрования, но также и о предельной точности дозирования и о независимости полученных результатов от рук оператора.

Традиционно в нашей стране массово эксплуатировались импортные титраторы, так как отечественная промышленность, за редким исключением, практически не производила подобных устройств. Поэтому уход с российского рынка большинства зарубежных производителей вызвал острую необходимость в срочной разработке и запуске массового производства отечественных автоматических титраторов.

Для решения этой актуальной задачи приборостроительная компания «Эконикс-Эксперт» разработала, испытала и наладила серийный выпуск автоматического титратора ТИТРИОН 2.0, который имеет ряд преимуществ перед всеми выпускаемыми ранее титраторами, главное из которых заключается в применении метода объёмно-весового титрования. До настоящего времени практически все производимые титраторы имели один и тот же дозирующий узел – цифровую бюретку шприцевого типа, где поршень приводится в действие шаговым электродвигателем с преобразованием вращательного движения в поступательное с помощью специального точного редуктора. Недостатки данной системы хорошо известны: высокая стоимость, повышенная восприимчивость к присутствию взвешенных частиц и пузырьков воздуха, неремонтопригодность, ограниченный объём поршня.

В титраторе ТИТРИОН 2.0 цифровая бюретка отсутствует. Её роль выполняют электронные весы с интерфейсом передачи данных. Титратор работает по методу объёмно-весового дозирования, который заключается в непрерывном взвешивании ёмкости с титрантом с определением текущего объёма по результатам взвешивания в предположении постоянной плотности. В качестве подающего устройства используются перистальтические насосы с приводом от шагового электродвигателя. Точность подачи титранта определяется весами: например, обычные весы с точностью до 1 мг позволяют взвешивать воду с точностью до 1 мкл, что превосходит характеристики лучших поршневых титраторов. Метод объёмно-весового титрования позволяет преодолеть технические ограничения и сохранить основные достоинства поршневых титраторов – безынерционность, возможность программировать скорость подачи жидкости, простоту сопряжения с электронными устройствами, возможность подтитровывания (рН-стагирования). В наших работах было экспериментально подтверждено эффективное применение метода объёмно-весового титрования для всех основных режимов титрования и для всех основных методов регистрации точки эквивалентности.

Постерные доклады

Энантиоселективное определение хлорамфеникола с помощью вольтамперометрического сенсора на основе функционализированного фуллерена и оксида графена

Абрамов И.А., Гайнанова С.И., Иванова Т.С., Загитова Л.Р.
Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа, para.abramov@mail.ru

Создание и применение новых функциональных материалов в энантиоселективном вольтамперометрическом анализе – одна из тенденций современной электрохимии. Особенно широко в качестве функциональных материалов применяются углеродсодержащие соединения. Нами предложен синтез соединений на основе фуллерена C₆₀, которые содержат в своей структуре хиральный центр и функциональные группы, обеспечивающие энантиоселективное взаимодействие с аналитом. Ранее был исследован ряд производных фуллерена (S/R-2-хлоро-N-(1-фенилэтил)ацетамид, S/R-N,N'-бис(1-фенилэтил)малонамид фуллерена) для определения левофлоксацина в биологических жидкостях[1], в молоке и мясе[2]. Однако полученные соединения не проявляли ожидаемой высокой энантиоселективности в связи с тем, что фуллерен является сильным центром π-π стэкинга.

Для варьирования конфигурации хирального центра и препятствия центром π-π стэкинга, нами предложено получение хиральных селекторов на основе N,N-диметил-ω-аминокислот **1**. После α-алкилирования субстратов получается структура с хиральным центром, при котором расположены карбоксильная группа, аминная функция и линкер. Полученные энантиомеры **3** могут быть разделены через соответствующие диастереомеры. На заключительной стадии дихлоруксусные производные полученных хиральных молекул по реакции Бингеля-Хирша будут присоединяться к молекуле фуллерена с получением целевых селекторов **4(R)** и **4(S)**. Базируясь на данной схеме, возможно проведение двух реакций α-алкилирования с получением селекторов **5(R)** и **5(S)**, молекулы которых будут содержать еще и ароматический фрагмент (рис. 1).

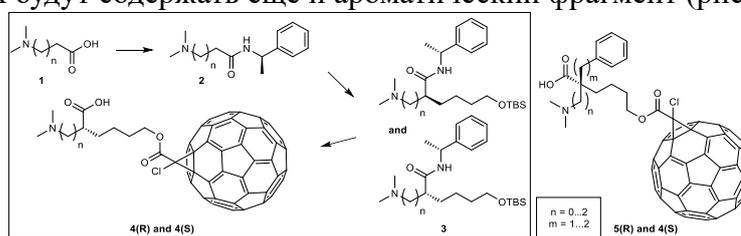


Рис. 2. Схема синтеза хиральных селекторов.

Полученные хиральные селекторы планируется использовать в составе чувствительного слоя сенсора для определения хлорамфеникола.

Исследование выполнено за счет гранта РФФ №22-73-00073

1. Zagitova L.R., Abramov I.A., Zagitov V.V., et.al.// J. Electroanal. Chem. 2023. V. 940.
2. Абрамов И.А., Гайнанова С.И., Загитова Л.Р., Майстренко В.Н. // Журн. аналит. химии. 2024. Т. 79.

Определение хлорамфеникола с использованием электрохимического сенсора со структурированным рецепторным слоем на основе 3,6-бис(этинил)-9Н-карбазола

Антипина Д.И.¹, Малышева Н.Н.¹, Медведева М.В.¹, Свалова Т.С.¹, Квашнин Ю.А.², Кузин Ю.И.³,
Вербицкий Е.В.², Евтюгин Г.А.^{1,3}, Вараксин М.В.^{1,2}, Козицина А.Н.¹

¹УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина г. Екатеринбург

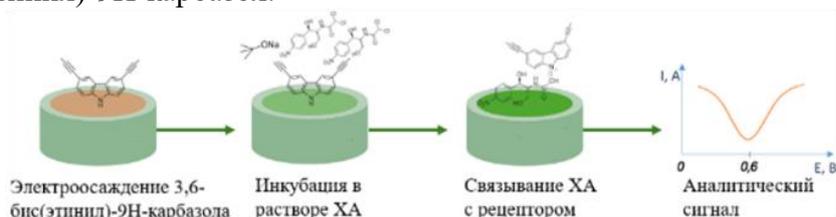
²Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, г. Екатеринбург

³Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань

Аналитические характеристики современного электрохимического сенсора зависят не только от состава включенных в его структуру компонентов, но и от того, каким образом эти компоненты взаимоорганизованы и распределены на рабочей зоне трансдьюсера. Ориентированно иммобилизованные рецепторные структурные единицы способствуют улучшению таких характеристик как селективность, предел обнаружения, воспроизводимость. В случае ковалентной иммобилизации (электроосаждения, электрополимеризации) увеличивается стабильность.

В работе предложены подходы к созданию электрохимического сенсора для определения хлорамфеникола (ХА) - антибиотика, использующегося в ветеринарной практике, в связи с чем актуально определение его остаточных количеств как в продуктах питания, так и в сточных водах.

I. Рецепторным элементом выступает электроосажденный на рабочем электроде 3,6-бис(этинил)-9Н-карбазол.



Алгоритм определения ХА в модельном растворе включает стадии потенциодинамического электроосаждения 3,6-бис(этинил)-9Н-карбазола на поверхности рабочего электрода, инкубирование в анализируемом растворе и регистрацию электрохимического отклика в виде тока пика электровосстановления нитрогруппы молекулы ХА. В рамках работы были выбраны рабочие условия (концентрация мономера, фоновый электролит, число циклов) электроосаждения, позволяющее получить рецепторный слой с воспроизводимыми характеристиками, выбраны условия инкубации в анализируемом растворе (рН, время). Также была реализована процедура электроосаждения сополимера карбазол/3,6-бис(этинил)-9Н-карбазол.

II. Рецепторным элементом выступают антитела к ХА, ковалентно сшитые с электроосажденным 3,6-бис(этинил)-9Н-карбазолом. Использование ковалентно иммобилизованных на электроде антител позволяет обеспечить равномерность их распределения и доступность для аналита антигенсвязывающих центров.



Антитела иммобилизовали на рабочем электроде посредством последовательного азидалкинового циклоприсоединения и карбодиимидной сшивки по тройной связи предварительно электроосажденного 3,6-бис(этинил)-9Н-карбазола, алгоритм определения хлорамфеникола аналогичен первому подходу.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 20-73-10077).

Разработка бесферментного сенсора для количественного определения глутаминовой кислоты

Антонов Н.С., Беседовский М.С., Наволоцкая Д.В., Ермаков С.С.
СПбГУ, Санкт-Петербург, mikita.antonau@mail.ru

В случае нарушения кровообращения в мозгу возникает т.н. инсультное состояние. При наступлении этого состояния есть не более 4 часов на диагностику и выбор лечения, зависящего от типа инсульта: ишемического или геморрагического. При этом необходимо реагировать очень быстро для увеличения вероятности возвращения больного к нормальной жизни. То есть актуальным является разработка сенсора для прикроватной диагностики типа инсульта.

Аналитическим признаком, позволяющими определить тип инсульта по анализу крови является увеличение концентрации глутамата, лактата и ионов кальция в крови, происходящих при ишемическом инсульте. Настоящая работа посвящена разработке бесферментного сенсора для количественного определения глутаминовой кислоты как части мультисенсорной диагностической системы для определения типа инсульта. Конкретно в случае содержания глутаминовой кислоты необходимо регистрировать переход из диапазона от 31 до 202 мкмоль/л в диапазон 250–365 мкмоль/л.

Для удовлетворения требований по скорости, портативности анализа необходимо использовать электрохимические методы, в частности, вольтамперометрию. В рамках работы был сделан выбор в сторону бесферментных сенсоров, т.к. нет необходимости создавать отдельные условия для их хранения, затрудняя работу фельдшеров.

Изучены электроды на основе соли переходного металла. В качестве модификатора была выбрана соль Cu^{2+} , которая обладает достаточно высокой константой устойчивости комплекса ($\text{p}K_{\text{амНЛ}} = 12,7$), образование которого и позволяет определять глутамат.

Для определения оптимального рН были построены диаграммы долей форм на основании литературных констант устойчивости. Было определено, что при использовании любого типа мембран можно использовать $\text{pH}=4$, при котором глутаминовая кислота находится в протонированной форме, а комплекс с медью обладает наибольшей устойчивостью. Для упрощения варьирования рН в качестве буферного раствора использовался универсальный буферный раствор.

Проведён анализ влияния трёх перфторсульфополимеров в качестве мембран для рабочего электрода. В качестве одной из мембран был взят ЛФ-4СК, две другие — её синтетические аналоги, схожие по структуре, но с иным содержанием анионных центров. Было установлено, что при увеличении анионных центров в толще мембраны сигнал от ионов Cu^{2+} снижается. Также было выявлено, что при увеличении концентрации используемого для приготовления мембраны раствора перфторсульфополимера растёт количество ионов Cu^{2+} в приэлектродном слое. Полученные результаты позволяют говорить о возможности определения глутамата с помощью предложенного сенсора в модельных растворах.

Электрохимическое определение метилглиоксаля на поверхности толсто пленочного углеродсодержащего электрода

Баженова К.А., Изможерова Ю.В., Степанова М.И., Свалова Т.С., Козицина А.Н.
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, 620002, г.
Екатеринбург, ул. Мира, 19, e-mail: karinabazanova620@gmail.com

Одной из важных проблем современной медицины является диагностика и поддержка здоровья людей, болеющих сахарным диабетом. При сахарном диабете у человека возникает состояние, при котором уровень глюкозы в крови слишком высок – гипергликемия. В условиях гипергликемии выработка метилглиоксаля увеличивается в 2-4 раза. Метилглиоксаль может являться одним из потенциальных биомаркеров сахарного диабета, так как он тесно связан с процессом гликирования белковых молекул.

Основной сложностью определения содержания метилглиоксаля в плазме крови является его низкая концентрация: в норме – 1,0-1,2 мкМ, а при сахарном диабете повышается до 4,2 мкМ. В настоящее время количественное определение метилглиоксаля выполняется с использованием иммуноферментного анализа, хроматографии и масс-спектрологии. Данные методы характеризуются высокой чувствительностью и точностью анализа, однако отличаются сложностью, высокой себестоимостью и потребностью в высококвалифицированном персонале.

В качестве альтернативы возможно применение электрохимических методов, лишенных вышеописанных недостатков.

Таким образом, целью данной работы являлась разработка способа модификации печатного толсто пленочного углеродсодержащего электрода для дальнейшего применения в электрохимическом определении концентрации метилглиоксаля в модельных растворах.

Электрохимические исследования проводились с использованием потенциостата/гальваностата Autolab PGSTAT 204 и трехэлектродной ячейки. В качестве рабочего электрода использовали печатный толсто пленочный углеродный электрод. В качестве модификаторов были выбраны многостенные углеродные нанотрубки и наночастицы золота. Определения проводили, используя метод квадратно-волновой вольтамперометрии в среде фосфатного буферного раствора (рН~7,4).

В результате выполненных исследований на модифицированных электродах были получены линейные зависимости изменения аналитического сигнала от концентрации метилглиоксаля в растворе в диапазоне от 0,5 до 5,0 мкМ аналита. В качестве аналитического сигнала был выбран ток пика восстановления при потенциале -0,44 В. Наилучшие результаты получены при использовании толсто пленочного углеродного электрода, поверхность которого была модифицирована путем электровосстановления на ней частиц золота из раствора золотохлористоводородной кислоты. Были рассчитаны аналитические характеристики: чувствительность определения составила 1,09-0,01 мкА/мкМ, а предел обнаружения – 0,21 мкМ.

Полученное значение предела обнаружения сопоставимо с референсным интервалом содержаний метилглиоксаля в плазме крови человека, что в дальнейшем обуславливает возможность применения данного подхода к анализу биологических материалов и созданию портативной тест-системы для определения метилглиоксаля в крови человека.

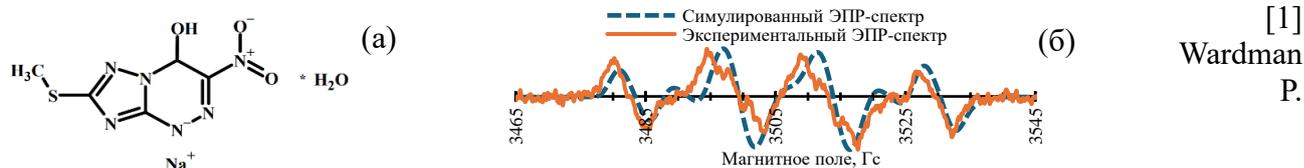
Радикальные интермедиаты электрохимического восстановления натриевой соли 3-нитро-4-гидрокси-7-метилтио-4Н-[1,2,4]триазоло[5,1-с][1,2,4]-триазиныда моногидрата и их изучение комбинированным методом

Балин И.А., Цмокалюк А.Н., Можаровская П.Н., Дрокин Р.А., Козицина А.Н., Иванова А.В.,
Русинов В.Л.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, 620002, г.
Екатеринбург, ул. Мира, 19, ivan.balin@urfu.ru

Вирусы имеют высокую частоту мутаций, что приводит к необходимости разработки новых, оригинальных противовирусных препаратов. На сегодняшний день в медицинской практике часто применяются лекарственные средства (ЛС), содержащие NO₂ группу, но при этом не всегда ясны механизмы их действия. В литературе [1] описывается один из вероятных механизмов их биологической активности (БА), связанный с образованием радикальных интермедиатов. Особый интерес вызывают нитроазолоазины – новый класс потенциальных ЛС с широким спектром БА главным представителем которого является противовирусный препарат Триазаваирин[®]. Среди его структурных аналогов выделяется новое синтезированное соединение – натриевая соль 3-нитро-4-гидрокси-7-метилтио-4Н-[1,2,4]триазоло[5,1-с][1,2,4]-триазиныда моногидрат (**соединение 1**) (рис. 1 (а)). Моделирование **соединения 1** *in silico* показало возможную БА в отношении вируса Коксаки В3. Сегодня в области разработки и исследования ЛС помимо известных инструментальных методов анализа активно применяют цифровые технологии, в которых основное внимание часто уделяется различным методам моделирования, включая квантово-химические расчеты (КХР). В данной работе показан подход к исследованию потенциального ЛС с комбинацией методов электрохимии, ЭПР-спектроскопии и КХР. С учетом дальнейшего развития одним из преимуществ такого подхода может являться возможность прогнозировать структуру молекул – потенциальных ЛС с заданными свойствами с допустимой вероятностью. В ходе работы зарегистрирован ЭПР-спектр продуктов электрохимического восстановления (ЭХВ) **соединения 1** в ДМФА с добавлением спиновой ловушки DMPO (рис. 1 (б)). Методом КХР рассчитаны вероятные аддукты DMPO и продуктов ЭХВ **соединения 1** и проведено моделирование вероятного пути ЭХВ **соединения 1**. Экспериментальный и смоделированный ЭПР-спектры настолько близки, что свидетельствует о возможности образования предполагаемого аддукта DMPO-ОН и аддукта спиновой ловушки с радикальным интермедиатом **соединения 1** с высокой электронной плотностью на атоме азота во втором положении азинового цикла.

Рисунок 1 – а) Структурная формула **соединения 1**; б) Экспериментальный и смоделированный ЭПР-спектры



Application of pulse radiolysis methods to study the reactions and structure of biomolecules // Rep. Prog. Phys. – 1978. – V. 21, № 2. – P. 259-302.

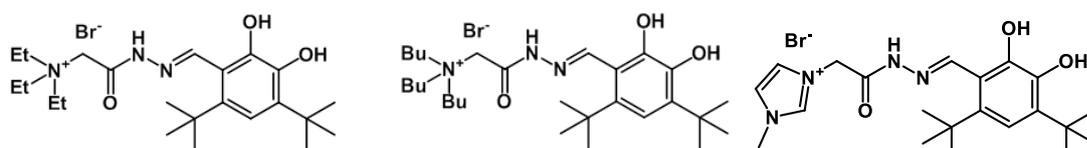
Работа выполнена в рамках соглашения с Министерством науки и высшего образования № 075-03-2023-006 от 16.01.2023 (номер темы FEUZ-2023-0021)

Электрохимическая характеристика катехолсодержащих соединений – прекурсоров макроциклических ионных жидкостей

Белякова С.В., Падня П.Л., Евтюгин Г.А.

Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) Федеральный университет, Казань, belyakova_05@inbox.ru

Электрохимически активные ионные жидкости – привлекательный объект электроаналитической химии в силу совмещения функций сорбционного накопления аналитов и генерации аналитического сигнала. Нами исследованы структурные аналоги катехолсодержащих ионных жидкостей на макроциклическом ядре – гидразоны пирокатехинов с объемными трет-бутильными радикалами – в реакциях окисления пирокатехинового фрагмента на стеклоуглеродном электроде в присутствии и в отсутствие ионов металлов. Химические структуры исследованных соединений приведены на рис.



Вольтамперометрические измерения проводили в водно-органических средах в силу ограниченной растворимости аналитов в воде. В гомогенных растворах, полученных смешением равных объемов ацетонитрила или диметилформамида и водного буфера, исследованные соединения демонстрировали обратимую пару пиков, соответствующую переходу пирокатехин – бензохинон с незначительными пред- и послеволнами, вероятно, относящимися к адсорбированным молекулам.

Эксперименты с производными, содержащими аммонийные группы с двумя и четырьмя атомами углерода, показали искажение формы пиков катехолов. Производное с триэтиламмонийной группой демонстрировало выраженную предволну на обратной ветви циклической вольтамперограммы и уширение пика окисления катехола на прямой ветви. Также удлинение радикалов при атоме азота аммонийной группы снижало обратимость окисления катехольного фрагмента с изменением отношения токов пика в 3-4 раза относительно стерически ненагруженного производного. Получены концентрационные зависимости определения соединений в различных интервалах pH, установлена природа лимитирующей стадии переноса электрона. Получена предварительная информация о влиянии на вольтамперные характеристики исследованных соединений ионов металлов, способных к образованию устойчивых комплексов с пирокатехиновым фрагментом молекулы. Показано, что окисление противоиона (бромид ионов) для всех изученных соединений протекает независимо и на редокс-реакции ароматического фрагмента влияния не оказывает. Замена бромид-аниона на электрохимически неактивные приводила к исчезновению соответствующих пиков на вольтамперограммах. Найденные закономерности будут использованы при исследовании макроциклических аналогов изученных соединений – производных *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена – со свойствами ионных жидкостей.

Разработка бесферментного сенсора для количественного определения молочной кислоты

Беседовский М.С., Антонов Н.С., Наволоцкая Д.В., Ермаков С.С.

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург, st085499@student.spbu.ru

Инсульты являются критическими событиями, стремительно влияющими на функционирование головного мозга. Быстрое распознавание типа инсульта жизненно важно для эффективного медицинского реагирования. Инсульты делятся на ишемический и геморрагический. Одним из отличительных факторов являются метаболические изменения, в частности повышение уровня лактата, глутамата и аспартата при ишемических инсультах. В норме концентрация лактата в крови находится на уровне 0,5 ммоль/л, повышаясь до 1,5 – 2 ммоль/л при ишемическом инсульте, что служит диагностическим критерием.

Существующие лабораторные способы определения лактата (хроматография, биосенсоры, бесферментные сенсоры на основе наноматериалов) имеют недостатки: длительность анализа, низкая воспроизводимость, температурные ограничения, дороговизна. Поэтому актуальным является создание новых способов определения лактата, лишенных этих недостатков.

Благодаря образованию комплекса иона металла с лактатом появляется возможность создания электрохимического сенсора на лактат, а наличие мембраны, закрывающей рабочий электрод, позволяет селективно пропускать лактат к его поверхности. Таким образом, данная работа направлена на выбор модификатора, мембраны, а также оптимизации параметров модификации.

В качестве модификатора поверхности рабочего углеродного электрода была выбрана соль Мора, поскольку комплекс лактата с Fe(II) имеет высокую стабильность. В качестве фонового электролита был выбран универсальный буферный раствор для создания pH, при котором образуется комплекс оптимального состава.

Далее была получена информация о потенциалах окисления-восстановления железа в растворе фонового электролита на углеродных электродах – традиционном стеклоуглеродном и планарном печатном. В результате был определен диапазон рабочих потенциалов, на котором снимаются циклические вольтамперограммы.

Затем был изучен электрохимический отклик системы, содержащей соль Мора и лактат-ион. В результате была получена логарифмическая зависимость пика тока восстановления от концентрации лактата. Диапазон линейных концентраций находится в пределах 10^{-6} – 10^{-4} моль/л.

Было также изучено влияние трёх различных перфторсульфополимеров (ЛФ-4СК, КЕ-88, КЕ-89) на токи окисления-восстановления железа на печатных углеродных электродах. Полученные результаты позволяют говорить о возможности определения лактата с помощью предложенного сенсора в модельных растворах.

Полиэлектролитный комплекс на основе хитозана в сочетании с аллотропными формами углерода как основа тонкопленочной органической электроники

Булышева Е.О., Терес Ю.Б., Зильберг Р.А.

ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», Уфа, elenabulysheva@mail.ru

Проводящие полимерные микро- и нанокомпозиты представляют огромный интерес в качестве активных компонентов для изготовления органических электронных, оптоэлектронных устройств и сенсоров, вследствие улучшенных свойств, не присущих отдельным материалам. Перспективными являются композиты, состоящие из проводящего полимера – матрицы и неорганического углеродного материала, работающего как микро- или наноаппендиз. Включение таких частиц в полимерную матрицу может быть осуществлено электрохимическим путем.

Объектом исследования были выбраны новые микро- и нанокомпозитные пленки на основе полиэлектролитного комплекса хитозана-сукцинамид хитозана (ПЭК) с добавлением следующих углеродных частиц: одностенных углеродных нанотрубок (УНТ), оксида графена (ОГ), Carboblack С (СВ), Carborack (СР). Экспериментально были выбраны оптимальные составы композитов: ПЭК:ОГ, ПЭК:УНТ 1 мл : 0.003 г; ПЭК/СВ, ПЭК/СР 1 мл : 0.002 г. С помощью атомно-силовой микроскопии изучили поверхности композитов. Полученные снимки свидетельствуют о формировании шероховатой неоднородной структуры, средняя квадратичность которой для ПЭК/СР составила 52 нм, ПЭК/СВ – 63 нм, ПЭК/ОГ – 75 нм, ПЭК/УНТ 106 нм, что выше показателя для ПЭК в 1.18 раза. Изучение электрохимических характеристик модифицированного и немодифицированного электродов осуществлялось методами спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) и циклической вольтамперометрии (ЦВ) в редокс зонде (смеси $K_4[Fe(CN)_6]$ и $K_3[Fe(CN)_6]$). В результате включения углеродных частиц в ПЭК пики токов редокс пары увеличились в сравнении с чистым ПЭК, что свидетельствует об увеличении эффективной площади поверхности, которая для ПЭК/УНТ составила 7.06 мм^2 и является наивысшей в сравнении с другими композитами. Наиболее низкое значение сопротивления переноса заряда также имеет ПЭК/УНТ, что коррелирует с данными циклической вольтамперометрии. Параметр подвижности носителей заряда (μ) для композитов колеблется от 0.341 до $1.123 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, в зависимости от типа добавляемого углеродного материала. Наилучший результат продемонстрировал композит, содержащий одновременно УНТ и ОГ ($\mu = 10.972 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$). Таким образом, разработанные композиты имеют хорошие характеристики для создания транзисторного эффекта и применимы в качестве активного компонента в полевых транзисторах и электрохимических сенсорах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 23-73-00119

1. Salikhov, R.B. Nanocomposite thin film structures based on polyarylenephthalide with SWCNT and graphene oxide fillers / R.B. Salikhov, R.A. Zilberg, I.N. Mullagaliev [et al.] // Mendelev Commun. – 2022. – Vol. 32, No. 4. – P. 520-522.
2. Salikhov, R. Composite and Nanocomposite Thin-film Structures Based on Chitosan Succinamide / R. Salikhov, R. Zilberg, I. Mullagaliev [et al.] // Curr. Nanomed. – 2023. – P. 1-5.
3. Salikhov, R. Nanocomposite thin-film structures based on a polyelectrolyte complex of chitosan and chitosan succinamide with SWCNT / R. B. Salikhov, R. A. Zilberg, E. O. Bulysheva [et al.] // Lett. Mater. – 2023. – Vol. 13, No. 2. – P. 132-137.

Вольтамперометрическое определение лидокаина на углеродном электроде, модифицированном шунгитом и формаганатом меди

Бухаринова М.А., Шаброва Е.В., Стожко Н.Ю.

Уральский государственный экономический университет, Екатеринбург, m.a.buharinova@usue.ru

Лидокаин относится к анестетикам амидного типа и применяется в медицинских областях (стоматологии, офтальмологии, отоларингологии) и косметологии в виде кремов. Однако лидокаин вызывает аллергические реакции и оказывает негативное воздействие на центральную нервную и сердечно-сосудистую системы. Определение лидокаина представляет важную задачу. Среди аналитических методов анализа электрохимические методы обладают рядом значительных преимуществ: высокая чувствительность, экспрессность, простота, экономичность. Улучшение аналитических характеристик сенсоров достигается, прежде всего, за счет их модифицирования углеродными материалами и наночастицами.

В настоящем исследовании разработан сенсор на основе перспективного электродного материала – углеродной вуали (углеродной бумаги). Для модифицирования электрода на основе углеродной вуали (УВЭ) использовали природный наноразмерный углеродный материал шунгит (Ш) и металлорганический комплекс формаганат меди (Cu-МОК). Использование шунгита и Cu-МОК способствуют возрастанию электроактивной площади поверхности, а также эффективной адсорбции лидокаина, благодаря возникновению водородных связей между атомами азота и водорода лидокаина и функциональными группами Ш, и донорно-акцепторными связями между атомом азота диэтиламиногруппы лидокаина и атомом азота в структуре Cu-МОК. При двухслойном модифицировании УВЭ композитным модификатором Ш-Cu-МОК получен наибольший ток окисления лидокаина. По кинетическим зависимостям установлено, что окисление лидокаина является необратимым адсорбционно контролируемым процессом с участием двух электронов.

Оценены аналитические характеристики разработанного сенсора. Сигнал лидокаина линейно возрастает с концентрацией в диапазоне от 2 до 2120 мкМ. Предел определения составляет 0.18 мкМ. Проведена апробация разработанного сенсора на образцах фармацевтических препаратов (раствор для инъекций, капли, анестезирующий гель, спрей для горла). Показатель правильности определения составляет 98 – 102 % и свидетельствует об отсутствии систематической погрешности. Сенсор показал удовлетворительную межэлектродную и внутриэлектродную повторяемость. Относительное стандартное отклонение сигнала лидокаина не превышает 3.5 %. Стабильность работы сенсора не меняется в течение трех недель.

Новый электродный материал на основе сеток однослойных углеродных нанотрубок для использования в вольтамперометрическом анализе

Вершинина А.И., Иванова Н.В., Гордая О.Р., Ломакин М.В., Чиркова И.М.
Кемеровский государственный университет, г. Кемерово, annaver89@mail.ru

Разработка миниатюрных и гибких сенсоров для вольтамперометрического анализа тесно связана с синтезом новых углеродных материалов. В этом качестве хорошо себя зарекомендовали однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) благодаря большой удельной площади поверхности, высокой электропроводности в сочетании с гибкостью. Среди большого разнообразия форм синтезируемых ОУНТ в данной работе применялись сетки ОУНТ, полученные аэрозольным CVD-методом из различных прекурсоров [1,2]. Диаметры ОУНТ составляли ~1-2 нм. При синтезе ОУНТ в образцах могут присутствовать побочные продукты: частицы катализатора, различные аллотропные формы углерода, ароматические углеводороды, которые относятся к электроактивным примесям. Для обеспечения стабильной работы электрода-сенсора на первом этапе необходима процедура очистки сеток ОУНТ, сочетающая термическую обработку на воздухе при ~ 350 °С и обработку в концентрированной HCl. Из обработанных сеток ОУНТ, с помощью нового метода «мокрого вытягивания» [3,4] получали волокна. На втором этапе волокна подвергались температурной обработке в 9% смеси HNO₃ и H₂SO₄ (1:3) кислот. Функционализированные волокна ОУНТ (диаметры ~100-500 мкм) помещали в гибкую полимерную рамку и подключали в качестве индикаторного электрода в трехэлектродной ячейке (относительно Ag/AgCl/0,1 М KCl) с использованием потенциостата/гальваностата Versastat 3. Волоконные сенсоры из сеток ОУНТ, модифицированные наночастицами золота использовали для определения ртути и мышьяка методом анодной инверсионной вольтамперометрии на уровне ПДК для питьевых вод. Показана возможность использования волоконных сенсоров для определения дофамина совместно с аскорбиновой кислотой; а также фенола методом циклической вольтамперометрии.

Работа выполнена при поддержке министерства науки и высшего образования РФ (проект № FZSR-2024-0005).

1. Shandakov S.D. Effect of gaseous and condensate products of ethanol decomposition on aerosol CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes / S.D. Shandakov, A. V. Kosobutsky, M.S. Rybakov et al. // Carbon. – 2018. – Vol. 126. – P. 522-531.

2. Moisala A. On-line detection of single-walled carbon nanotube formation during aerosol synthesis methods / A. Moisala, A.G. Nasibulin, S.D. Shandakov et al. // Carbon. – 2005. – Vol. 43, № 10. – P. 2066-2074.

3. Zhilyaeva M.A. A novel straightforward wet pulling technique to fabricate carbon nanotube fibers / M.A. Zhilyaeva, E.V. Shulga, S.D. Shandakov et al. // Carbon. – 2019. – Vol. 150. – P. 69-75.

4. Shandakov S.D. Electromechanical properties of fibers produced from randomly oriented SWCNT films by wet pulling technique / S.D. Shandakov, A.V. Kosobutsky, A.I. Vershinina et al. // MSEB. – 2021. – Vol. 269. – P. 115178.

Капиллярный электрофорез как метод скрининга каталитических систем на основе комплексных полиоксометаллатов

Волчек В.В.

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,
г. Новосибирск, e-mail: volchek@niic.nsc.ru

Полиоксометаллаты (ПОМ) представляют широкий класс неорганических соединений, примечательных своим структурным многообразием и уникальными физико-химическими свойствами, что делает их перспективными в связи с потенциальным применением в области катализа. В растворах ПОМ образуют многокомпонентные смеси отрицательно заряженных комплексов, которые зачастую трудно разделить и идентифицировать из-за близости их химического поведения и отсутствия референсных данных для индивидуальных компонентов. Вместе с тем одним из ключевых факторов, определяющих каталитическую активность, является многообразие комплексных форм ПОМ, образующихся при синтезе. Решение задачи идентификации применительно к широкому кругу ПОМ требует применения современных чувствительных и селективных методов анализа.

Применение капиллярного электрофореза (КЭ) позволяет одновременно проводить разделение сложных смесей ПОМ и корректную идентификацию всех компонентов. Принцип разделения методом КЭ основан на различиях электрофоретической подвижности заряженных частиц, которая, в свою очередь, определяется соотношением заряда частицы к ее размеру. Отличительной особенностью ПОМ является высокое отношение заряда к гидродинамическому радиусу, которое обуславливает высокую электрофоретическую подвижность, что, в свою очередь, приводит к быстрому разделению компонентов смеси. В рамках данной работы возможности КЭ не ограничивались применением традиционного спектрофотометрического детектора и были расширены сочетанием с элемент-селективным детектором, таким как масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, преимуществом которого является возможность одновременного многоэлементного детектирования, что в совокупности с предварительным электрофоретическим разделением позволило однозначно определить состав образующихся в процессе синтеза комплексных форм ПОМ. На примере исследования продуктов реакции самосборки фосфованадодвольфрамов [PV_xW_{12-x}O₄₀]ⁿ⁻ были оптимизированы условия КЭ-анализа ПОМ, в результате чего достигнуто разделение всех компонентов с наилучшим разрешением. Комбинация КЭ с масс-спектрометрическим детектированием обеспечила надежную идентификацию продуктов синтеза. Таким образом, определен состав компонентов равновесной смеси, состоящей из трех химических форм [PV₃W₉O₄₀]⁶⁻, [PV₂W₁₀O₄₀]⁵⁻ и [PVW₁₁O₄₀]⁴⁻.

Предлагаемый алгоритм исследования является новым информативным инструментом, особенно для синтетической химии, когда необходимо изучить состав сложной смеси, содержащей целевые продукты реакции, промежуточные соединения, а также остатки реагентов. Полученная информация о вещественном составе реакционной смеси позволит, с одной стороны, судить о механизме процесса, а с другой - планировать стратегию проведения синтеза перспективных каталитических систем.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00557, <https://rscf.ru/project/23-23-00557/>.

Вольтамперометрическое определение энантиомеров напроксена с помощью сенсора на основе оксида графена и модифицированного хитозана

Гайнанова С.И., Абрамов И.А., Загитова Л.Р.
Уфимский университет науки и технологий, Уфа, svetlanaga07@gmail.com

Нестероидные противовоспалительные средства (НПВС) – основной инструмент, используемый в реальной клинической практике для купирования острой боли и контроля основных симптомов, вызванных хроническими заболеваниями. Одним из представителей НПВС является напроксен (Нап) - обладающий обезболивающими и жаропонижающими свойствами. Известны два энантиомера Нап. Положительные эффекты в основном наблюдаются у S-Нап, чья фармакологическая активность в 28 раз выше R-Нап. В связи с этим, определение энантиомеров Нап является актуальной задачей для современной аналитической химии. В отличие от методов капиллярного электрофореза и хиральной хроматографии, вольтамперометрические методы могут быть включены в портативные и миниатюрные устройства, позволяющие проводить определение энантиомеров в биологических образцах. В данной работе описан новый сенсор на основе восстановленного оксида графена и хитозана, функционализированного N-тозилпролином (ТзПро-Хтз) для вольтамперометрического определения энантиомеров Нап [1]. Электрохимическое распознавание и количественное определение энантиомеров Нап проводили в режиме дифференциально-импульсной вольтамперометрии (ДИВ) в диапазоне потенциалов от +0.3 В до +1.6 В. Соотношение пиков окисления по току (I_R/I_S) при регистрации ДИВ на конечном сенсоре достигает 1.6, а разница потенциалов (E_R-E_S) достигает 40 мВ. Предполагается, что хиральное распознавание происходит за счет стерического эффекта между ТзПро-Хтз и энантиомерами Нап. Согласно молекулярно-динамическому моделированию было выяснено, что энергия связи хирального селектора с молекулой аналита у R-Нап выше, чем у S-Нап на 9.5 ккал/моль. Линейный диапазон концентраций был определен в интервале от 20 до 500 мкМ для обоих энантиомеров, а пределы обнаружения составили 0.4 мкМ и 0.9 мкМ для R- и S-Нап соответственно. Сенсор показал хорошую воспроизводимость и правильно определил концентрации энантиомеров Нап в моче и плазме крови человека с относительным стандартным отклонением менее 4.7 %. При распознавании энантиомеров в смеси наблюдается линейная зависимость потенциала пика R-Нап с $R^2=0.992$, что свидетельствует о возможности применения сенсора для решения важных практических задач. Таким образом, разработанный сенсор имеет хорошие аналитические характеристики и пригоден для определения энантиомеров Нап в реальных образцах сложного состава.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-13-00169, <https://rscf.ru/project/21-13-00169/>

1. Zagitova L. R., Yarkaeva Y. A., Zagitov V. V., Nazyrov M. I., Gainanova S. I., Maistrenko V. N. Voltammetric chiral recognition of naproxen enantiomers by N-tosylproline functionalized chitosan and reduced graphene oxide based sensor // Journal of Electroanalytical Chemistry, 2022. – V. 922. – Article ID. – 116744.

Выбор хирального модификатора в составе энантиоселективного композиционного сенсора путем расчета разниц окислительно-восстановительных потенциалов

Галимов И.И., Вакулин И.В., Зильберг Р.А.
Уфимский Университет Науки и Технологии, Уфа, Galimoff228@yanex.ru

На примере оптически активных аналитов нами было показано, что эффективность пористого хирального модификатора в составе композитного вольтамперометрического сенсора [1] может быть предсказана по разнице энергий адсорбции энантиомеров аналита в полости модификатора [2]. Мы полагаем, что $\Delta E_{\text{Red/Ox}}$ (1) может оказаться более универсальным параметром, так как его применимость не ограничивается случаем пористых хиральных модификаторов.

$$\Delta E_{\text{Red/Ox}} = E_{\text{Red/Ox}}(S_{\text{Analit}} * R_{\text{Mod}}) - E_{\text{Red/Ox}}(R_{\text{Analit}} * R_{\text{Mod}}) \quad (1)$$

В данном исследовании мы сопоставили расчетные значения $\Delta E_{\text{Red/Ox}}$, полученные для аналитов (Trp, Tyr, Nap) с экспериментально найденными разностями $\Delta E_{\text{Red/Ox}}$ для тех же аналитов на сенсорах: Carbon Black Paste Electrode (CBPE) и Glassy Carbon Electrode (GCE/PEC). В качестве хиральных модификаторов и в эксперименте, и в расчете использовались следующие аминокислоты (табл. 1). В качестве расчётного метода использовались полуэмпирические приближения SM5.2/AM1, обеспечивающие адекватную точность при вычислении Red/Ox потенциалов органических соединений [3,4].

Таблица 1 – Разности потенциалов $\Delta E_{\text{Red/Ox}}(R/S)$, эВ между комплексами R- или S-аналитов с модификатором на сенсорах CBPE и GCE/PEC.

Sensor	Analit											
	CBPE						GCE/PEC					
	i_{p1}/i_{p2} D/L ... L/D			$DE_p, \text{ mV D-L ... L-D}$			i_{p1}/i_{p2} D/L ... L/D			$DE_p, \text{ mV D-L ... L-D}$		
Modifier	Trp	Tyr	Nap	Trp	Tyr	Nap	Trp	Tyr	Nap	Trp	Tyr	Nap
w/o	–	–	–	–	–	–	1.11	–	1.1	26	–	14
L-His	1.09	1.08	1.27	4	5	12	1.12	1.20	1.06	2	18	5
L-Glu	1.05	1.12	1.17	1	3	4	1.02	1.01	1.04	20	16	19
L-Pro	1.09	1.04	1.10	15	20	2	1.15	1.05	1.16	31	4	1
L-Asp	1.03	1.40	–	17	21	–	1.09	1.78	1.17	1	3	26
L-Ala	1.38	1.22	–	27	24	–	1.09	1.03	1.37	11	9	18
L-Ile	1.57	–	–	25	–	–	1.06	1.29	–	9	7	–
L-Hyp	1.80	1.47	1.09	25	13	15	1.44	1.38	–	5	9	–
L-Thr	1.00	–	1.29	14	–	7	–	1.08	–	–	12	–

Вычисленные разности $\Delta E_{\text{Red/Ox}}$ для хиральных аналитов показывают, что величина $\Delta E_{\text{Red/Ox}}$ зависит от структуры и типа используемого модификатора. Кроме того, мы наблюдаем корреляцию для датчика CBPE, что позволяет применять этот подход для теоретического прогнозирования величины энантиоселективности, которую обеспечивает селектор в составе композитного сенсора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-00119, <https://rscf.ru/project/23-73-00119/>)

1. V. N. Maistrenko, R. A. Zil'berg // Journal of Analytical Chemistry. – 2020. – Vol. 75, No. 12. – P. 1514-1526. – DOI 10.1134/S1061934820120102. – EDN SRLPLA.

2. R. A. Zilberg, I. V. Vakulin, Yu. B. Teres [et al.] // Chirality. 34:11 (2022) 1472-1488

3. I. V. Vakulin, D. V. Bugaets, R. A. Zilberg, V. N. Maistrenko // Electrochimica Acta. 298 (2019) 423-430

4. И.В. Вакулин, Д.В. Бугаец, Р.А. Зильберг // Бутлеровские сообщения. – 2017. – Т. 52, № 11. – С. 53-59. – EDN YSXHKH.

Определение глюкозамина и гиалуроновой кислоты в пищевых добавках методом мультисенсорной потенциометрии

Гапонова А.¹, Аделс К.², Ланг Ф.², Монахова Ю.^{2,3}, Кирсанов Д.О.¹

1 Институт химии, СПбГУ, Санкт-Петербург

2 University of Applied Sciences, Aachen, Germany

3 Саратовский государственный университет

st097838@student.spbu.ru

В настоящее время широкое применение находит использование глюкозамина и гиалуроновой кислоты в пищевых добавках с целью профилактики и уменьшения боли, вызванной остеоартритом коленного сустава. Было показано, что глюкозамин в любых формах способствует лечению остеоартрита умеренной и легкой тяжести при применении в течение полугода. Гиалуроновая кислота, действующая как увлажняющее и смягчающее средство в том числе для суставов, используется также в качестве пищевой добавки и в косметических средствах.

Биологически активные добавки не являются лекарственными средствами, однако содержат активные вещества такие как витамины, аминокислоты, минералы и т.д. Поэтому необходимо иметь точный аналитический метод для контроля содержания активных компонентов в пищевых добавках. Традиционно для определения глюкозамина в пищевых добавках используется метод ВЭЖХ-УФ [1], однако из-за низкой чувствительности и слабого поглощения в УФ-области, метод часто применяется совместно с пред- или постколоночной дериватизацией [2]. Также для этих целей был предложен метод ЯМР-спектроскопии [3]. Все эти методы требуют использования дорогостоящего оборудования и являются достаточно ресурсоемкими.

Настоящая работа посвящена изучению возможности использования мультисенсорной потенциометрии как экспрессного и недорогого метода количественного определения глюкозамина и гиалуроновой кислоты в пищевых добавках. Была проведена градуировка системы потенциометрических датчиков по глюкозамину и гиалуроновой кислоте в диапазоне концентраций от 10^{-3} до 10^{-1} М для глюкозамина и от 10^{-4} до 10^{-2} М для гиалуроновой кислоты, в результате чего была получена линейная зависимость потенциала от десятичного логарифма концентрации. Отклики системы потенциометрических датчиков представляют собой сложный химический отпечаток образцов пищевых добавок, который можно связать с их составом с помощью методов многомерного регрессионного моделирования. Данный метод был применен для анализа 37 видов пищевых добавок. Результаты анализа показали возможность использования мультисенсорных систем для количественного анализа содержания глюкозамина и гиалуроновой кислоты с хорошей точностью, а также возможность классификации образцов по типу активного вещества.

1. V.M.Kosman, M.N.Karlina, O.N.Pozharitskaya, A.N.Shikov, V.G.Makarov, J. Anal. Chem. (2017) <https://doi.org/10.1134/S106193481708007X>

2. X.Shen, M.Yang, S.A.Tomellini, J. Chromatogr. Sci. (2007) <https://doi.org/10.1093/chromsci/45.2.70>

3. K. Adels, G. Elbers, B. Diehl, Y. Monakhova, Anal. Sci. (2023) DOI: [10.1007/s44211-023-00433-2](https://doi.org/10.1007/s44211-023-00433-2)

Импедиметрический сенсор на адреналин на основе политионина, полученного по технологии молекулярного импринтинга из глубокого эвтектического растворителя

Гойда А.И., Порфирьева А.В., Евтюгин Г.А.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова,
Казань, Россия, e-mail: a.goida@mail.ru

Молекулярный импринтинг является перспективным подходом для получения высокоселективных материалов с эффективностью связывания аналита, сравнимой с эффективностью взаимодействия антиген - антитело. Она достигается за счет синтеза полимеров в присутствии анализируемых молекул – темплатов. При этом в полимерном слое образуются полости или поры, повторяющие особенности строения молекулы темплата. Природные глубокие эвтектические растворители (ПГЭР) представляют собой экологически чистую замену органическим растворителям. ПГЭР биоразлагаемы, нетоксичны, негорючи. Их легко синтезировать в лабораторных условиях. В молекулярном импринтинге ПГЭР можно использовать в качестве сшивающих агентов, порообразователей, модификаторов и сред для электрополимеризации. Адреналин является важным гормоном и нейромедиатором в центральной нервной системе млекопитающих. Низкий уровень адреналина может быть признаком болезни Паркинсона. Напротив, у пациентов, страдающих болезнью Альцгеймера, концентрация адреналина в спинномозговой жидкости завышена. Адреналин оказывает различное физиологическое действие на людей, не страдающих диабетом, и больных диабетом I типа. Учитывая масштаб упомянутых выше заболеваний, в настоящее время востребованы надежные и экспрессные сенсоры для обнаружения адреналина.

Нами проведено определение адреналина импедиметрическим сенсором на основе молекулярно импринтированного политионина, полученного из глубокого эвтектического растворителя (лимонная кислота, глюкоза и вода в мольном соотношении 1:1:6). Полимер получали электрополимеризацией мономера, проводимой из одной капли (100 мкл) его раствора в ПГЭР в присутствии темплата путем многократного сканирования потенциала. В качестве трансдьюсера использовали печатный графитовый электрод на поликарбонатной основе. Образование молекулярных отпечатков адреналина было подтверждено с помощью сканирующей электронной микроскопии и спектроскопии электрохимического импеданса. После удаления темплата сопротивление переноса заряда поверхностного слоя зависело от концентрации адреналина в диапазоне от 0.10 до 316 мкМ (предел обнаружения 50 нМ). Подтверждена селективность сигнала в отношении серотонина и норадреналина, обычно присутствующих в биологических жидкостях. Сенсор был апробирован в определении адреналина в реальных образцах слюны и растворах, имитирующих электролиты плазмы и белковую фракцию сыворотки крови. Степень открытия для 10 мкМ адреналина составила от 98.3 до 102.6 %. Разработанный импедиметрический сенсор может найти применение в клинической диагностике, фармакокинетике и в контроле производства лекарственных средств.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-13-00163).

Проблема контроля окислительно-восстановительных свойств биорелевантных комплексных соединений меди

Голицына К.О., Белоконова Н.А., Тихомирова Е.И.

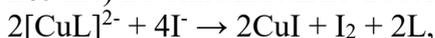
ФГБОУ ВО «Уральский государственный медицинский университет» Минздрава России.
Екатеринбург, Россия crianlen@gmail.com

Комплексы меди проявляют разнообразную биологическую активность: от антибактериальной и противовоспалительной до цитостатической и ингибирующей ферменты. На молекулярном уровне такие комплексы напрямую взаимодействуют с белками и ДНК, приводя к дисфункции и расщеплению макромолекулярной структуры биомолекулы [1,2].

В период с 2009 года по 2023 год опубликованы работы, в которых доказано, что комплексы меди (II) с азотными лигандами, такими как 1,10-фенантролин (phen), проявляют значительную противоопухолевую активность *in vitro* и *in vivo* в отношении различных линий опухолевых клеток [2, 3].

Очевидно, что биологическая активность меди (II) зависит от свойств комплексного соединения, которое определяет биодоступность меди (II) и ее окислительно-восстановительные свойства.

Экспериментально комплексообразующую способность меди (II) оценивали спектрофотометрическим методом ($\lambda=285$ нм) по окислительно-восстановительной реакции:



где L– это органический лиганд: аминокислоты, фенантролин; содержание лиганда - 1 мг/л.

Содержание ионов меди (II) в растворе - 1мг/л.

В случае образования прочного комплексного соединения наблюдается снижение количества образовавшегося йода, которое рассчитывается в процентах относительно холостого раствора. Относительная погрешность измерений (по результатам параллельных опытов)- 5–7%.

Если в комплексном соединении меди (II) лигандом является глютаминовая кислота (ООУ - 0,40 мг/л), то содержание йода снижается – на 1,36 %; если аргинин (ООУ - 0,41 мг/л), на - 9,55%; если гистидин (ООУ - 0,46 мг/л), на - 19,11%. В присутствии о-фенантролина (ООУ-0,8 мг/л) содержание снижается на 27,87%.

Известно, что если восстановленная форма катиона металла образует с данным лигандом более устойчивый комплекс, чем его окисленная форма, то потенциал возрастает. Снижение потенциала происходит, когда более устойчивый комплекс образует окисленная форма [4]. Следовательно, окислительно-восстановительный потенциал меди (II) снижается при образовании комплексов с аминокислотами или о-фенантролином.

Важно отметить, что экспериментальные результаты получены при рН=2, тогда как биорелевантные комплексы формируются при рН, близкой к нейтральной среде и в присутствии аминокислот. Одной из особенностей биохимических окислительно-восстановительных процессов в живых организмах является то, что большинство из них протекает в нейтральной водной среде и для характеристики окислительно-восстановительных свойств природных сопряженных пар вместо стандартных значений потенциалов, которые соответствуют рН=0 или рН=14, используют нормальные значения потенциалов, измеренные при рН=7. Однако, в литературе значений нормальных потенциалов данных соединений не найдено. Поэтому, актуальной задачей является поиск методов определения нормального значения окислительно-восстановительного потенциала при образовании полилигандных комплексных соединений, близких по составу и свойствам к биорелевантным комплексам.

1. Саркисян З. М. и др. Комплексные соединения металлов как потенциальные противоопухолевые препараты (обзор)//Вестник ВГУ, серия: Химия. Биология. Фармация. – 2023. - №2. – С.117-130.

2. Molinaro C. et al. Copper complexes as anticancer agents targeting topoisomerases I and II //Cancers. – 2020. – Т. 12. – №. 10. – С. 2863.

3. He H. et al. Copper oxide nanoparticles induce oxidative DNA damage and cell death via copper ion-mediated P38 MAPK activation in vascular endothelial cells //International Journal of Nanomedicine. – 2020. – С. 3291-3302.
4. Слесарев В. И. Химия. Основы химии живого. – 2009.

Электрохимия метиленового синего и влияние на нее тетразолсодержащих производных пиллар[5]арена и ДНК. Влияние катионов металлов и условий измерения сигнала

Гусейнова А., Евтюгин Г.А.

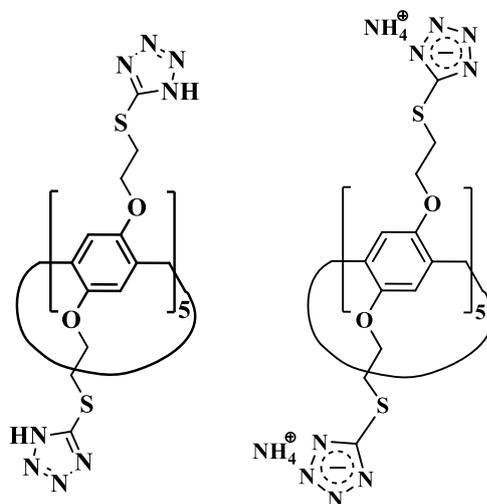
Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) Федеральный университет, Казань, guseinova.adelya@yandex.ru

Тетразолсодержащие пиллар[5]арены рассматриваются как перспективные материалы для создания электрохимических сенсоров и биосенсоров. Благодаря присутствию тетразольного фрагмента такие соединения обладают способностью связывать катионные органические и неорганические субстраты, что открывает возможности сборки супрамолекулярных поверхностных слоев и электростатического накопления аналитов для последующего электрохимического определения. Предварительно было показано, что тетразолсодержащие пиллар[5]арены (рис.) образуют комплексы с метиленовым синим и рядом переходных металлов. Нами были исследованы возможности регистрации таких взаимодействий в растворе и на поверхности электродов по окислению-восстановлению метиленового синего.

Рисунок. Структурные формулы изученных производных пиллар[5]арена: 4,8,14,18,23,26,28,31,32, 35-дека(2-((1Н-тетразол-5-ил)тио)этокси)пиллар[5]арен, 4,8,14,18,23,26,28,31,32,35-дека(2-((1Н-тетразолят-5)тио)этокси)пиллар[5]арена аммониевая соль

Показано, что сами макроциклы не проявляют электрохимической активности, но меняют токи пика окисления-восстановления метиленового синего с наибольшим изменением, отвечающим накоплению комплекса состава 2:1 (по данным УФ-спектроскопии). Катионы кадмия и меди активировали подавление активности фенотиазина, тогда как щелочные и щелочноземельные металлы на взаимодействие тетразольного фрагмента с метиленовым синим не влияли. Присутствие ДНК увеличивало сигнал фенотиазина в силу его электростатического накопления на электроде. Введение в раствор макроцикла приводило к разобщению фенотиазинового красителя и молекул биополимера и резкому изменению регистрируемых токов. Электрополимеризация метиленового синего в присутствии ДНК не меняла механизма влияния тетразольных производных пиллар[5]арена. Найденные закономерности найдут применение в разработке ДНК-сенсоров для определения низкомолекулярных соединений, специфически связывающихся с ДНК по малым бороздкам и конкурирующих с накоплением метиленового синего в электродном слое.

Исследования проводили при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00070)



Подготовка и применение вращающегося золото-плёночного электрода для определения мышьяка методом анодной инверсионной вольтамперометрии

Дымова А.В.¹, Мартынов Л.Ю.¹, Зайцев Н.К.²

¹ МИРЭА – Российский технологический университет, институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва;

² ООО «Эконикс-Эксперт»

dymova@mirea.ru

Одним из высокочувствительных методов количественного определения мышьяка является инверсионная вольтамперометрия (ИВА). Данный метод характеризуется низкой стоимостью, простой пробоподготовкой, высокой чувствительностью (до 1 – 0.01 мкг/л) и позволяет разделять разные формы мышьяка (As (III) и As (V)). Для ИВА определения мышьяка часто используют рабочие электроды на основе золота [1], среди которых особый интерес представляют золото-плёночные электроды (ЗПЭ), полученные осаждением тонкого слоя золота на подходящую подложку. Однако аналитические характеристики этих электродов сильно зависят от их структуры и условий получения.

Цель данной работы — подбор оптимальных параметров электрохимического изготовления золотого плёночного электрода на основе стеклогуглерода и исследование их влияния на ИВА сигнал мышьяка.

Подготовка ЗПЭ осуществлялась электроосаждением золота из раствора Au (III) на стеклогуглеродной подложке при постоянном потенциале. Подбор условий накопления золотой плёнки проводился варьированием следующих параметров: длительность (от 60 до 1200 сек.), потенциал (от 0 до –600 мВ), концентрация исходного раствора золота (от 0,25 до 4 мМ) и скорость вращения электрода (от 600 до 1500 об/мин). Толщина и структура плёнки контролировалась циклической вольтамперометрией в 0,5 М серной кислоте, оптической и электронной микроскопией. Золотая плёнка, осаждённая из 1 мМ раствора Au (III) при –300 мВ в течение 300 сек. и вращении электрода 1000 об/мин, способствовала получению наибольшего аналитического сигнала мышьяка и имела структуру агрегатов размером 130 мкм, близких по форме к сферической и заполняющих поверхность стеклогуглерода на 52 %.

С использованием ЗПЭ, полученного при оптимальных условиях, были подобраны рабочие параметры ИВА определения мышьяка: фон — 1 М HNO₃; потенциал накопления –250 мВ; время накопления 90 сек. Получены градуировочные зависимости высоты сигнала от концентрации мышьяка в водных растворах при различном времени накопления и проведена оценка метрологических характеристик ИВА определения мышьяка: линейный диапазон — от 10 до 200 мкг/л ($R^2 = 0.996$), чувствительность 0.502 мкА/(мкг/л). Предел обнаружения мышьяка составил 1.4 мкг/л.

Полученный электрод применили для измерения мышьяка в атлантических креветках и модельных растворах водопроводной воды с добавкой мышьяка. Образцы креветок были подвергнуты кислотному разложению с последующим восстановлением мышьяка с помощью гидразина серноокислого по стандартной методике. Количественное определение проводили методом стандартной добавки. Результаты определения были сопоставлены с результатами атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС). Концентрация мышьяка, определённая методом ИВА в креветках, составила 1.61 ± 0.12 мг/л, Sr = 0.06; методом ААС — 1.68 ± 0.07 мг/л, Sr = 0.04.

1. Shalvi, Gautam V., Verma K.L., et al. An overview of advanced approaches for detecting arsenic at trace levels // Environ. Nanotechnol. Monit. Manag. 2022. Vol. 18. article 100730.

Хиральный сенсор для распознавания и определения энантиомеров напроксена на основе пастового электрода, модифицированного комплексом никеля (II)

Зильберг Р.А., Сычева М.А., Волкова А., Ларионов В.А.
Уфимский университет науки и технологии, Уфа, Россия, ZilbergRA@yandex.ru

Успехи электроаналитической химии и, в частности, дифференциально-импульсной вольтамперометрии, использующей энантиоселективные сенсоры для распознавания и определения оптически активных веществ, подтверждены многочисленными примерами [1-4]. Особый интерес такие энтиоселективные сенсорные платформы представляют в качестве доступного и экспрессного метода идентификации современных лекарственных препаратов. «Сердцем» такой аналитической платформы является энантиоселективный сенсор, который может быть сформирован разными путями [1]. Традиционными схемами построения композитных энантиоселективных сенсоров являются стеклоуглеродный [2] или угольнопастовый электрод [3,4] с хиральными модификаторами, которые собственно и обеспечивают энантиодифференцирование и энантиочувствительность сенсора [1]. Применение координационных соединений переходных металлов с оптически активными лигандами может не только существенно расширить круг хиральных модификаторов, но и улучшить характеристики получаемых композитных сенсоров. Варьируя ион комплексобразователя (Ni, Co, Zn, Cu), можно получать как гомолигандные, так и гетеролигандные комплексы различного строения, которые помимо наличия оптически активных лигандов могут обладать собственной оптической активностью. Очевидно, что структура комплексов будет оказывать существенное влияние на электроаналитические параметры и энантиоселективность композитных вольтамперометрических сенсоров.

В данной работе мы рассмотрели особенности формирования и электроаналитические характеристики композитного сенсора, построенного на основе пастового электрода, модифицированного комплексом Ni с хиральными лигандами. Аналитические возможности полученного энантиоселективного сенсора и сравнение с ранее представленными в литературе рассматривались на примере напроксена. Установлено, что сенсор СВРЕ/Ni(II)-Cl-(S) обладает хорошей селективностью к энантиомерам напроксена ($i_{pS1}/i_{pR1}=1.43$; $i_{pS2}/i_{pR2}=1.27$) для первого и второго пиков соответственно. Линейный диапазон концентраций от $5.0 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ М и от $2.0 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ М, с пределами обнаружения для первого и второго пиков $5.03 \cdot 10^{-6}$ М и $4.70 \cdot 10^{-6}$ М для S-Nap и $7.01 \cdot 10^{-6}$ и $6.43 \cdot 10^{-6}$ для R-Nap соответственно. Наибольшую чувствительность (6.44 и 6.90 мкА/мМ для первого и второго пиков) сенсор проявляет к S-Nap. Сенсор успешно апробирован для определения энантиомеров напроксена в смесях, в биологических жидкостях, в лекарственных формах препаратов. При этом относительное стандартное отклонение в моче колеблется в пределах 2.0–3.9 %, в плазме крови в диапазоне 1.6-4.7%, в лекарственных препаратах не превышает 2.6 %

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00340, <https://rscf.ru/project/23-23-00340/>

1. V. N. Maistrenko, R. A. Zil'berg // Journal of Analytical Chemistry. – 2020. – Vol. 75, No. 12. – P. 1514-1526.

2. R. A. Zilberg, V. N. Maistrenko, Yu. B. Teres [et al.] // Journal of Analytical Chemistry. – 2023. – Vol. 78, No. 7. – P. 933-944.

3. I. V. Vakulin, R. A. Zilberg, I. I. Galimov, M. A. Sycheva // Chirality. – 2023. – Vol. 36, No. 2. – P. 23635.

4. R. Zilberg, Yu. Teres, M. Agliulin [et al.] // Electroanalysis. – P. e202300375. – DOI 10.1002/elan.202300375.

Влияние типа катионообменной добавки на потенциометрический отклик мембранных сенсоров в растворах редкоземельных элементов

Казанина Д.А.¹, Кирсанов Д.О.²

¹Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, г. Санкт-Петербург, Kazanina@khlopin.ru

²Институт Химии, Санкт-Петербургский Государственный университет, г. Санкт-Петербург, d.kirsanov@gmail.com

Применяемые в настоящее время методы количественного анализа технологических растворов переработки отработавшего ядерного топлива имеют ряд недостатков, главными из которых являются высокая стоимость оборудования и невозможность получения результатов анализа технологических потоков в режиме реального времени, поскольку необходим отбор проб.

Накопленный опыт исследований показал [1], что одним из перспективных методов для реализации онлайн контроля может являться использование мультисенсорных систем на основе массивов потенциометрических перекрестно-чувствительных сенсоров. Однако реальное практическое внедрение данного подхода в практику радиохимических производств требует проведения целого ряда исследований, направленных на улучшение долгосрочной стабильности аналитических характеристик мультисенсорных систем. Одним из возможных путей такого улучшения является совершенствование применяемых при изготовлении полимерных сенсорных мембран катионообменников – традиционно используемый в таких системах хлорированный тетрафенилборат калия гидролизует в кислой среде, что приводит к быстрому ухудшению сенсорных характеристик.

В настоящей работе изучаются возможности создания потенциометрических сенсоров с полимерными мембранами на основе ряда других катионообменных соединений, которые могли бы успешно эксплуатироваться в специфических условиях радиохимических производств. Для этого синтезирован ряд новых мембранных композиций потенциометрических сенсоров, содержащих только катионообменник (тетрафенилборат калия, хлорированный дикарболлид кобальта, тетракис[3,5-бис(трифторметил)фенил]борат калия, ди-2-этилгексил сульфосукцинат натрия), и содержащих, как катионообменник, так и нейтральный ионофор N, N, N', N' – тетра-*n*-октилдиамид дигликолевой кислоты (ТОДГА). В докладе будут представлены результаты исследования влияния типа катионообменной добавки на потенциометрический отклик новых сенсоров в растворах щелочных, щелочноземельных, переходных металлов, а также редкоземельных элементов (РЗЭ). Кроме этого, в докладе будут приведены результаты измерений электрохимической чувствительности сенсоров к РЗЭ после кондиционирования сенсоров в 0,01 М HNO₃ с целью проверки устойчивости изучаемых катионообменников к кислотному гидролизу.

1. Savosina J., Agafonova-Moroz M. et al. Simultaneous quantification of Zr, Mo, U, Np and Pu in technological solutions of spent nuclear fuel reprocessing with a potentiometric multisensor system // Sensors and Actuators B: Chemical. 2023. 133315.

Электрохимический сенсор на основе аммониевого производного пиллар[5]арена и нейтрального красного

Каппо Д., Карагузина К.Р., Стойков Д.И., Евтюгин Г.А.
Казанский федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань,
almija@mail.ru

Электрохимические сенсоры находят растущее применение в анализе биологически важных соединений в медицине, экологии, фармацевтической и пищевой промышленности. Включение в состав сенсора новых гибридных материалов с медиаторными и каталитическими функциями улучшает обратимость электродных реакций и увеличивает сигнал, связанный с окислением/восстановлением аналитов. Снижение рабочего потенциала модифицированных электродов позволяет проводить прямое определение биологических добавок, лекарственных препаратов и экотоксинов в пробах без длительной и трудоемкой пробоподготовки.

Нами разработан вольтамперометрический сенсор на основе углеродной черни (УЧ), пиллар[5]арена с терминальными аммониевыми группами в заместителях макроцикла и поли(Нейтрального красного) (НК). Для нанесения гибридного покрытия стеклоуглеродный электрод (СУЭ) покрывали дисперсией УЧ в ДМФА и далее наносили макроцикл и проводили полимеризацию НК путем многократного циклирования потенциала. Наилучшие операционные и аналитические характеристики были получены при карбодиимидном связывании УЧ и пиллар[5]арена с последующей электрополимеризацией НК поверх макроцикла. В присутствии пиллар[5]арена токи окисления-восстановления НК возрастали в 6-10 раз в зависимости от концентрации пиллар[5]арена. Оптимальное соотношение сигнал/воспроизводимость были достигнуты при введении в состав покрытия пиллар[5]арена с концентрацией 0.1 мМ (аликвота 5 мкл).

Изучены зависимости потенциала и тока пиков полиНК от скорости сканирования потенциала и рН среды. Покрытие демонстрировало стабильность характеристик отклика в серии из не менее десяти последовательных измерений на одном электроде. Разработанный сенсор продемонстрировал чувствительность регистрируемых токов и селективность отклика по отношению к допамину и аскорбиновой кислоте, включая разделение потенциалов соответствующих пиков, совпадающих на немодифицированном СУЭ. Токи пиков окисления и восстановления полиНК линейно зависели от концентрации аналита в диапазоне концентраций $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-3}$ М для дофамина и $1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-3}$ М для аскорбиновой кислоты (пределы обнаружения 1 мкМ и 0.1 мкМ, соответственно). В присутствии дофамина потенциалы редокс-пиков полиНК оставались неизменными, а в присутствии аскорбиновой кислоты – смещались в анодную область, что позволило дифференцировать сигнал по отношению к обоим аналитам. Сенсор был опробован на примере определения указанных соединений в синтетической плазме крови.

Исследование проведено при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00070).

Потенциометрический метод определения антирадикальной емкости по отношению к радикалам 2,2'-дифенил-1-пикрилгидразила и портативное устройство для его осуществления

Кириллова В.И., Салимгареева Е.Р., Герасимова Е.Л., Иванова А.В.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, viktoriya-kirillova-2013@mail.ru

Стабильный радикал 2,2'-дифенил-1-пикрилгидразил (ДФПГ) является самой распространенной радикальной моделью окислителя для определения антиоксидантных свойств, который широко используется в мировой практике. В настоящее время большинство исследований с использованием данного радикала основано на спектрофотометрической регистрации, так как его раствор окрашен в интенсивно фиолетовый цвет. Однако для данного метода имеются сложности при анализе объектов с собственной окраской, для которых наблюдается поглощение в области максимальной абсорбции ДФПГ [1].

Ввиду общемировой тенденции перехода к персонализированным устройствам, актуально создание новых подходов с использованием ДФПГ, которые не будут обладать ограничениями спектрофотометрических методов и могут быть миниатюризированы. Потенциометрический метод определения антирадикальной емкости (АРЕ) с использованием ДФПГ, впервые предложенный нашим коллективом [1], лишен описанных недостатков, прост в исполнении, экспрессен и перспективен для реализации в формате электрохимической микроячейки.

Возникновение восстановленной формы радикала ДФПГ-Н в результате его реакции с антиоксидантом (АО) приводит к образованию окислительно-восстановительной системы, позволяющей зафиксировать установление потенциала. Расчет антирадикальной емкости в разработанном подходе проводился на основе изменения потенциала системы после введения последовательных добавок АО. В формате микроячейки разность потенциалов достигалась за счет введения различных добавок АО в разные пространства ячейки.

Исследования в формате микроячейки с разделенными пространствами проводили с использованием двух идентичных печатных рабочих электродов, так как миниатюрный формат анализа накладывает ряд ограничений, связанных с использованием электрода сравнения [2].

Проведен сравнительный анализ АРЕ, полученной в микроячейке с разделенными пространствами и в лабораторной макроячейке, для модельных АО и их смесей, растительных экстрактов и суспензий стандартных эритроцитов. Получены удовлетворительные корреляции результатов с использованием микроустройства и лабораторной макроячейки.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-13-00142, <https://rscf.ru/project/20-13-00142/>

1. E. Gerasimova, E. Gazizullina, S. Kolbaczkaya, A. Ivanova // *Antioxidants*, 2022, 10, 15.
2. Заявка на изобретение №2023112943. Авторы: А.В. Иванова, М.Г. Маркина, Е.Л. Герасимова, В.И. Кириллова. Дата приоритета 19.05.2023

Одновременное определение красителей тартразин (E102) и красный очаровательный (E129) с использованием модифицированного углеволоконного электрода

Колотыгина В.Ю., Бухаринова М.А., Стожко Н.Ю.
Уральский государственный экономический университет, г. Екатеринбург,
e-mail: nalivnusha.app@gmail.com

Наночастицы оксидов металлов являются привлекательными модификаторами электрохимических сенсоров. Наноразмерность частиц увеличивает площадь поверхности электрода, а каталитические свойства способствуют ускорению электродных процессов. В частности, оксид кобальта широко известен как материал, отличающийся высокой пористостью и стабильностью. Он нашел свое применение в качестве адсорбента и катализатора в процессе фотодеградации красителей. Зеленый синтез наночастиц оксида кобальта (Co_3O_4) отличается своей экологичностью и дешевизной. Содержащиеся в экстракте растений фитохимические вещества выступают в роли стабилизаторов, укупорочных агентов и восстановителей при синтезе оксидных наночастиц, препятствуя их агрегации и способствуя восстановлению до металла для последующего превращения в оксид металла.

Для обеспечения синергетического и сенсibiliзирующего эффекта при одновременном определении пищевых красителей E102 и E129 был создан модификатор на основе фитосинтезированных наночастиц Co_3O_4 и графена (Гр). В качестве трансдьюсера был использован углеволоконный электрод (УВЭ), обладающий большой площадью поверхности и отличной проводимостью. В результате модификации УВЭ увеличилась разность потенциалов окисления красителей с 181 мВ до 241 мВ по сравнению с немодифицированным электродом. Исследование электронно-транспортных свойств с применением метода электрохимической импедансной спектроскопии выявило значительное уменьшение сопротивления переносу электронов, что подтверждает положительное влияние нанокompозита $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Гр}$ на свойства электрода.

Оценка активной площади поверхности модифицированного электрода показала ее увеличение в 1.5 раза относительно немодифицированного и составила 30.1 мм^2 . Изучение влияния кислотности фосфатного буферного раствора было проведено в диапазоне от 4 до 8 единиц pH. Токи окисления азокрасителей достигали своего максимума при pH 5.

Количественное определение красителей E102 и E129 проводилось с помощью дифференциально-импульсной вольтамперометрии. При одновременном изменении концентрации красителей токи пиков окисления возрастали линейно в двух диапазонах: 0.1 – 2.5 мкМ и 2.5 – 15 мкМ. Пределы обнаружения, рассчитанные из первого диапазона, составили 33 и 29 нм для E102 и E129 соответственно. Совместному определению E102 и E129 не мешают 1000-кратный избыток фруктозы, глюкозы, лимонной кислоты, а также 900-кратный избыток яблочной кислоты и 800-кратный избыток цитрата натрия. Разработанный сенсор $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Гр}/\text{УВЭ}$ был успешно апробирован на реальных объектах (фруктовый напиток, желе) и показал хорошую воспроизводимость ($S_r \leq 0.06\%$) и правильность ($R = 100\text{--}104\%$) результатов анализа.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 23-23-00353

Получение конъюгата инвертазы с иммуноглобулинами человека класса G для использования электрохимического иммуноанализа

Кольцова А.В., Михневич Е.И., Дорожко Е.В.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, avk272@tpu.ru

На данный момент существует проблема своевременного и эффективного выявления инфекционных заболеваний. Важнейшим этапом в противодействии является оказание своевременной диагностики. Для решения данного вопроса широко используются методы иммуноферментного анализа [1].

Целью представленного проекта является замена традиционно используемой ферментной метки пероксидазы хрена на более дешевый и доступный аналог – инвертазу. Инвертаза является ферментом, который способен катализировать гидролиз сахарозы на глюкозу и фруктозу [2]. Благодаря данному свойству допустимо использование персонального глюкометра, представляющего собой потенциосат, в качестве диагностического инструмента для домашней персонализированной медицины. Предполагаем, что эффективные портативные тесты могли бы ежегодно предотвращать миллионы смертей за счет своевременного обнаружения инфекционных заболеваний.

Первоочередной задачей исследования было выявить активность инвертазы до и после связывания с антителами через определения концентрации глюкозы с использованием персонального глюкометра. Исходные реактивы были взяты из набора реагентов для иммуноферментного выявления иммуноглобулинов класса G к возбудителям иксодовых клещевых боррелиозов (болезнь Лайма) (АО «Вектор Бест», набор реагентов D – 1452). Для получения конъюгатов инвертазы с иммуноглобулинами класса G использовали глутаровый альдегид в качестве сшивающего агента. Очистку биоконъюгата осуществляли диализом против фосфатного буферного раствора (рН = 6,86) на протяжении 24 часов при $t = 4\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Методика исследования каталитической активности полученного конъюгата состояла в построении графика Лайнуивера – Берка [3] и определении константы Михаэлиса. Для определения каталитической активности инвертазы полученный конъюгат добавляли в растворы сахарозы с разной концентрацией от 10 до 40 ммоль/дм³. Концентрацию глюкозы измеряли персональным глюкометром («Ascensia Diabetes Care Holdings AG», CONTOUR TS).

В результате в рамках данного проекта был получен конъюгат инвертазы с иммуноглобулинами класса G с использованием глутарового альдегида в качестве сшивающего агента. Полученный конъюгат можно рекомендовать для использования в электрохимическом иммуноанализе возбудителей иксодовых клещевых боррелиозов с использованием персонального глюкометра.

1. Анцилевич Л. М., Ягудина Л. А. Практическое применение иммуноферментного анализа в диагностике заболеваний //Практическая медицина. – 2014. – №. 3 (79). – С. 28-34.
2. Kulshrestha S. et al. Invertase and its applications—a brief review //Journal of Pharmacy Research. – 2013. – Т. 7. – №. 9. – С. 792-797.
3. Антонов В.К. Химия протеолиза. - М.: Наука, 1991. - 504 с.

Двухкомпонентные редокс-системы на основе мономерных форм производных фенотиазина, функционализированных amino-, сульфо- и карбоксильной группами

Кузин Ю.И., Евтюгин Г.А.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, JKuzin@kpfu.ru

Поиск новых модификаторов поверхности электрода, способных улучшить аналитические и операционные характеристики разрабатываемых на их основе электрохимических сенсоров, является актуальной задачей современной аналитической химии. Ранее в нашей научной группе были электрохимически охарактеризованы новые производные фенотиазина, несущие противоположно заряженные функциональные группы (рис. 1). С точки зрения дальнейшего использования в составе сенсоров интересной представлялась оценка взаимного влияния упомянутых соединений.

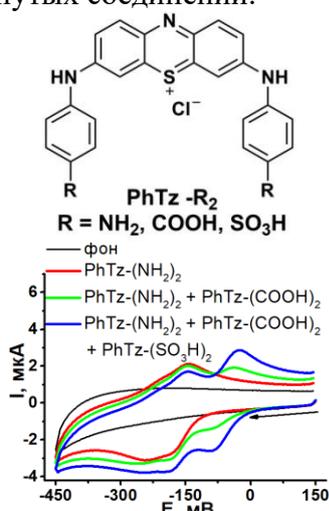


Рисунок 1.

Производные фенотиазина и их циклические вольтамперограммы

соответствовал симметричному перенапряжению для PhTz-(NH₂)₂ ($\alpha = 0.46$) и наличию значительного перенапряжения реакции электровосстановления для фенотиазинов, несущих электроноакцепторные группы ($\alpha = 0.28$ и 0.35 для сульфо- и карбоксильного, соответственно).

В качестве предварительных результатов по иммобилизации биокомпонента получены зависимости, связывающие продолжительность инкубации электрода в водном растворе ДНК с изменением электрохимических характеристик редокс-активных покрытий. Зарегистрировано практически полное подавление пиков PhTz-(NH₂)₂ и двукратное снижение токов PhTz-(SO₃H)₂. Также выявлено увеличение ΔE пиков отрицательно заряженных фенотиазинов, что свидетельствует об ухудшении условий электронного обмена после иммобилизации ДНК.

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

По данным вольтамперометрии двухкомпонентных систем установлено протекание квазиобратимых электродных реакций и выявлена диффузионная природа лимитирующей стадии электродных процессов, что указывает на отсутствие процессов сорбции соединений и их ассоциатов. Для PhTz-(COOH)₂ и PhTz-(SO₃H)₂ в смесях с PhTz-(NH₂)₂ показано соответствие зависимостей $I_p(E_p) \sim pH$ таковым для индивидуальных соединений, тогда как для PhTz-(NH₂)₂ зарегистрировано изменение количества переносимых ионов водорода. Гетерогенная константа скорости переноса электрона для PhTz-(NH₂)₂ составила 7×10^{-4} см/с вне зависимости от природы второго компонента смеси.

Электрохимические превращения фенотиазинов, иммобилизованных на поверхности углеродной черни, можно отнести к квазиобратимым процессам ($\Delta E \leq 50$ мВ, $I_{ox}/I_{red} \approx 1$). Регистрируемые сигналы имели сорбционную природу, что было подтверждено в экспериментах с варьированием скорости сканирования потенциала. Коэффициент переноса электрона

Изучение системы Na-CuCrSe₂ методом гальваностатического прерывистого титрования

Кузнецова А.Ю.^{1*}, Суслов Е.А.^{1,2}, Постников М.С.^{1,3}, Титов А.Н.¹

¹Институт физики металлов им. М.И.Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский государственный аграрный университет, Екатеринбург, Россия

³Уральский государственный горный университет, Екатеринбург, Россия

*e-mail: cuznecova89634485295@mail.ru

Научный интерес в изучении мультиферроиков связан с тем, что в них одновременно с магнитным возникает сегнетоэлектрический порядок. Одним из таких известных мультиферроиков является CuCrSe₂. Кристаллическая структура данного мультиферроика представляет собой слои Se-Cr-Se, которые разделены немагнитным слоем моновалентных атомов меди (Cu⁺) [1]. Такая структура близка к структуре деляфоссита. Помимо этого, CuCrSe₂ является суперионным проводником при температуре выше 90°C. Это позволяет контролировать состав этого и близких к нему материалов при электрохимической инжекции при комнатной температуре. Материалы Cu_xCrSe₂ и Na_xCrSe₂ относятся ко классу слоистых антиферромагнитных соединений типа ACrX₂ (где A = Li, Na, K, Cu, Ag; X = S, Se).

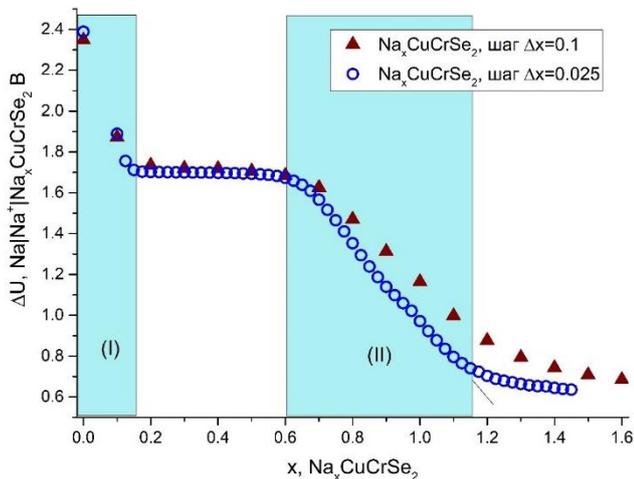


Рис. 1. Зависимости ΔU от x в электрохимических ячейках

представлены на рис. 1. Измерения проводились параллельно, но с разной скоростью выдержки ($\Delta x=0.1$; 0.025). Согласно методике, описанной в [2, 3], на зависимостях $\Delta U(x)$ монотонное снижение ΔU при увеличении концентрации (x) отвечает однофазной области, а плато на таких зависимостях – двухфазным участкам. Таким образом, для системы Na_xCuCrSe₂ из зависимостей $\Delta U(x)$ были определены два участка однофазных областей в интервалах $0 < x < 0.15$ (I) и $0.6 < x < 1.15$ (II), между которыми, соответственно, находится двухфазная область.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-13-00361.

1.G. S. Tewari et al., Materials Chemistry and Physics **145**, 156 (2014).

2.E. A. Suslov et al., The Journal of Physical Chemistry A **125**, 1981 (2021).

3.J. Molenda. Solid State Ionics. **176**, 1687–1694 (2005).

Дендримеры на платформе тиакаликс[4]аренов: автоагрегация и использование в электрохимических сенсорах

Куликова Т.Н., Падня П.Л., Стойков И.И., Евтюгин Г.А.
Казанский (Приволжский) Федеральный университет, Казань, wefy2009@ya.ru

Дендримеры – симметричные органические молекулы с несколькими разветвленными заместителями вокруг центрального ядра. Благодаря тому, что концевые группы заместителей вкуче с небольшим ядром формируют полости определенного размера и гидрофобности, легкости варьирования гидрофобности и заряда молекулы в целом, дендримеры привлекают к себе внимание как молекулярные контейнеры, носители небольших органических молекул и компоненты электрохимических сенсоров и биосенсоров, включая платформы для иммобилизации биополимеров, аккумуляирования металлов и их комплексов и формирования супрамолекулярных ассоциатов.

Ранее нами было показано, что дендримеры с центральным ядром на основе тиакаликс[4]арена с 8 терминальными аминогруппами способны образовывать комплексы с ДНК в результате электростатических взаимодействий протонированных терминальных аминогрупп и отрицательно заряженного фосфатного остова молекулы ДНК. Образование комплекса и его проницаемость для носителей заряда позволяет использовать его для оценки специфических взаимодействий ДНК, в том числе, в реакции с противораковыми препаратами.

В продолжение указанных исследований, нами было исследовано влияние структуры аналогичных дендримеров третьего поколения с аминированными разветвленными концевыми группами на формирование и свойства супрамолекулярных поверхностных слоев, формируемых путем послойной сборки с участием ДНК из молок лосося на углеродной черни. Формирование комплексов контролировали по сигналам феррицианид-ионов как диффузионно свободных редокс-индикаторов. Капельное нанесение макроциклического дендримера в конфигурации *конус* вместе с ДНК увеличивало сигнал индикатора, тогда как замена дендримера на аналог с тиакаликсареновым ядром в конфигурации *1,3-альтернат* резко снижало токи пиков окисления/восстановления феррицианид-иона в результате изменения электростатических взаимодействий и различной компенсации заряда поверхностного слоя. Импедиметрические измерения показали увеличение сопротивления переноса заряда в силу торможения диффузионного переноса индикатора в слое. Термическая и окислительная денатурация ДНК увеличивала сигнал индикатора по сравнению с нативным биополимером, что можно объяснить стерическими особенностями образования комплекса дендример – поврежденная ДНК. Сохранение способности ДНК в составе комплекса с макроциклическим дендримером к специфическим взаимодействиям было подтверждено изучением электрохимических характеристик покрытия в присутствии модельного препарата - интеркалятора ДНК (эпирубицин). Инкубирование ДНК-сенсора в растворе эпирубицина в фемто- и нанолярном интервале его концентраций приводило к прогрессирующему увеличению сигнала феррицианид-иона с максимумом при его концентрации 10 пМ и последующим его незначительным снижением. Разработанный ДНК-сенсор может найти применение в контроле остаточных количеств антрациклиновых цитостатических препаратов, поиске новых противораковых лекарственных препаратов и оценке качества их производства.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект 21-73-20067).

Структурирование рецепторного слоя производными аминифенилборной кислоты для электрохимического исследования взаимодействия производных азолазинов с интермедиатами процесса гликирования бычьего сывороточного альбумина и инсулина

Мазур А.В., Степанова М.И., Свалова Т.С., Козицина А.Н.
Уральский Федеральный Университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002,
Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.
E-mail: aliona.mazur2000@yandex.ru

Гликирование белков является одним из основных причин развития поздних осложнений, таких как катаракта, атеросклероз, у людей страдающих сахарным диабетом. Гликирование белков – это неферментативный процесс присоединения сахаридов к белкам, в результате чего образуются продукты реакции между свободными аминогруппами белка и карбонильной группой редуцирующих сахаров. Они называются конечные продукты гликирования (КПГ) и могут изменять структуру и функции белков, тем самым участвовать в патологических процессах.

На данный момент препаратов, обладающих антигликирующим действием, на мировом рынке лекарственных средств нет. Поэтому особенно значим поиск новых путей ингибирования процесса гликирования и разработка медицинских препаратов, способных уменьшать пагубное воздействие КПГ на организм. Интерес к производным азолазинов обусловлен их способностью связываться с различными биологически активными молекулами. В качестве модельного белка чаще всего используют бычий сывороточный альбумин (БСА), как наиболее изученный, и инсулин, как относительно небольшой человеческий белок, с известными сайтами гликирования.

Применение электрохимических методов в биохимическом анализе предоставляет уникальные возможности для исследования процессов, протекающих на молекулярном уровне, позволяя детально исследовать механизмы связывания и анализировать электрохимические свойства исследуемых систем.

Таким образом, целью работы являлось исследование процессов взаимодействия производных азолазинов с интермедиатами и конечными продуктами гликирования инсулина и альбумина с использованием методов электрохимического анализа.

В ходе работы методом флуорометрического титрования проведен первичный скрининг с целью определения комплементарности исследуемых соединений по отношению к белкам: БСА и инсулину. По рассчитанным значениям констант Штерна-Фольмера выбраны соединения-лидеры, которые характеризуются наивысшей комплементарностью к белкам.

Также был предложен способ модификации рабочего электрода для изучения механизмов связывания белков с исследуемыми соединениями. Измерения проводили в трехэлектродной ячейке с использованием в качестве рабочего - стеклоглеродного дискового электрода. В кислой среде с добавлением фторид-ионов был получен проводящий полимер аминифенилбороновой кислоты (АФБК), который ковалентно взаимодействует с гидроксильными группами глюкозы, которая в свою очередь связывается с аминогруппами белков. Для электрохимического исследования полученного полимера была применена циклическая вольтамперометрия. Так как полимер АФБК обладает парой обратимых пиков, далее исследования проводили с помощью спектроскопии электрохимического импеданса. С использованием данного подхода были определены константы связывания методом Скетчарда по изменению сопротивления переноса заряда.

Вольтамперометрическое определение содержания подвижных форм никеля в почвах

Малахова Н.А., Сычева А.Е., Шалыгина Ж.В.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, n.a.malahova@urfu.ru

Важным показателем загрязнения почв тяжёлыми металлами является содержание их подвижных форм, которые являются наиболее опасными. Никель оказывает двойное влияние на почву: он является важным микроэлементом для растений, но в то же время может действовать и как токсичный тяжелый металл. Контроль за содержанием его подвижных форм в почвах очень важен.

Согласно актуального ПНД Ф 16.1:2:2.2:2.3.78-2013 определение подвижных форм металлов в пробах почв проводят методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) после экстракции тяжелых металлов из почв в растворы 1М HNO₃ или 1М HCl для определения общего количества подвижных форм металлов (кислоторастворимых) или ацетатно-аммонийного буфера с pH = 4,8 для определения наиболее мобильной части подвижных запасов тяжелых металлов в почвах. Метод ААС требует применения достаточно сложной, дорогостоящей аппаратуры и комплектующих, высоко квалифицированного персонала, регулярного сервисного обслуживания и использования горючих газов. Предложенный в работе метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ) позволяет на порядок снизить минимально определяемую концентрацию никеля по сравнению с ААС с пламенной атомизацией. При этом метод ИВ очень прост в исполнении и обслуживании, не требует использования дорогостоящего оборудования и может служить достойной альтернативой методу ААС в анализе почв.

Ионы Ni(II) определяли с помощью анализатора «Эльсенс-Эко» методом адсорбционной ИВ в виде комплекса с диметилглиоксимом с использованием толстопленочного электрода на основе графит-эпоксидного композита в режиме аппаратного дифференцирования, который превосходит линейный, дифференциально-импульсный и квадратно-волновой режимы регистрации развертки потенциала по степени линейности градуировочных графиков и показателю правильности.

Результаты, полученные при определении кислоторастворимых подвижных форм никеля в фоновых и техногенных образцах почв сосняка разнотравного (древостой одного класса) после экстракции в раствор 1М азотной кислоты, характеризуются плохой воспроизводимостью результатов анализа, очевидно, обусловленной мешающим влиянием матрицы пробы и требуют дополнительной минерализации экстракта. Использование в качестве экстрагента ацетатно-аммонийного буферного раствора (АБР) с pH=4,8 позволило получить для указанных образцов почв воспроизводимые результаты анализа (RSD ≤ 5%). Указанный подход является быстрым при экстракции никеля в течение 1 часа на ротаторе и простым в исполнении. В этом случае чувствительность рабочего электрода по отношению к ионам никеля для всех исследованных проб почв близка к значениям, полученным для холостого опыта. При этом коэффициент корреляции близок к 1. Эти данные указывают на отсутствие мешающего влияние матрицы испытуемого раствора пробы на результаты определения подвижных форм никеля методом ИВ в выбранных условиях.

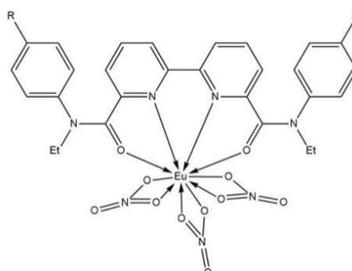
Сравнение результатов определения подвижных форм никеля (II) в пробах почв методами ИВ и ААС с пламенной атомизацией после экстракции в АБР с pH=4,8 по F- и t-критериям показало, что рассчитанные величины не превышают табличные значения. Это подтверждает отсутствие значимых расхождений между результатами обоих методов и их воспроизводимостью.

Ионоселективные электроды на основе комплексов европия с производными бипиридила для определения диклофенака

Немилова М.Ю., Никитина В.Н., Харчева А.В., Борисова Н.Е.
МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, г. Москва,
mnemilova@mail.ru

Одной из важных проблем аналитической химии является определение лекарственных препаратов, особенно широко распространённых. Оно необходимо для контроля качества лекарственных средств и экологического надзора. К препаратам подобного типа относится такой нестероидный противовоспалительный и обезболивающий препарат как диклофенак (ДКФ).

Для определения его содержания в лекарственных формах нами предложено использовать ионоселективные электроды (ИСЭ) с полимерными поливинилхлоридными (ПВХ) мембранами, в которых в качестве электродноактивных компонентов (ЭАК) мембран использовали комплексы европия с производными бипиридила.



Заместителями R служили группы -OEt, -Me, -F, причем метильные группы располагались в различных положениях бензольного кольца. Состав мембран: ПВХ – 36,0%, орто-нитрофенилоктиловый эфир – 61,5%, L-p-R Eu – 2%, а также добавка ионной жидкости – бромиды цетилпиридиния (Cp₂Br) – 0,5 % для улучшения электродных свойств. Наилучшие характеристики получили для ИСЭ на основе металлокомплекса с R = OEt : интервал линейности $1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-4}$ М, угол наклона электродной функции $S = (59 \pm 2)$ мВ/дек, $C_{\min} = 2,8 \cdot 10^{-5}$ М. При изучении селективности электрода, обратимого к диклофенак-иону в присутствии посторонних ионов неорганической и органической природы найдено, что ни один из них не оказывает мешающего влияния, в том числе такие как тиоцианат, салицилат и ибупрофенат. Изменение кислотности растворов с ДКФ не повлияло на величину потенциала разработанного электрода в интервале pH 7-10. В более кислой области наблюдали увеличение электродного отклика, вероятно, в результате образования малорастворимой кислотной формы диклофенака. В щелочной области возрастание потенциала может быть связано с конкурирующим влиянием гидроксид-иона.

Изучение спектров поглощения при титровании диклофенак-иона раствором комплекса европия показало, что при добавлении титранта практически не наблюдали изменения оптической плотности до соотношения ДКФ: L-p-Eu-OEt = 5:1, что может свидетельствовать о появлении нового соединения, не поглощающего при данной длине волны. Помимо того, методом градуировочного графика было получено значение молярного коэффициента поглощения комплекса европия с диклофенаком $\varepsilon = 50600,00 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{см}}$.

Ионоселективные электроды для определения высоколипофильных физиологически активных аминов и их применение в анализе

Салих Ф.А.^{1,2}, Новаковский А.Д.^{1,3}, Егоров В.В.^{1,3}

¹Белорусский государственный университет, химический факультет, 220030, Минск, Беларусь

²Политехнический университет Сулеймани, Технический колледж здравоохранения и медицины, 46001, Сулеймани, Ирак

³Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета, 220030, Минск, Беларусь
e-mail: faisal_ab1@yahoo.com

Установлено, что оптимизация состава мембраны и условий выполнения измерений, которая может быть осуществлена исходя из общих принципов функционирования ионоселективных электродов, позволяет получить на основе коммерчески доступных ионообменников и пластификаторов электроды, чувствительные к физиологически активным аминам с очень хорошими аналитическими характеристиками, значительно превосходящими описанные в литературе для соответствующих электродов. Принципиально важным является выбор пластификаторов с низкой основностью с целью ослабления сольватации гидрофильных катионов небольшого размера и ионообменников с низкой склонностью к образованию ионных пар. Также очень важен выбор условий проведения измерений, исключающих экстракцию молекулярной формы липофильного амина в фазу мембраны. На примере ряда электродов, чувствительных к катионам высоколипофильных физиологически активных аминов, показано, что влияние рН на их отклик происходит в гораздо более кислых средах, чем можно было бы ожидать из соответствующих протолитических равновесий. Это обусловлено экстракцией аминов в фазу мембраны как из исследуемого, так и из внутреннего растворов в молекулярной форме. При использовании орто-нитрофенилоктилового эфира в качестве пластификатора, тетракис(4-хлорфенил)-бората калия в качестве ионообменника и создания условий, исключающих необменную экстракцию в мембрану на стадиях как проведения измерений, так и кондиционирования электрода, получены низкие значения логарифмов коэффициентов селективности винпоцетин-чувствительного электрода (в диапазоне от $-7,4$ до $-9,8$ по отношению к неорганическим ионам), нижнего предела обнаружения ($1,7 \times 10^{-7}$ М), широкий диапазон линейного отклика ($1,0 \times 10^{-3}$ – $1,0 \times 10^{-6}$ М) и высокая воспроизводимость потенциала ($\pm 0,06$ мВ в $1,0 \times 10^{-4}$ М растворе винпоцетина). Предложены методики определения винпоцетина в таблетках и в растворах для инъекций в вариантах прямой потенциометрии и потенциометрического титрования, отличающиеся экспрессностью, простотой и высокими метрологическими характеристиками.

Новые возможности вольтамперометрического определения тритерпеноидов и интерферонов на органо-модифицированных электродах

Слепченко Г.Б., Нурпейис Е., Нурмаметова А.А., Пикула Н.П.

Национальный исследовательский Томский Политехнический университет, г.Томск,

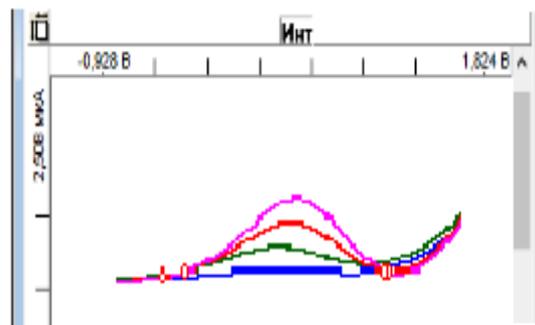
enlik.nurpeiis.94@mail.ru

Для клинических исследований, таких как фармакокинетические исследования, необходима разработка чувствительных и селективных аналитических методов определения лекарственных средств. Для определения тритерпеноидов и интерферонов применяют различные физико-химические методы анализа, такие как: спектральные (ИК, ЯМР, масс-спектрометрия), хроматографическими (ВЭЖХ, плоскостная хроматография) и электрохимические. Вследствие значительной стоимости и сложности оборудования, в последнее время более широкое применение находят электрохимические методы анализа, в частности вольтамперометрические.

Целью данной работы являлась изучить возможность вольтамперометрического определения тритерпеноидов и интерферонов на органо-модифицированных электродах.

Для повышения чувствительности определения данных органических соединений нами в качестве индикаторного электрода предложен углеродсодержащий с модифицированной поверхностью. В качестве модификаторов применили золото и соли арендиазония с карбоксильным заместителем. Использование такого органо-модифицированного электрода позволило получить четкие сигналы бетулина на фоне 0,1н NaOH в диапазоне концентраций $0,44 \cdot 10^{-2} \div 44,2$ мг/дм³, альфа и гамма интерферонов на фоне буферного раствора тетрабората натрия 10 – водного (рН 9.18).

Нами впервые разработаны условия вольтамперометрического определения данных аналитов (табл.1).

Параметры Объекты исследования	Интерферон, бетулин и диацетат бетулина	 <p>Вольтамперограмма гамма-интерферона на органо-модифицированном электроде Буферный раствор тетраборат натрия 10-водный (рН 9.18)</p>
Время накопления, с	30	
Потенциал накопления, В	-0,6	
Скорость развертки, мВ/с	40	
Диапазон развертки, В	0,0-1,2	
Добавка модификатора (золото), мкл	150÷350	
Концентрация диазониевой соли, мг/дм ³	30	

Таким образом, нами показана возможность вольтамперометрического определения тритерпеноидов и интерферонов на органо-модифицированных электродах и дальнейшая разработка методики количественного определения их в биологических объектах.

Потенциометрический способ оценки антиоксидантной емкости напитков вне лаборатории

Репко А.И., Маркина М.Г., Иванова А.В.

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
repkoanastasya@yandex.ru

Антиоксиданты играют ключевую роль в защите организма человека от разрушительного действия свободных радикалов. Основные источники экзогенных антиоксидантов – продукты питания и лекарственные препараты, поэтому развитие экспрессных и доступных методов определения антиоксидантов, в том числе, внелабораторных, является актуальной задачей.

Перспективны в решении подобных задач электрохимические методы анализа благодаря простоте их аппаратного оформления и возможности миниатюризации. Литературные данные об электрохимических способах определения антиоксидантной емкости вне лаборатории единичны.

В работе предложен потенциометрический способ определения антиоксидантной емкости. Способ основан на использовании в качестве реагента системы модельного окислителя гексацианоферрата (III)/(II) калия [1]. Основным компонентом устройства для реализации способа является электрохимическая микроячейка с разделенными пространствами и двумя одинаковыми электродами [2]. Подобная конструкция позволяет преодолеть проблему электрической стабильности хлоридсеребряного электрода сравнения в среде, содержащей гексацианоферрат (III)/(II) калия. В процессе анализа в одно из пространств микроячейки помещали раствор реагента, аналит и электрод, а второе пространство содержало только раствор реагента и второй электрод. Возникающая разность потенциалов между электродами служила аналитическим сигналом. Измерения проводили в двух вариантах: с использованием готового раствора реагента и с иммобилизованным на электродах реагентом.

В выбранных рабочих условиях предложенным способом проведен анализ модельных растворов антиоксидантов и оценена правильность и воспроизводимость полученных результатов. Мера правильности составила 85-114% и 92-113%, относительное стандартное отклонение не превышало 8% и 15% при использовании раствора реагента и иммобилизованного реагента, соответственно. Проведена валидация разработанного способа при анализе напитков промышленного производства, референсным служил лабораторный вариант потенциометрического метода определения антиоксидантной емкости. Полученные результаты хорошо согласуются между собой.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 20-13-00142.

1.KhZ. Brainina, L.V. Alyoshina, E.L. Gerasimova et al. New electrochemical methods of determining anti-oxidant activity of blood and blood fractions, *Electroanalysis* 21 (2009).

2.Заявка на изобретение 2023112943. Способ определения антиоксидантной емкости веществ и устройство для его реализации. Авторы: А.В. Иванова, М.Г. Маркина, Е.Л. Герасимова, В.И. Кириллова. Дата приоритета 19.05.2023.

К вопросу определения концентрации наночастиц методом хронофемптоамперометрии

Романенко С.В. , Бразовский К.С.

Томский политехнический университет, г. Томск, svr@tpu.ru

В современном промышленном производстве широкое распространение получили материалы, полученные с применением наноразмерных частиц. За последние 20 лет объем высокотехнологичной продукции, выпускаемой с применением таких материалов, вырос в десятки раз, однако параллельно резко обострилась проблема загрязнения окружающей среды наночастицами. Обнаружение, измерение концентраций и определение параметров таких частиц в естественной среде является сложной научно-технической задачей, решение которой требует применения высокочувствительных аналитических методов. Электрохимические методы обнаружения и измерения параметров наноразмерных частиц представляют большой интерес с точки зрения возможности создания экспресс-методов мониторинга загрязнения окружающей среды наночастицами.

В настоящее время одной из бурно развивающихся методов электрохимии является хроноамперометрия наноразмерных электроактивных частиц. Он зарекомендовал себя как мощный инструмент для интерпретации широкого спектра явлений, связанных с нахождением наночастиц в конденсированных средах. Возможность определения концентрации наночастиц была показана в работе [1]. Метод основан на измерении числа сигналов отдельных частиц во времени. Учитывая возможность определения размера частиц по их сигналам можно определить параметры диффузии частиц к электроду и, далее, их концентрацию. В основе определения концентрации частиц лежит выражение Шупа — Цабо [2] для диффузии к микродисковому электроду. Нами получено более точное выражение для интеграла функции Шупа — Цабо, что позволяет уточнить методику определения концентрации наночастиц данным методом.

Кроме того, необходимо учитывать изменение коэффициента диффузии при изменении размера частиц [3] при построении распределения наночастиц по размерам. Но учитывать только различие в коэффициентах диффузии не совсем корректно, поскольку количество дошедших до поверхности наночастиц зависит от параметров интегрирования. Коэффициент для корректировки полученного распределения количества наночастиц в зависимости от размера можно получить как отношение количества наночастиц, достигнувших поверхность электрода, к количеству наночастиц минимального размера (или любого другого, например среднего размера). Таким образом, используя рассчитанные значения коэффициента для известных значений размера электрода и размеров наночастиц, полученных экспериментально, можно скорректировать полученные распределения по размеру наночастиц. Предложенные уточнения методики определения концентрации наночастиц методом хроноамперометрии позволяют получить более корректные данные.

1. E.J.E. Stuart etc. // RSC Advances, 2012, 2, 6879–6884.
2. D. Shoup, A. Szabo // J. Electroanal. Chem. 1982, 140, 237
3. S.V.Sokolov etc. // Chem. Eur. J. 2015, 21, 10741 – 10746

Электрохимическое определение гемагглютинина с использованием магнитных наночастиц, модифицированных триазолотриазинном

Сабитова Ю.Э., Медведева М.В., Свалова Т.С., Дрокин Р.А., Русинов В.Л., Козицина А.Н.
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19,
e-mail: yulidgi@mail.ru

Вирусные заболевания представляют высокую угрозу жизни человека. Актуальной задачей является создание дешевых платформ для экспресс-определения природы заболевания, в качестве которых могут выступать электрохимические платформы. Удешевить конструкцию электрохимических платформ позволяет замена природных рецепторов на небиологические, в частности - триазолотриазины. Применение магнитных наночастиц (МНЧ) позволяет функционализировать их поверхность, а также обеспечить протекание реакции между полученным наноконъюгатом и гемагглютинином в объеме и магнитную сепарацию на поверхность электрода.

Целью данного исследования являлась разработка подхода к электрохимическому определению гемагглютинина с использованием МНЧ, модифицированных 2-метилтио-6-нитро-7-оксо-4-пропилен-1,2,4-триазоло-4,7-дигидро[5,1-с]-1,2,4-триазинном (ММНЧ).

Предлагаемый алгоритм изображен на рисунке 1 и включает в себя ряд последовательных стадий.

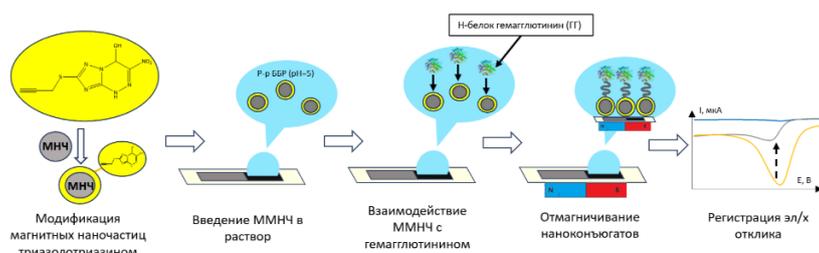


Рисунок 1. Алгоритм электрохимического определения гемагглютинина

Для реализации данного подхода был разработан способ модификации МНЧ, включающий карбоксилирование магнитных наночастиц, проведение реакции тиолинового циклоприсоединения между триазолотриазинном и аминокантиолом. После чего проводили реакцию карбодимидной сшивки между карбоксилированными МНЧ и триазолотриазинном, модифицированным аминокантиолом. ММНЧ характеризовали методами ИК-спектроскопии и квадратно-волновой вольтамперометрии. Электрохимическим откликом являлся пик восстановления нитрогруппы триазолотриазина, иммобилизованного на поверхности МНЧ, который был линейен в диапазоне концентраций 0,5 - 10 мг/мл ($I_{\text{ММНЧ}} = (2,0 \pm 1,3) \lg C_{\text{ММНЧ}} + (6,0 \pm 2,1)$).

Предложенный подход определения гемагглютинина заключался в инкубации ММНЧ с суспензией гемагглютинина, магнитной сепарации модифицированных ММНЧ на поверхность рабочего электрода и последующей регистрации электрохимического отклика. За аналитический сигнал принимали разницу тока от ММНЧ до и после инкубации в суспензии гемагглютинина. Была получена зависимость аналитического сигнала от концентрации гемагглютинина, которая была линейна в диапазоне $10^{-3} - 10^{-7}$ М/л ($I^* = (15,24 \pm 0,26) \lg C_{\text{Г}} + (111,19 \pm 3,62)$) с пределом обнаружения $2,54 \cdot 10^{-7}$ М/л.

Дальнейшей перспективой данной работы является разработка портативного устройства для определения вирусных белков.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФ (проект № 20-13-00142-П).

Хроноамперометрический способ определения антиоксидантной емкости различных объектов с использованием комплексов железа с 2,2'-бипиридином и его производными

Саликова К.К., Салимгареева Е.Р., Герасимова Е.Л., Криночкин А.П., Старновская Е.С., Юртаева А.А., Ватолина С.Е., Копчук Д.С., Иванова А.В.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19
E-mail: karinasalikova@gmail.com

В современном мире исследование антиоксидантных свойств биологических объектов, а также разработка способов их определения является достаточно актуальной задачей. Из ряда представленных подходов в качестве наиболее простых, универсальных и экономичных можно выделить электрохимические методы. Ранее в работах был предложен хроноамперометрический способ (ХАС) определения антиоксидантной емкости (АОЕ) с использованием гексацианоферратов калия [1], заключающийся в регистрации хроноамперограмм Fe(II), образующегося при взаимодействии Fe(III) с антиоксидантами (АО) образца, и последующей добавки Fe(II). Однако данная система ограничивает определение АО липофильной природы.

Из литературы известно об использовании растворимых в водно-органических и органических средах комплексов железа с 2,2'-бипиридинами, которые зарекомендовали себя в оптических методах. Полученные результаты ХАС имеют низкую воспроизводимость, что может быть связано с низкой устойчивостью комплекса Fe(II)-bipy и использованием кислой среды. Для увеличения устойчивости комплекса было предложено синтезировать ряд галогенпроизводных бипиридина, а также производные, содержащие фрагмент халкона или триэтиленгликоля. Для выбранных соединений исследовано электрохимическое поведение. Высокие константы устойчивости комплексов железа с производными бипиридина позволяют проводить анализ в широком диапазоне pH, что значительно расширит круг анализируемых объектов.

Методом циклической вольтамперометрии было установлено, что окисление-восстановление выбранных комплексов является квазиобратимым, что дает возможность зарегистрировать эти процессы отдельно ХАС. В связи с лучшей растворимостью и устойчивостью наиболее перспективными оказались комплексы Fe(III) с 4-(4-бромфенил)-1-(пиридин-2-ил)-6,7-дигидро-5H-циклопента[с]пиридином, (E)-1-(4-метоксифенил)-3-(5'-фенил-2,2'-бипиридин-5-ил)проп-2-ен-1-оном, 2-(2-(2-(4-(2,2'-бипиридин-5-ил)фенокси)этокси)этокси)этанолом. Для выбранных соединений были определены диапазон линейности и предел обнаружения, составляющий 5 мкМ во всех случаях. Также соединения были использованы при определении АОЕ модельных АО, на примере аскорбиновой кислоты и α -токоферола, и их смесей методом «введено-найденно». Найденные данные соответствуют введенным с учетом стехиометрических коэффициентов.

Таким образом, в данной работе предложен способ определения АОЕ с использованием комплекса Fe(II), растворимого в гидрофильных и липофильных растворителях, что позволяет расширить круг определяемых объектов сложного состава, а простота способа позволит в дальнейшем реализовать его в портативное устройство.

1. Brainina Kh. Z., Varzakova D. P., Gerasimova E. L. A chronoamperometric method for determining total antioxidant activity // Journal of Analytical Chemistry. 2012. Vol. 67, No. 4. P. 409–415.

Вольтамперометрическое определение формальдегида в готовых лекарственных препаратах

Сараева С.Ю., Малахова Н.А., Можаровская П.Н.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, s.yu.saraeva@urfu.ru

Формальдегид (ФМ) – летучее токсичное органическое соединение, вредное для здоровья человека, может вызывать повреждения центральной нервной системы и кожные аллергии, проявляет мутагенное и генотоксическое действие. ФМ может содержаться в объектах окружающей среды, питьевой воде, продуктах питания, фармацевтических препаратах и выделяться из материалов зданий и мебели. В фармацевтической и косметической промышленности ФМ используется в роли консерванта. В ряде фармпрепаратов ФМ может образовываться в процессе хранения, изменяя свойства лекарственного препарата (ЛП) и сокращая срок его годности.

Макрогол 3350 (полиэтиленоксид, ПЭО) – водорастворимый неионный полимер этиленгликоля, используемый в качестве субстанции в ЛП. ПЭО может подвергаться окислительной деградации с образованием муравьиной кислоты и ФМ.

В Фармакопее XIV (ФС.2.1.0127.18) приводится описание количественного спектрофотометрического (СФ) метода количественного определения ФМ в субстанции Макрогол 3350 с предельно допустимым его содержанием 0,003 %. В этом методе предусмотрена достаточно продолжительная выдержка испытуемых растворов на ледяной бане, используются агрессивная конц. H_2SO_4 и дорогостоящая хромотроповая кислота. Кроме того, нами установлено мешающее влияние матрицы пробы на окраску испытуемого раствора препарата, что искажает результаты СФ метода при построении градуировочного графика.

Нами разработана достаточно простая и экспрессная методика вольтамперометрического (ВА) определения ФМ в ЛП «Эндофальк». Определение проводили методом прямой катодной ВА с использованием нетоксичного ТУЭ, модифицированного пленкой висмута. В присутствии серноокислого гидразина на фоне фосфатного буфера переводили гидратированную форму ФМ в его электрохимически активное производное – формальдегид гидразон. Ток восстановления ФМ фиксировали при рН буферного раствора $5,2 \pm 0,1$ в присутствии 0,09–0,15 М серноокислого гидразина на пленке Bi , осажденной предварительно в течение 8–12 мин. при потенциале $(-1,0)$ В. Площадь пика (АС) прямо пропорционально зависит от концентрации ФМ в растворе в интервале 0,02–5,0 мг/л. Концентрацию ФМ определяли методом стандартных добавок.

Количественный анализ ЛП на содержание ФМ по разработанной методике является экологически безопасным и чувствительным, не зависит от окраски раствора, не требует применения дорогостоящих и агрессивных реагентов.

Правильность результатов ВА анализа ЛП «Эндофальк» на содержание ФМ подтвердили сравнением с результатами СФ анализа ($n = 6, P = 0.95$).

Метод ВА		Метод СФ	
Найдено ФМ в пробе, %	RSD, %	Найдено ФМ в пробе, %	RSD, %
$0,0032 \pm 0,0003$	8,4	$0,0031 \pm 0,0003$	10,8

Провели сравнение полученных методами СФ и ВА результатов анализа по F - и t -критериям ($t_{\text{экс}} = 0,85$; $t_{\text{табл}} = 2,26$; $F_{\text{экс}} = 0,63$; $F_{\text{табл}} = 4,28$). Определили, что значимые расхождения между результатами и их воспроизводимостью для обоих методов отсутствуют.

Изучение аналитических параметров электрохимического сенсора на ионы свинца

¹Ахмаджонов У.Г., ¹Набиев А.А., ²Зияев Д.А., ²Атакулова Н.А., ²Сманова З.А.

¹ Ташкентский химико-технологический институт

² Национальный университет Узбекистана, e-mail: smanova.chem@mail.ru

В последние годы одной из важнейших проблем, стоящих перед человечеством, является охрана окружающей среды. Антропогенное поступление свинца в окружающую среду значительно превышает природное. При сжигании нефти и бензина в биосферу поступает не менее 50 % всего антропогенного выброса свинца, что является основной составляющей в глобальном цикле данного элемента. Более того, автомобильные выхлопы дают около 50 % общего неорганического свинца, поступающего в организм человека, что является следствием его высокой доли (75 %) в этих выбросах.

Для инверсионно–вольтамперометрических методов (ИВ) первостепенное значение имеет выбор типа индикаторного электрода и особенно электродного материала, от которых зависят достоверность полученных результатов, их воспроизводимость и оценка пределов обнаружения элементов, а также области применения отдельных вариантов ИВ при определении компонентов в различных по природе объектах. Поэтому для выбора индикаторного электрода проводили исследования по выявлению лучших по электрохимическим и эксплуатационным параметрам электродов при ИВ определениях исследованных металлов. В качестве вспомогательного элемента была выбрана ртуть(II), которая после введения в анализируемый раствор восстанавливается на электроде вместе с ионами определяемых металлов в режиме “in situ”, образуя ртутный угольно-пастовый электрод. Формирование ртутной поверхности в таком режиме было выбрано потому, что такой способ покрытия электрода отличается более равномерным распределением ртутных капель на его поверхности, обуславливающим повышение точности ИВ определения. В дальнейшем для получения РУПЭ в режиме “in situ” вводили в раствор 10-кратное количество ртути(II).

При изучении влияния природы фонового электролита на потенциал максимального тока (E_m) и высоту пика (h) наибольшие величины АС свинца наблюдаются в 1 М растворе нитрата лития при рН 5.5. Для свинца оптимальным потенциалом накопления является $E_n = -1,0$ В, т.к. дальнейшее его изменение в более отрицательную область не приводит к заметному повышению АС.

Время накопления электроактивного вещества на электроде в ИВ также является одним из основных параметров, оказывающих влияние на высоту анодных пиков. Установлено, что оптимальной скоростью развертки потенциала при ИВ определении свинца является 60 мВ/с, поэтому все дальнейшие исследования проводились при такой скорости. В качестве примера в таблице приведены результаты по оценке точности разработанных ИВ методик, полученные при многократных (не менее 5) параллельных определениях ионов свинца.

Результаты ИВ определения свинца в индивидуальных растворах

Введено Me, мкг		Найдено Me, мкг ($P=0,95; n=5; \bar{x} \pm \Delta X$)	S	S _r
Pb	0,2	0,19±0,05	0,03	0,155
	5,0	4,97±0,35	0,22	0,045
	30,0	29,49±1,16	0,12	0,004

Проточная биосенсорная система на основе арилпроизводных фенотиазина и ПАМАМ-каликс-дендримеров для определения мочевой кислоты

Стойков Д.И., Шафигуллина И.З., Гаврикова М.А., Евтюгин Г.А.
Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет, Казань,
Der.Knight@yandex.ru

Создание проточных систем анализа для экспресс-определения соединений для клинического анализа и пищевой промышленности является важным направлением современной аналитической химии. Нами разработана проточная биосенсорная система для определения мочевой кислоты на основе электрохимической ячейки, изготовленной с помощью 3D-печати из полимолочной кислоты со сменным реактором, внутренняя поверхность которой модифицировали уриказой. Оптимизирована геометрия проточной ячейки, позволившая уменьшить ее объем до 10 мкл. Ферментативное окисление мочевой кислоты измеряли с помощью печатного графитового электрода, модифицированного полимерной формой 3,7-бис(4-аминофениламино)фенотиазин-5-иния хлорида, углеродной чернью, незамещенным пиллар[5]ареном и ПАМАМ-каликс-дендримером второй генерации с ядром на основе *n-трет*-бутилтиакаликс[4]арена. Гибридное покрытие получали, капельно нанося компоненты слоя и далее циклируя потенциал ПГЭ в фосфатном буферном растворе, содержащем мономер арилфенотиазина.

Установлена эффективность модификаторов в реакции медиаторного восстановления пероксида водорода как продукта ферментативной реакции окисления мочевой кислоты. Определение мочевой кислоты проводили путем прокачки ее раствора через проточную систему и регистрации сигнала на пероксид водорода в условиях хроноамперометрии при следующих оптимальных условиях: рН 8.0, скорость потока 0.2 мл/мин, 1.5 ЕА уриказы на реакторе. Введение ПАМАМ-каликс-дендримеров в гибридное покрытие привело к увеличению токов окисления-восстановления электроактивного полимера до 5 раз и отклика на мочевую кислоту до 1.5 раз. Биосенсорная система позволяла определять мочевую кислоту в диапазоне ее концентраций от 10 нМ до 20 мкМ с пределом обнаружения 4 нМ.

Исследовано влияние мешающих компонентов на сигнал биосенсорной системы. Присутствие 1 мМ глюкозы, 0.5 мМ дофамина и 50 мкМ аскорбиновой кислоты в анализируемом растворе не влияло на сигнал биосенсора на мочевую кислоту. При анализе искусственной мочи при 10-кратном разбавлении извлечение мочевой кислоты составило 101%.

Достигнутые характеристики определения мочевой кислоты, простота сборки проточной ячейки и низкая стоимость комплектующих делают разработанную проточную биосенсорную систему перспективной для определения метаболитов в биологических жидкостях для рутинных клинических анализов, в том числе вне лечебных учреждений (у постели больного).

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-73-01083).

Моделирование предполагаемого механизма избирательного связывания гемагглютинаина и новых молекул азолазинового ряда с использованием квантовомеханических методов и методов молекулярного докинга в модельных суспензиях

Суханов Ю.С., Цмокалюк А.Н., Балин И.А., Медведева М.В., Мазур А.В., Дрокин Р.А., Свалова Т.С., Русинов В.Л., Козицина А.Н.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, yura3733@ya.ru

Современное развитие цифровых технологий предоставляет возможность применения междисциплинарных методологий исследования, в которых моделирование играет немаловажную роль, позволяет представить результаты для направленного синтеза молекул с заданными свойствами. Такой же подход можно применить, добавив модели взаимодействия с электродом, для использования этих молекул структурными элементами электрохимических сенсоров в качестве рецепторов небиологической природы.

В работе было проведено моделирование механизма избирательного связывания соединений (рис.1) с белком 1RU7 с целью разработки дизайна новых молекул с высокой константой связывания, для увеличения аналитического сигнала электрохимического сенсора, разработанного для вольтамперометрического экспресс-определения вирусного белка гемагглютинаина (ГГ) с использованием оригинальных соединений (рис.1) – производных триазолотриазинов в качестве агентов самостоятельного биомолекулярного распознавания предложенного в работе [1].

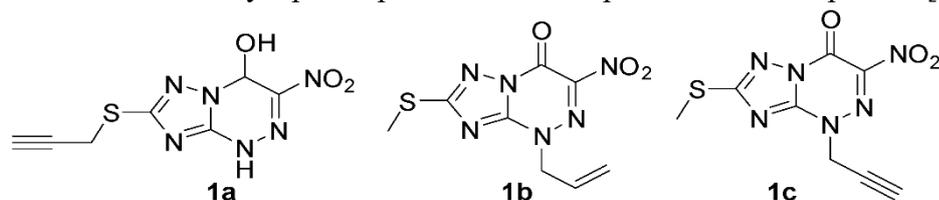


Рис. 1 Исследуемые молекулы

Использование молекулярного докинга выявило четыре потенциальных сайта связывания. Наблюдается корреляция константы устойчивости и энергии связывания на сайте с наибольшей геометрической доступностью для рецепторной молекулы, иммобилизированной на поверхности электрода. Выполнен расчёт термодинамических параметров восстановленных и окислённых форм молекул. При инкубировании модифицированного азолазинами электрода в модельной суспензии ГГ с наложением внешнего, имитирующего мембранный и соответствующего первой стадии электровосстановления нитрогруппы потенциала, были рассчитаны константы устойчивости [1], значения которых коррелирует с энергиями восстановления молекул.

Полученные результаты указывают на возможные способы изменения в структуре молекул. С одной стороны, можно провести модификацию заместителей молекулы для увеличения константы связывания с ГГ и, следовательно, увеличения аналитического сигнала, а с другой стороны, изменить дизайн для увеличения энергии восстановления молекул, что, предположительно, также увеличит аналитический сигнал при потенциале восстановления соединения.

1. Svalova, T. S., Medvedeva, M. V., Mazur, A. V., Drokin, R. A., Butorin, I. I., Tsmokalyuk, A. N., Malysheva, N. N., Rusinov, V. L., & Kozitsina, A. N. (2024). Voltammetric determination of hemagglutinin using triazolotriazine derivatives as agents for the biomolecule recognition. *Electrochimica Acta*, 481, 143954.

Композитный вольтамперометрический сенсор на основе бисаргинината цинка (II) для хирального анализа биологически активных веществ

Терес Ю.Б., Сычева М.А., Зильберг Р.А.

ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», г. Уфа, TeresUB@yandex.ru

В последние несколько десятилетий хиральные лекарственные препараты заняли значительную долю на фармацевтическом рынке, что привело к растущему интересу к энантиоселективным вольтамперометрическим сенсорам (ЭВС), применяемым для определения степени энантиочистоты таких препаратов [1]. ЭВС представляет собой электрод, модифицированный различными хиральными материалами. Чаще всего в роли модификаторов выступают различные аминокислоты и аминокислотные комплексы, циклодекстрины, наноконпозиты, углеродные нанотрубки и т.д. [2]. Все большее внимание исследователей в последнее время привлекают аминокислотные комплексы переходных металлов в качестве хиральных модификаторов из-за их низкой стоимости, простоты получения [3-4].

Для создания ЭВС на основе стеклоуглеродного электрода (СУЭ) были предложены композиты полиэлектролитного комплекса хитозана и сукцинил-хитозана (ПЭК) и цис- и транс-изомеров аминокислотного комплекса бисаргинината цинка (II) ($[Zn(L-Arg)_2]$). Для изучения энантиоселективности предложенных сенсоров был выбран ряд аналитов: триптофан (Трп), тирозин (Тир), напроксен (Нап). По зарегистрированным вольтамперограммам рассчитаны коэффициенты энантиоселективности (i_{p1}/i_{p2}) и разность потенциалов (ΔE_p) для каждого исследуемого аналита. Наилучшие результаты были зафиксированы на СУЭ/ПЭК- транс- $[Zn(L-Arg)_2]$ ($i_{p1}/i_{p2}=1.31$, $\Delta E_p=37$ мВ для Трп; $i_{p1}/i_{p2}=1.48$, $\Delta E_p=25$ мВ для Тир; $i_{p1}/i_{p2}=1.32$, $\Delta E_p=60$ мВ для Нап). Различия в i_p и ΔE_p свидетельствуют о различных энергиях взаимодействия энантиомеров исследуемых аналитов с комплексом цинка, благодаря чему разработанный сенсор на основе транс-изомера бисаргинината цинка (II) в дальнейшем можно использовать для определения энантиомеров в смеси.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 23-23-00340

1. Майстренко, В. Н. Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры / В. Н. Майстренко, Г. А. Евтюгин, Р. А. Зильберг. – Уфа : Башкирский государственный университет, 2018. – 189 с. – ISBN 978-5-7477-4754-8.

2. Chiral voltammetric sensor on the basis of nanosized MFI zeolite for recognition and determination of tryptophan enantiomers / R. Zilberg, Yu. Teres, M. Agliulin [et al.] // *Electroanalysis*. – P. e202300375. – DOI 10.1002/elan.202300375. – EDN ABPINF..

3. Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры на основе аминокислотных комплексов Cu(II), Co(III), Zn(II) / Р. А. Зильберг, Л. Р. Загитова, И. В. Вакулин [и др.] // *Журнал аналитической химии*. – 2021. – Т. 76, № 12. – С. 1111-1122. – DOI 10.31857/S004445022112015X.

4. Chiral selectors in voltammetric sensors based on mixed phenylalanine/alanine Cu(II) and Zn(II) complexes / R. A. Zilberg, T. V. Berestova, R. R. Gizatov [et al.] // *Inorganics*. – 2022. – Vol. 10, No. 8. – P. 117. – DOI 10.3390/inorganics10080117.

Оценка наводораживания электролитических пен никеля и площади электрохимически активной поверхности в условиях выделения водорода

Трофимова Т.С., Останина Т.Н., Останин Н.И.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, wolf.ramm@mail.ru

Пористые металлические материалы перспективны с точки зрения их использования в качестве электродов химических источников тока и при получении водорода электролизом. Особенный интерес представляют электролитические пены никеля, каталитические свойства которых по отношению к реакции выделения водорода обусловлены не только низким перенапряжением водорода, но и высокоразвитой поверхностью. Еще одной особенностью никеля является его склонность к наводораживанию. Целью данной работы являлась оценка наводораживания электролитических пен никеля с помощью метода циклической вольтамперометрии.

Пены никеля толщиной 110 и 145 мкм получали электролизом из электролита, содержащего 0,2 моль/л NiCl_2 и 2 моль/л NH_4Cl ($\text{pH}=3,2\div 3,4$), при задании постоянного тока, соответствовавшего $1,2 \text{ A}/\text{cm}^2$ в расчете на геометрическую поверхность электрода. Одновременно с осаждением пористого осадка происходило интенсивное выделение водорода. Образец пены тщательно отмывали от раствора и сушили. Для оценки электрокаталитических свойств пен снимали циклические вольтамперограммы в растворе 1 моль/л NaOH . Образцы поляризовали от бестокового потенциала ($-0,7\text{В}$) в катодную область до $-1,7\text{В}$, а затем в анодную область до $-0,55\text{В}$. В области анодных токов на кривой происходил процесс ионизации адсорбированного водорода. Все потенциалы приведены относительно стандартного водородного электрода. Электрохимические измерения проводили в ячейке, подключенной по трехэлектродной схеме, с помощью электрохимической станции Autolab PGSTAT 302 N при комнатной температуре. Площадь электрохимически активной поверхности пены определяли с помощью метода импедансной спектроскопии в отсутствие реакции выделения водорода.

Доля адсорбированного водорода за время съема кривой $\theta = Q_A/Q_K$ составила 0,006 и 0,010 для пен толщиной 110 и 145 мкм, соответственно. Количество электричества, затраченное на ионизацию водорода Q_A и на выделение водорода Q_K , определяли методом численного интегрирования анодных и катодных участков циклических кривых.

Концентрация адсорбированного водорода $C_{H,s} = Q_A/(F \cdot S)$, моль/ m^2 как по отношению к геометрической, так и электрохимически активной поверхности пены возрастала с увеличением толщины пены почти в 2 раза. При этом концентрация в расчете на единицу массы пены

$$C_m = \frac{Q_A}{F \cdot m} \cdot 22400, \text{ практически, не зависела от толщины осадка и была равна } 0,024 \text{ см}^3/\text{г}.$$

Вольтамперометрическое определение никотинамид-аденин-динуклеотид фосфата восстановленного

Яныбаева Е.В., Рыбина Е.А., Герасимова Е.Л., Салимгареева Е.Р., Иванова А.В.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, evgenija-01@mail.ru

Система коферментов никотинамидадениндинуклеотидфосфата (NADPH и NADP) выполняет важную роль в многочисленных клеточных функциях: участвуют в биосинтезе липидов и холестерина, удлинении цепей жирных кислот, также необходима для поддержания клеточного окислительно-восстановительного баланса и для регуляции многочисленных биологических процессов, включая клеточный метаболизм. Поэтому данная система достаточно часто используется в количественном анализе биологических аналитов и в *in vitro* моделировании биологических процессов с целью исследования влияния потенциальных биологически активных соединений. В связи с этим актуальным является разработка количественного определения при совместном присутствии ввиду того, что данная система находится в организме в постоянном равновесии. В настоящее время описано ограниченное количество подходов, которые позволяют решить эту задачу.

Известен спектрофотометрический метод количественного определения NADPH, который в отличии от NADP обладает узкой полосой поглощения при 340 нм [1]. Однако экспериментально было зафиксировано уменьшение регистрируемой оптической плотности NADPH в присутствии NADP, вероятно, обусловленное изменением электронного состояния молекул при взаимном влиянии окисленной и восстановленной форм. Наблюдаемые ограничения не описываются в литературе.

Использование электрохимических методов, в частности метода вольтамперометрии, позволяет избежать описанного влияния. При регистрации циклических вольтамперограмм было отмечено, что NADPH обладает выраженным пиком окисления при потенциале $\approx 0,8$ В. Выбраны условия для регистрации вольтамперограмм в квадратно-волновом режиме: амплитуда – 50 мВ; шаг – 7 мВ; частота – 25 Гц. Получена прямолинейная зависимость тока окисления от концентрации NADPH (0,02–0,30 мМ), что позволяет использовать его в качестве аналитического сигнала. Показано, что введение NADP в эквивалентном количестве не влияет на величину аналитического сигнала NADPH и вид градуировочной зависимости регистрируемого тока от концентрации.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-23-20155, <https://rscf.ru/project/24-23-20155/>

1. E. J. Dell, Franka Ganske. Overview of ELISA assays and NADH/NADPH conversion detection // BMG LABTECH, 12/2014.

Разработка инверсионно-вольтамперометрической методики определения меди с использованием модифицированных электродов

Зияев Д.А.¹, Сайфиев М.Н.¹, Ахмаджонов У.Г.², Калонов Р.М.³, Набиев А.А.², Жураев Х.Б.³,
Карабаева Г.Б.³, Яхшиева З.З.³

¹Национальный университет Узбекистана

²Ташкентский химико-технологический институт

³Джиззакский Государственный педагогический университет

Из электрохимических методов предпочтительное применение при анализе объектов окружающей среды на тяжелые металлы получила анодная инверсионная вольтамперометрия (АИВА), позволяющая проводить электрохимическое детектирование непосредственно после стадии электролитического накопления определяемых элементов, что обеспечивает низкие пределы обнаружения метода.

Исследована возможность метода анодной инверсионной вольтамперометрии для определения меди в индивидуальных растворах, в его модельных бинарных, тройных и более сложных смесях, имитирующих природные объекты и промышленные материалы. Показаны перспективы применения АИВА при анализе меди с использованием в качестве модификатора ЭДТА для графитсодержащего электрода, также приведены оптимальные количества добавляемого модификатора. Показано влияние природы фоновых электролитов, времени электролиза для определения иона меди. Разработанная методика оценена с точки зрения правильности, селективности, воспроизводимости и экспрессности.

Электрохимические измерения проводили с помощью прибора АВС-1.1 «Анализатор вольтамперометрический», используя трехэлектродную ячейку с угольно-пастовым электродом модифицированными ЭДТА в качестве индикаторного электрода. В качестве электрода сравнения применяли насыщенный хлорсеребряный электрод (х.с. ЭВЛ-1М4). Скорость развертки потенциала составляла 0.15 В/с, развертку проводили вплоть до потенциала регенерации (E_p). Потенциал электролиза во всех случаях был равен -1.35 В. Поверхность электрода обновляли автоматической очисткой быстрого многооборотного вкручивания «холостых» циклов измерения в фоновых растворах. В некоторых случаях поверхность индикаторного электрода дополнительно подвергали механической очистке, а также внесением в концентрированную азотную кислоту.

Оптимальное количество модификатора в пасте находится на уровне 10,0-15 масс. %, так как при увеличении его содержания в смеси угольной пасты и воска уменьшается электропроводность всей системы (сенсора), а также снижается его чувствительность, обусловленная отсутствием собственной электропроводности модификатора, а следовательно введение его в состав пасты обуславливает электропроводность всей системы. При содержании модификатора 15 масс.% наблюдается незначительное снижение электропроводности сенсора, компенсируемого повышением его селективности и чувствительности, что делает особенно важным, необходимым и целесообразным внедрение различных по природе и концентрации модификатора в создаваемом сенсор.

Показана возможность применения АИВА для анализа и исследования меди в цинковом электролите одновременно с цинком, свинцом и кадмием. К несомненному достоинству метода АИВА в данном случае следует отнести возможность одновременной регистрации пиков исследуемых металлов, т. е. в одних и тех же условиях эксперимента и в одно и то же время после приготовления растворов или пробоподготовки, что позволило увеличить экспрессность анализа.

Статистическая обработка экспериментальных результатов титрования ионов Sb(III) и Bi(III)

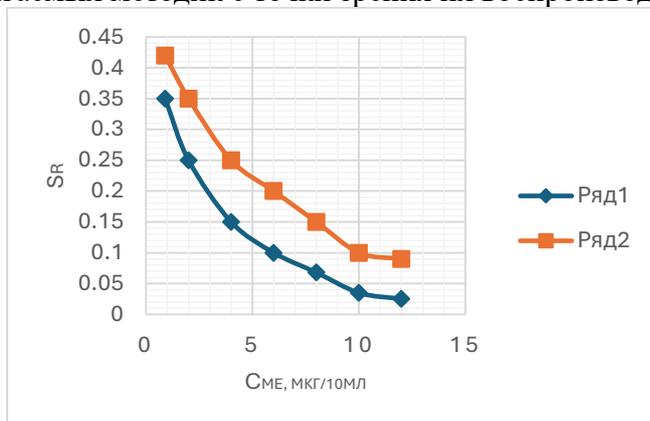
Калонов Р.М., Яхшиева З.З., Жураев Х.Б., Карабаева Г.Б., Асророва З.Х.
Джиззакский Государственный педагогический университет. Узбекистан.

При проведении хелатометрического титрования ионов Sb(III) и Bi(III) статистическая обработка экспериментальных результатов проводилась в соответствии с рекомендациями и процедурами, принятыми в аналитической химии [1].

Для характеристики воспроизводимости использовали величины стандартного (S) и использовали всю совокупность результатов, полученных в процессе разработки методики [2], а не только значения, найденные при выполнении данной серии анализов, поскольку такая серия включает весьма ограниченное число параллельных определений (n_i). Значения величин S и S_r , полученные на основании представительных выборок (≥ 20), позволяли достаточно строго судить как о доверительном интервале для найденных средних значений (\bar{c}_i), даже при небольших выборках ($n \cong 3 - 5$) при анализе конкретных проб, так и о зависимости S_r от содержания определяемого элемента.

Для оценки правильности разработанных методик рассчитывали нижнюю границу определяемых концентраций (C_n), т.е. минимальная концентрация, определяемая по данной методике с заданным S_r . равная $S_r=0,33$. Для содержаний, определяющихся с $S_r>0,33$, данная методика не может быть использована.

Для оценки C_n в большинстве случаев использовали кривые зависимости S_r от определяемых по данной методике концентраций данного элемента. Безусловно, используемая в работе оценка S_r весьма трудоёмка и длительна, но получаемые с ее помощью результаты дают объективное представление о возможностях данной методики анализа для данного анализируемого материала и являются в какой-то мере объективной метрологической характеристикой возможностей предлагаемых методик с точки зрения их воспроизводимости.



Кривые зависимости стандартного отклонения (S_r) от определяемых содержаний титруемого элемента: 1-Sb (III), 2-Bi (III)

В тех случаях, когда относительное стандартное отклонение не может характеризовать истинную картину, то прибегают к сравнению двух средних значений (t-критерий). Если же и этот критерий не дает положительных результатов, то используют сравнение значений двух средних квадратичных ошибок (F-критерий), которое как правило, всегда должно быть больше единицы.

1. Рекомендации по терминологии и номенклатуре метрологических характеристик анализа вещества.//Ж.аналит.химии.-2000.-Т.30.-№10.стр 2058-2063.
2. Митропольская А.К. Техника статических вычислений.//М.: Мир.-2000.стр 576.

Цветометрические методики количественного определения тяжелых металлов в промышленных водах

Жураев Х.Б., Яхшиева З.З., Калонов Р.М., Карабаева Г.Б., Асророва З. Х.
Джиззакский Государственный педагогический университет. Узбекистан

Изучение основных метрологических характеристик цветометрических методик количественного определения содержания микроконцентраций тяжелых металлов в промышленных водах показало, что они имеют величину относительного стандартного отклонения S_r в пределах 5 %. Цветометрические методики количественного определения содержания микроконцентраций тяжелых металлов в промышленных водах несколько уступают по точности фотоколориметрическим, однако, безусловно, превосходят по достоверности и объективности визуальные методики. В некоторых случаях они позволяют определять содержание веществ в более широком интервале концентраций, чем фотоколориметрические. Применение F-критерия и тестов Стьюдента к результатам определений, полученных на ПС и КФК-3 показало, что они статистически не различаются. Сравнение положения максимумов в спектрах поглощения с полученными компонентами цветности показало, что для окрашенных в желтый и желто-коричневый цвет промышленных вод наименее яркой и наиболее пригодной для построения градуировочных зависимостей является фиолетовая компонента цветности для ионов свинца, т.к. растворы поглощают в фиолетовом и синем участке спектра. Выборочное тестирование проводится следующим образом. Для того чтобы высушить содержащуюся в образце для анализа влагу, его сначала сушили в сушильном шкафу (VWR DRY-line, Германия) до тех пор, пока его масса не изменилась. 200 мг полностью высушенной пробы взвешивают на аналитических весах (FA220 4N) для минерализации, т.е. для превращения ее в прозрачный раствор. Для минерализации образца использовали устройство минерализации (MILESTONE Ethos Easy, Италия). Для этого отбирают пробу (200 мг), 6 мл дистиллированной азотной кислоты (HNO_3), перегнанной в инфракрасном кислотоочистителе (Distillacid BSB-939-IR), и 2 мл перекиси водорода (H_2O_2) в качестве окислителя, помещают в пробирку устройства на 20 мин. при температуре $1800^\circ C$. После завершения процесса минерализации смесь в пробирке разбавляют дистиллированной водой (BIOSAN, Латвия) до 250 мл в отдельной конической мерной колбе. Раствор в колбе переливается в специальные пробирки в отделении автоотбора и помещается на анализ. Полученные результаты сравнивали спектрофотометрическим методом, где подготовленный образец анализировали на оптико-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой Avio 200 ISP - OES (Perkin Elmer, США). Точность прибора высокая, он позволяет измерять содержащиеся в растворе элементы с точностью до 10^{-9} г. Показана возможность применения цветометрических методик количественного определения содержания ионов свинца в промышленных водах одновременно с ионами кобальта и кадмия.

1. Применение цифровой цветометрии в экоаналитике и контроле качества и безопасности продукции / О.В. Байдичева [и др.] // Мат. VII Всеросс. конф, по анализу объектов окружающей среды «ЭКОАНАЛИТИКА-2009». - Йошкар-Ола, 2009. - С. 184-185.
2. Yaxshiyeva Z.Z, Jo'rayev. X.B. The importance of colorimetry in the study of Pb and Cd ions in wastewater/ "Journal of Natural Science" №2(7) 2022 y. pp: 116-120 <http://natscience.jspi.uz>.
3. Juraev X.B, Yakhshieva Z.Z. The significance of colorimetry in substances forming colored complexes with Pb^{2+} ion/ Republican scientific and practical conference, Termez/April 2023 y. pp: 191-192

Абдуллин Я.Р.	49, 82	Городилова А.И.	61
Абрамов И.А.	50, 59, 102, 113	Гржегоржевский К.В.	88
Агафонова Л.Е.	38, 51	Григорьева И.О.	29
Аделс К.	115	Гусейнова А.	119
Андреев Е.А.	52, 54	Дербишева Р.В.	76
Андреев С.В.	78	Дорожко Е.В.	26, 62, 126
Антипина Д.И.	103	Дрокин Р.А.	40, 80, 81, 106, 137, 142
Антонов Н.С.	104, 108	Дымова А.В.	120
Асророва З. Х.	148	Евдокимов А.А.	53
Асророва З.Х.	147	Евтюгин Г.А.	27, 76, 86, 93, 99, 103, 107, 116, 119, 123, 127, 129, 141
Атакулова Н.А.	140	Егоров В.В.	133
Ахмаджонов У.Г.	140, 146	Егошина А.В.	35
Баженова К.А.	105	Елистратова Ю.Г.	56
Балдина А.А.	53	Ельникова А.С.	34
Балин И.А.	81, 106, 142	Ельцов О.С.	88
Бейлинсон Р.М.	75	Еркович А.В.	63
Белоконова Н.А.	117	Ермаков С.С.	28, 104, 108
Белякова С.В.	107	Жданов Д.Д.	38, 51
Беседовский М.С.	104, 108	Жураев Х.Б.	146, 147, 148
Борисов Д.Е.	52, 54	Жучков Т.Р.	34
Борисова Н.Е.	132	Загитова Л.Р.	50, 59, 102, 113
Бразовский К.С.	55, 136	Зайков Ю.П.	79
Брайнина Х.З.	25	Зайцев Н.К.	78, 100, 120
Брусницын Д.В.	56	Захаров Н.С.	64
Булко Т.В.	38	Зиганшин М.А.	56
Бульшева Е.О.	57, 109	Зильберг Р.А.	41, 57, 60, 95, 109, 114, 121, 143
Бухаринова М.А.	36, 97, 110, 125	Зияев Д.А.	140, 146
Вакулин И.В.	60, 114	Зиятдинова Г.К.	29, 70
Валиева М.И.	91	Зыскин В.М.	45, 65
Ван Чжаоминь	75	Иванова А.В.	40, 67, 77, 81, 91, 106, 124, 135, 138, 145
Вараксин М.В.	40, 43, 103	Иванова Н.В.	66, 111
Ваголина С.Е.	138	Иванова Т.С.	50, 102
Вербицкий Е.В.	43, 103	Ивойлова А.В.	67, 71, 81
Вершинина А.И.	66, 111	Изможерова Ю.В.	94, 105
Волкова А.	121	Ильин В.А.	68
Волчек В.В.	112	Исмаилова Д.С.	74, 90
Вохмянина Д.В.	58	Казаков Я.Е.	69
Гаврикова М.А.	141	Казанина Д.А.	122
Гайнанова С.И.	50, 59, 102, 113	Калмыкова А.Д.	70
Галимзянова Г.И.	93	Калонов Р.М.	146, 147, 148
Галимов И.И.	60, 114	Каппо Д.	123
Гальперин А.Л.	69	Карабаева Г.Б.	146, 147, 148
Гапонова А.	115	Карагузина К.Р.	123
Гашевская А.С.	26	Карякин А.А.	30, 52, 54, 58, 83, 85, 92, 98
Герасимова Е.Л.	40, 77, 91, 124, 138, 145	Квашнин Ю.А.	43, 103
Гилемханова В.Д.	47	Керестень В.М.	33
Гимадутдинова Л.Т.	29	Кириллова В.И.	124
Гладилина Ю.А.	51	Кириллова Е.А.	75
Гойда А.И.	86, 116	Кирсанов Д.О.	31, 47, 89, 115, 122
Голицына К.О.	117	Кифле А.Б.	71
Голота А.А.	68		
Гордая О.Р.	66, 111		

Козицина А.Н.	32, 42, 43, 67, 71, 80, 81, 94, 103, 105, 106, 130, 137, 142	Останин Н.И.	144
Колотыгина В.Ю.	125	Останина Т.Н.	144
Кольцова А.В.	126	Оськин П.В.	64, 84
Копчук Д.С.	40, 91, 138	Охохонин А.В.	42
Королёва П.И.	38, 72	Падня П.Л.	76, 107, 129
Коростелева Е.Р.	83	Панчук В.В.	47
Короткова Е.И.	63	Паршина А.В.	34
Костенко Э.А.	78	Петрова Ю.С.	61, 68
Котовская С.К.	81	Пешкова М.А.	87
Криночкин А.П.	40, 91, 138	Пикула Н.П.	134
Кузиков А.В.	38, 96	Плешаков В.М.	83, 85
Кузин Ю.И.	76, 103, 127	Порфирьева А.В.	86, 116
Кузнецова А.Ю.	73, 128	Постников М.С.	128
Кузнецова М.Ф.	65	Похвищева Н.В.	87
Куликова Т.Н.	129	Прожерин И.С.	87
Куронбоев Д.П.	74	Прокофьева А.В.	88
Кутлимуротова Н.Х.	90	Пронина В.В.	38
Кутлимуротова Н.Х.	74	Рамазанова А.Н.	56
Лазарев М.А.	46	Репко А.И.	135
Ланг Ф.	115	Романенко С.В.	55, 136
Ларионов В.А.	121	Русинов В.Л.	40, 43, 67, 80, 81, 94, 106, 137, 142
Лебедева Е.Л.	61, 68	Рыбина Е.А.	145
Ломакин М.В.	66, 111	Сабитова Ю.Э.	137
Лопатко Н.Ю.	75	Савельев М.Ю.	89
Мазур А.В.	94, 130, 142	Сагдуллаева Л.Б.	90
Маланина А.Н.	76, 86	Сайфиев М.Н.	146
Малахова Н.А.	71, 131, 139	Сайфутдинова Ю.М.	40
Мальшева Н.Н.	103	Сакиб Мухаммад	26
Маркина М.Г.	40, 77, 135	Саликова К.К.	91, 138
Мартынов Л.Ю.	78, 120	Салимгареева Е.Р.	40, 77, 91, 124, 138, 145
Масамрех Р.А.	38, 96	Салих Ф.А.	133
Масленникова А.А.	79	Сапожникова И.М.	94
Медведева М.В.	43, 80, 103, 137, 142	Сараева С.Ю.	71, 139
Медянцева Э.П.	56, 75	Сафронова Е.Ю.	34
Михельсон К.Н.	33	Свалова Т.С.	43, 80, 94, 103, 105, 130, 137, 142
Михневич Е.И.	126	Скорб Е.В.	53
Можаровская П.Н.	67, 81, 106, 139	Слепченко Г.Б.	35, 134
Монахова Ю.	115	Сманова З.А.	74, 90, 140
Мосеев Т.Д.	40, 43	Смирнова А.А.	56
Мукминова Э.Р.	52	Собина А.В.	45, 65
Муравьев А.А.	53	Соколов М.Н.	56
Мустафина А.Р.	56	Соловьёв И.Д.	83, 92
Мухаметдинов Ч.Р.	95	Соломоненко А.Н.	26, 62
Набиев А.А.	140, 146	Сорвин М.И.	93
Наволоцкая Д.В.	104, 108	Старновская Е.С.	138
Назыров М.И.	49, 82	Степанова М.И.	94, 105, 130
Немилова М.Ю.	132	Стожко Н.Ю.	36, 97, 110, 125
Никитина В.Н.	83, 85, 92, 98, 132	Стойков Д.И.	123, 141
Никифоров Е.А.	40	Стойков И.И.	27, 129
Новаковский А.Д.	133	Супрун Е.В.	37
Нурмаметова А.А.	134	Суслов Е.А.	73, 128
Нурпейис Е.	35, 134	Суханов Ю.С.	142
		Сычева А.Е.	131

Сычева М.А.	57, 121, 143	Чирков Д.Д.	67
Тарасов А.В.	36	Чиркова И.М.	111
Терес Ю.Б.	57, 95, 109, 143	Шаброва Е.В.	110
Терешенко И.А.	46	Шавокшина В.А.	98
Титов А.Н.	73, 128	Шальгина Ж.В.	131
Тихомирова Е.И.	117	Шамагсумова Р.В.	99
Трофимова Т.С.	144	Шандаков С.Д.	66
Уломский Е.Н.	40	Шарипова Э.Р.	78
Умутбаев Н.С.	82	Шафигуллина И.З.	141
Уткина В.Н.	67	Шимолин А.Ю.	45
Фарафонова Т.Е.	96	Шишпаренок А.Н.	51
Филиппова Т.А.	38, 96	Шорин С.В.	65, 100
Хайдукова М.М.	47	Штайц Я.К.	91
Халдеева Е.В.	75	Шумянцева В.В.	38, 51, 72, 96
Хамзина Е.И.	36, 97	Юрицын В.В.	100
Харчева А.В.	132	Юртаева А.А.	138
Христунова Е.П.	62	Юськина Е.А.	47
Цмокалюк А.Н.	81, 106, 142	Яныбаева Е.В.	145
Четверикова Д.А.	87	Яхшиева З.З.	146, 147, 148