

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
НАУЧНЫЙ СОВЕТ РАН ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
УФИМСКОГО НАУЧНОГО ЦЕНТРА РАН  
АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ БАШКОРТОСТАН  
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ  
БАШКИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

**VIII ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ  
ПО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДАМ АНАЛИЗА  
«ЭМА-2012»**

**Материалы VIII Всероссийской конференции**

Уфа - Абзаково  
3 - 9 июня 2012 года

УДК 543

**VIII Всероссийская конференция  
по электрохимическим методам анализа  
«ЭМА-2012»  
Уфа – Абзаково, 3-9 июня 2012 г.**

## **ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ**

Будников Г. К. – председатель, д.х.н., г. Казань  
Майстренко В. Н. – зам. председателя, д.х.н., чл.-корр. АН РБ, г. Уфа  
Алехина И. Е. – ученый секретарь, к.х.н., г. Уфа  
Евтюгин Г. А. – д.х.н., г. Казань  
Егоров В. В. – д.х.н., г. Минск  
Ермаков С. С. – д.х.н., г. Санкт-Петербург  
Карякин А. А. – д.х.н., г. Москва  
Кунакова Р. В., д.х.н., чл.-корр. АН РБ, г. Уфа  
Мустафин А. Г. – д.х.н., академик АН РБ, г. Уфа  
Сафиуллин Р. Л. – д.х.н., г. Уфа  
Слепченко Г. Б. – д.х.н., г. Томск  
Стожко Н. Ю. – д.х.н., г. Екатеринбург  
Темердашев З. А. – д.х.н., г. Краснодар  
Широкова В. И. – к.х.н., г. Москва

**Конференция проводится при финансовой поддержке**  
Российского фонда фундаментальных исследований,  
Российской академии наук,  
Академии наук Республики Башкортостан,  
Башкирского государственного университета,  
ООО «ХИМЛАБ», г. Санкт-Петербург

## Пленарные доклады

### О некоторых тенденциях развития аналитической химии

Золотов Ю. А.

МГУ им. М. В. Ломоносова, химический факультет, г. Москва, zolotov@igic.ras.ru

1. Самостоятельные аналитические лаборатории появились во второй половине XIX и особенно в XX в., и число аналитиков-профессионалов стало быстро расти. Сложились по меньшей мере четыре группы аналитиков: исследователи-преподаватели в университетах; исследователи и практики в государственных службах типа EPA или FDA в США; работники аналитических контрольных лабораторий в промышленности, в сельском хозяйстве и т.д.; создатели приборов и других средств анализа. В будущем, как можно думать, в большом числе останутся исследователи, преподаватели, создатели приборов; число же аналитиков, выполняющих рутинные анализы, будет уменьшаться в результате автоматизации анализа, широкого использования непрерывно функционирующих сенсоров и т.д.

2. Одной из тенденций развития аналитической химии является гибридизация методов и приборов. Этот процесс развивается по нескольким направлениям: сочетание разделения и определения (хроматография, капиллярный электрофорез); сочетание подготовки проб и определения (проточно-инжекционный анализ и близкие методы); сочетание разных методов определения (приборы для анализа поверхности, объединяющие разные физические методы). Можно полагать, что подобные гибриды будут развиваться и в будущем.

3. Со времен алхимиков химический анализ осуществлялся в химических лабораториях. В настоящее время существует огромная потребность во внелaborаторном анализе, а главное – выросли возможности для такого анализа. Уже и сейчас большое число важных анализов выполняется вне стационарной лаборатории: определение метана в угольных шахтах, обнаружение отравляющих и взрывчатых веществ, а также наркотиков в полевых условиях, оценка содержания монооксида углерода в автомобильных выхлопах, озона в верхних слоях атмосферы, определение глюкозы в крови и многие другие. Средствами такого анализа являются портативные анализаторы, простые тест-наборы, химические сенсоры и другие. Промежуточное положение занимают мобильные лаборатории на автомобилях, катерах, в железнодорожных вагонах. Нет сомнения, что сфера «полевого» анализа будет только расширяться.

4. С «полевым» анализом, хотя не только с ним, связана миниатюризация средств анализа и анализа в целом. Аналитические приборы уменьшаются примерно так же, как в течение последних десятилетий уменьшались компьютеры. Нет сомнения, что эта тенденция будет продолжаться, например, в направлении развития микрофлюидных систем.

5. Что касается объектов анализа, то нынешний и вполне объяснимый бум в отношении объектов молекулярной биологии, биомедицины, биотехнологии и фармацевтики на должен приводить к забвению других важных объектов. Если о задачах химического анализа, о сферах его использования судить по содержанию ведущих журналов по аналитической химии, то можно подумать, что, например, анализ геологических или металлургических объектов практически исчез, однако это, конечно, не так. Остаются проблемы и в анализе объектов окружающей среды. Например, нужно, видимо, активнее развивать и использовать двух- или даже трехступенчатую

систему анализа с использованием скрининга на первой стадии, когда применяются биотесты, химические тест-средства, портативные приборы, мобильные лаборатории. Тестирование с применением простых и дешевых средств позволяет сделать анализ объектов окружающей среды повсеместным.

6. Одной из очевидных (и очень важных) тенденций развития аналитической химии является автоматизация анализа, о чем уже упоминалось выше.

7. Методология химического анализа давно разрабатывается не только химиками, но и физиками, биохимиками и специалистами из других областей. В связи с этим давно понято, что название Аналитическая химия не вполне адекватно характеризует нашу науку. Широкое использование терминов Аналитика, Аналитическая наука (науки) и других можно считать рациональным (хотя бы потому, что, например, физики-спектроскописты или специалисты по ядерно-физическим методам анализа под вывеской Химия чувствуют себя не вполне уютно.

8. О преподавании аналитической химии. Когда преобладали химические методы анализа (XIX – первая половина XX века), преподавание аналитической химии было естественной частью курса химии. В наше время, когда значительная часть анализов осуществляется физическими (прежде всего спектроскопическими) и биохимическими методами, в преподавании аналитической химии приходится находить баланс между химией и современными методами анализа, которые вовсе не всегда базируются на химии. Это балансирование сохранится и в ближайшем будущем.

9. Мне кажется, мы должны уделить внимание популяризации и пропаганде аналитической химии в обществе. В этом направлении делается очень немногое, между тем оно важно для рекрутирования талантливой молодежи и финансирования проектов, касающихся нашей науки и прикладного химического анализа.

## Развитие методов вольтамперометрии в Томской электрохимической школе

Колпакова Н. А.

Томский политехнический институт

В докладе рассмотрены новые научные направления Томской электрохимической школы, появившиеся за период с 2000 по 2012 год. Томская электрохимическая школа создана крупным ученым-электрохимиком Армином Генриховичем Стромбергом. Несмотря на то, что его уже нет в живых, основные достижения в развитии Томской электрохимической школы связаны и с ним тоже.

Прежде всего, это исследования фазовой структуры бинарных электролитических осадков на поверхности твердых индифферентных и модифицированных различными металлами электродов методом инверсионной вольтамперометрии. В частности, разрабатывается теория селективного электроокисления компонентов из бинарных сплавов электролитических осадков. Продолжает развиваться созданное еще А. Г. Стромбергом хемометрическое направление математического моделирования вольтамперных кривых.

Решаются фундаментальные теоретические и прикладные задачи электрохимии органических веществ, лекарственных и других биологически активных соединений медицинского назначения, в том числе при проведении фармакологических исследований (фармакокинетика, метаболизм и т.п.), разрабатываются способы оценки антиоксидантной активности лекарственных препаратов и БАДов.

Большая группа исследователей занимается созданием новых приборов для вольтамперометрических определений. Улучшены метрологические показатели работы микропроцессорных анализаторов за счет введения в программу работы приборов алгоритма учета базовой линии.

Основной проблемой вольтамперометрии на сегодня остается создание стабильно работающих долгоживущих электродов для проведения аналитических измерений, особенно на базе твердых (не ртутных) электродов. Нестабильность работы электродов для электрохимических исследований сдерживает широкое использование электрохимических методов анализа. В Томской электрохимической школе разработана методология и созданы новые углеродсодержащие композитные электроды, которые могут служить альтернативой широко применяемым стеклоуглеродным, углесталловым и импрегнированным графитовым электродам.

Проводятся исследования свойств электродов на основе микро- и наноэлектродных ансамблей, изучаются формы существования и степени окисления элементов в природных и биологических объектах. Широко привлекаются и другие электрохимические методы: дифференциальная потенциометрия, хронопотенциометрия, кулонометрия и др.

Исследования, проводимые в рамках Томской электрохимической школы, и разработки имеют большое практическое значение. Так, в настоящее время вольтамперометрическими комплексами СТА и ТА оснащены научные и производственные лаборатории. Они имеются практически во всех крупных городах России и многих стран ближнего зарубежья.

## Термин «нано» в электроанализе – модная приставка или новый этап развития?

Будников Г. К., Широкова В. И.\*

Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань,  
Herman.budnikov@ksu.ru

\*Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), г. Москва, vishir@yandex.ru

В Википедии [1] находим: «нано (обозначение  $n$  или  $n$ ) — одна миллиардная часть единого целого, в системе единиц СИ означающая  $10^{-9}$ . Введена в обращение в 1960 году». Приставка «нано» используется в научной литературе довольно давно, не несет физического смысла, а лишь указывает на масштаб. В настоящее время с помощью этой приставки хотят обозначить новый этап в развитии технологий – эру нанотехнологий.

В статье «Нанотехнология», «нанонаука» и «нанообъекты»: что значит «нано»? [2] авторы в историческом плане рассматривают вопросы: «Что такое «нано» и откуда все появилось? Почему была введена приставка «нано», что является определяющим при отнесении материалов к наноструктурам, почему нанонаука и нанотехнологии выделяются в отдельные области, что в этом выделении относится (и относится ли) к действительно научным основам?». Не смотря на то, что все эти вопросы, особенно в последние годы, неоднократно обсуждались в специальной и научно-популярной литературе, до сих пор нет четкого ответа на них, а также понимания проблемы и самих определений. Авторы работы [2] делают акцент на значении базового понятия «нанообъект» и показывают, что именно в наноразмерном интервале размерной шкалы происходит изменение характера физических и химических взаимодействий.

В 2006 г. компания Рэнд Корпорейшн опубликовала прогноз мирового технологического развития до 2020 г. «The Global Technology Revolution 2020, In-Depth Analyses» (Bio/ Nano/Materials/Information Trends, Drivers, Barriers and Social Implications) [3]. В этом же году стартовала Федеральная целевая программа «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы») [4].

Эксперты Некоммерческого партнерства «Национальный электронно-информационный консорциум» проанализировали данные, полученные в результате реализации в 2009-2011 годах проекта Министерства образования и науки РФ, направленного на обеспечение ученых и студентов доступом к научной информации мирового уровня в электронном виде [5]. Анализу подверглись 383 тысячи публикаций, относящихся к области нанотехнологий, который позволил увидеть объективную картину активности различных учреждений по регионам нашей страны. Согласно опубликованным данным в РФ исследованием нанотехнологий преимущественно занимаются в университетах и институтах РАН. Большая доля публикаций по нанотехнологиям приходится на учреждения Москвы, Санкт-Петербурга и Московской области, в меньшей мере Новосибирской области, за ней следуют Свердловская, Нижегородская, Томская области и Республика Татарстан. Эксперты выявили и наиболее активные и результативные учреждения. При этом они задействовали как показатели, содержащиеся в нормативных документах Министерства образования и науки РФ, так и индикаторы, используемые в наиболее авторитетных международных университетских рейтингах [6].

По крупнейшей в мире универсальной реферативной базе данных Scopus эксперты выявили, какие отрасли нанонауки наиболее востребованы в нашей стране

[7]. К ним относятся: наноматериалы, методы и инструменты исследования наноматериалов и наноустройств, наноэлектроника, нанофотоника, нанобиология, наномедицина.

Эксперты отмечают, что с большим отрывом лидируют исследования в области наноматериалов, а также разработки методов и инструментов исследования наноматериалов. Здесь особое внимание ученые уделяют углеродным материалам, которые в последние четверть века пережили небывалый взлет и расцвет. Их дополняют конструкционные наноматериалы - разнообразные металлы и сплавы с внутренней наноструктурой, сверхпрочные и сверхлегкие. Не менее активно изучаются методы и инструменты исследования наноматериалов. В РФ эти направления исследований являются наиболее востребованными. В большинстве стран к этой тематике также проявляется большой интерес [7].

Во всем мире и в нашей стране выходят журналы, посвященные вопросам «нано...», ежегодно проводится большое число специализированных конференций. Все крупные конференции имеют либо секции, либо проводят специальные заседания по нанотематике. Аналогичная картина стала наблюдаться и в области аналитической химии.

Термин наноаналитика стал популярным, но поскольку общепринятая концепция и определение наноаналитики отсутствуют, то для разных исследователей она имеет разный смысл. В аналитическом сообществе пока нет единого понимания её предмета, и создание концепции наноаналитики отстает от темпов её развития, что отмечается в работе [8]. Автор подчеркивает, что научное сообщество аналитиков нуждается в согласованной классификации и описании терминов в области наноаналитики, что позволит избежать неверных толкований и возможных спекуляций в этой области.

Направления развития наноаналитики, наноструктур и наносистем в химическом анализе, общие вопросы наноаналитики в контексте проблем современной аналитической химии обсуждались сравнительно недавно в ряде работ отечественных авторов, например, Ю. А. Золотова, С. Н. Штыкова и др. [8, 9]. В работе [9] отмечается, что в области наноаналитики можно говорить о двух направлениях:

- « 1) об аналитическом исследовании самих нанообъектов теми методами, появление которых в свое время и открыло дорогу нанотехнологиям;
- 2) о создании новых методов химического анализа обычных объектов с использованием наноструктур, наносистем и наноматериалов.»

Для ЭМА второе направление оказалось многоплановым и плодотворным, и по существу доклад посвящен этому направлению развития ЭМА.

Термин «нано» в применении к электроанализу обозначает область электроаналитической химии, в которой применяют различные материалы (нанокompозиты, нанокристаллы, например, алмаз, допированный бором, цирконием и т.д., полимерные нанослои, нанопокрывтия электродной поверхности неорганическими материалами, самоорганизующиеся мономолекулярные слои или бислойные системы, ковалентные пришивки медиаторов электронного переноса и т.д.) и нанотехнологии покрытий электродов (золь-гель слои с нанопорами и т. д.). Это относится в основном к электродам – сенсорам. Физический объем и протяженность наночастиц и их размерность при этом меняется в пределах 1D (квантовые точки из сульфидов или теллуридов металлов, углеродистые нанопроволоки) – 2D (графен, монослои) – 3D (молекулярные и супрамолекулярные слои и ансамбли, включая биоматериалы, и т.д.). Модификацию электродной поверхности используют для повышения чувствительности и селективности электрохимического отклика (например, за счет катализа или сорбционного накопления в модифицирующей пленке). Статистическая оценка роста исследований и разработок новых электродов-сенсоров (и биосенсоров) с применением

нанотехнологий за последнее десятилетие устойчиво отражает интерес к проблеме их создания и совершенствования во всем мире. Исторически «наноэлектроанализ» (в литературе, как показывает, например, поиск в Интернете, такого термина нет!) следует рассматривать в контексте «наноэлектрохимии». Большинство современных журналов по электрохимии в свои аннотации включают вопросы с приставкой нано. Знание особенностей структуры границы раздела электрод - раствор, или интерфейса как модели электрохимического ультрамикрореактора, в котором формируется аналитический сигнал (отклик химического сенсора), несущий информацию о составе раствора, позволяет установить рабочие условия регистрации его максимальной величины. То же относится и к биосенсору, как модели биохимического микрореактора, в котором на формирование полезного сигнала влияет состав, структура и протяженность (размеры) слоев, определяющих сигнал. Эти микрореакторы могут иметь размеры в пределах 10 - 100 нм. Для установления их структуры используют независимые физические методы (рентгеновское отражение, атомно-силовую микроскопию, туннельную электронную микроскопию и некоторые другие методы). При их конструировании применяют дозаторы с электронным контролем объема наносимой жидкости в пределах нанолитров. Многочисленные примеры использования нанотехнологий при создании амперометрических сенсоров и биосенсоров показывают пути повышения аналитических характеристик отклика за счет катализа, размерности наноэлектродов при их распределении на поверхности подложки, изменения расстояния между ними и т.д. В настоящее время наблюдается заметный перенос внимания исследователей и разработчиков электрохимических сенсоров от классического подхода, по которому интерфейс скорее напоминал "черный ящик", в котором механизм отклика имел второстепенное значение, к концепции нанореактора, откликом которого можно управлять, меняя, например, расстояние каталитического центра от поверхности подложки (за счет подходящего спейсера), число активных центров, размещенных на преобразователе и т.д. В первом обзоре по модифицированным электродам как амперометрическим сенсорам, опубликованном в 1992 г., речь шла о технологиях химического воздействия на поверхность электрода вообще, без относительно контроля собственно процесса модификации [10]. Тот же подход к обзору литературы использовали и в монографии [11]. К нанореакторам стали относить и наносистемы, применяемые практически во всех методах разделения, концентрирования и анализа. Это направление сформировалось в конце 80-х годов прошлого века и интенсивно развивалось в 90-х годах. Представителями нанореакторов этого типа являются мицеллярные системы и объемные молекулы-рецепторы, являющиеся предметом изучения коллоидной и супрамолекулярной химии. Отличие пространства в нанореакторах от гомогенных сред состоит в эффектах сближения и концентрирования компонентов аналитической реакции за счет электростатических (поверхностных эффектов) и гидрофобных взаимодействий, а также эффекта «гость-хозяин». Вторым важным фактором является локальное изменение полярности микроокружения и гидратации реагентов. Совокупным результатом всех эффектов является изменение химических, а также оптических, электрохимических, сорбционных свойств аналитов, процессов переноса энергии электронного возбуждения, заряда и электрона. Эта методология позволяет получить знание и об "интимных" деталях электрохимического отклика, а также управлять его величиной, что нашло отражение в книге [12].

В докладе рассматриваются также понятия, объединяемые терминами с приставкой «нано...» в применении к модифицированным электродам и ультрамикрореакторам. Развитие исследований в этом направлении идет давно и быстрыми темпами, но соответствующие понятия и определения еще не устоялись. Под



нано частицами здесь подразумеваются объекты, размеры которых лежат в пределах 1-100 нм, преимущественно 1-10 нм. Уменьшение размера модифицирующих частиц приводит к увеличению поверхности электрода и, соответственно, поверхностной энергии, что влияет на чувствительность и селективность определений. Обобщение исследований (примерно с 80-х годов прошлого века) в этой области подробно рассмотрено в монографиях [11,12]. Публикации последних лет в этом направлении показывают, что, несмотря на появление новой терминологии существенно снизить пределы обнаружения по сравнению с известными ранее примерами пока не удалось. Одним словом, зачастую «новое» является «хорошо забытым» старым, но с применением для трактовки происходящих на интерфейсе процессов новых знаний. Однако прикладной аспект достижений очевиден, особенно при создании миниатюрных устройств для охраны здоровья человека и контроля среды обитания, в рамках так называемой концепции point of care diagnostic, работающих в режиме on line. Отметим, что исторически устройства на основе ДНК рассматривали как объекты собственно микроэлектроники (новый тип микропроцессора), с помощью которых можно получать и перерабатывать информацию, без регистрации фарадеевских токов. Что касается отдельных нанозлектродов, то их размер «снизу» ограничен уровнем, при котором еще сохраняется свойство электропроводимости, необходимое для обеспечения фарадеевского процесса. Это не относится к наноккомпозитам с электрической проводимостью.

#### Литература

- [1] Википедия (ru.wikipedia)
- [2] Пиотровский Л. Б., Кац Е. Б. «Нанотехнология», «нанонаука» и «нанообъекты»: что значит «нано»? «Экология и жизнь» 2010. № 8, № 9. <http://elementy.ru/lib/431265>
- [3] Алфимов М. В. Оправдываются ли прогнозы экспертов /Журнал «Российские нанотехнологии». 2012. Т. 7. № 1-2.
- [4] Федеральная целевая программа "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007 - 2012 годы", Постановление Правительства Российской Федерации от 17 октября 2006 г. № 613.
- [5] Определена география российских наноисследований: <http://www.portalnano.ru/news/read/1981>
- [6] Выявлены самые активные исследователи нанонауки <http://www.portalnano.ru/news/read/1980>
- [7] Российские ученые увлеклись наноматериалами <http://www.portalnano.ru/news/read/1978>
- [8] Штыков С. Н. Сборник трудов XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. 25-30 сентября 2011 г., Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2011. Т. 4. С. 301. (текст статьи размещен в Интернете: <http://www.wssanalytchem.org/events/XIX/Секция%207.pdf>)
- [9] Золотов Ю. А. 2008, Rusnanotech-2008
- [10] Будников Г. К., Лабуда Я. // Успехи химии, т.61, № 8. с.1491 (1992).
- [11] Вольтамперометрия с модифицированными и ультрамикроэлектродами / Будников Г. К., Майстренко В.Н., Муринов Ю. И.. М.: Наука, 1994. 240 с.
- [12] Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине / Будников Г. К., Евтюгин Г. А., Майстренко В. Н.. М.: Бинوم. Лаборатория знаний, 2009. 416 с.

# Высокоэффективные (био)сенсоры на основе наноструктур электро- и биокатализаторов

Карякин А. А.

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

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

Большинство биосенсоров основаны на действии ферментов-оксидаз (самой известной из которых является глюкозооксидаза), окисляющих свой специфический субстрат кислородом ( $O_2$ ). При этом еще в начале 70-х годов было показано, что электрохимическая детекция образующегося пероксида водорода ( $H_2O_2$ ) является наиболее перспективной для сопряжения электродной и ферментативной реакций, обеспечивая наилучшие аналитические свойства соответствующих биосенсоров.

Нами были разработаны новые научные направления, для решения ключевых проблем создания биосенсоров: (а) высокоэффективный сенсор на пероксид водорода и (б) улучшенный протокол иммобилизации фермента с использованием водно-органических сред с высоким содержанием органического растворителя.

В 1994 г. нами была предложена электрохимически синтезированная Берлинская лазурь как высокоэффективный электрокатализатор восстановления  $H_2O_2$ , а также ее использование в биосенсорах [1]. Фундаментальные работы [2-6] позволили получить электрокатализатор, превосходящий даже платину: (а) на три порядка величины по активности в реакции восстановления  $H_2O_2$ , и (б) на три порядка величины по селективности в присутствии  $O_2$  [4]. Кроме того, необходимые для синтеза неорганические соли на три порядка величины дешевле как благородных металлов, так и ферментов. Путем наноструктурирования Берлинской лазури удалось создать сенсор с рекордными аналитическими характеристиками [5,6].

Улучшенный протокол иммобилизации ферментов, предложенный в 1995 г. [7], включает солюбилизацию ферментов в водно-органических смесях с высоким содержанием органического растворителя. Необходимость экспонирования ферментов таким нетрадиционным средам обуславливается требованиями создания однородных мембран водонерастворимых полимеров. Ферментсодержащие мембраны обладают не только повышенной стабильностью, но и активностью в отношении соответствующей энзиматической реакции [8].

Комбинация наиболее эффективного электрокатализатора и улучшенного протокола иммобилизации ферментов привела к созданию высокоэффективных биосенсоров, в частности, глюкозный [8] и лактатный [9] биосенсоры превосходили по аналитическим характеристикам известные аналоги [8,9]. Кроме того, лактатный биосенсор, интегрированный в проточно-инжекционную систему, превосходил по чувствительности один из наиболее распространенных анализаторов Biosen C Line в 100 раз [9].

## Литература

- [1] A.A.Karyakin, O.V.Gitelmacher, E.E.Karyakina. *Analytical Chemistry* **67** (1995) 2419
- [2] A.A.Karyakin, E.E.Karyakina, L.Gorton. *Electrochem. Communications* **1** (1999) 78.
- [3] A.A.Karyakin, E.E.Karyakina, L.Gorton. *Analytical Chemistry* **72** (2000) 1720.
- [4] A.A.Karyakin. *Electroanalysis* **13** (2001) 813.
- [5] A.A.Karyakin, E.A.Puganova, et al. *Analytical Chemistry* **76** (2004) 474.
- [6] A.A.Karyakin, E.A.Puganova, et al. *Angewandte Chemie - Int. Ed.* **46** (2007) 7678.
- [7] A.A. Karyakin, E.E. Karyakina, L. Gorton et. al. *Analytical Chemistry* **68** (1996) 4335.
- [8] A.A. Karyakin, E.A. Kotel'nikova, et al. *Analytical Chemistry* **74** (2002) 1597.
- [9] E. I. Yashina, A.V. Borisova, E.E. Karyakina, et. al. *Analytical Chemistry* **82** (2010) 1601.

## **Электрохимические ДНК-сенсоры на основе медиаторов электронного переноса: новые подходы и решения**

Евтюгин Г. А., Будников Г. К.

Химический институт им. А.М.Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета, г. Казань, 420008, ул.Кремлевская, 18, porfireva-a@inbox.ru

Электрохимические ДНК-сенсоры позволяют решать многие задачи медицинской диагностики и экологического мониторинга благодаря универсальности ДНК как биорецептора и многообразию функций распознавания, реализуемых с использованием электрохимических преобразователей сигнала. Поскольку прямое окисление нуклеотидов в составе ДНК требует высоких анодных потенциалов и недостаточно избирательно, применяются методы регистрации взаимодействий ДНК – аналит с использованием медиаторов электронного переноса. Изменение сигнала их окисления/восстановления связано со стерическими ограничениями переноса медиаторов к электроду, изменением конформации меченных медиаторами олигонуклеотидов или с изменением диффузионной проницаемости поверхностного слоя для низкомолекулярных носителей заряда. Несмотря на разнообразие известных медиаторов электронного переноса, продолжаются поиски новых редокс-активных компонентов и их носителей в сочетании с оптимизацией способов регистрации сигнала ДНК-сенсоров на их основе. В рамках обзорного доклада на примере собственных исследований и анализа литературных данных рассмотрено применение в ДНК-сенсорах медиаторов электронного переноса, включенных в состав олигомерных и полимерных носителей. Подобные системы обладают рядом преимуществ перед традиционными медиаторами благодаря более широким возможностям многоточечного взаимодействия с ДНК и направленного изменения стерических и диффузионных факторов, определяющих функционирование биосенсора.

Особое внимание уделено следующим аспектам функционирования ДНК-сенсоров на основе олигомерных и полимерных форм медиаторов электронного переноса:

1). Сочетание электростатической послойной иммобилизации и функций переноса электрона в ДНК-сенсорах для определения интеркаляторов электронного переноса и ДНК-повреждающих факторов.

2). Сравнительная характеристика мономерных диффузионно свободных и полимерных форм медиаторов в определении специфических взаимодействий ДНК – белок.

3) Варьирование условий нековалентного включения ДНК в состав олигомерных структур для повышения чувствительности регистрации специфических взаимодействий с участием высоко- и низкомолекулярных аналитов с импедиметрической и вольтамперометрической регистрацией сигнала.

4) Комплексное исследование взаимодействия ДНК с медиаторами электронного переноса в пределах биорецепторного слоя ДНК-сенсора по результатам вольтамперометрических, импедиметрических измерений и данных атомно-силовой и трансмиссионной электронной микроскопии.

Рассмотрены механизм формирования сигнала ДНК-сенсора и ограничения, накладываемые на сигнал природой медиаторов электронного переноса и их носителей.

*Исследования проводили при поддержке РФФИ (грант № 11-03-00381) и Минобрнауки РФ (ФЦП «Кадры», госконтракт № 16.740.11.0496).*

## **Потенциометрические коэффициенты селективности: проблемы теоретического описания и экспериментального определения**

Егоров В. В., Здрачек Е. А.\*, Назаров В. А.\*

Белорусский государственный университет, г. Минск, Республика Беларусь

\*Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского  
государственного университета, Минск, Республика Беларусь,  
egorvv@bsu.by

Хотя коэффициент потенциометрической селективности является важнейшей характеристикой ИСЭ, до сих пор имеются проблемы как теоретического описания, так и экспериментального определения этой величины.

В настоящее время 5 из 6 рекомендуемых ИЮПАК методов определения коэффициентов селективности так или иначе основаны на решении расширенного уравнения Никольского, хотя уравнение Никольского является справедливым только для частного случая: при равенстве зарядов определяемого и постороннего ионов и отсутствии какой бы то ни было специфики взаимодействия ионообменных центров с основным и посторонним ионами. Нарушение любого из этих условий ведет к отклонению реальной зависимости потенциал – состав анализируемого раствора от теоретической, и экспериментально определяемые значения коэффициентов селективности зависят от конкретных условий эксперимента. Строгие же уравнения, описывающие значения коэффициентов селективности как функции констант межфазовых и внутримембранных равновесий, оказались слишком громоздкими для практического использования.

Еще более серьезная проблема, приводящая к разбросу экспериментально определяемых значений коэффициентов селективности на несколько порядков, связана с принципиальной невозможностью выполнения важнейшего условия, прописанного в рекомендациях ИЮПАК – обеспечения Нернстовского наклона как по основному, так и по постороннему ионам. Для высокоселективных электродов это условие никогда не выполняется, поскольку влияние посторонних ионов на потенциал обусловлено не столько присутствием посторонних ионов в исследуемом растворе (согласно уравнению Никольского), сколько приращением концентрации основных ионов в приэлектродном слое раствора в результате ионообменного процесса (чего уравнение Никольского не учитывает). При этом значения коэффициентов селективности зависят не только от выбранного уровня концентраций, но и от скорости перемешивания раствора и времени определения.

Для определения коэффициентов селективности высокоселективных мембран был предложен «обращенный» метод, когда ионообменник в мембране изначально получается в форме постороннего иона, что обеспечивает выполнение Нернстовского наклона. В этом случае получают воспроизводимые значения коэффициентов селективности, которые могут рассматриваться как термодинамические характеристики мембраны. Однако, для коммерчески доступных электродов, в которых мембрана изначально находится в форме основного иона, этот метод принципиально непригоден.

Нами сопоставлены различные методы определения коэффициентов селективности и показано (экспериментально и теоретически), что коэффициенты селективности вплоть до  $10^{-7}$  могут быть достаточно надежно определены из временной зависимости потенциала ИСЭ в растворе посторонних ионов.

## Новые метки в иммуноанализе на основе магнитных наночастиц

Козицина А. Н., Брайнина Х. З.\*

Уральский федеральный университет имени первого Президента РФ  
Б. Н. Ельцина

\* Уральский государственный экономический университет,  
г. Екатеринбург, a.n.kozitsina@ustu.ru

В настоящее время идёт непрерывное совершенствование методов иммуноанализа для диагностики инфекционных заболеваний, разрабатываются новые, всё более эффективные и надёжные методики. В медицине востребованными являются методы "быстрой" диагностики. Одно из перспективных решений в этом направлении состоит в использовании в качестве сигналообразующих меток наночастиц  $Fe_3O_4$ , модифицированных электроактивными соединениями, что позволит существенно повысить экспрессность, чувствительность и селективность анализа

Целью работы являлось применение магнитных нанокompозитных частиц на основе  $Fe_3O_4$  в качестве сигналообразующих меток в электрохимическом методе иммуноанализа для определения микроорганизмов. Разработаны методы синтеза нанокompозитов, включающих наночастицы  $Fe_3O_4$ , полимерное покрытие и различные органические сигналообразующие электрохимически активные молекулы, которые применяются в качестве меток в электрохимическом иммуноанализе для определения патогенных микроорганизмов. Получены нанокompозиты на основе магнетита, покрытые:

1. Поливинилбензилхлоридом, модифицированным гетероциклическими соединениями, например, хинолином;
2. Полипирролом;
3. Оксидом кремния, модифицированным производными ферроцена.

Зарегистрированы циклические вольтамперограммы полученных образцов. Аналитическим сигналом служил ток электрохимических превращений электроактивного полимера (полипиррол) ( $I = 124 \times C - 1,4$ ); производных ферроцена ( $I = 0.0637 \times C - 0.0326$ ); солей хинолина ( $I = 0.9573 \times C - 1.4984$ ).

Иммуноанализ проводили следующим образом: формировали иммунокомплекс между антителами, иммобилизованными на поверхности трансдьюсера, и микроорганизмами, содержащими магнитный нанокompозит. Трансдьюсером служил толстопленочный графитсодержащий электрод, изготовленный методом трафаретной печати. Таким образом, на поверхности в стадии инкубации локализуется сигналообразующее вещество, количество которого пропорционально количеству микроорганизмов на поверхности.

Получены линейные зависимости аналитического отклика магнитных нанокompозитов от содержания микроорганизмов.

## Пробоподготовка пищевых продуктов для целей вольтамперометрического анализа

Темердашев З. А., Цюпко Т. Г., Воронова О. Б.  
Кубанский государственный университет, г. Краснодар,  
e-mail [tsytko@kubsu.ru](mailto:tsytko@kubsu.ru)

Вольтамперометрический анализ пищевых продуктов сталкивается с серьезной проблемой, связанной с необходимостью проведения пробоподготовки, которая должна обеспечить необходимую степень минерализации пробы без потерь аналитов. Высокие требования к качеству проведения этой операции обусловлены необходимостью глубокого разрушения органической матрицы продукта и высокой степени удаления органических веществ из раствора, получаемого в ходе минерализации. При этом весьма желательны экспрессность и универсальность этой операции. При определении некоторых аналитов, например кадмия, содержание которых очень мало (на уровне  $10^{-7}$ – $10^{-8}$  г/дм<sup>3</sup>), критическим фактором может оказаться также масса навески, используемой при минерализации.

В докладе проводится анализ известных способов минерализации, характеризующихся не только продолжительностью, но и большой трудоемкостью, они также связаны с применением токсичных реагентов и, в ряде случаев, не обеспечивают полноту разрушения органических веществ. Экспрессные способы пробоподготовки, разработанные в последние десятилетия, основаны на использовании высоких температур и давлений, агрессивных реагентов, а также различных физических полей, в частности СВЧ-излучения. Активные способы пробоподготовки должны хорошо сочетаться с выбранным вариантом окончания анализа. Для оптимального сочетания разных вариантов пробоподготовки и формирования вольтамперометрического аналитического сигнала приводятся результаты специальных исследований; в качестве основных объектов исследования выбраны тяжелые металлы, определение которых актуально.

Проведенные исследования показали, что методики автоклавной минерализации пищевых продуктов необходимо модифицировать, либо разрабатывать способы минерализации пищевых продуктов специально для ИВ-окончания анализа. В докладе представлены различные подходы к выбору условий минерализации пищевых продуктов, при использовании современных лабораторных систем пробоподготовки и результаты сравнительного анализа пищевых продуктов, выполненных методом инверсионной вольтамперометрии.

## **Возможности и перспективы вольтамперометрических методов в медицинской диагностике**

Слепченко Г. Б., Пикула Н. П., Дубова Н. М.

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

Основной задачей вольтамперометрического контроля для целей медицинской диагностики является расширение возможности определения как неорганических, так и органических компонентов в широкой области диапазона определяемых концентраций. Это обусловлено тем, что возросшие требования к контролю материалов медицинской диагностики, в том числе биологических объектов, диктуют аналитикам новые задачи разработки высокочувствительных методик, позволяющих определять широкий спектр органических веществ и неорганических элементов в очень малых количествах – от нескольких мкг до нескольких мг, что возможно при использовании вольтамперометрических методов анализа. Обобщены сведения по разработанным методикам анализа проб различных объектов биологического и медицинского характера для определения неорганических компонентов и органических веществ с указанием условий анализа и пределов обнаружения определяемых компонентов. Среди вольтамперометрических методов наиболее часто встречаются такие варианты как адсорбционная, инверсионная, дифференциальная импульсная, циклическая, квадратноволновая вольтамперометрия.

Применяются электроды различных типов: ртутно-капающие, ртутно-пленочные, пирографитовые, стеклоуглеродные. В ряде случаев возможно применение модифицированных угольно-пастовых электродов, чувствительных к определенному типу органических соединений, что позволяет избежать стадии их выделения или разделения. Методы инверсионной вольтамперометрии применимы для определения многих органических веществ, и, прежде всего тех, которые образуют нерастворимые соединения с ионами ртути на поверхности ртутных электродов, поляризованных при потенциалах анодного растворения ртути. Показаны тенденции в применении вольтамперометрических методов в медицинской диагностике и основные результаты исследований в данном направлении в научно-исследовательской лаборатории микропримесей Национального исследовательского Томского политехнического университета.

## **Амперометрические ионоселективные электроды: опыт применения к экологически значимым объектам**

Зайцев Н. К., Шорин С. В.

МИТХТ им. М. В. Ломоносова, Москва, nk\_zaytsev@mail.ru

Бактерицидные средства на основе полигуанидинов находят возрастающее применение в медицине, косметологии, разнообразных отраслях экономики, в быту. Наиболее известными на отечественном рынке являются препараты этой группы под названиями «Биопаг», «Полисепт», «Экосепт». В отличие от западноевропейских аналогов, представляющих собою дигуанидины (например, хлоргексидин), полигуанидины плохо проникают через кожу и слизистые оболочки в кровь, и, соответственно, являются более гипоаллергенными. Кроме того, они эффективнее.

Вольтамперометрия на границе раздела фаз электролит-электролит является сравнительно новым методом в электроаналитической химии. В настоящей работе мы сообщаем о результатах, полученных нами при измерении ионных вольтамперограмм на границе электролит-электролит в растворах полигуанидинов. В качестве фонового электролита в воде использован 0,1 М раствор сульфата магния. Органическая фаза представляла собой о-нитрофенилоктиловый эфир, содержащий 0,01 моль/л раствор тетраакис (п-хлорфенил) бората тетрадециламмония. Величина рН раствора фиксировалась с помощью рН-метра Эксперт-рН (Эконикс-Эксперт, РФ), использовали бидистиллированную воду, растворы не термостатировались.

На постоянноточковых вольтамперограммах как для препарата «Биопаг», так и для препарата «Полисепт» (полигексаметиленгуанидины производства разных фирм) проявились одинаковые волны, соответствующие входу поликатиона в органическую фазу и выходу из органической фазы. Поскольку результаты измерений для различных полигуанидинов совпали, по-видимому, соответствующий потенциал перехода определяется природой гексаметиленгуанидинового фрагмента.

Выполненные нами предварительные опыты позволяли определять 1 мг/л полигуанидина в постоянноточковом режиме. Наш предыдущий опыт показывает, что с использованием инверсионного режима накопления предел обнаружения может быть уменьшен приблизительно в 100 раз. В таком случае проблема химико-аналитического определения полигуанидинов может оказаться радикально решена. Однако даже сделанные нами предварительные опыты дают преимущество перед существующими методами определения полигуанидинов, так как в отличие от имеющихся методик предложенный нами метод позволяет идентифицировать гексаметиленгуанидиновый фрагмент в разбавленном биоциде по характерному потенциалу межфазного перехода указанного иона.

В настоящей работе АИСЭ использованы также для определения перхлората в почве и перренат-иона в скважинных растворах подземного выщелачивания. Последняя методика официально метрологически аттестована.



## Вольтамперометрия металлов в минерально-органических электролитах: от сольватов до электроактивных наноансамблей

Трубачев А. В., Трубачева Л. В.<sup>\*</sup>, Шумилова М. А.

Институт механики Уральского отделения РАН, г. Ижевск, ipm@udman.ru

<sup>\*</sup>Удмуртский государственный университет, г. Ижевск

Исследование вольтамперометрического поведения ионов металлов в минерально-органических фоновых электролитах, содержащих органические растворители с высокими значениями донорных чисел, положило начало разработке методик электроаналитического определения элементов III-VI групп периодической системы, характеризующихся достаточно высокой селективностью, чувствительностью и точностью [1,2]. Их особенностью является создание условий для формирования в анализируемых растворах смешанных минерально-органических комплексов, проявляющих избирательную электроактивность в широкой области потенциалов. Установлено, что в основе такого эффекта лежит образование лабильных моноядерных сольватов катионов металлов, включающих в состав координационной сферы неорганические анионы (сульфат, фосфат, фторид и др.) и молекулы органических растворителей (DMS, DMF, Py), либо образование полиядерных нанокластеров, стабилизированных лигандами.

Современное состояние вольтамперометрии p-, d- и f-элементов с применением минерально-органических фоновых электролитов можно охарактеризовать следующим образом:

1 – установлены закономерности электрохимического поведения ионов-деполяризаторов в электролитах на основе сильно сольватирующих органических растворителей (DMS, DMF, Py);

2 – описаны сольватные комплексы, включающие в состав координационной сферы молекулы органических растворителей, и наноансамбли, стабилизированные лигандами, ответственные за формирование электроаналитических сигналов;

3 – сформулирован принцип управления селективностью вольтамперометрического определения p-, d- и f-элементов в минерально-органических фоновых электролитах с высокой сольватирующей способностью;

4 – предложены новые эффективные методы вольтамперометрического определения ряда элементов III-VI групп периодической системы Д. И. Менделеева с использованием данных фоновых электролитов.

Степень селективности вольтамперометрического определения указанных элементов в сильно сольватирующих минерально-органических электролитах является функцией донорной активности органического растворителя и разности координационных чисел преобладающих в растворе и разряжающихся на электроде смешаннолигандных комплексов. Улучшение воспроизводимости результатов анализа при использовании таких электролитов достигается за счет образования комплексных форм стабильного состава, концентрационные области существования которых различны для разных ионов, а обеспечение диффузионных условий формирования аналитического сигнала при относительно больших значениях коэффициентов диффузии электрохимически активных форм способствует улучшению показателей чувствительности.

[1] Трубачев А. В., Курбатов Д. И., Трубачева Л. В. // Журнал аналитической химии. 1993. Т. 48, № 6.

[2] Трубачев А.В. // Журнал аналитической химии. 2003. Т. 58, № 12.

# Современные аспекты прямой и инверсионной кулонометрии

Ермаков С. С.

Санкт-Петербургский государственный университет,  
sermakov-jun1@yandex.ru

Основной проблемой кулонометрии, как метода анализа, является сокращение времени измерений при сохранении их точности. Решение этой задачи возможно двумя способами: математическим и инструментальным.

Впервые математический подход был предложен Мейтсом [1] для прямой кулонометрии, позже распространенной в работе [2] на ее инверсионный вариант. Позже, с появлением электронно-вычислительной техники был разработан метод, основанный на вычислении кулонометрической константы и начального тока с последующим расчетом полного количества электричества  $Q_{\infty}$  непосредственно в процессе выполнения измерений [3,4]. Оригинальные методы расчета  $Q_{\infty}$  для инверсионного варианта метода предложены Ягнером [5], Соколовым с сотр. [6] и в работах [7,8] с помощью одного измерения количества электричества и предварительно измеренной кулонометрической константы.

Инструментальные методы основаны, в основном, на увеличении отношения площади электрода к объему ячейки и использовании интенсивного перемешивания с целью увеличения величины кулонометрической константы и сокращения времени электролиза.

Среди этих подходов следует отметить применение тонкослойных ячеек, толщина которых сравнима с толщиной диффузионного слоя [9]. Использование электродов из пористого стеклоуглерода, позволяет проводить полное превращение вещества в потоке и реализовать как прямой, так и инверсионный вариант кулонометрии [10]. Аналогичного эффекта можно достигнуть в ячейках на основе волоконных («фетровых») колоночных углеродных электродов [11].

Новые возможности кулонометрии связаны с использованием печатных электродов, позволяющих минимизировать объем пробы до 1-50 мкл. Это особенно важно при анализе биологических образцов, для которых невозможно получить большое количество материала. В этом случае кулонометрия имеет целый ряд преимуществ перед другими методами (фото-, амперо- и потенциометрией), поскольку не требует использования стандартных образцов состава и проведения концентрационной градуировки [4,7].

## Литература

- [1] L. Meites, // Anal. Chem., 1959, V. 31, p.1285.
- [2] S. Ermakov e.a.// Electroanalysis, 2007, V. 19, p. 2222.
- [3] F.B. Stephen e.a.,// Anal. Chem., 1970, V.42, p. 764
- [4] Patent. 7822557B2 US. Analyte sensors and methods.
- [5] Patent 5891322 US, US Cl. 205/789. Electroanalysis Process Using Potentiometry with Coulometric Stripping.
- [6] Патент 2199734 RU, МКI G 01 N 2748. Метод электрохимического анализа.
- [7] S. S. Ermakov, Yu. V. Tsapko, D. V. Timofeeva// J. Electroanal. Chem. 660 (2011), p. 195.
- [8] Патент РФ № 2337352. Способ электрохимического анализа.
- [9] L. V. Eliseeva, O. L. Kabanova, Zh. Anal. Khim., 1973, 28, 1710
- [10] E. Beinrohr, J. Dzurov, J. Annus, // Fresenius J. Anal. Chem., 1998, 362, 201
- [11] Sorin Kihara// J. Electroanal. Chem. V. 45, 1973, p. 31

# Амперометрические биосенсоры для определения некоторых лекарственных соединений

Медянцева Э. П., Будников Г. К.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт  
им. А. М. Бутлерова, г. Казань, Elvina.Medyantseva@ksu.ru

История развития биосенсоров (БС) насчитывает уже 50 лет. В настоящее время определены области применения биосенсоров, где преимущества их действия проявляются наиболее ярко, к числу которых относятся, несомненно, потребности медицины и фармации. Одно из наиболее удачных применений биосенсоров – это контроль за качеством лекарственных соединений и определение их остаточных количеств в биологических жидкостях, пищевых продуктах.

**Моноаминоксидазные биосенсоры.** Лекарственные препараты, относящиеся к классу антидепрессантов (АД) относятся к препаратам строгого учета. Для их определения предложены БС на основе стеклоуглеродных и графитовых печатных электродов и иммобилизованной моноаминоксидазы. Использовали также печатные электроды с модифицирующими покрытиями, полученными с применением нанотехнологий: нанесенными на рабочую поверхность многослойными углеродными нанотрубками, растворенными в диметилформамиде, хитозане, нафине, модифицированные наноструктурированной берлинской лазурью. Предлагаемые БС позволяют определять АД в широком интервале концентраций с низкими  $c_n$  (на уровне  $10^{-8}$  и даже  $10^{-9}$  моль/л), за счет взаимодействия АД с биочувствительной частью соответствующего БС. Аналитические возможности моноаминоксидазных БС рассмотрены на примере определения АД разного строения и терапевтического действия: моклобемида – обратимого ингибитора MAO, трициклических АД – имипрамина и amitриптилина – ингибиторов обратного захвата моноаминов, дициклических (флуоксетина), тетрациклических АД (пипразидола) и некоторых других.

БС на основе иммобилизованной **цистеиндесульфгидразы (ЦДГ - гомогенат из проростков пшеницы или огурца)** позволяет определять АД в широком концентрационном диапазоне от  $1 \times 10^{-4}$  до  $1 \times 10^{-6(-7)}$  моль/л. Применение гомогенатов из растительных и животных тканей в составе БС имеет свои преимущества: гомогенаты более дешевы, ферменты находятся в естественном для них окружении и поэтому более устойчивы к внешним воздействиям, поэтому срок эксплуатации таких БС больше.

Нестероидные лекарственные препараты (диклофенак, аэртал) оказывают ингибирующее действие на ЦДГ и холинэстеразу в составе соответствующих БС. Линейная зависимость тока от концентрации, например, цистеина наблюдается в области концентраций от  $1 \times 10^{-6}$  до  $1 \times 10^{-10}$  моль/л. В этих условиях  $c_n$  составляет  $6 \times 10^{-11}$  моль/л. Степень ингибирования при действии на систему цистеин - ЦДГ изменяется в исследуемой области концентраций от  $78 \pm 1\%$  до  $40.0 \pm 0.9\%$ .

Для повышения селективности определений предложены иммуноферментные сенсоры для определения АД с холинэстеразной меткой, диклофенака – с использованием щелочной фосфатазы в качестве метки.

Показана возможность избирательного определения рассматриваемых АД на фоне антигистаминных и сосудорасширяющих препаратов, т.е. в присутствии своеобразного «лекарственного коктейля», что актуально в настоящее время. БС позволяют также определять остаточные количества АД в сыворотке крови и в моче.

Определение «Диклофенака» в лекарственных формах возможно с  $s_f$  не более 0.09.

## **Электрохимия наноструктур и сенсоры с наноструктурированной поверхностью для мониторинга окружающей среды**

Браинина Х. З., Стожко Н. Ю., Викулова Е. В., Пьянкова Л. А., Гальперин Л. Г.\*

Уральский государственный экономический университет

Екатеринбург, sny@usue.ru

\*Уральский федеральный университет имени первого Президента РФ

Б. Н. Ельцина», Екатеринбург

Наночастицы металлов широко используются в современном электроанализе в качестве модификаторов электрохимических сенсоров. Об этом свидетельствует стремительный рост публикаций по наносенсорам. Согласно этим публикациям сенсорные устройства на основе наночастиц по многим аналитическим показателям существенно превосходят традиционные объемные электроды. В связи с этим актуально исследование электрохимии наночастиц металлов, развитие теоретических представлений, позволяющих прогнозировать свойства наночастиц и характеристики сенсоров с наноструктурированной поверхностью.

В настоящей работе выявлены характерные особенности электроокисления наночастиц золота, серебра и висмута разного размера, иммобилизованных на поверхности screen-printed электродов, и установлены закономерности влияния размера частиц на сенсорные свойства электродов. Установлено двойственное поведение наночастиц, локализованных на чужеродном электроде. Наблюдающиеся явления интерпретированы с привлечением представления о трех энергетических состояниях вещества, реализующихся в зависимости от величины вклада свободной поверхностной энергии Гиббса в энергию системы. Показано, что в зависимости от природы подложки и размера наночастиц преобладает либо эффект взаимодействия наночастиц с подложкой (сдвиг потенциала электроокисления в сторону положительных значений), либо эффект поверхностной свободной энергии Гиббса наночастиц (сдвиг потенциала электроокисления в сторону отрицательных значений).

На основе развитого термодинамического подхода предложена модель, описывающая процессы электроокисления наночастиц металла с поверхности индифферентного макроэлектрода. Модель позволяет предсказать форму и характерные особенности экспериментальных вольтамперограмм, а также получить информацию об энергетических свойствах наночастиц. Корректность предложенного подхода подтверждена хорошим совпадением экспериментальных и расчетных результатов.

Показана возможность использования наночастиц золота, серебра и висмута в качестве модификаторов электродов для определения ртути (II), мышьяка (III, V), селена (IV), свинца (II), кадмия (II), цинка (II), никеля (II), нитрит-, сульфид- и йодид-ионов. Получены новые сведения о влиянии степени дисперсности наноструктур металлов, микрогеометрии твердой поверхности трансдьюсера на параметры аналитического сигнала токсикантов. Отмечено улучшение метрологических показателей, повышение чувствительности и снижение предела обнаружения элементов на электродах с наноструктурированной поверхностью по сравнению с объемными электродами. Получены результаты анализа проб природных, сточных, питьевых вод и почв, отобранных в различных районах Свердловской области, в том числе экологически неблагополучных, на содержание неорганических токсикантов с использованием разработанных высокочувствительных и селективных сенсоров на основе наночастиц металлов.

## Прямой перенос электрона для электрохимического определения миоглобина в плазме крови и диагностики инфаркта миокарда

Супрун Е. В., Булко Т. В., Лисица А. В., Шумянцева В. В., Арчаков А. И.  
Научно-исследовательский институт биомедицинской химии имени В. Н. Ореховича,  
Москва, lenasuprun@mail.ru

Миоглобин (Mb) в организме человека выполняет дыхательную функцию, способствуя поглощению кислорода из крови и его использованию в окислительных процессах, протекающих в скелетных и сердечной мышцах. В обычных условиях, в отсутствие повреждения или воспаления мышечной ткани, миоглобин в кровь не попадает. В свободном состоянии в плазме крови миоглобин высокотоксичен, так как его молекулы могут закупоривать каналы почек и приводить к их некрозу. Конкурируя с гемоглобином эритроцитов, свободный миоглобин ухудшает кислородное снабжение тканей и приводит к развитию тканевой гипоксии. [1]

Определение миоглобина важно для определения степени поражения мышечной ткани при синдроме сдавления, в акушерской практике для определения выраженности гипоксии новорожденных, в спортивной медицине для профилактики перетренированности спортсменов, в судебной медицине как дополнительный критерий отравлений этиловым спиртом и наркотическими препаратами опиатной группы. В практической медицине для установления диагноза инфаркта миокарда (ИМ) определяют наличие специфического «сердечного» изоформа миоглобина в крови, так как миоглобин скелетных мышц и миоглобин миокарда несколько различны по аминокислотной последовательности.

Целью данной работы стало создание электрохимического сенсора для экспресс-диагностики ИМ. Был разработан иммуносенсор на основе антител к кардиоизоформе миоглобина. В отличие от описанных ранее схем «сэндвичевого» иммуноанализа, предлагаемый подход был основан на собственной электроактивности гемопротеина и прямой детекции специфического взаимодействия между молекулами маркера и соответствующими антителами. Количественное определение миоглобина в образцах плазмы крови осуществлялось путем измерения сигнала прямого переноса электрона с электрода на ион железа гема:  $Mb-Fe(III) + e + H^+ \rightarrow Mb-Fe(II)$ . Аналитическим сигналом иммуносенсора служила площадь пика восстановления миоглобина. Регистрируемый электрохимический сигнал по площади и высоте был пропорционален количеству миоглобина в образце. Для повышения чувствительности иммуносенсора были изучены различные модификаторы электродной поверхности (наночастицы металлов, золотые нанопалочки и нанопроволочки, углеродный модификатор «карбон блэк» и др.). Оптимизированы условия проведения анализа (рН буферного раствора, времена инкубации и др.). Достигнутый предел обнаружения составил 5 нг/мл при «пороговой» концентрации кардиомиоглобина в крови 100 нг/мл. Время анализа было сокращено до 20 мин. Работоспособность иммуносенсора была подтверждена на 42 образцах плазмы крови (9 от здоровых доноров и 33 от больных с острым периодом ИМ) [2, 3]

### Литература

- [1] И. П. Пальшев. Вестник РГМУ. 2010, 5, 69.
- [2] E. Suprun, T. Bulko, A. Lisitsa, O. Gnedenko, A. Ivanov, V. Shumyantseva, A. Archakov, Biosens. Bioelectron. 2010, 25, 1694.
- [3] E. V. Suprun, A. L. Shilovskaya, A. V. Lisitsa, T. V. Bulko, V. V. Shumyantseva, A. I. Archakov. Electroanalysis. 2011, 23, 1051.

## **Электроды, модифицированные композитами с наноструктурированными частицами металлов, в органической вольтамперометрии**

Шайдарова Л. Г., Челнокова И. А., Гедмина А. В., Будников Г. К.  
Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
Химический институт им. А. М. Бутлерова, г. Казань  
larisashaidarova@mail.ru

Вольтамперометрия с химически модифицированными электродами (ХМЭ) широко используется для определения биологически активных веществ. Имобилизация катализатора на электродной поверхности способствует повышению чувствительности, а в ряде случаев селективности метода.

Исследованы свойства ХМЭ на основе углеродных материалов, модифицированных осадками благородных металлов. Варьирование природы металла, размера частиц позволяет менять активность катализатора в отношении органических соединений, содержащих гидроксильную, карбонильную и карбоксильную группы. Создание композитных материалов с включенными наноструктурированными частицами металлов является одним из путей улучшения электродных характеристик таких ХМЭ. Сопоставлены каталитические свойства композитов, полученных при электроосаждении биметаллических систем, включении частиц металлов в полимерную пленку из полианилина, поливинилпиридина и нафiona, сорбции на самоорганизующийся монослой (СОМС) с концевыми сульфгидрильными группами и электроосаждении на углеродные нанотрубки (УНТ). Установлено, что формирование композитов с наноструктурированными частицами благородных металлов приводит к увеличению их каталитической активности при окислении некоторых органических кислот и биогенных аминов.

Среди неорганических полимеров гексацианометаллаты (ГЦМ) являются эффективными катализаторами многих электрохимических реакций. Включение в состав поликристалла дополнительных металлов, образование смешанных гексацианоферратов способствует росту каталитической активности металлокомплекса. ГЦМ служат полимерной матрицей при получении равномерно распределенных частиц оксида-гидроксида никеля (III), которые катализируют окисление спиртов и углеводов. Стабильность каталитического отклика возрастает при осаждении гексацианоферрата никеля на СОМС и УНТ. Электрохимическое генерирование металлоксидных центров при электроосаждении гексацианоферрата или гексацианорутената рутения, приводит к образованию неорганических полимерных покрытий, которые сочетают свойства берлинской лазури и оксидов металлов, но по сравнению с ними являются более эффективными катализаторами при окислении многих органических соединений.

Сочетание гетерогенного электрокатализа с техникой проточно-инжекционного анализа (ПИА) позволяет значительно расширить аналитические возможности модифицированных электродов. Разработаны способы вольтамперометрического определения и амперометрического детектирования органических соединений по каталитическому отклику ХМЭ в стационарных условиях и в условиях ПИА соответственно. Применение электрокаталитически модифицированных электродов по сравнению с немодифицированными аналогами понижает предел обнаружения органических соединений на 1-4 порядка. в ряде случаев повышается селективность их определения, а также стабильность отклика электрода. ХМЭ с каталитическими свойствами использованы для определения органических соединений в биологических жидкостях, фармпрепаратах и пищевых продуктах.

## **Вольтамперометрический «электронный язык»: новые подходы**

Сидельников А. В.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия  
artsid2000@mail.ru

Использование хемотрических методов позволяет решать принципиально новые задачи в аналитической химии – распознавания образов, классификации объектов анализа, идентификации сложных многокомпонентных смесей и растворов без исследования их качественного и количественного состава. Во многих случаях требуется лишь знать информацию о качественных параметрах объекта, например, вкусе, запахе или природе образца, реже необходим количественный химический анализ отдельных компонентов. Для решения этих проблем при анализе жидкостей применяют «электронные языки». Можно выделить два основных направления развития «электронных языков»: первое – создание систем, способных, подобно человеческому языку, классифицировать и распознавать различные вкусовые ощущения (восприятия) того или иного продукта – «системы распознавания вкуса» («taste sensor») и второе – «электронный язык» как системы распознавания определенных свойств, качества, природы исследуемого раствора (продуктов питания, напитков, воды, технических жидкостей и др.), не обязательно распознавая его вкусовые качества, ощущаемые человеком. К настоящему времени решается большое количество задач с использованием электронных языков в промышленности, в быту. Среди них особое место занимают вольтамперометрические «электронные языки», начало которым положили работы шведских ученых. Благодаря высокой чувствительности, многомерности вольтамперометрических данных, даже с использованием одного электрода, и широкими аппаратными возможностями интерес к «электронным языкам» на основе вольтамперометрии не ослабевает. В зависимости от постановки задачи используются инструментальные, химические и математические способы модифицирования функций и свойств вольтамперометрических «электронных языков».

В докладе представлены результаты работ авторов по созданию вольтамперометрических «электронных языков» для анализа жидкостей органической и неорганической природы. Многие из вольтамперометрических «электронных языков» основаны на применении массива металлических электродов с варьированием условий регистрации вольтамперограмм (изменение скорости развертки и диапазона потенциалов), массива химически модифицированных электродов (полимерные пленки с мембранной, перекрестной адсорбционной активностью, разделение по зарядам и др.), массива угольных пастовых электродов с различными модификаторами для варьирования селективности и чувствительности и др. Разработаны как прямые, так и косвенные способы функционирования вольтамперометрических «электронных языков». К косвенным способам можно отнести использование вольтамперометрических систем с разделенными ячейками, в которых используется влияние состава и свойств исследуемых объектов на электровосстановление стандартных маркеров. Такие системы позволяют идентифицировать как электроактивные, так и неэлектроактивные смеси. Для решения задач идентификации неводных растворов, в частности высоковязких жидкостей, предлагаются косвенные варианты вольтамперометрического «электронного языка» с применением угольно-пастовых электродов, на поверхности которых (или внутри пасты) располагается исследуемый объект. Такие системы позволяют анализировать, к примеру, моторные

масла. Другой вариант вольтамперометрических «электронных языков» с использованием трубчатых электродов позволяет создать автоматизированные мультисенсорные датчики в проточном варианте анализа. Возможности вольтамперометрических «электронных языков» расширяются в сочетании с потенциометрическими, амперометрическими, кондуктометрическими измерениями. Имеются работы по использованию гибридных вариантов «электронных языков» с участием вольтамперометрических сенсоров для анализа различных пищевых продуктов, технических жидкостей, в мониторинге окружающей среды и др. В докладе систематизированы основные этапы развития «электронных языков» на основе вольтамперометрии, представлены примеры анализа различных объектов, проблемы и перспективы развития вольтамперометрических «электронных языков» для решения задач аналитической химии.



## Методы разделения и концентрирования в электрохимическом анализе

Майстренко В. Н., Алехина И. Е.

Башкирский государственный университет, 450074, Уфа, ул. Заки Валиди, 32,

V\_maystrenko@mail.ru

Среди методов разделения и концентрирования в электрохимическом анализе широкое применение находит жидкостная экстракция. Наиболее часто используются системы, в которых одной фазой является вода, а другой – органический растворитель. Во многих случаях аналитический сигнал регистрируют непосредственно в органических экстрактах, в качестве которых применяют и легкоплавкие экстрагенты, например нафталин. При этом достигается высокая степень концентрирования. Такой способ применяется для извлечения ионов металлов, электроактивных органических соединений и др. Для отделения определяемых компонентов от мешающих соединений и их концентрирования используются также методы сорбции, мембранного разделения, электрофорез и пр.

Радикальным способом повышения отношения сигнал/шум в электрохимическом анализе является концентрирование определяемых компонентов на поверхности или в объеме электрода. [1,2]. Полученные концентраты подвергают электрохимическому превращению. Поскольку содержание определяемого компонента в концентрате на несколько порядков выше по сравнению с раствором, величина сигнала-отклика резко возрастает. Этот подход используется, в частности, в инверсионной вольтамперометрии. Многообразие электрохимических, химических и адсорбционных реакций, используемых для предварительного концентрирования определяемых веществ в объеме или на поверхности электрода, обеспечивает возможность определения большого числа различных элементов и соединений с весьма высокой селективностью и низким пределом обнаружения. В частности, сочетание концентрирования с нестационарными методами измерения сигнала позволяет достичь пределов обнаружения для ряда элементов и органических соединений на уровне  $10^{-5}$  мкг/мл и ниже. Наиболее широко в электрохимическом анализе используется адсорбционное концентрирование поверхностно-активных органических соединений и лигандов, образующих комплексы с ионами металлов. В принципе, лиганды должны быть электрохимически неактивными, но электроактивные лиганды также используются, если их электродные потенциалы заметно отличаются от потенциалов восстановления (окисления) комплексных соединений.

Другой метод концентрирования основан на использовании специфических свойств модифицированных электродов, которые проявляются за счет других, неадсорбционных сил. Накопление определяемого вещества в этом случае происходит не в результате адсорбции, а вследствие процессов экстракции, сорбции, мембранного разделения, ионного обмена или ковалентного связывания. Анализируемый компонент из водного (органического) раствора концентрируется на поверхности или в объеме электрода с помощью иммобилизованных жидких, твердых или полимерных экстрагентов, сорбентов и полупроницаемых мембран. При выборе модификатора и условий концентрирования руководствуются известными закономерностями процессов экстракции и сорбции, причем в качестве модификаторов используется большинство реагентов, сорбентов и мембран, рекомендованных для извлечения и концентрирования ионов металлов и органических соединений.

Имеются примеры использования специфических взаимодействий, позволяющих селективно концентрировать на электроде органические соединения и биомолекулы: антиген-антитело, ферментативный катализ, гибридизация ДНК, клеточные взаимодействия, биомиметика. В этом плане интерес представляют полимерные модификаторы с «молекулярными отпечатками», наносорбенты и наномембраны с фиксированным размером пор. Для модифицирования электродов применяются также гидрофобные вещества, например липидные мембраны. Гидрофильные вещества не проникают через такие мембраны и не концентрируются на электроде.

Появление широкого круга энантиомерных препаратов, как и задачи контроля хиральных компонентов в процессе их производства и медико-биологического применения, требуют развития соответствующих аналитических методов определения отдельных энантиомеров как в смесях оптически активных изомеров, так и в объектах произвольного состава на фоне оптически неактивных соединений. Хроматографические методы и капиллярный электрофорез с применением хиральных неподвижных фаз, несмотря на их эффективность, зачастую недостаточно экспрессные и относительно дороги для использования в рутинном анализе, особенно вне стационарных лабораторий. Все это обуславливает значительный и постоянно растущий интерес к развитию методов энантиомерного анализа на основе специфических взаимодействий на поверхности модифицированных электродов. Не вдаваясь в детали, отметим, что есть два типа таких взаимодействий – кинетический и термодинамический. В первом случае речь идет о разной скорости взаимодействия селектора на электроде с энантиомерами, во втором – о различиях в сродстве реагентов, выражающихся в различных константах равновесия взаимодействия определяемого вещества и селектора. Поскольку реакции взаимодействия селектора и энантиомера определяются пространственным соответствием и взаимной ориентацией взаимодействующих групп, требования постоянства состава матрицы и микроокружения селектора для энантиоселективных электродов выражены более жестко, чем для модифицированных электродов в целом. В соответствии с химической природой процесса распознавания энантиомеров используются комплексы включения, полимеры с «молекулярными отпечатками», элементы живых систем и их аналоги, а также селекторы на основе неорганических и органических кристаллических структур.

Перспективным наноразмерным объектом для концентрирования молекул белков и других органических соединений на поверхности электрода являются углеродные нанотрубки. Функциональные группы, образующиеся при обработке нанотрубок кислотами или полиэтиленоксидом, могут вовлекаться в реакции ковалентной пришивки или электростатического удерживания ПАВ, водорастворимых белков, красителей и т. д. Заметим, что методология нанесения наномодификаторов *in situ* непосредственно на электроде в ходе электрохимической реакции имеет несомненные преимущества перед химическими методами.

С позиций электрохимического анализа перспективными являются ионные жидкости из-за их способности пластифицировать полимерные материалы, что позволяет использовать ИЖ в качестве компонентов мембран ион-селективных электродов, в составе полимерных покрытий и графитовых паст при изготовлении электродов.

[1] Будников Г. К., Майстренко В. Н., Вяселев М. Р. Основы современного электрохимического анализа. М.: Мир, 2004. 592 с.

[2] Будников Г. К., Евтюгин Г. А., Майстренко В. Н. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине. М.: Бином, 2010. 416 с.

## Электрохимические системы детектирования и их использование в методе окситермографии

Зубев Б. К., Филоненко В. Г., Моржухина С. В.\*, Роговая И. В.\*, Титова Т. В.\*  
ГЕОХИ РАН им. В.И. Вернадского, г. Москва, e-mail: zubor@geokhi.ru

\* Международный университет «Дубна», г. Дубна

Метод окситермографии основан на программируемом высокотемпературном нагреве аналита в потоке бинарного газа кислород - инертный газ и последующем определении количества кислорода, затраченного на окисления веществ или кислорода, выделенного из аналита. В процессе проведения анализа могут также регистрироваться продукты окисления органического вещества ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ). Окситермография позволяет получать термоокислительные спектры (окситермограммы) зависимости потребления кислорода от температуры нагрева образца. Важно отметить, что получаемая, в ходе регистрации окситермограмма несет информацию о структуре вещества, являясь своеобразным «отпечатком пальцев», и может использоваться для идентификации органического компонента или их композиции в исследуемом образце. На метод окситермографии и устройства для его осуществления получены патенты РФ.

За последние годы разработаны и созданы опытные приборы нескольких типов, в которых использовали электрохимические системы детектирования. В качестве газа, в потоке которого происходит окисление анализируемого образца, использовали бинарную смесь инертный газ – кислород или воздух. Для создания бинарной смеси применяли высокотемпературную твердоэлектролитную ячейку (ВТЭЯ), обладающую кислород-ионной проводимостью. Подавая напряжение на ячейку, и регистрируя ток можно точно дозировать подачу из воздуха кислорода в поток инертного газ или очищать инертный газ от остаточного содержания кислорода. Регистрация остаточного кислорода, выходящего из окислительного реактора, осуществляется также с помощью ВТЭЯ, работающей в амперометрическом режиме. Созданный прибор позволяет осуществлять термоокисление аналита при программируемом нагреве до  $900\text{ }^\circ\text{C}$  в потоке смеси инертный газ - кислород, с заданным парциальным давлением кислорода, и регистрировать изменение концентрации кислорода в потоке на уровне  $0,1\text{ мкг O}_2 / \text{сек}$ . В другом варианте окситермографа для анализа образцов с большим содержанием органики в качестве газа-носителя использовался воздух. Для контроля содержания кислорода в потоке воздуха, выходящего из реактора прибора, применяли датчик на основе электрохимической ячейки Кларка или твердоэлектролитный детектор, работающей в потенциометрическом режиме. Во всех типах окситермографов управление, сбор и обработка экспериментальных данных осуществляется программно с помощью компьютера.

Разработанные методы позволяют определять содержание органики в воде (показатель ХПК), донных отложениях, почве. Метод применим для контроля различных химико –технологических процессов, таких как процессы термодеструкции органики, процессы прививки органических соединений к неокисляемой поверхности (сорбенты, элементы сенсоров). Разработан новый метод определения сорбционной емкости веществ по кислороду с чувствительностью, позволяющей регистрировать сорбционную емкость отдельных крупинок и изучать кинетику десорбции. Применяя, специальное пробоотборное устройство разработан локальный метод диагностики кожи человека, определение «жирности» кожи человека.

## Катодная электрохемилюминесценция неорганических катионов

Ягов В. В.

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, г. Москва,  
vladvy@rambler.ru

Несмотря на то, что электрохимическое восстановление ионов металлов в водных растворах исследуется уже два столетия, возникающее при этом свечение - неорганическая катодная электрохемилюминесценция (КЭХЛ) - обнаружена относительно недавно и мало исследована. Способностью к КЭХЛ обладают растворы солей олова, таллия, ртути и др., что позволяет проводить экспрессное определение ионов соответствующих металлов на уровне нескольких нг/л.

КЭХЛ возникает при импульсной катодной поляризации пассивных электродов, на которых предварительно сформирована диэлектрическая оксидно-солевая пленка толщиной в несколько нанометров. Непрерывная катодная поляризация таких электродов протекает невоспроизводимо, поскольку ток идет преимущественно по дефектам. Однако при наложении миллисекундных катодных импульсов с относительно высоким (отрицательнее  $-3\text{В}$  по водородной шкале) потенциалом в случае достаточно тонкой пассивной пленки (3-5 нм) возникает туннельный ток (до  $0.01-1 \text{ А/см}^2$ ), многократно превышающий ток утечки по дефектам покрытия. При этом приэлектродная область раствора оказывается в условиях, близких к облучению электронами оптической энергии. Наиболее удобен для возбуждения КЭХЛ алюминиевый электрод помимо которого пригодны  $\text{Be/BeO}$ ,  $\text{Mg/MgO}$ ,  $\text{Mg/MgF}_2$  и  $\text{Si/SiO}_2$ .

Яркой КЭХЛ отличаются ионы олова, индия и ртути, которые при иных способах возбуждения в водном окружении вообще не люминесцируют. В чем же специфика возбуждения КЭХЛ?

КЭХЛ ртутеподобных ( $d^{10}s^2$ ) ионов происходит при восстановлении их окисленных форм ( $d^{10}$ ) горячими электронами  $d^{10} + 2e^* \rightarrow d^{10}sp \rightarrow d^{10}s^2 + h\nu$ . Люминесценция тушится при наличии воды или гидроксила в первой координационной сфере иона вследствие окислительно-восстановительных реакций возбужденных ионов или электронно-колебательного размена энергии. Поэтому первым условием КЭХЛ является связывание иона на поверхности электрода редокс-инертными анионами (например, фосфатом, силикатом, боратом). В этом процессе участвуют ионы  $d^{10}$  ( $\text{Sn(IV)}$ ,  $\text{In(III)}$  и т.п.), более сильные комплексообразователи, чем люминесцирующие восстановленные формы ( $\text{Sn(II)}$ ,  $\text{In(I)}$ ). Для того чтобы возникла люминесценция, двухэлектронное восстановление и образование возбужденных ртутеподобных ионов  $d^{10}sp$  должно произойти быстрее, чем изменится окружение, унаследованное от ионов  $d^{10}$ . Вода, гидроксид-анион и другие тушители не должны успеть атаковать частично восстановленный ион  $d^{10}s$ , при том, что он имеет существенно больший диаметр и ему мала "рубашка" из лигандов, которая была впору иону  $d^{10}$ . Поэтому вторым условием возбуждения КЭХЛ является высокая плотность потока "горячих" электронов. Совокупность этих факторов, по-видимому, невозможно воспроизвести ни в какой иной системе, чем определяется уникальность условий возбуждения КЭХЛ.

## Твердотельные ионоселективные электроды на основе ионных жидкостей, твердых при комнатной температуре

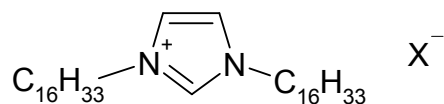
Шведене Н. В., Ржевская А. В., Баулин В. Е., Плетнев И. В.  
Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия  
E-mail: shvedene@analyt.chem.msu.ru

Разработка новых типов ионоселективных электродов (ИСЭ) и поиск перспективных материалов для них является активно развивающейся областью электроаналитической химии. Потенциометрические сенсоры доступны, сравнительно дешевы, миниатюрны. Их использование представляют удачную альтернативу многим гораздо более сложным и дорогостоящим аналитическим методам.

Работа посвящена созданию и изучению основных характеристик потенциометрических сенсоров на основе новых низкоплавких ионных материалов (НПИМ) - ионных жидкостей (ИЖ), затвердевающих при комнатной температуре. Важным аспектом работы является исследование селективности предлагаемых соединений в мембране ИСЭ, а также выяснение ее связи со строением твердого ионного вещества. Данные НПИМ использованы нами в качестве ионочувствительной мембраны ИСЭ. На наш взгляд, особые перспективы подобных ИЖ обусловлены их способностью выступать одновременно в качестве ионочувствительного материала (ионообменника), и матрицы. Важно, что при этом не требуется не только пластификатор, но и полимер вообще. Эти соединения должны быть малорастворимы в воде и обладать хорошей адгезией к поверхности токоотвода.

К настоящему времени нами были исследованы несколько НПИМ и получены результаты, указывающие на принципиальные достоинства соответствующих ИСЭ – легкость получения, высокая воспроизводимость, хорошая селективность и чувствительность [1].

Проведен синтез четырех новых ИЖ с катионами замещенного имидазолия и различными неорганическими анионами.



где X = Cl, Br, I, SCN.

Все соединения плавятся при температуре выше комнатной (59-96<sup>0</sup>C). В результате модифицирования поверхности печатных планарных электродов ИЖ получены миниатюрные твердотельные ИСЭ, изучен их потенциометрический отклик и определена селективность по отношению к неорганическим и органическим анионам. Исследована связь селективности и других свойств ИСЭ с природой и строением ИЖ, оценена кристалличность материалов. Естественно полагать, что высокая селективность датчика к потенциалопределяющему иону обеспечивается жесткой упорядоченностью структуры твердого тела и диктуется размером иона.

Кроме того, показана возможность регулирования свойств электрохимических сенсоров путем допирования ионной матрицы дополнительными реагентами (например, комплексообразующими).

[1] Chernyshov D.V., Egorov V.M., Shvedene N.V. Pletnev I.V. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2009. V.1, No. 9, P. 2055-2059.

## Полимерные пленки, содержащие квантоворазмерные структуры, – новые материалы для сенсоров

Лачинов А. Н., Жданов Э. Р.\*, Гадиев Р. М.\*, Любцов В. С.\*

ИФМК УНЦ РАН, г. Уфа, lachinov@anrb.ru

\* БГПУ им. Акмуллы, г. Уфа

Квантоворазмерные структуры (КС) типа квантовой ямы или квантовых нитей являются хорошими объектами для использования их электронных свойств для целей электрохимических сенсоров. Наличие в этих структурах газа практически свободных электронов, обладающих высокой подвижностью носителей заряда, наделяет эти структуры высокой чувствительностью к внешним воздействиям. До сих пор КС получали используя неорганические полупроводниковые материалы. Это было связано с тем, что имелись разработанные ранее соответствующие технологии. А также тем, что длина волны Де Бройля в них может достигать сотен нанометров. Существенным недостатком обсуждаемых структур, является их сложность и высокая дороговизна.

В настоящем докладе обсуждается метод получения и сенсорные свойства квантоворазмерных структур на основе органических несопряженных полимерных материалов.

Идея создания КС заключается в том, что вдоль интерфейса двух полярных диэлектриков можно сформировать квантовую яму, заполненную газом квазисвободных электронов. Ранее эта задача была решена для границ раздела неорганических диэлектриков класса перовскитов. Нами был выбран органический

диэлектрик из класса полиарилефталидов. Эти полимеры отличает наличие бокового фталидного фрагмента обладающего заметным дипольным моментом ( $\sim 4D$ ). Формирование интерфейса было реализовано путем последовательного нанесения тонких полимерных пленок друг на друга методом центрифугирования.

Полученный таким образом интерфейс обладал высокой электропроводностью, а подвижность носителей заряда в нем (электронов) достигала  $10^3 \text{ см}^2/\text{Вс}$ , что на семь порядков превышало объемную подвижность.

Сенсорные свойства полученной структуры оценивались в конфигурации полевого транзистора (ПТ). Электроды сток-исток были включены в измерительную схему и зазор между ними содержал квантоворазмерную структуру. Два затвора ПТ выполняли разные функции: на один подавался потенциал от внешнего источника ЭДС, а поверхность второго контактировала с контролируемой средой. На рисунке показана зависимость тока, протекающего через ПТ в зависимости от влажности окружающей среды.

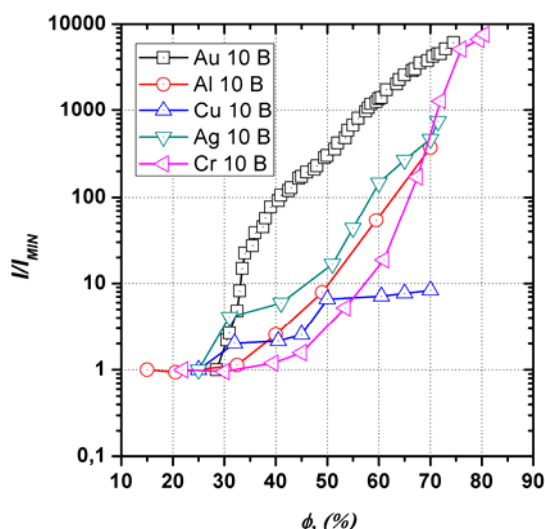


Рис.1 Относительное изменение тока при увеличении влажности для материалов электродов из Cu, Al, Cr, Ag,

А

тельную схему и зазор между ними содержал квантоворазмерную структуру. Два затвора ПТ выполняли разные функции: на один подавался потенциал от внешнего источника ЭДС, а поверхность второго контактировала с контролируемой средой. На рисунке показана зависимость тока, протекающего через ПТ в зависимости от влажности окружающей среды.

## **Электрохимические методы в оценке антиоксидантных свойств пищевых продуктов: состояние и перспективы**

Зиятдинова Г. К., Низамова А. М., Будников Г. К.

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

Известно, что продукты питания содержат широкий круг биологически активных веществ различной природы, в том числе и антиоксиданты, способные нивелировать последствия и предотвращать развитие окислительного стресса, вызванного цепными радикальными реакциями. Оценка антиоксидантных свойств пищевых продуктов важна, поскольку имеет значение для создания новых пищевых добавок, продуктов питания с заданными свойствами и контроля их качества. Это, в свою очередь, требует разработки доступных и экспрессных способов надежного определения параметров, характеризующих антиоксидантные свойства.

Реакции с участием антиоксидантов включают перенос электронов, что дает возможность использовать электрохимические методы для получения информации о протекании таких реакций. Электрохимические методы характеризуются высокой чувствительностью, быстротой процедуры и относительно невысокой стоимостью анализа, что делает их весьма привлекательными для решения подобного рода задач. Кроме того эти методы могут сочетаться с детектированием в различных типах хроматографии и капиллярном электрофорезе.

В настоящее время большое внимание уделяется использованию химически модифицированных электродов в вольтамперометрии антиоксидантов, позволяющих улучшить аналитические характеристики их определения, в частности понизить пределы обнаружения и расширить динамические диапазоны концентраций. В ряде случаев удается проводить совместное определение близких по структуре и свойствам аналитов.

В оценке антиоксидантных свойств пищевых продуктов, как правило, определяют индивидуальные антиоксиданты или интегральные показатели такие как антиоксидантная емкость, железовосстанавливающая способность, суммарное содержание полифенолов, каротиноидов и т.д.

Для определения антиоксидантной емкости пищевых продуктов активно используются различные варианты вольтамперометрии: циклическая, дифференциально-импульсная, а также проточно-инжекционный анализ с амперометрическим детектированием, гальваностатическая кулонометрия и потенциометрия. Амперометрический отклик носит интегральный характер и отражает присутствие сразу нескольких основных компонентов. Поэтому антиоксидантную емкость принято выражать в эквивалентах индивидуальных антиоксидантов, например, галловой кислоты, катехина, рутина, тролокса.

Оценка антиоксидантных свойств продуктов питания имеет важное значение для прогнозирования их биологической активности и возможного терапевтического эффекта на организм человека. Кроме того, знание свойств пищевых продуктов позволяет составлять диеты и давать рекомендации населению, а также использовать полученную информацию при создании новых продуктов питания и оценке их качества. Поиск и разработка новых альтернативных способов оценки антиоксидантных свойств продуктов питания представляет интерес. Определенные перспективы в этой области отрывают химически модифицированные электроды.

## Секционные доклады

### Электрохимические способы оценки суммарных содержаний: прогноз погрешностей и выбор стандартов

Вершинин В. И.

Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского,  
vyvershinin@yandex.ru

Суммарные содержания однотипных аналитов часто оценивают в пересчете на эмпирически выбранное стандартное вещество  $X_{ст}$ , в виде интегральных показателей (ИП). Примеры: кондуктометрическое определение солености (минерализации) природных вод в пересчете на NaCl или амперометрическое определение антиоксидантной активности пищевых продуктов в пересчете на тролокс. С метрологической точки зрения результаты таких анализов (значения ИП) - экспрессные приблизительные оценки суммарных содержаний соответствующих аналитов, зависящие от условий измерения, выбора  $X_{ст}$  и состава смеси аналитов. Разная чувствительность определения аналитов и  $X_{ст}$  ведет к большой и обычно неучитываемой систематической погрешности. Знак и величину погрешности ( $\partial c$ ) прогнозируют по алгоритму [1]:  $\partial c_{теор} = 100\% (\sum p_i R_i - 1)$ , где  $p_i = K_i / K_{см}$  - нормированная чувствительность определения  $i$ -го аналита,  $R_i = c_i / \sum c$  - его мольная доля в смеси. Существуют ограничения: обобщенный сигнал должен быть аддитивен и линейно связан с концентрациями всех аналитов. Возможность и целесообразность применения алгоритма [1] ранее была показана применительно к спектрофотометрическому определению антиоксидантов-восстановителей [2]. Но электрохимические методы также используют для измерения ИП, причем некоторые методы вполне отвечают указанным ограничениям.

Цель работы - проверить возможность применения алгоритма [1,2] в кондуктометрическом анализе. Модельные объекты - водные растворы, содержащие бинарные и тройные смеси солей и кислот на уровне  $10^{-3}$ - $10^{-1}$  моль/л. Соотношения концентраций компонентов - не более 10 : 1. Измеряли удельную электропроводность растворов при 25 °С с помощью кондуктометра АНИОН-4100 ( $s_r < 0,02$ ). Найденные коэффициенты чувствительности отвечали составу аналитов и подвижностям ионов. Всего исследовано свыше 20 смесей известного состава. Суммарные содержания компонентов оценивали по градуировочным графикам, построенным с применением разных  $X_{ст}$ . Рассчитывали реальные значения погрешностей и сопоставляли их с  $\partial c_{теор}$ . Оказалось, что знак погрешности во всех случаях прогнозируется правильно, а абсолютная величина - приблизительно правильно ( $\pm 20\%$  отн.), причем точность прогнозов не зависит от природы и соотношения компонентов. Величина погрешности закономерно изменяется при использовании разных стандартных веществ и в отдельных случаях достигает до 200 % [3].

На основе алгоритма [1] сделаны рекомендации для уточнения кондуктометрических оценок суммарных содержаний. 1. Желательно выражать суммарное содержание аналитов не в г/л, а в моль-экв/л, с учетом заряда ионов. 2. Для проб с приблизительно известным набором и соотношением электролитов  $X_{ст}$  надо подбирать по критерию  $K_{ст} = \sum K_i R_i$ , просто по подвижностям ионов. 3. Поскольку систематическая погрешность оценки суммарного содержания электролитов является мультипликативной, она может быть исключена с помощью заранее найденных поправочных



коэффициентов. Однако эти рекомендации неприменимы в случае анализа объектов с неизвестным набором или нестабильным соотношением аналитов. В докладе обсуждаются применимость алгоритма [1] к другим электрохимическим методам и перспективы исследований в данной области.

#### Литература

- [1] Вершинин В.И. // Вестник Омского госуниверситета. 2011. № 2. С.113.  
[2] Вершинин В.И., Бриленок Н.С., Цюпко Т.Г. // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67, № 7. С.715.  
[3] Кулешова М.П., Вершинин В.И. // Вестник Омского госуниверситета. 2012. № 2. С.107.

### **Вольтамперометрия на границе раздела двух несмешивающихся растворов электролитов: возможности метода и перспективы развития**

Владимирова Е. В., Дунаева А. А., Шипуло Е. В., Петрухин О. М.  
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,  
Москва, e-mail: vladimirovaelv@gmail.com

Электрохимическая реакция, протекающая на границе раздела несмешивающихся жидкостей - ионных проводников, является необходимой частью многих процессов, которые осуществляет человек в своей практической деятельности или которые происходят в живой природе. Вольтамперометрия на границе раздела двух несмешивающихся растворов электролитов (ГРДНРЭ) является одним из интенсивно развивающихся методов изучения процессов переноса ионов в системе жидкость/жидкость. Данный метод позволяет изучить перенос как простых ионов (таких как катионы щелочных и щелочноземельных металлов и анионы неорганических кислот), так и комплексов, образованных катионами с органическими комплексообразующими соединениями. Помимо определения параметров, представляющих теоретический интерес, таких как потенциал переноса ионов, свободная энергия переноса ионов, стехиометрия и константа устойчивости образующегося комплекса, вольтамперометрия на ГРДНРЭ развивается как метод органического и неорганического анализа.

На данный момент существует множество работ, посвященных определению неорганических ионов методом вольтамперометрии на ГРДНРЭ, в то время как работ по определению органических ионов довольно мало. С другой стороны, принципы, применяемые для анализа неорганических ионов, могут быть использованы для определения органических соединений, например таких, как антибиотики. Вольтамперометрия на ГРДНРЭ является экспрессным и простым в исполнении методом, что может упростить процесс мониторинга лекарственных веществ, как на производстве, так и в медицинской лаборатории.

## Термооптическая спектрометрия на основе генерации в жидкости электроиндуцированной термолинзы

Зуев Б. К., Завьялов В. В., Травкина А. В.  
ГЕОХИ РАН им. В. И.Вернадского, г. Москва  
e-mail: zubor127@yandex.ru; zubor@geokhi.ru

Термооптическая спектроскопия зарекомендовала себя как высокочувствительный и неразрушающий метод измерения малых поглощений при анализе широкого круга объектов и материалов. Метод характеризуется пределами обнаружения, соответствующими от  $10^{-10}$  до  $10^{-7}$  единиц оптической плотности. В спектрофотометрии и ИК-спектроскопии измеряют пропускание электромагнитного излучения, в то время как в термооптических методах рассматривают изменение расходимости электромагнитного излучения при прохождении через термолинзовый элемент. Классическим вариантом термооптической спектрометрии является использование индуцирующего лазера для получения термолинзового элемента. Использование лазерно-индуцируемого термолинзового эффекта на практике основано на том, что под действием сфокусированного индуцирующего лазерного луча в образце формируется регулярное пространственное возмущение (поле) температуры вследствие безызлучательной релаксации. Эта нагретая область действует как оптический элемент, аналогичный по действию рассеивающей линзе, и называется термолинзой (тепловой линзой). Этот метод в настоящее время называют просто «термолинзовой спектрометрией» (ТЛС),

Для генерации термолинзы внутри жидкости предложен новый способ, в котором действие сфокусированного излучения индуцирующего лазера заменяется аналогичным действием электрического тока, формирующего в определенном месте жидкости термолинзу за счет создания высокой локальной плотности тока в малом объеме жидкости. Принципиальная возможность создания приборов для детектирования электроиндуцированных термооптических явлений защищена патентами РФ [1,2]. Разработанные ячейки для исследования термооптических явлений позволяют проводить измерения, как в статическом режиме, так и в потоке. На основании теоретического рассуждения получено основное уравнение, связывающее аналитический электротермолинзовый сигнал с параметрами экспериментальной ячейки напряжением, подаваемым на ячейку и концентрацией электролита в растворе. Для растворов различных электролитов (KCl, BaCl<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub> и т.д.) в дистиллированной воде получены пределы обнаружения порядка  $2-5 \times 10^{-6}$  М, близкие к электропроводности самой воды.

Проведено математическое моделирование процессов формирования термолинзы в жидкости под действием электрического поля и прохождения зондирующего луча через термооптический элемент. При помощи математического моделирования найдены оптимальные геометрические и физические параметры экспериментальной ячейки и оптимальные условия регистрации аналитического сигнала. Созданная программа позволяет проводить компьютерный эксперимент, меняя геометрию ячейки, напряжение, подаваемое на ячейку, состав электролита и условия регистрации аналитического сигнала.

[1] Зуев Б.К. Лонцов В. Патент на изобретение № 2282180.

[2] Зуев Б.К. – Патент на изобретение № 2411510

*Работа поддержана Госконтрактом Минобрнауки № 16.515.11.5058*

## **Основные тенденции в развитии вольтамперометрической аппаратуры**

Давлетчин Д. И., Салихджанова Р. М.-Ф.

Московский государственный технический университет радиотехники электроники и автоматики (МИРЭА), г. Москва, damir2000@mail.ru

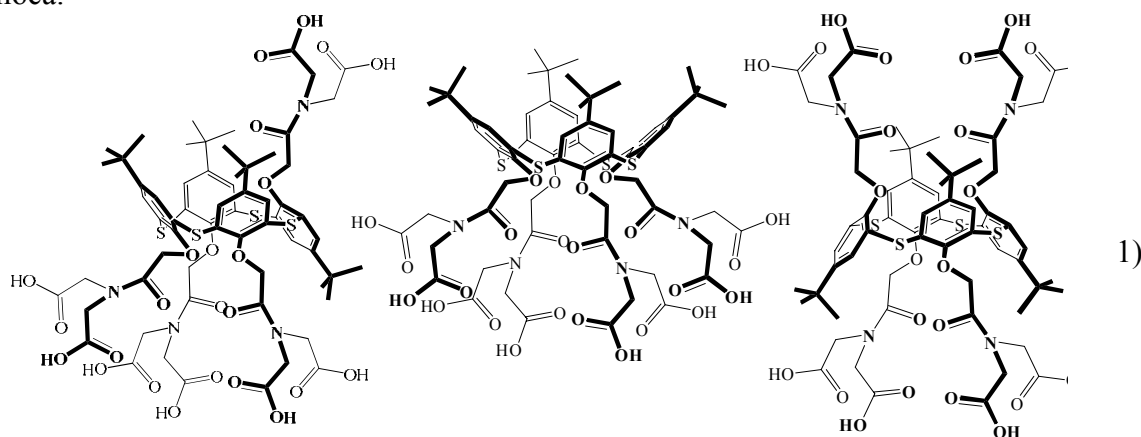
Вольтамперометрия в нашей стране практически хорошо обеспечена аппаратурой, которая выпускается различными отечественными частными фирмами, и, кроме того, открыт свободный доступ к зарубежным производителям. Отечественные приборы отличаются по конструкции и возможностям применения в практическом анализе. Вольтамперометрия – один из немногих методов аналитического контроля, выгодно отличающийся универсальностью, селективностью, высокой чувствительностью, себестоимостью анализа и возможностью установления валентного состояния определяемого валентного состояния определяемого компонента. Реализовать эти возможности метода можно с использованием полярографов общего назначения. Однако, отечественные производители ориентируются на выпуск приборов с ограниченными возможностями. Так эти приборы работают только с твердыми электродами и основным режимом работы – инверсионным постоянно-токовым. Это сразу существенно ограничивает возможность вольтамперометрических анализаторов, но при этом существенно упрощается схема прибора и его программное обеспечение. Следующим шагом в создании полярографов отечественных разработчиков является создание приборов для определения только одного конкретного компонента, что оправдано с коммерческой точки зрения. Такое ограничение возможностей вольтамперометрических анализаторов не характерно для мировой практики создания полярографов тем более, что эти приборы широко используются для исследования электрохимических процессов.

## Электрохимические аптасенсоры на основе новых макроциклических медиаторных систем

Костылева В. Б., Порфирьева А. В., Савельева М. А., Хианик Т.<sup>\*)</sup>, Евтюгин Г. А.  
Химический институт им.А.М.Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета, г. Казань, 420008, ул.Кремлевская, 18

<sup>\*</sup>Кафедра ядерной физики и биофизики университета Коменюса, Братислава, Словакия

Разработаны аптасенсоры для определения тромбина на основе специфических аптамеров и тиакаликс[4]аренов (1), несущих феноксазиновые медиаторы электронного переноса.



Пришивку нейтрального красного и аминированного аптамера 5'-GGT TGG TGT GGT TGG TTT TTT TTT TTT TTT TT-3' к карбоксильным группам тиакаликсаренов проводили с помощью карбодиимидного связывания. Для улучшения переноса заряда в ряде случаев электроды дополнительно покрывали слоем электрополимеризованного нейтрального красного. Для характеристики полученного рецепторного слоя использовали методы атомно-силовой микроскопии, вольтамперометрии и импедиметрии. На вольтамперограммах в слабощелочной среде зафиксирован асимметричный пик окисления-восстановления нейтрального красного при -0.58 В, связанный с протеканием обменных процессов переноса электрона между окисленными и восстановленными группами Нейтрального красного в пределах слоя. Взаимодействие с тромбином приводит к уменьшению сигнала в силу блокирования переноса электрона. Одновременно происходит увеличение сопротивления переноса заряда. Неспецифическая адсорбция альбумина не влияет на сигнал в области линейности градуировочного графика тромбина. Проведена оценка влияния конфигурации тиакаликс[4]арена и условий измерения сигнала на аналитические характеристики определения тромбина. В оптимальных условиях предел обнаружения составил 0.05 нМ, интервал определяемых концентраций 0.10-3.00 нМ. Проведено определение тромбина в искусственных образцах сыворотки и на фоне 1.0 мМ бычьего сывороточного альбумина.

*Исследования проводили при поддержке РФФИ (грант № 11-03-00381) и Минобрнауки РФ (ФЦП «Кадры», госконтракт № 16.740.11.0496). Тиакаликс[4]арены синтезированы на кафедре органической химии Казанского (Приволжского) федерального университета под руководством проф., д.х.н. Стойкова И. И.*

# Новые возможности ионоселективных электродов: анализ сильно разбавленных образцов в условиях ненулевого тока

Пешкова М. А., Михельсон К. Н., Левенстам А.\*

Санкт-Петербургский Государственный Университет, г. Санкт-Петербург

\*Университет Abo Akademi, Турку, Финляндия

maria.a.peshkova@gmail.com

На сегодняшний день очевидно, что предел обнаружения ионоселективных электродов (ИСЭ) с полимерными пластифицированными мембранами может быть сдвинут вплоть до наномолярных концентраций образца путем сокращения потока ионов из внутреннего раствора в разбавленный образец. Для этого были предложены несколько подходов [1], из которых наиболее оптимальным является гальваностатическая поляризация ИСЭ. Тем не менее, лишь единичные исследования ставили задачей анализ реальных образцов неизвестной концентрации [2].

Гальваностатическая поляризация ионоселективных электродов (ИСЭ) как метод компенсации трансмембранного потока ионов и, соответственно, снижения предела функционирования ИСЭ, была впервые предложена в [3]. Было показано [4, 5], что оптимизация плотности тока для каждой концентрации раствора позволяет получить линейный нернстовский отклик для Cd- и Ca-селективных электродов вплоть до концентрации  $10^{-9} - 10^{-10}$  М. На основании обнаруженной зависимости между плотностью тока и поляризацией был разработан простой протокол оптимизации тока для определенной концентрации раствора. Недавно было показано, что данный подход позволяет продлить в область низких концентраций функцию Ca-селективных электродов с твердым контактом на основе электрополимеров и Pb-ИСЭ с поликристаллической мембраной [6].

Главным результатом исследования ИСЭ в условиях ненулевого тока стала разработка простой и эффективной процедуры анализа сильно разбавленных образцов. Впервые при помощи ИСЭ были проанализированы образцы с концентрацией  $10^{-8} - 10^{-9}$  М (Таблица 1). Имеется пример успешного применения гальваностатически поляризованных Pb-ИСЭ для анализа разбавленных свинец-содержащих образцов воды из шахт [6].

В настоящем докладе обобщены эти и другие наиболее важные результаты последних трех лет, подробно описана аналитическая методика и ее ограничения,

Таблица 1. Результаты анализа искусственно приготовленных образцов. Концентрация контролировалась при помощи ИСП-МС.

Катион	Заданная активность катиона (lg a)	Измеренная активность катиона (lg a)
Ca <sup>2+</sup>	-7.6	-7.6 ± 0.07
	-9.1	-9.0 ± 0.13
Cd <sup>2+</sup>	-7.6	-7.7 ± 0.08
	-8.3	-8.4 ± 0.13
	-9.1	-9.1 ± 0.08

рассмотрена селективность и проанализированы спектры импеданса ИСЭ в режиме ненулевого тока.

[1] Z. Szigeti, T. Vigassy, E. Bakker, E. Pretsch, *Electroanalysis* 18 (2006) 1254

[2] A. Malon, E. Bakker, E. Pretsch, *Anal. Chem.* 79 (2007) 632

[3] E. Lindner, R.E. Gyurcsanyi, R.P. Buck, *Electroanalysis* 11 (1999) 695

[4] Maria A. Peshkova, Tomasz Sokalski, Konstantin N. Mikhelson, Andrzej Lewenstam, *Anal. Chem.* 80 (2008) 9181

[5] М. А. Пешкова, Т. Сокальски, К. Н. Михельсон, А. Левенстам, *Вестник Санкт-Петербургского Университета (Серия 4)* 1 (2010) 106

[6] G. Lisak, T. Sokalski, J. Bobacka, L. Harju, K. Mikhelson, A. Lewenstam, *Anal. Chim. Acta* 707 (2011)

## Потенциометрические сенсорные системы для отдельного определения солей тетраалкиламмония и алкилпиридиния

Кулапина Е. Г., Макарова Н. М., Погорелова Е. С.  
Саратовский государственный университет им. Н. Г.Чернышевского,  
e-mail: kulapinaeg@mail.ru, melag@rambler.ru, jewel89@mail.ru

Катионные поверхностно-активные вещества (КПАВ) применяют как эмульгаторы, стабилизаторы, смачиватели, дезинфицирующие средства. Несмотря на широкое применение, катионные ПАВ являются самыми токсичными среди всех типов ПАВ (ПДК в водных средах 0,4...2 мг/л). В настоящей работе предложены сенсоры для отдельного определения гомологов алкилпиридиния и четвертичных аммониевых солей (ЧАС) в модельных смесях и технических препаратах.

В работе исследовали хлориды алкилпиридиния  $C_nH_{2n+1}C_5H_4NCl$  ( $n = 10-18$ ) и тетраалкиламмония: бензилдиметилдодецил-, бензилдиметилтетрадецил-, диметилдистеариламмония. В качестве электродноактивных компонентов (ЭАК) пластифицированных поливинилхлоридных мембран сенсоров, селективных к катионным ПАВ, использовали ионные ассоциаты тетрафенилбората и додецилсульфата с солями алкилпиридиния и тетраалкиламмония. О возможности применения полученных соединений в качестве ЭАК мембран сенсоров, чувствительных к солям тетраалкиламмония и алкилпиридиния свидетельствуют следующие факторы: 1) низкие значения произведения растворимости; 2) высокие значения параметров мембранного транспорта (проницаемость, поток ионов, коэффициент диффузии) гомологов алкилпиридиния и тетраалкиламмония через ионообменные мембраны; 3) параметр разделяющей способности мембран  $S \neq 100\%$ , что свидетельствует об их неселективности. Линейность электродных функций твёрдоконтактных сенсоров сохраняется в интервале  $5 \cdot 10^{-3}$  ( $1 \cdot 10^{-4}$ ) –  $5 \cdot 10^{-5}$  ( $1 \cdot 10^{-6}$ ) М. Сенсоры применены для определения основного вещества в технических образцах КАТАПАВ (хлоридах алкилбензилдиметиламмония), определения соотношения компонентов в амфолитных ПАВ: кокоамфоацетате, кокоамидопропилбетаине, кокоамидопропилдиметилгидрокси-сульфобетаине в варианте потенциометрического титрования.

Мультисенсорная система типа «электронный язык» предложена для отдельного определения гомологов алкилпиридиния в 2-х и 3-х компонентных смесях. Параметры перекрёстной чувствительности твёрдоконтактных сенсоров на основе различных ЭАК ( $S_{cp}$  – средний наклон электродных функций,  $F$  – фактор неселективности,  $K$  – фактор воспроизводимости) проявляют высокие значения:  $45 < S_{cp} < 59$ ;  $3,4 < F < 15,3$ ;  $18 < K < 50$ . Сенсоры отвечают требованиям для их применения в мультисенсорных системах типа «электронный язык»: слабой селективностью ( $K_{i/j}^{pot} = 0,7-0,9$ ) и высокой перекрёстной чувствительностью, воспроизводимостью и стабильностью электрохимических характеристик. Для анализа 2-3 компонентных смесей гомологов ПАВ использовали массивы из 7 сенсоров. Концентрационные диапазоны КПАВ варьировали в интервале  $5 \cdot 10^{-3}$  –  $1 \cdot 10^{-6}$  М в различных соотношениях. Аналитические сигналы от массивов сенсоров обрабатывали методом искусственных нейронных сетей с обратным распространением ошибок. Полученные данные были случайным образом разделены на калибровочный (15 - 30 смесей), валидационный (3-10) и тестовый (5-7) наборы.

Относительные погрешности определения гомологов ПАВ в 2-3 компонентных модельных смесях составляют 2 – 7 %. Правильность определения контролировали методом «введено-найдено».

## Безреагентный глюкозный биосенсор с диффузионно-подвижным медиатором в мембране

Секретарева А. Н., Карякин А. А.

Химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова, Москва, linasecret@mail.ru

В настоящее время определение глюкозы – самый широко используемый метод клинического анализа, при этом бесспорное преимущество принадлежит электрохимическим биосенсорам.

Все существующие сегодня электрохимические системы используют регистрацию продукта реакции окисления глюкозы, катализируемой глюкозооксидазой, - пероксида водорода (так называемые биосенсоры первого поколения) или редокс-активные медиаторы (т.н. биосенсоры второго поколения). Медиатор представляет собой редокс-пару, которая переносит электроны от редокс-центра фермента к поверхности электрода. Использование биосенсоров второго поколения помогает избежать проблемы зависимости отклика системы от концентрации кислорода. Однако к недостаткам биосенсоров второго поколения относится необходимость введения медиатора в систему, что делает сенсор реагентным.

Данную проблему было предложено решить путем совместной иммобилизации фермента и медиатора в мембраны на основе геля силоксанов. Это позволило создать безреагентный сенсор для определения глюкозы.

Для иммобилизации фермента нами была выбрана методика иммобилизации из водно-органической смеси с высоким содержанием органического растворителя с использованием геля из силоксанов в качестве матрицы. Мембраны изготавливались на основе трех различных силоксанов: винил-,  $\gamma$ -аминопропил и фенилсилоксанов в органическом растворителе – изопропиловом спирте.

Был найден новый медиатор глюкозооксидазы – фенотиазин, являющийся представителем азиновых красителей. Нерастворимый медиатор не обеспечивает электрокатализа, поэтому он не был описан в литературе в качестве медиатора глюкозооксидазы. Для электродов с соиммобилизованными медиатором и ферментов при добавлении глюкозы в раствор наблюдался электрокаталитический вид циклических вольтамперограмм: сильное увеличение тока окисления при почти полном исчезновении тока восстановления. Без мембраны медиатор не мог быть использован, поскольку его необходимо включать в мембрану, обеспечивающую диффузионную подвижность и возможность использования его в качестве искусственного субстрата глюкозооксидазы.

Таким образом, нами создан новый безреагентный биосенсор второго поколения на основе глюкозооксидазы и фенотиазина, совместно иммобилизованных в мембраны силоксанов [1]. При этом медиатор не связан ковалентно с мембраной и ферментом, а диффузионно подвижен, что улучшает аналитические характеристики биосенсора. Анализ в проточно-инжекционном режиме показал, что разработанный биосенсор сохраняет практически стопроцентную стабильность ( $98 \pm 1\%$ ) в течение 50 измерений при инъецировании 5 мМ раствора глюкозы (что соответствует нормальному содержанию глюкозы в цельной крови), то есть являются многократным. Чувствительность наилучшего сенсора в проточно-инжекционном режиме достигает  $2 \text{ mA} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ , линейный диапазон определяемых концентраций глюкозы составляет 0.05 – 50 мМ.

[1] Alina N. Sekretaryova, Darya V. Vokhmyanina, Tatyana O. Chulanova, Elena E. Karyakina, Arkady A. Karyakin. *Anal. Chem.*, **2012**, 84 (3), P. 1220-1223.

# Потенциометрические сенсоры на основе комплексных соединений серебра (I) с $\beta$ -лактамными антибиотиками и катионами тетраалкиламмония

Снесарев С. В., Кулапина Е. Г.

Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, г. Саратов

E-mail: [snesarevsv@rambler.ru](mailto:snesarevsv@rambler.ru)

Беталактамные антибиотики ( $\beta$ -lac) – большая группа антимикробных препаратов (25% от общего числа антибактериальных препаратов), включающая более 50 различных наименований, объединенных наличием в их химической структуре  $\beta$ -лактамного кольца, отвечающего за антимикробную активность; при его разрушении антимикробная активность препарата теряется. Большую часть  $\beta$ -лактамных антибиотиков составляют пенициллины и цефалоспорины.

Особенностью строения  $\beta$ -лактамных антибиотиков (ампициллин (Am), оксациллин (Ox), цефазолин (Cef), цефотаксим (Ceftx) и цефалексин (Ceflx)) является большая доля гетероатомов (наличие –OH, –NH<sub>2</sub>, –S- и др.). Такие соединения являются потенциальными комплексообразующими реагентами.

В настоящей работе предложено использовать электрохимически активные комплексы ампициллина, оксациллина, цефазолина, цефотаксима и цефалексина с ионами серебра (I) и катионами тетрадецил (TDA)- и диметилдистеариламмония (DMDSA) в качестве активных компонент мембран сенсоров, чувствительных к пенициллинам и цефалоспорином. Спектрофотометрическим методом установлено стехиометрические соотношения компонентов в комплексах серебра (I) с исследуемыми антибиотиками состава 1:2. При pH = 8,1 образуются преимущественно комплексы состава  $AgL_2^-$ . Установлено, что логарифмы константы устойчивости образующихся комплексов составляют 6,36; 6,16; 7,32; 7,38 и 7,27 для Am, Ox, Cef, Ceftx и Ceflx.

Методом потенциометрического титрования установлены стехиометрические соотношения  $Ag(\beta\text{-lac})_2^- : \text{TAA} (1:1)$ . Произведения растворимости ( $K_s$ ) исследуемых соединений варьируются от  $n \cdot 10^{-6}$  до  $n \cdot 10^{-8}$ .

Установлены оптимальные составы мембран сенсоров на основе  $Ag(\beta\text{-lac})_2^- \text{TAA}^+$ :  $S_{\text{ЭАК}}$  от 0,5 до 2 масс%, соотношение компонентов ПВХ:ДФФ = 1:3. Перед работой электроды кондиционировали в течение суток в  $1 \cdot 10^{-3}$  М растворе соответствующего антибиотика.

Установлено, что сенсоры проявляют чувствительность к исследуемым антибиотикам в диапазоне концентраций  $1(5) \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$  М. Время отклика составило 25-50 сек, дрейф потенциала – 1-2 мВ/сут, срок службы 2 месяца.

Показано, что угловые коэффициенты электродных функций сенсоров близки к теоретическим для однозарядных ионов и составляет 55–59 мВ/pC. Пределы обнаружения  $\beta$ -лактамных антибиотиков с данными сенсорами имеют более низкие значения по сравнению с сенсорами на основе  $\beta$ -lac-TAA и составляют  $8 \cdot 10^{-6}$  (Am),  $6 \cdot 10^{-6}$  (Ox),  $3 \cdot 10^{-6}$  (Cef),  $8 \cdot 10^{-6}$  (Ceftx) и  $7 \cdot 10^{-6}$  (Ceflx) М.

Сенсоры являются неселективными к пенициллинам и цефалоспорином ( $K_{ij} \rightarrow 1$ ) и имеют низкие значения коэффициентов селективности по сравнению к неорганическим ионам. Для повышения селективности предложены мультисенсорные системы на основе разработанных сенсоров. Установлены соотношения компонентов в 2-х и 3-х компонентных модельных смесях антибиотиков и концентрационные интервалы от  $1 \cdot 10^{-5}$  до  $1 \cdot 10^{-2}$ . Обработка аналитических сигналов проводилась методом ИНС.



## **Модифицированные полиариленфталидкетонами электроды в вольтамперометрических сенсорных системах типа «электронный язык»**

Зильберг Р. А., Сидельников А. В., Бикмеев Д. М., Кудашева Ф. Х.,  
Майстренко В. Н.

Башкирский государственный университет, Уфа, ZilbergRA@yandex.ru

Интерес к модифицированным электродам связан с потребностями ряда областей науки и практики в химических сенсорах – устройствах для экспрессного определения различных веществ без предварительной пробоподготовки анализируемых объектов. Многие сенсоры созданы на основе модифицированных электродов. Модифицированием электродной поверхности токопроводящими полимерными пленками, которые содержат специфические функциональные группы, можно создать настолько благоприятные условия, что сигнал сенсора будет не только высокочувствительным, но и специфичным. Однако вольтамперометрические сенсоры имеют существенный недостаток – низкую селективность и отсутствие электрохимического сигнала в доступной области потенциалов.

Многие проблемы, связанные с недостаточной селективностью сигнала, можно разрешить, если вместо одного электрода использовать несколько, имеющих различные сигналы-отклики по отношению к определяемому веществу. В этом случае массив экспериментальных данных обрабатывают с помощью методов хемометрики, направленных на установление различий и близости анализируемых объектов по сравнению со стандартными. Такие системы получили название «электронный язык». Целью исследования явилось изучение вольтамперометрических свойств модифицированных полиариленфталидкетонами стеклоуглеродных электродов и разработка сенсоров, основанных на использовании методов хемометрики, для решения задач распознавания образцов, классификации и определения состава многокомпонентных растворов электроактивных и неэлектроактивных веществ при совместном присутствии. Исследуемые нитросоединения-маркеры (о-нитроанилин, п-нитроанилин, п-нитрофенол) восстанавливаются на стеклоуглеродном электроде модифицированном полиариленфталидкетонами (ПАФК). Стеклоуглеродные электроды, модифицированные ПАФК проявляют высокую чувствительность по отношению к указанным нитросоединениям и могут быть рекомендованы в качестве вольтамперометрических сенсоров при их определении, кроме того, их применение в составе устройств на основе системы с разделенными ячейками с хемометрической обработкой вольтамперометрических данных позволяет проводить классификацию электроактивных и неэлектроактивных веществ – минеральных вод, водок, вин – при идентификации их природы и состава, определении соответствия качества образцов принятым стандартам. Вольтамперометрическая система с разделенными ячейками была использована для идентификации природы и контроля качества минеральных вод, реализуемых в свободной продаже. ПЛС-регрессионный анализ показал влияние как качественного, так и количественного химического состава на вольтамперометрическое поведение маркера в системе с разделенными ячейками. Трехэлектродный вариант вольтамперометрической системы с разделенными ячейками был применен также для решения задач классификации спиртосодержащих жидкостей. Исследуемые образцы по-разному влияют на форму вольтамперограмм нитросоединений. В результате каждая МГК-модель спиртосодержащей жидкости имеет свои характерные «отпечатки», по которым ее можно классифицировать. Систематическая ошибка распознавания вин не превышает 10%, водок – 20%.

## Количественные характеристики транспортных свойств пластифицированных ПВХ-мембран в условиях диффузионного массопереноса и постоянного тока

Макарова Н. М., Кулапина Е. Г., Погорелова Е. С.  
Саратовский государственный университет им. Н. Г.Чернышевского,  
Институт химии, Саратов, e-mail: jewel89@mail.ru

Транспортные процессы, протекающие в полимерных матрицах, характеризуют их важнейшие физико-химические свойства и определяют направления практического применения. В настоящей работе исследованы транспортные характеристики нано-фильтрационных мембран (молекулярных сит) на основе гомологов алкилпиридиния в условиях диффузионного массопереноса и постоянного тока и показана возможность их разделения.

В работе исследовали хлориды алкилпиридиния общей формулы  $[C_nH_{2n+1}NC_5H_5]^+Cl^-$ . Для разделения гомологов использовалась двухкамерная ячейка, секции которой разделены нанофильтрационной мембраной, диаметр пор которой соответствует размерам гомолога алкилпиридиния, введённого в сито на стадии его формовки ( $C_{ПАВ} = 1\%$ ). Объем камер ячейки - 330 мл, рабочая площадь мембраны –  $1,59 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$ .

Определение содержания исследуемых веществ в источнике и приёмнике проводили методом потенциометрического титрования с использованием твёрдоконтактного сенсора на основе додецилсульфата цетилпиридиния; титрант – додецилсульфат натрия. Концентрация растворов гомологов алкилпиридиния в источнике составляла  $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ .

Показано, что время установления равновесной концентрации солей алкилпиридиния в приемнике и источнике уменьшается от 150 минут при диффузионном массопереносе до 90 минут при постоянном токе, при этом в условиях постоянного тока в приемник переходит в 1,5 - 2 раза больше КПАВ.

При увеличении концентрации солей алкилпиридиния от  $1 \cdot 10^{-4}$  до  $1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$  в секции источника поверхности мембраны быстрее насыщаются, и количество КПАВ, сорбирующееся на мембране, возрастает, что приводит к снижению проницаемости (P) и диффузии (D) КПАВ через межфазную поверхность, соответственно увеличивается сорбционная ёмкость (CE) молекулярного сита. Поток вещества (J) возрастает, т. к. увеличивается общее количество КПАВ, прошедших через молекулярное сито (табл.).

Таблица. Транспортные характеристики молекулярного сита на основе додецилпиридиния; диффундирующее вещество: додецилпиридиний,  $C_{исх} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ .

	$P \cdot 10^{-6}$ , м/с	$D \cdot 10^{-11}$ , м <sup>2</sup> /с	$J \cdot 10^{-7}$ , моль/м <sup>2</sup> ·с	$CE \cdot 10^{-3}$ , моль/г	K	R, %
Без тока	0.26	0.49	2.95	14.8	53	0.30
Под током	0.94	2.70	8.30	8.5	35	2.38

С увеличением размеров переносимых молекул гомологов алкилпиридиния и констант распределения (K), коэффициенты диффузии, проницаемости, поток вещества и степень обогащения (R) мембран уменьшаются примерно в 1,5 раза на каждую –CH<sub>2</sub>-группу, так как гомологи с большим размером молекул в меньшей степени проникают в поры молекулярного сита и попадают в приёмник, что, возможно, связано с

уменьшением подвижности катионов в порах мембраны. На этом основан принцип разделения гомологов алкилпиридиния с помощью нанофльтрационных мембран.

В настоящей работе проведено разделение бинарных смесей гомологов алкилпиридиния с использованием нанофльтрационных мембран при диффузионном массопереносе и постоянном токе. Например, разделение децил- и цетилпиридиния возможно при соотношениях 1:10...10:1 – без тока, 10:1...2:1 – при постоянном токе; концентрационный диапазон  $1 \cdot 10^{-3}$  –  $1 \cdot 10^{-4}$  М; молекулярное сито на основе додецилпиридиния.

## **Кинетический метод оценки антиоксидантной активности: применение для клинической диагностики.**

Вохмянина Д. В., Карякин А. А.  
Московский Государственный Университет, Москва,  
vokhmyanina@gmail.com

В настоящее время в клинической химии большое внимание уделяется проблеме окислительного стресса, предшествующего таким серьезным болезням, как атеросклероз, почечная недостаточность, рак и др. Окислительный стресс возникает за счет нарушения в организме окислительно-восстановительного баланса. В качестве маркера состояния окислительно-восстановительного баланса крови может выступать общая антиоксидантная активность.

Целью данной работы являлась адаптация для целей клинической диагностики нового метода определения антиоксидантной активности по кинетическим параметрам реакции разложения пероксида водорода [1]. Пероксид водорода является сильнейшим из природных окислителей, постоянно присутствующих в человеческом организме и достаточно стабилен, что позволяет проследить полную кинетику его разложения под действием антиоксидантов. Метод основан на мониторинге реакции разложения пероксида водорода под действием антиоксидантов по уменьшению его концентрации после инъекции в исследуемый образец. Датчик на пероксид водорода представляет собой планарный электрод, модифицированный пленкой берлинской лазури – самого эффективного известного катализатора восстановления пероксида водорода [2]. Изучение кинетики поглощения пероксида водорода показало, что реакция идет по псевдопервому порядку. Константа скорости в таких реакциях измеряется как тангенс угла наклона прямой в полулогарифмических координатах; антиоксидантная активность тем выше, чем больше эта константа.

Показана принципиальная применимость данного метода в клинической диагностике для анализа антиоксидантной активности плазмы крови. Измерение активности в плазме крови спортсменов до и после нагрузки показало статистически достоверное увеличение антиоксидантной активности после нагрузки в 1,5 раза. Это может быть связано с гипоксией, возникающей при интенсивной физической нагрузке и, соответственно, с уменьшением общего количества окислителей в крови и сдвигом окислительно-восстановительного баланса в сторону восстановителей.

[1] Elena E. Karyakina, Darya V. Vokhmyanina, Tatyana G. Sazontova, Aytugan N. Sabitov, Anastasiya V. Borisova, Yury V. Arkhipenko, Vsevolod A. Tkachuk, Yury A. Zolotov, Arkady A. Karyakin. *Talanta*, 80, 749-753 (2009).

[2] A.A. Karyakin, E.A. Puganova, I.A. Bolshakov, E.E. Karyakina. *Angewandte Chemie, Int. Ed.* 46, 7678-7680 (2007).

*Работа выполнена при финансовой поддержке госконтракта N 14.740.11.1374  
Министерства образования и науки РФ.*

## **Определение суммарной активности антиоксидантов в сыворотке крови человека в норме и патологии психотропных заболеваний**

Короткова Е. И., Плотников Е. В., Воронова О. А., Дорожко Е. В.  
ТПУ, Томск, eikor@mail.ru

Важное значение в защите организма от оксидативного стресса принадлежит антиоксидантной защитной системе. Поэтому в последнее время широкое распространение в медицинской практике получили методы определения суммарной антиоксидантной активности биологических объектов.

Кровь является сложной субстанцией для исследований, антиоксидантный состав которой обусловлен, прежде всего, наличием в ней аминокислот, мочевой кислоты, аскорбиновой кислоты, витаминов, полифенолов, микроэлементов и промежуточных продуктов метаболизма (молочная и пировиноградная кислоты).

Целью данного исследования стало изучение суммарной антиоксидантной активности сыворотки крови человека в норме и патологии психотропных заболеваний (алкоголизма и шизофрении) методом катодной вольтамперометрии на основе процесса электровосстановления кислорода.

Для оценки суммарной антиоксидантной активности сыворотки крови человека использовался кинетический критерий, отражающий количество активных кислородных радикалов, прореагировавших с антиоксидантами сыворотки крови за минуту времени.

В качестве объекта исследования использовалась сыворотка крови здоровых людей, сыворотка крови пациентов с диагнозом синдрома алкогольной зависимости 2 стадии и пациентов с диагнозом параноидная шизофрения проходивших стационарное лечение в областной психиатрической больнице г. Томска.

Показано, что при психических заболеваниях суммарная антиоксидантная активность сыворотки крови значительно ниже, чем у здоровых людей. На завершающем этапе лечения (10 дней пребывания в стационаре) наблюдалось значительное повышение суммарной активности антиоксидантов сыворотки крови пациентов с диагнозом синдрома алкогольной зависимости по сравнению с показателем при поступлении в стационар. Однако, даже на заключительном этапе терапии средний уровень активности антиоксидантов сыворотки больных алкоголизмом оставался значимо ниже аналогичного показателя здоровых доноров.

В динамике за 10 дней пребывания в стационаре наблюдается отсутствие значимых изменений суммарной активности антиоксидантов сыворотки крови у пациентов с диагнозом параноидная шизофрения в процессе лечения.

Данная методика рекомендована для использования в клинических лабораториях для мониторинга процесса лечения и профилактики психотропных заболеваний.

*Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках ФЦП ГК № 14.740.11.1440 и ГК № 14.740.11.1369.*

## Портативные и лабораторные приборы для вольтамперометрического анализа.

Жужельский Д. В., Урчукова М. М., Кирьяков В. С., Кондратьев В. В.\*

Научно-техническая фирма «Вольта», г. Санкт-Петербург

\*Санкт-Петербургский государственный университет

vkondratiev@mail.ru

НТФ «Вольта» более 20 лет разрабатывает и производит приборы для электрохимических исследований и анализа, а также устройства пробоподготовки для проведения химического анализа. В 2012 году «Вольта» приступает к производству нового вольтамперометрического анализатора АВС-2, в котором реализована двухблочная схема с внешним электрохимическим датчиком, повышены технические возможности прибора.

Серия потенциостатов РС, для выполнения рутинных электрохимических задач, включает несколько базовых моделей: Pro, Compact, Micro. Ряд дополнительных опций расширяют их возможности: анализатор частотного отклика FRA для измерений импеданса электрохимических процессов и установка с вращающимся дисковым электродом ВЭД-06.

Потенциостаты серии Autolab предназначены для проведения прецизионных исследований электрохимических систем и процессов. Важная черта электрохимических комплексов Autolab - модульная конструкция. Основа комплекса - потенциостат, может быть дополнен рядом модулей в зависимости от нужд пользователя. Все устройства, входящие в состав комплекса, управляются посредством программного обеспечения, позволяющего осуществить широкий круг электрохимических измерений. Базовая модель потенциостата серии Autolab – PGSTAT 302N предназначена для проведения электрохимических исследований методом постоянно-токовой вольтамперометрии, потенциостатических или гальваностатических измерений. Имеются и другие модели: модель PGSTAT 100 предназначена для работы в критических условиях: с органическими электролитами, сточными водами и т.п., а модель PGSTAT 128N позволяет работать с маленькими ячейками.

НТФ «Вольта» является официальным представителем фирм DropSens и MicruX, разрабатывающих и производящих портативные приборы для химического и биохимического анализа.

DropSens представляет продукцию, предназначенную для проведения химического и биохимического анализа. Это планарные электроды, потенциостаты, проточные электрохимические ячейки. Планарные трафаретные электродные системы включают три электрода: рабочий, вспомогательный и электрод сравнения и изготавливаются из платины, золота, серебра и углерода различных модификаций. Данные системы идеальны для вольтамперометрических исследований и анализа, разработки новых химических и биохимических сенсоров.

MicruX выпускает прибор для капиллярного электрофореза с микрочиповой системой электрофоретического разделения и электрохимического детектирования, предназначенный для проведения научных исследований, химического и биохимического анализа. Система представляет собой портативный прибор, включающий высоковольтный источник питания, потенциостат, держатель сменных микрочипов, программное обеспечение, набор сменных микрочипов для электрофоретического разделения и детектирования веществ. При этом осуществление многостадийных процессов происходит в одном миниатюрном устройстве,.

## Применение кулонометрической титриметрии в анализе некоторых фармацевтических препаратов

Бадакшанов Р. М., Мещерякова С. А., Катаев В. А.

Башкирский государственный медицинский университет, г. Уфа,

e-

mail: rambad47@mail.ru

Одна из задач фармацевтической химии – разработка и совершенствование методов оценки качества лекарственных средств. Решение этой задачи возможно только на основе фундаментальных теоретических исследований физических и химических свойств лекарственных веществ, с широким применением современных химических и физико-химических методов.

В последние годы в фармацевтическом анализе наметилась тенденция к переходу на расширенное использование физических и физико-химических методов анализа. Предполагается, что в предстоящие 20 лет в фармацевтическом анализе главенствующую роль займут электрохимические, оптические и хроматографические методы, как наиболее отвечающие требованиям фармацевтического анализа.

На основе научного анализа методом экспертных оценок выявлены наиболее перспективные направления исследований в области фармацевтического анализа. Важное место в этих исследованиях занимают работы по повышению точности анализа, его специфичности и чувствительности, стремление анализировать очень малые количества лекарственных веществ, в том числе в одной дозе, а также выполнять анализ в автоматическом режиме и в короткое время. Имеется необходимость внедрения в фармацевтический анализ новых титриметрических методов, как безбюреточных, так и безиндикаторных.

Этим требованиям отвечают ряд электрохимических методов, в частности гальваностатическая кулонометрия. Обладая рядом существенных достоинств перед другими инструментальными методами, среди которых следует выделить возможность использования неустойчивых реагентов *in statu nascendi*, исключение стандартных растворов, высокая чувствительность, точность и воспроизводимость, легкость автоматизации и экспрессность, кулонометрические методы титрования получили широкое распространение в анализе высокочистых веществ, химических стандартов, руд, сплавов. Из всех известных стандартов наиболее фундаментальным является кулон, как количество электричества, которое можно измерить с высокой точностью.

В работе приводятся данные, полученные авторами, а также опубликованные в литературе, по применению гальваностатической кулонометрии в анализе лекарственных веществ с использованием различных титрантов (кислот, окислителей, восстановителей, осадительных реагентов) в водных и неводных средах. Показана возможность количественного определения гидрохлоридов дибазола, димедрола, новокаина, папаверина, а также сульгина, викасола, антипирина, амидопирина, витаминов А и Е, глюкозы, фруктозы, никотинамида, фтивазида, ряда аминокислот, аскорбиновой кислоты, галидов щелочных металлов как в индивидуальных лекарственных веществах, так и в лекарственных формах. В качестве титрантов изучены электрогенерированные ионы  $Ag(I)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Cu(I)$ ,  $Sn(II)$ ,  $Cr(II)$ ,  $Cr(VI)$  из активных электродов, а также  $Br_2$ ,  $J_2$ ,  $Ce(IV)$ , гипогалогениты из вспомогательных реактивов. Показана возможность определения бром- и йодсодержащих фармацевтических препаратов (бромизовал, бромкамфоры, йодоформа и др.) после предварительного анодного окисления части вещества с амперометрическим завершением конца реакции. Полученные результаты сопоставлены с фармакопейными методами определения изученных веществ.

## Опытная эксплуатация автоматической станции контроля качества поверхностной воды на р. Мзымта (г. Сочи)

Запевалов М. А., Семенова И. В., Лобов А. И., Пухомелина О. П.  
НПО «Тайфун», г. Обнинск, Калужской обл., zapevalow@mail.ru

Преимуществом электрохимических методов анализа с использованием ионоселективных электродов является возможность определения показателей качества воды в режиме реального времени. Это позволяет решать разнообразные задачи в мониторинге качества поверхностных вод, включая оперативное отслеживание высоких уровней загрязнения в результате сбросов или проливов.

Система комплексного экологического мониторинга в районе проведения Олимпийских игр СОЧИ-2014 предусматривает установку двух автоматических станций контроля, которые в непрерывном режиме должны давать информацию о параметрах качества воды. В среднем течении р. Мзымта (п. Казачий Брод) в 2011 году установлена и запущена в опытную эксплуатацию первая станция контроля качества поверхностных вод АСНЭМ-3 (производитель ООО «НИЦ «Экоконтур», Россия). Станция позволяет проводить непрерывные измерения следующих параметров водной среды: активности ионов (рН),  $p(\text{NO}_3^-)$ ,  $p(\text{NH}_4^+)$ ,  $p(\text{Cl}^-)$ ,  $p(\text{F}^-)$ ,  $p(\text{K}^+)$ ,  $p(\text{Ca}^{2+})$ ,  $p(\text{Ba}^{2+})$ , температуры, редокс-потенциала (Eh), удельной электрической проводимости, мутности, спектрального коэффициента пропускания и растворенного кислорода. Вода из реки подается на станцию с помощью трубопровода, снабженного погружным насосом. Мгновенные показания с датчиков передаются на компьютер, соединенный со станцией, усредняются с помощью специализированного программного обеспечения и каждые 20 минут в автоматическом режиме передаются в Центр сбора и обработки информации по каналам связи для последующего представления на сайте в сети Интернет. Обеспечение последнего условия потребовало значительных усилий в доработке штатного программного обеспечения станции и ее стыковки со средствами наглядного отображения результатов.

Результаты опытной эксплуатации станции в 2011-2012 годах показывают, что значения контролируемых показателей зависят от ряда факторов, которые условно можно разделить на факторы внешней среды (температура, ионный состав и наличие твердых взвешенных частиц в воде, механические воздействия, скачки электроэнергии, надежность связи и др.) и факторы, обусловленные техническими возможностями станции.

Влияние всех факторов необходимо постоянно контролировать и учитывать при оценке качества поступающих данных. Для этого проводится периодическое техническое обслуживание и калибровка датчиков, а при необходимости и соответствующая корректировка калибровочных коэффициентов в программе обработки данных. Опыт эксплуатации показывает, что в штатном режиме работы станции такие операции необходимо проводить не реже одного раза в две недели.

Как показывает сопоставление данных непрерывных измерений с данными периодического лабораторного контроля, в нормальном режиме эксплуатации станция позволяет надежно проводить измерения таких количественных характеристик качества воды р.Мзымта, как температура, рН, Eh, удельная электропроводность, растворенный кислород,  $\text{Ca}^{2+}$ . Концентрации ионов  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  в реке находятся на низком уровне и контролируются ионоселективными электродами на пределах чувствительности. Тем не менее, последнее обстоятельство не ограничивает возможность обнаружения и контроль повышенных концентраций и этих ионов в воде в случае их внезапного появления.



## Определение метрологических характеристик стандартных образцов состава веществ и материалов методом прецизионной кулонометрии при контролируемом потенциале

Зыскин В. М., Терентьев Г. Н., Гусев В. Н.\*, Могилевский А. Н.\*\*

УНИИМ, Екатеринбург, e-mail: uniim@uniim.ru

\* ООО «Ресурстехно», Екатеринбург, e-mail: gav-rt@mail.ru

\*\* ГЕОХИ РАН, Москва, e-mail: mogilevs@geokhi.ru

Кулонометрия, также как и кулонометрическое титрование, относится к первичным методам аналитической химии, обеспечивающим количественное определение компонентов пробы без применения стандартных образцов состава.

Кулонометрия при контролируемом потенциале (ККП) является современным вариантом прямой (потенциостатической) кулонометрии, сущность которой заключается в проведении электролиза раствора при поддержании определенного значения потенциала рабочего электрода. В этих условиях реализуется только требуемая электрохимическая реакция, что и позволяет отнести ККП к селективным методам анализа. Уникальной особенностью ККП является то обстоятельство, что в принципе ее точность определяется только точностью фундаментальных физических постоянных (число Фарадея, ампер, вольт, ом, секунда). Это делает особенно эффективным использование ККП для определений больших содержаний элементов в дорогостоящих материалах (элементы платиновой группы, актинидные элементы, чистые металлы), а также для установления метрологических характеристик стандартных образцов.

В УНИИМ проведены работы по исследованию метрологических характеристик высокоточной установки на базе потенциостата-интегратора ПИК-200, реализующей метод кулонометрии при контролируемом потенциале, показана возможность достижения следующих метрологических характеристик:

- диапазон измерений массовой доли компонента от 1,00 % до 100,000 %;
- среднеквадратическое отклонение результата измерений, (0,006 – 0,07) %;
- неисключенная систематическая погрешность, не более 0,013 %

С использованием потенциостата-интегратора ПИК-200 разработан и выпущен стандартный образец состава железа высокой чистоты, (ГСО 9497-2009, свидетельство об утверждении типа № 1173 от 24.12.2009) с аттестованным значением массовой доли основного вещества ( $99,98 \pm 0,04$ ) %.

Показано, что величина неисключенной систематической погрешности (НСП = 0,013 %) потенциостата-интегратора ПИК-200, реализующего метод кулонометрии при контролируемом потенциале, сравнима с величиной НСП Государственного первичного эталона ГЭТ 176-2010 на основе кулонометрического титрования (0,007 %). Погрешность может быть уменьшена при дальнейшем снижении нелинейности интегратора тока и использовании прецизионного мультиметра ( $\theta_u = 0,0002$  %), что позволит в итоге, при тщательно отработанной методике, обеспечить погрешность анализа на уровне (0,02-0,05) %.

С целью расширения измерительных возможностей государственного первичного эталона ГЭТ 176-2010 на основе кулонометрического титрования предполагается оснащение его измерительным блоком, реализующим метод прецизионной кулонометрии при контролируемом потенциале.

## Изготовление, свойства и применение в вольтамперометрии золотых микроэлектродных ансамблей

Носкова Г. Н., Захарова Э. А., \*Заичко А. В., \*Елесова Е. Е., \*Чернов В. И.,  
Колпакова Н. А.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г.  
Томск, \*ООО «НПП «Томьаналит», г. Томск, gnoskova@mail.ru

Разработан способ изготовления углеродных композитных электродов из промышленно выпускаемого полиэтиленового концентрата технического углерода методом «литья под давлением». налажен их серийный выпуск под торговой маркой «углеродсодержащие электроды» (УСЭ). Электроды сочетают в себе положительные характеристики как твёрдых углеродных (стабильная геометрия рабочей поверхности), так и угольно-пастовых электродов (обновление рабочей поверхности срезанием).

Поверхность УСЭ модифицировали золотом путем электролиза раствора золотохлористоводородной кислоты концентрации 0,002...0,005 моль/л в течение 2...300 с в режиме заданного тока или потенциала. С помощью оптического (СЭМ) и электрохимического (ЦВА) методов определены характеристики получаемой золотой поверхности. Доказано, что УСЭ, модифицированные золотом, представляют собой ансамбли нерегулярно расположенных золотых микроэлектродов (Au-МЭА), размер которых зависит от условий электроосаждения золота и может варьироваться от 70 до 2000 нм.

Изучено влияние содержания технического углерода в композитной подложке на аналитические характеристики Au-МЭА. Более высокими чувствительностью, стабильностью и временем жизни обладают Au-МЭА, сформированные на УСЭ, содержащих 30 % технического углерода. Их отличительными особенностями являются: высокое соотношение сигнал/помеха при абсолютных токах пиков на уровне 0,5...100 нА, возможность работы с сильно разбавленными фоновыми растворами, сохранение стабильных характеристик в течение длительного времени (2-6 недель в режиме постоянного использования), легкость обновления поверхности. При снижении активности Au-МЭА легко регенерируются электрохимической обработкой путем наложения последовательных импульсов напряжения в области потенциалов от 0,9 до 1,6 В. Рабочие потенциалы Au-МЭА при ограничении по току 1 мкА и обескислороживании растворов продувкой азотом находятся в области от -1,7 до 0,7 В (в зависимости от состава фонового раствора).

С применением Au-МЭА разработаны методики определения As(III), As(V), Hg(II), Cu(II), Se(IV) на уровне 0,05-50 мкг/л методом инверсионной вольтамперометрии, Fe(III), Cr(VI) и нитрит-ионов на уровне  $10^{-8}$ - $10^{-6}$  М методом прямой вольтамперометрии. Установлено, что характеристики аналитических сигналов зависят от площади активной поверхности золота, определяемой условиями его электроосаждения, а также от параметров электрохимической активации Au-МЭА. Максимальная чувствительность определения достигается, если активная золотая поверхность составляет 0,004-0,02 см<sup>2</sup> и занимает 3-7 % поверхности УСЭ. Средний размер золотых микроэлектродов при этом составляет 400-900 нм. Отмечено, что степень оптимального заполнения поверхности УСЭ золотом уменьшается с уменьшением электроотрицательности определяемого элемента. Методом циклической вольтамперометрии установлено наличие доносных оксидов золота на поверхности Au-МЭА и выявлена их положительная роль, предположительно в качестве катализаторов и медиаторов, в электрохимических процессах.

## Определение тяжёлых металлов на печатных электродах методом инверсионной кулонометрии

Тимофеева Д. В., Ермаков С. С.

Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург,  
dtimofeeva88@gmail.com

Инверсионная кулонометрия (ИКМ) – электрохимический метод анализа, не требующий построения градуировочных зависимостей. Метод основан на принципах инверсионной вольтамперометрии и потенциостатической кулонометрии.

В экспрессном варианте ИКМ для расчета количества электричества  $Q_\infty$ , необходимого для полного превращения вещества, используется уравнение

$Q_\infty = \frac{Q_t}{1 - 10^{-kt}}$ , где  $k$  - кулонометрическая константа электрохимической ячейки,

$Q_t$  – количество электричества, затраченное на превращение вещества за время электролиза  $t$ .

Величина кулонометрической константы определяется выражением:  $k = \frac{D \cdot S_{эл}}{\delta \cdot V}$ ,

то есть зависит от коэффициента диффузии определяемого иона  $D$ , толщины диффузионного слоя  $\delta$ , площади рабочего электрода  $S_{эл}$  и объёма раствора  $V$ . Степень извлечения аналита из раствора при проведении электролиза будет тем больше, чем больше соотношение  $S/V$ . Увеличение эффективности электролиза приводит к уменьшению времени анализа. Минимизировать объём анализируемого раствора (вплоть до 0,05 мл) при обычно используемой площади рабочего электрода (5 - 10 мм<sup>2</sup>) возможно при использовании электрохимических ячеек на основе печатных (screen-printed) электродов (ПЭ).

Разработан способ определения  $k$  для ячеек на основе ПЭ. Способ основан на нахождении  $Q_\infty$  из экспериментальной зависимости:  $Q = f(t)$ . В этом случае  $Q_\infty$  находят интегрированием тока, соответствующего величине плато на этой зависимости, поскольку область постоянства  $Q$  при изменении  $t$  отвечает  $Q_\infty$ , то есть полному извлечению вещества из раствора. Тогда из известных значений  $Q_t$  и  $Q_\infty$  кулонометрическая константа может быть определена из линейной зависимости:

$$-\lg\left(1 - \frac{Q_t}{Q_\infty}\right) = kt.$$

Возможность применения печатных электродов в инверсионной кулонометрии изучена на примере анализа тяжёлых металлов, таких как свинец, медь и кадмий при их совместном присутствии.

Выбраны оптимальные условия проведения инверсионно-кулонометрических измерений на печатных электродах.

Определены значения кулонометрических констант для ионов  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  при различных объёмах анализируемого раствора.

Предложена конструкция электрохимической ячейки на основе ПЭ и способ перемешивания раствора за счёт вибрации. Показана невыполнимость модели полубесконечной диффузии в малых объёмах раствора при использовании ПЭ.

Проверка предложенного метода была проведена на модельных растворах методом стандартных добавок и на примере анализа природной воды.

## Определение фенольных соединений методом импульсной переменного-токовой вольтамперометрии

Яснев И. М., Ермаков С. С.

Санкт-Петербургский Государственный Университет, г. Санкт-Петербург  
ivan\_yasnev@mail.ru

Амперометрические измерения проводят измерением величины предельного диффузионного тока в постоянно-токовом или импульсном режимах. Эти варианты измерений существенно уступают в чувствительности различным вариантам переменного-токовых методов, применение которых невозможно при амперометрических измерениях, поскольку связано с дифференцированием величины тока по потенциалу. Дифференцирование постоянной величины предельного тока в этом случае приводит к нулевому значению аналитического сигнала.

Предложен способ электрохимического детектирования, сущность которого состоит в том, что на рабочий электрод налагается импульс определенной формы (на фронт импульса накладывается переменного-токовая развертка напряжения) и регистрируется ток электрохимической реакции в области потенциалов полувольты определяемого компонента. Импульс на систему накладывается многократно, потенциал каждый раз возвращается к своему первоначальному значению, что уменьшает влияние адсорбции аналита и продуктов электрохимической реакции. Такой способ измерений включает в себя достоинства переменного-токовых методов (чувствительность) и импульсных (возврат к начальному значению напряжений после цикла измерений и нечувствительность к адсорбции аналитов или продуктов электрохимической реакции).

Способ был опробован на примере фенольных соединений – хинона и фенола. На примере хинона, были проведены сравнительные измерения с использованием постоянно-токового, нормального импульсного и импульсного переменного-токового детектирования и рассчитаны пределы обнаружения для каждого из них с использованием  $3\sigma$ -критерия. Для импульсного переменного-токового варианта предел обнаружения составил  $1 \cdot 10^{-7}$  М, для нормального импульсного -  $6 \cdot 10^{-7}$  М, для постоянно-токового -  $4 \cdot 10^{-6}$  М. Приведенные результаты свидетельствуют о существенно более высокой чувствительности импульсного переменного-токового способа детектирования по сравнению с обычно применяемыми.

Далее были получены зависимости аналитического сигнала от концентрации в растворах хинона и фенола. Зависимость максимального пика хинона и фенола от концентрации представляют собой прямые линии, проходящие через начало координат, что позволяет использовать этот метод детектирования в варианте градуировочного графика и стандартных добавок.

# **Электроаналитическая система на основе лактатного биосенсора с предварительным концентрированием для неинвазивной диагностики**

Лухнович А. В.

Кафедра аналитической химии химического факультета МГУ  
им. М. В. Ломоносова, Москва, ksiaoma@gmail.com

Определение лактата необходимо в клинической диагностике при лактатном ацидозе и некоторых пульмонологических и острых сердечных заболеваниях [1]. В последнее время всё больше внимания уделяется использованию неинвазивных методов исследования и лечения, во время которых на кожный покров и кровеносные сосуды не оказывается никакого хирургического воздействия [2]. Основные недостатки неинвазивной диагностики заключаются в том, что концентрация определяемых метаболитов в анализируемых образцах, как правило, гораздо ниже, чем в крови, а пробоотбор занимает много времени. Таким образом, необходимы методы анализа с низким пределом обнаружения.

Целью данной работы являлось объединение концентрирующей колонки и системы проточно-инжекционного анализа с включённым высокоэффективным биосенсором для определения лактата на основе печатных электродов с иммобилизованным ферментом лактатоксидазой. В результате чего достигнуто понижение предела обнаружения, уменьшение объёма требуемой для анализа пробы и, следовательно, времени пробоотбора. Новая система электроанализа лактата испытана для неинвазивной диагностики болезней органов дыхания.

Разработаны биосенсоры для определения лактата, обладающие высокой воспроизводимостью, стабильностью, чувствительностью, низким пределом обнаружения, широким линейным диапазоном измерений и малым временем отклика [3]. Точность определения лактата подтверждена другими аналитическими методами (анализаторы лактата Biosen C-Line и хроматография). Разработана новая электроаналитическая система определения лактата с предварительным концентрированием, с помощью которой удалось повысить чувствительность в 50 раз и понизить нижний предел обнаружения более, чем в 10 раз. Без дополнительной пробоподготовки исследовано содержание лактата в неинвазивно собираемом конденсате выдыхаемого воздуха (КВВ) у группы пациентов-добровольцев, страдающих различными заболеваниями дыхательных путей. Показано, что концентрация лактата в КВВ варьируется в зависимости от заболевания пациента и возрастает в течение физических нагрузок.

## Литература

- [1] Suman S., Singhal R., Sharma A.L., Malthotra B.D., Pundir C.S. Development of a lactate biosensor based on conducting copolymer bound lactate oxidase // *Sensors and Actuators*. 2005. No B107. P. 768–772.
- [2] Marek E.M., Volke J., Hawener I., Platen P., Muckenhoff K., Marek W. Measurements of lactate in exhaled breath condensate at rest and after maximal exercise in young and healthy subjects // *J. Breath Res.* 4 (2010) 017105 (8pp).
- [3] Eugenia I. Yashina, Anastasiya V. Borisova, Elena E. Karyakina, Olga I. Shchegolikhina, Mikhail Yu. Vagin, Dmitry A. Sakharov, Alexandr G. Tonevitsky, and Arkady A. Karyakin. Sol-Gel Immobilization of Lactate Oxidase from Organic Solvent: Toward the Advanced Lactate Biosensor // *Anal. Chem.*, 2010, 82 (5), pp 1601–1604.

## Микроэлектроды на основе берлинской лазури для сканирующей электрохимической микроскопии.

Воронин О. Г., Кранц К.\*, Карякин А. А.  
Химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова, г. Москва,  
ol.voronin@gmail.com

\*Институт аналитической и биоаналитической химии, университет г. Ульм, Германия

Сканирующая электрохимическая микроскопия (СЭМ) – широко известный метод изучения свойств поверхности и химических реакций на ней. В качестве сенсора в СЭМ используется ультрамикроэлектроды микрометровых размеров. Создание ультрамикросенсоров на различные соединения существенно расширяет возможности метода.

Пероксид водорода – одно из наиболее часто определяемых методом СЭМ соединений. При этом подавляющее большинство пероксидных микросенсоров изготавливаются на основе платины. Однако берлинская лазурь является лучшим электрокатализатором восстановления: электрохимическая константа для нее больше на три порядка, при этом значительно выше селективность [1]. Она широко используется при создании соответствующих макросенсоров (в том числе, биосенсоров). Однако при иммобилизации на электроды диаметром менее 100 мкм наблюдается значительное снижение стабильности берлинской лазури, что затрудняет изготовление микросенсоров на ее основе.

В данной работе предложен метод создания пероксидных микросенсоров (диаметром 10-50 мкм) нанесением кристаллов берлинской лазури на золотые микроэлектроды, модифицированные платина-углеродным композитом, полученным методом ионно-лучевого осаждения [2]. Нижняя граница определяемой концентрации пероксида водорода составила 0.01 мМ, что в два раза ниже аналогичного параметра для микросенсора на основе платины такого же диаметра [3]. Линейный диапазон составил 0.01-2мМ, чувствительность 0.760 А/М\*см<sup>2</sup>. При иммобилизации берлинской лазури непосредственно на золото наблюдается ее полное удаление в течение 1-2 минут в присутствии 1 мкМ раствора пероксида водорода. Модификация поверхности золота платина-углеродным композитом приводит к значительной стабилизации берлинской лазури: кристаллы стабильны в присутствии 2,5 мМ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в течение, минимум, 20 минут.

Разработанные микроэлектроды были успешно использованы в сканирующем электронном микроскопе для детекции пероксида водорода. В отсутствие берлинской лазури аналитический сигнал не регистрировался.

Список литературы:

- [1] Karyakin, A.A., et al., Electrochemical Sensor with Record Performance Characteristics. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007. **46**: p. 7678 -7680.
- [2] Wiedemair, J., et al., Novel electrode materials based on ion beam induced deposition of platinum carbon composites. *Electrochimica Acta*, 2010. **55**: p. 5725-5732.
- [3] Evans, S.A.G., et al., Detection of Hydrogen Peroxide at Mesoporous Platinum Microelectrodes. *Anal. Chem.*, 2002. **74**: p. 1322-1326.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (ГК № 14.740.11.1374).*

## Кулонометрический кислородный сенсор

Ермаков С. С., Гурская А. В.  
СПбГУ, Химический факультет, г. Санкт-Петербург  
alexandra.gurskaya@gmail.com

В настоящее время проблема мониторинга растворенного кислорода весьма актуальна: как в водных средах – например определение уровня кислорода в реках и озерах, так и в медицинской области анализа – содержание кислорода в крови и других биологических образцах. Другой проблемой связанной с определением растворенного кислорода является контроль технологических вод на ТЭС и АЭС, где содержание кислорода не должно превышать уровня 10-20 мкг/л.

Большинство применяемых в настоящее время кислородных анализаторов основано на амперометрическом принципе детектирования, в них используется ячейка Кларка в том или ином исполнении. Несмотря на широкое распространение, амперометрические сенсоры имеют ряд недостатков:

1. Для анализаторов любых конструкций наблюдается зависимость выходного сигнала от скорости потока анализируемой среды.

2. Также наблюдается зависимость выходного сигнала от температуры анализируемой среды.

3. Довольно трудно реализовать устройство для работы под давлениями более 1 атм., в связи с тонкостью используемых мембран (5-10 мкм).

4. Амперометрический сенсор требует периодической калибровки, так как загрязнение поверхности мембраны меняет ее диффузионные характеристики и вызывает снижение чувствительности. Для перекалибровки сенсора необходимо изъять его из линии потока анализируемой среды.

Кулонометрические аналитические методы практически лишены недостатков присущих амперометрическим методам. Настоящая работа направлена на создание нового сенсора и на его применение в кулонометрическом анализе, где аналитическим сигналом является полное количество электричества необходимое для количественного прохождения электродного процесса.

Согласно последней формуле, константа  $k$  зависит от коэффициента диффузии, площади поверхности электрода, объема ячейки и интенсивности перемешивания. На перемешивание повлиять довольно трудно из-за небольших объемов ячейки, поэтому подбирается подходящее соотношение площади электрода и объема ячейки. В работе была использована ячейка Кларка, модифицированная для кулонометрических измерений, путем ограничения анализируемого объема и увеличения площади поверхности рабочего электрода.

Расчеты полного количества электричества проводились 4-мя различными способами для сравнения между собой:

- по закону Фарадея  $Q_{\infty} = \frac{m n F}{M}$ ,

- прямое интегрирование полученных хроноамперограмм,

- по формуле Мейтса  $Q_{\infty} = \frac{Q_2^2 - Q_1 Q_3}{2Q_2 - (Q_1 + Q_3)}$

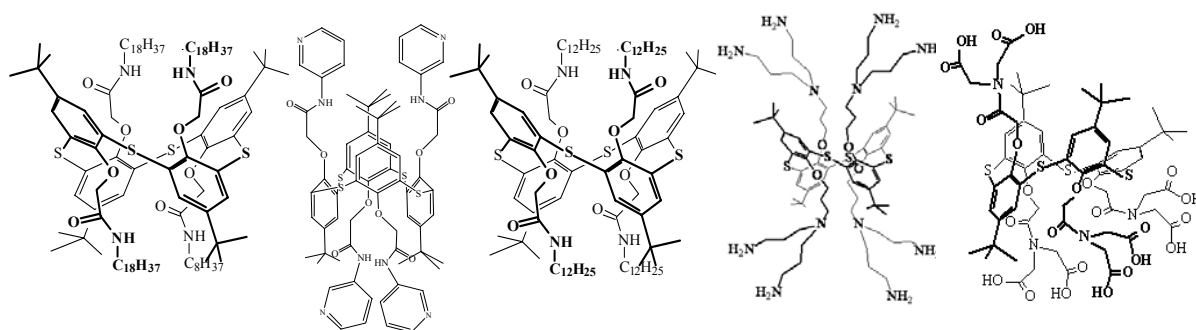
- и по формуле:  $Q_{\infty} = \frac{i^0}{k}$ , где  $k$  - константа ячейки, определяемая графически зависимости  $\ln(i/i_0)$  от времени.

# Потенциометрические твердоконтактные сенсоры и мультисенсорные системы для тестирования естественных продуктов брожения

Долгова Н. Н., Стойкова Е. Е., Будников Г. К., Евтюгин Г. А.

Химический институт им. А. М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета, Казань, 420008, ул. Кремлевская, 18  
e-mail: Nadin\_viva@inbox.ru

Разработана мультисенсорная система для классификации продуктов естественного брожения – соевых соусов и пива - на основе печатных графитовых электродов, модифицированных электрополимеризованным полианилином и тетразамещенными тиакаликс[4]аренами с различными заместителями по нижнему ободу.



Сигналом сенсоров служило изменение потенциала, измеряемое в объекте контроля до и после введения в него постоянной концентрации ионов железа (III) и обусловленное процессами окисления и комплексообразования индикаторного иона. На модельных смесях и объектах контроля установлено влияние на потенциал сенсоров некоторых компонентов продуктов брожения – макроионов и органических кислот. Установлен оптимальный состав мультисенсорной системы по числу сенсоров и природе макроциклических лигандов в их составе. Классифицирующую способность мультисенсорной системы изучали с использованием метода главных компонент и линейного дискриминантного анализа. Показано, что проведение классификации выборки из 13 торговых марок соевых соусов и 11 марок пива достаточно использовать три сенсора при двух разбавлениях продукта или два сенсора при трех разбавлениях. При этом достигается 100% прогноз торговой марки. В случае соевых соусов высокое содержание антиоксидантов позволяет проводить классификацию в отсутствие дополнительных количеств ионов железа (III). При уменьшении числа измерений (размера исходной выборки) вероятность правильного прогноза снижается до 75-80%. В случае пива установлена возможность упрощенного разделения темных и светлых сортов. Рассмотрен вклад вариации характеристик объектов контроля и сигнала мультисенсорной системы в пределах одной партии и даны рекомендации по использованию нелинейных методов классификации в случае неполного разделения образцов в пространстве признаков линейного дискриминантного анализа.

*Исследования проводили при поддержке РФФИ (грант № 12-03-00395-а). Синтез макроциклических рецепторов для потенциометрических сенсоров проводили на кафедре органической химии Казанского (Приволжского) федерального университета под руководством проф., д.х.н. Стойкова И.И.*



# Вольтамперометрическое определение констант устойчивости комплексов металлов с гумусовыми веществами различных типов почв на примере ионов Cr (III) и Cu (II)

Дину М. И.

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского  
fulva@rambler.ru

Вольтамперометрическое исследование процессов комплексообразования ионов металлов с высокомолекулярными соединениями гумусовой природы позволяют исследовать модельные системы в концентрациях приближенных к природным условиям. Определения констант устойчивости комплексов металлов с ГВ и фракциями были проведены электрохимическими методами. Концентрации ГВ варьировались от  $1 \cdot 10^{-3}$  ммоль/л до  $3 \cdot 10^{-2}$  ммоль/л. Концентрации ионов металлов, применяемые для методов вольтамперометрии, составляли от  $1 \cdot 10^{-3}$  ммоль/л до  $5 \cdot 10^{-2}$  ммоль/л/

В работе использовались электроды марки ТомьАналит, подготовку и электрохимическую тренировку проводили по методике, предложенной ООО ТомьАналит [1]. Методика проведения эксперимента состояла в следующем: в стакан с фоновым раствором вносили определенный объем пробы, содержащей ГВ и ионы металла. Регистрировали вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала. С увеличением концентрации ГВ в пробе было выявлено смещение положения потенциала полувольтны восстановления ионов металлов в более отрицательную область. Согласно результатам экспериментов, был получен один пик, отвечающий за восстановление меди, связанной в комплекс с ГВ. Вольтамперограммы комплексов Cr(III) с ГВ (при любых концентрациях ионов металлов) имеют два пика, один из которых отвечает за восстановление акваионов металла, другой - за восстановление комплекса металла с ГВ. После выдерживания растворов в течение 7, 14, 21 суток вольтамперограммы не изменились, что указывает на максимальную степень комплексообразования ионов металла с гумусовыми веществами.

Логарифмы констант устойчивости комплексов ионов металлов  
( $1 \cdot 10^{-3}$  -  $5 \cdot 10^{-2}$  ммоль/л) с гумусовыми веществами ( $1 \cdot 10^{-3}$  -  $3 \cdot 10^{-2}$  ммоль/л)  
(n = 12; P = 0,95);  $\lg K_{1,2}$  – константы устойчивости комплексов в стехиометрии  
1:1 и 1:2, соответственно

Ионы металлов	$\lg K_{1,2}$	Логарифмы констант устойчивости комплексов		
		Природная зона		
		Степь	Смешанные леса	Северная тайга
Cu(II)	$\lg K_1$	$8,0 \pm 0,3$	$6,5 \pm 0,3$	$5,7 \pm 0,3$
	$\lg K_2$	-	$12,9 \pm 0,3$	$10,3 \pm 0,5$
Cr(III)	$\lg K_1$	$2,5 \pm 0,3$	$3,2 \pm 0,5$	$3,5 \pm 0,4$

## Литература.

[1] Инверсионная вольтамперометрия. Практическое пособие по проведению анализов методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторе ТА. Томск, ООО НПП ТОМЬАНАЛИТ. 2007. 50 с.

## Стендовые доклады

### Определение ртути в воздухе методом инверсионной кулонометрии

Аверьякина Е. О., Цапко А. А., Ермаков С. С.  
Санкт-Петербургский государственный университет  
198504, г. Санкт-Петербург, Университетский просп., д. 26  
helen\_av7777@mail.ru

Настоящая работа посвящена разработке инструментальной схемы инверсионно-кулонометрического определения ртути в воздухе.

В работе использована экспериментальная установка, описанная ранее. Для жидкостно-абсорбционного выделения ртути и электрохимических измерений использовался фоновый электролит состава: 0,1 М HCl + 1 М HClO<sub>4</sub> + 1\*10<sup>-4</sup> М HNO<sub>3</sub>. Были выбраны условия эксперимента: определен рабочий диапазон концентрации ртути, найдена оптимальная концентрация йода в растворе, которая составила 7,5×10<sup>-6</sup> М, найдена оптимальная скорость продувки паров ртути, равная 0,2 л/мин.

При определении ртути методом ИКМ величину кулонометрической константы  $k$  находили из зависимостей изменения концентрации от времени, которые могут быть получены из результатов «последовательного извлечения» аналита из раствора. Для этого в растворе заданного объема проводили электролиз с целью извлечения ионов ртути из раствора. Растворение осажденного аналита с поверхности электрода проводили в раствор фонового электролита в другой ячейке. Далее операцию повторяли. Из соотношения площадей пиков растворения металлов рассчитывалось отношение  $c/c_0$ . Затем рассчитывали  $k$  из наклона прямых, отвечающих зависимости  $\lg(c/c_0) = f(t)$ . Значение кулонометрической константы составило  $(1,41 \pm 0,04) \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  на ЗДВЭ. Предел обнаружения метода ИКМ определения ртути в воздухе в рамках выбранной техники измерений составил 0,8 ПДК ртути в воздухе жилой зоны, т.е. 0,23 мкг/м<sup>3</sup> при времени накопления 60 с.

Возможность ИКМ определения ионов ртути (II) в воздухе с использованием для расчетов полного количества электричества  $Q_{\infty}$  величины кулонометрической константы электрохимической ячейки была проверена на реальных объектах.

## Применение вольфрамового электрода для потенциометрического определения галогенидов

Аймашева В. Ж., Сейфуллина Б. С., Мендалиева Д. К.

Западно-Казахстанский государственный университет имени М. Утемисова, г. Уральск,  
e-mail: Venera.aimasheva@mail.ru

Измерение электродвижущей силы и установление электродной функции металлического вольфрамового электрода к различным ионам позволяет сделать вывод о возможности применения его в качестве индикаторного электрода в потенциометрии.

Функционирование электрода связано с активностью, а не с концентрацией определяемого вещества, поэтому при разбавлении растворов может происходить изменение коэффициента активности потенциалопределяющего иона, связанного с изменением концентрации самого электролита. Добавление избытка индифферентной соли позволяет поддерживать ионную силу раствора постоянной. В связи с этим, в качестве фонового электролита был выбран 1,0 М раствор нитрата калия.

С целью изучения процессов протекающих на границе раздела фаз металлический электрод-анион, были установлены функциональные связи между потенциалом данного металлического электрода и активностью анионов, участвующего в электродной реакции. Для изучения электродных функций вольфрамового электрода в растворах анионов были выбраны галогениды калия: фторид, хлорид, иодид. Исследования проводились в области концентраций анионов  $1,0 \cdot 10^{-6}$  -  $1,0 \cdot 10^{-1}$  моль/л.

С целью определения термодинамических характеристик процессов, протекающих на границе раздела фаз, изучено влияние температуры в интервале 298-338 К при постоянной ионной силе раствора, которая поддерживалась фоновым раствором.

Полученные экспериментальные данные показывают, что для всех изученных ионов в интервале концентраций  $10^{-6}$ - $10^{-1}$  моль/л наблюдается линейная зависимость  $E$  от  $pC$ , чувствительность для ионов  $Cl^-$  и  $I^-$  невысокая и составляет 6-8 мВ,  $F^-$  ионы на вольфрамовом электроде показывают более высокую чувствительность ( $\Delta E/pC=18-20$  мВ). Время установления электродного потенциала около одной минуты.

В растворах  $KF$  и  $KCl$  с увеличением концентрации потенциалопределяющих ионов потенциал смещается в область более положительных значений, а в растворе  $KI$  с повышением концентрации иодид-ионов потенциал смещается в область более отрицательных значений, что, вероятно, можно связать со специфической адсорбцией иодид-ионов на поверхности вольфрамового электрода.

Из температурных исследований рассчитаны термодинамические характеристики (температурный коэффициент, энтропия, энтальпия, энергия Гиббса), позволяющие оценить физико-химические характеристики электрохимических процессов на границе раздела электрод-раствор.

В результате проведенных исследований, было показано, что данный электрод может быть использован для определения анионов галогенидов, в частности фторид-ионов.

## **О возможности вольтамперометрического определения дигидрокверцетина в биологически активных добавках и пищевых продуктах**

Акенева Ю. А., Слепченко Г. Б., Шукина Т. И.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, г.Томск, пр.Ленина, 43 а, microlab@tpu.ru

Биологически активные вещества (БАВ) находят все более широкое применение в современной фармакопее, пищевой промышленности, а так же при производстве косметических средств. Значительный интерес представляют вещества из ряда флавоноидов, являющиеся мощными природными антиоксидантами. К их числу относится дигидрокверцетин (торговые названия диквертин, флавоцен) – флаваноид, получаемый из древесины сибирской лиственницы. Фармакологические исследования показали, что он обладает антиоксидантным, кардиопротекторным, антиаллергенным и противовоспалительным свойствами. В настоящее время производится ряд биологически активных добавок (БАД) в состав которых входит дигидрокверцетин (ДКВ). Существенный интерес представляет создание различных видов молочной и кондитерской продукции, обогащенных ДКВ, так как он не разрушается при длительном хранении и сравнительно устойчив при нагреве.

Для контроля содержания ДКВ в настоящее время используются методы спектрофотометрии, высокоэффективной жидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии.

Целью данной работы являлось установление возможности определения ДКВ методом вольтамперометрии (ВА). Нами показана возможность селективного определения ДКВ методом анодной ВА по его пику окисления на электродах из углеродных материалов. Установлено, что ДКВ дает устойчивый пик окисления на стеклоуглеродном электроде с потенциалов  $0,08 \pm 0,01$  В на фоне фосфатного буферного раствора с рН 8 – 9. Нижняя граница определяемых концентраций может быть существенно снижена за счет предварительной электрохимической обработки электрода, при этом диапазон линейности аналитического сигнала составляет 0,01 – 1,0 мг/дм<sup>3</sup>.

В случае анализа БАД обогащенных предварительным введением ДКВ возможно его прямое определение после экстракции водно-этанольной смесью и центрифугирования экстракта. Объем аликвоты для вольтамперометрического измерения зависит от содержания ДКВ и составляет 0,05 – 1,0 см<sup>3</sup>. При анализе более сложных продуктов требуется дополнительное высаливание водорастворимых белков.

В настоящее время разрабатывается методика определения ДКВ в биологически активных добавках и обогащенных продуктах питания.

## Каталитическое определение дофамина на электроде, модифицированном полианилиновой пленкой с включенными тетрасульфопфталоцианинами металлов

Шайдарова Л. Г., Гедмина А. В., Артамонова М. Л., Челнокова И. А.,  
Будников Г.К.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им.  
А. М. Бутлерова, Казань, Anna.Gedmina@ksu.ru

Для вольтамперометрического определения органических соединений, имеющих биологическое значение, применяются химически модифицированные электроды (ХМЭ) на основе полимерных органических пленок. Полианилин (ПАН) относится к классу электропроводящих полимеров и обладает высокой электропроводностью и медиаторной активностью. При получении ПАН-пленки методом электрохимической полимеризации особое внимание уделяют использованию «допирующих» агентов или допантов. Включение в ПАН-пленку в качестве допантов металлофталоцианинов, содержащих анионные группы, например, тетрасульфопроизводные металлофталоцианинов (MeTSPc), оказывает существенное влияние на электрохимические и электрокаталитические свойства полимерной пленки.

В докладе рассмотрена электрокаталитическая активность ПАН-пленки с включенными тетрасульфопфталоцианинами никеля (II) (NiTsPc), меди (II) (CuTSPc) и железа (III) (FeTSPc), осажденными на поверхности электрода из стеклоуглерода (СУ) при окислении биогенного катехоламина – дофамина (ДА).

В кислых растворах ДА окисляется на немодифицированном СУ необратимо при  $E \sim +0.80$  В. Электрокатализ на электроде ПАН-СУ по отношению к исследуемому субстрату проявляется в уменьшении перенапряжения окисления ДА на 200 мВ и в незначительном приросте тока окисления ПАН. При включении MeTSPc в полимерную пленку наблюдается не только смещение потенциала пика окисления ДА на 250 мВ, но и значительное увеличение электрокаталитического эффекта, выраженного в отношении величин каталитического и медиаторного токов ( $I_{\text{кат}}/I_{\text{мед}}$ ). Так, среди ряда рассматриваемых композитов: NiTsPc-ПАН, CuTsPc-ПАН, FeTsPc-ПАН, наибольшее значение  $I_{\text{кат}}/I_{\text{мед}}$ , равное 41.0, наблюдается на электроде с пленкой CuTsPc-ПАН. Установлены условия электрохимического осаждения пленки CuTSPc-ПАН на СУ, при которых регистрируется максимальный каталитический эффект. Механизм электрокаталитического окисления ДА имеет смешанную природу и контролируется двумя процессами: массопереносом и кинетикой переноса заряда. Найдены кинетические параметры электродного процесса окисления ДА на электроде CuTSPc-ПАН-СУ.

Использование металлокомплекса MeTSPc в качестве допантов препятствует депротонированию электропроводящей формы ПАН (эмеральдина) при  $\text{pH} > 4$  и позволяет расширить рабочую область pH, в которой ПАН сохраняет свою электрохимическую и медиаторную активность вплоть до pH 7, что является явным преимуществом этого ХМЭ по сравнению с ХМЭ на основе ПАН-пленки.

Предложены способы вольтамперометрического определения и амперометрического детектирования ДА на электроде, модифицированном пленкой CuTSPc-ПАН, в стационарных условиях и в условиях проточно-инжекционного анализа (ПИА). Использование каталитического отклика способствует понижению предела обнаружения ДА на два порядка по сравнению с немодифицированным электродом. Нижняя граница определяемых содержаний ДА составляет  $1 \times 10^{-6}$  М и  $5 \times 10^{-7}$  М в стационарных условиях и в условиях ПИА соответственно.

## Определение содержания сероводорода в остаточных топливах методом потенциометрического титрования

Занозина И. И., Бабинцева М. В., Майстренко Л. С., Васильченко И. А.,  
Волкова Н. Е., Занозин И. Ю.,  
ОАО «Средневожский научно-исследовательский институт  
по нефтепереработке», г. Новокуйбышевск, zanozinai@mail.ru

Содержание сероводорода является регламентированным параметром для ряда товарных нефтепродуктов и, в частности, для мазута. ГОСТ 10585-99 "Топливо нефтяное. Мазут. Технические условия" не предусматривает определение содержания сероводорода, однако, предприятия, занимающиеся экспортом мазутов танкерным или железнодорожным транспортом, а также зарубежные покупатели, определяют этот показатель в обязательном порядке. Стоимость топлива зависит от содержания сероводорода.

В отечественной лабораторной практике контроль содержания сероводорода в мазутах осуществляют согласно прописям зарубежного метода «IP 399», сущность которого заключается в отдувке сероводорода из мазута током азота с последующим его поглощением и химическим анализом.

Цель настоящей работы заключалась в проведении комплексных испытаний по определению возможности замены метода IP 399 альтернативным методом потенциометрического титрования, разработанного специалистами и метрологически аттестованного с применением автоматического титратора.

Первый этап исследования заключался в наработке массива данных по содержанию сероводорода в мазуте, полученных методом потенциометрического титрования. Затем была проведена статистическая проверка взаимозаменяемости двух методов при анализе мазута.

Объектами исследования были реальные образцы - компоненты мазута и товарные продукты (М-40, М-100) с НПЗ Самарской промплощадки. В таблице приведена выборка сопоставительных экспериментальных данных, полученных при определении содержания сероводорода двумя методами: методом ОАО «СВНИИ НП» и методом IP 399. Как видно из таблицы, результаты, полученные разными методами, практически совпадают.

Номер образца	Содержание сероводорода, мг/кг:			
	Метод потенциометрического титрования		Метод IP 399	
	Определение 1	Определение 2	Определение 1	Определение 2
Мазут-100, обр. № 30	17	15	16	19
Мазут-100, обр. № 31	19	17	21	20
Мазут-100, обр. № 32	15	13	16	17
Мазут-100, обр. № 33	16	15	19	18
Мазут-100, обр. № 34	11	11	10	9

На основании наработанных экспериментальных данных, можно констатировать перспективность применения вышеназванного метода в лабораторной практике предприятий нефтепереработки и нефтепродуктообеспечения при оценке качества мазута согласно условиям Технического Регламента РФ «О требованиях к качеству ... топлив».

## Электрохимические методы и контроль качества нефтепродуктов

Занозина И. И., Бабинцева М. В., Майстренко Л. С., Васильченко И. А.,  
Волкова Н. Е., Занозин И. Ю.

ОАО «Средневожский научно-исследовательский институт  
по нефтепереработке», г.Новокуйбышевск, zanozinai@mail.ru

Электрохимические методы анализа нашли широкое применение в исследованиях нефтяного сырья, испытаниях продуктов нефтепереработки и нефтехимии.

Особое место, в отраслевых исследовательских и товарных лабораториях, занимает метод потенциметрического титрования, который при простоте и экспрессности исполнения обладает высокой надежностью и точностью получаемых результатов, что является неотъемлемым условием реализации промышленной аналитической химии. Так, имея в лаборатории один автоматический титратор, в кратчайшие сроки, можно определять малые концентрации нежелательных компонентов в нефти и нефтепродуктах стандартными методами и различными методиками. Причем переход от одной методики к другой занимает несколько минут: требуется сменить ячейку для титрования, выдержать в дистиллированной воде соответствующий электрод и определить ряд показателей:

- содержание хлористых солей в нефти по ГОСТ 21534 с использованием комбинированного серебряного электрода (предел обнаружения 1 мг/дм<sup>3</sup>),
- содержание непредельных углеводородов с платиновым электродом,
- содержание сероводорода и меркаптановой серы в нефти по ГОСТ Р 52030 с использованием сульфид-серебряного электрода (предел обнаружения сероводорода 1 мг/кг, меркаптановой серы – 0,1 мг/кг) и др.

При выполнении всех вышеперечисленных методов не требуется проведения пробоподготовки. Так для работы на автоматическом титраторе была разработана модифицированная методика, позволяющая определять сероводород и меркаптановую серу не только в нефти, но и нефтяных дистиллятах различного фракционного состава: был подобран оптимальный состав растворителя и т.п..

Кроме того, в лабораторной практике ОАО «СвНИИ НП» существует целый комплекс методов с использованием потенциометрии - стандартизованных и разработанных, усовершенствованных, применение которых дает наиболее полную информацию о качественном и количественном содержании групп сераорганических соединений: сероводород, меркаптаны, сульфиды, дисульфиды. Методики измерения прошли обязательное статистическое подтверждение возможности применения.

Таким образом, применение потенциметрических методов в процессе контроля качества сырья и целевой продукции предприятий нефтехимической отрасли позволяет специалистам лабораторий быстро и с высокой точностью получать необходимую информацию. Развитие электрохимии - в универсальности методических приёмов.

## **Вольтамперометрическое изучение взаимодействия генотоксичных эффекторов с ДНК и их определение с помощью амперометрического ДНК-сенсора**

Бабкина С. С., Улахович Н. А.\*

Московский государственный открытый университет  
им. В. С. Черномырдина, Москва, sofia-babkina@mail.ru

\*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань

Вольтамперометрическое изучение комплексообразования эффекторов различной природы с молекулами нативной ДНК, выяснение природы этого взаимодействия, позволило установить их высокое сродство к данным биомолекулам. Ионы тяжелых металлов, полиароматические углеводороды уже при малых концентрациях приводят к сильным изменениям конформации ДНК. Поэтому такие эффекторы, встраиваясь в молекулу ДНК, вызывают мутагенные и канцерогенные эффекты. Тяжелые металлы, в частности свинец, кадмий, железо и медь, признаны генотоксичными Международным агентством по исследованию раковых заболеваний. Поэтому актуально дальнейшее изучение действия на ДНК генотоксичных эффекторов и разработка способов их определения именно методами на основе ДНК.

Эффекторами ДНК являются и противоопухолевые препараты, которые прочно связываются с ее молекулами и подавляют синтез ДНК раковых клеток. Для подбора правильной индивидуальной дозировки препаратов, выяснения их фармакокинетики и снижения возможных побочных эффектов при их использовании по-прежнему актуальным является использование вольтамперометрии, особенно в случае использования датчиков с биодетектирующим слоем, как достаточно чувствительного и селективного метода анализа многокомпонентных биологических жидкостей, в том числе сыворотки крови человека.

В данном исследовании было проведено вольтамперометрическое изучение комплексообразования с различными формами ДНК и проведено определение с помощью амперометрического ДНК-сенсора противоопухолевых препаратов различной природы и механизма действия на ДНК, тяжелых металлов и полиароматических углеводородов. Решена задача оптимизации состава биочувствительной части ДНК-сенсора в зависимости от природы анализируемого объекта. Проведена количественная оценка сродства эффекторов к различным формам ДНК с целью оптимизации разрабатываемых амперометрических методов.

Аналитическим сигналом служил ток пика восстановления либо окисления эффектора на биосенсоре после биоаффинного мембранного концентрирования и реактивации сенсора. На основе полученных вольтамперометрических данных (для достоверности результатов проведено сравнение с контрольными методами) методом Скетчарда рассчитаны константы связывания и составы комплексов эффектор-ДНК. Разработаны биоаффинные методы на основе амперометрических ДНК-сенсоров, не требующие длительной пробоподготовки. Проведено определение генотоксичных эффекторов в природной и питьевой воде, пищевых продуктах и сыворотке крови, а также онкопрепаратов в составе лекарственной формы. Методы позволяют определять аналиты с высокой селективностью и чувствительностью на уровне наноконцентраций и ниже.



## Определение кислых групп в буровых реагентах на основе лигносульфоната натрия кондуктометрическим титрованием

Бадикова А. Д., Тептерева Г. А., Кудашева Ф. Х., Кулешова И. Н.\*,  
Асфандиаров Л. Х.\*\*, Гимаев Р. Н.  
Башкирский государственный университет,  
\* ОАО «Дубитель», \*\*ОАО «Азимут», г.Уфа

Свойства хромлигносульфонатных реагентов, используемых в нефтедобыче при бурении скважин, связаны с содержанием и изменением состава кислых функциональных групп в сырье – лигносульфонате натрия [1]. Увеличение кислотных свойств фенолпропановой единицы лигносульфоната приводит к изменению электропроводности раствора.

В этой связи, определялась электропроводность исходного сырья лигносульфоната натрия и хромлигносульфонатных реагентов: промышленного феррохромлигносульфоната, экспериментальных хромлигносульфоната-М (полученного с введением в реакционную смесь сульфидно-щелочных стоков, содержащих сульфидную серу) и хромлигносульфоната-S (полученного с введением в реакционную смесь серы элементной) кондуктометрическим титрованием по известной методике [2]. Согласно которой определялось содержание функциональных групп в составе одной фенолпропановой единицы лигносульфонатных буровых реагентов на кондуктометре «ОК-102/1» следующим образом: навеска пробы растворялась в смеси «изопропиловый спирт:вода», вносилась в ячейку и титровалась раствором гидроксида лития в смеси «изопропиловый спирт:вода».

Зависимость электропроводности хромлигносульфоната натрия и реагентов на его основе характеризуется кривыми. Нисходящий участок кривой (первая точка) соответствует сульфогруппам, восходящий, до второй точки перегиба – фенольным гидроксильным группам, далее – избытку щелочи, что согласуется с литературными данными [3]. Содержание карбоксильных групп в лигносульфонате – минимально или они отсутствуют, в том случае если вторая точка перегиба образует острый угол с ветвью избытка титранта.

Таким образом, кондуктометрическим титрованием определено содержание кислых функциональных групп в промышленных буровых реагентах феррохромлигносульфонатах и в опытных реагентах хромлигносульфонате-М, хромлигносульфонате-S.

1. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных / Г.Ф.Закис. - Рига: Изд-во Зинатне, 1987. - 265 с.

2. Рязанов Я.А. Энциклопедия по буровым растворам / Я.А.Рязанов. - Оренбург: Изд-во Летопись, 2005. - 664 с.

3. Кистер Э.Г. Химическая обработка буровых растворов / Э.Г.Кистер. - Москва: Изд-во Недр, 1972. - 392 с.

## Определение окислительно-восстановительной способности буровых реагентов на основе лигносульфоната натрия

Бадикова А. Д., Тептерева Г. А., Кудашева Ф. Х., Кулешова И. Н.\*, Асфандиаров Л. Х.\*\*, Гимаев Р. Н.

Башкирский государственный университет,  
\* ОАО «Дубитель», \*\* ОАО «Азимут», г.Уфа

Лигносульфонат натрия является побочным продуктом при производстве целлюлозы и используется в качестве сырья для получения хромлигносульфонатов, применяемых в нефтедобыче для снижения вязкости рабочих жидкостей. Восстановительная способность хромлигносульфонатов, как редокс-систем, характеризуется величинами окислительно-восстановительного потенциала [1].

Для характеристики восстановительной способности промышленного феррохромлигносульфоната и опытных серосодержащих хромлигносульфоната-S и хромлигносульфоната-M определялся их окислительно-восстановительный потенциал и зависимость его от рН системы на потенциостате «ПИ-50-1.1». Навеску пробы растворяли в смеси «изопропиловый спирт:вода», помещали в ячейку со стеклянным индикаторным электродом, хлоридсеребряным электродом сравнения, платиновым вспомогательным электродом и проводили определение.

Кривая указанной зависимости состоит из линейных участков, соединенных друг с другом плавными изгибами, по точкам пересечения которых, определяются величины констант диссоциации окисленной и восстановленной форм вещества. Соответствие констант диссоциации окисленной или восстановленной формам системы определяется по изменению тангенса угла наклона линейных участков. Если константа диссоциации соответствует восстановленной форме, то соответствующий тангенс угла наклона с ростом рН увеличивается, если окисленной – уменьшается [2]. Для феррохромлигно-сульфоната  $pK_1=2,5$ ,  $pK_2=4,6$  являются константами диссоциации окисленной формы реагента,  $pK_3=9,8$  соответствует восстановленной форме реагента. Кривая для хромлигносульфоната-M состоит из 5 линейных участков, в области рН=3-12,5 могут протекать 4 реакции диссоциации: с  $pK_1=3,7$ ;  $pK_2=4,6$  - для окисленных форм хромлигносульфоната-M и с  $pK_3=11$ ;  $pK_4=12,3$  - для восстановленных форм хромлигно-сульфоната-M. В щелочной среде серосодержащий хромлигносульфонат показывает высокие восстановительные свойства (ОВП=-56 мВ), что объясняет его устойчивость против гниения при длительном хранении.

Таким образом, исследование зависимости величины окислительно-восстановительного потенциала системы хромлигносульфонатов от рН среды характеризует экспериментальные серосодержащие хромлигносульфонат-M и хромлигносульфонат-S как более стабильные реакционные системы с высоким восстановительным потенциалом, что согласуется с данными спектрофотометрического исследования полноты восстановления соединений анионного хрома в их составе [3].

### Литература

- [1]. Гаврилов Б.М. Лигнополимерные реагенты для буровых растворов. Краснодар.- 2004. - 523 с.
- [2]. Захарьевский М.С. Редоксметрия. - М.: Наука.1971.- 245 с.
- [3].Тептерева Г.А., Боголюк Г.Б., Кручкова Е.С., Кудашева Ф.Х., Бадикова А.Д. Взаимодействие лигносульфоната натрия с соединениями железа в различных степенях окисления // Экологические системы и приборы. – 2009. - № 2. - С. 50-52.

## Электродные функции молибденового электрода в растворах солей тяжелых металлов

Базарова Д. Ж., Мендалиева Д. К.

Западно-Казахстанский государственный университет имени М. Утемисова,  
г. Уральск, E-mail: danagul\_bazarova@mail.ru.

Электрохимические методы анализа широко используются для определения веществ в широком диапазоне концентрации. Потенциометрия, наряду с другими электрохимическими методами, является одним из востребованных методов анализа.

Молибденовый электрод во многом отвечает требованиям, предъявляемым к индикаторным электродам: он является инертным к химическим взаимодействиям при нормальных условиях. Установлено, что электрод обнаруживает хороший отклик к ряду катионов из числа р-, d-элементов, которые зачастую являются загрязнителями природных объектов [1,2].

В данном сообщении представлены результаты исследования электроаналитических характеристик молибденового электрода в растворах 0,1 моль/л, 1,0 моль/л уксусной кислоты и 1,0М нитрата калия, содержащих ионы меди (II), кадмия, свинца (II). Выбор ионов металлов обусловлен тем, что они наиболее распространены в природе и техногенных объектах и требуют экспрессного определения.

Исследования проводились при постоянной температуре-298К; для поддержания постоянной ионной силы растворы солей готовились на исследованных фонах, в области концентраций ацетата тяжелых металлов  $10^{-1}$ - $10^{-6}$  моль/л. Определено, что время установления стабильного значения потенциала в растворах изученных электролитов не превышает 1,5 минут.

В растворах уксусной кислоты для ионов свинца (II) линейность зависимости E от pC наблюдается в интервале концентраций  $10^{-6}$ -  $10^{-2}$  моль/л с  $\Delta E/\Delta pC$  до 10мВ, в растворе 1,0М KNO<sub>3</sub> чувствительность составляет 25мВ и линейность сохраняется в интервале концентраций  $10^{-6}$ -  $10^{-1}$  моль/л.

Для ионов кадмия в растворах уксусной кислоты на зависимостях E-pC обнаруживается два участка линейности: в интервале концентраций  $10^{-6}$ -  $10^{-3}$  моль/л с углом наклона 10мВ и  $10^{-3}$ -  $10^{-1}$  моль/л с углом наклона 35мВ. Среднее значение электродной функции  $\Delta E/\Delta pC$  для ионов кадмия в растворе 1,0М KNO<sub>3</sub> составляет не более 10мВ, линейность электродной функции от концентрации сохраняется в области концентрации  $10^{-1}$ - $10^{-6}$ .

Ионы меди (II) на молибденовом электроде показывают наилучшую чувствительность в растворе 1,0 моль/л KNO<sub>3</sub>, линейность сохраняется в интервале концентраций  $10^{-6}$ -  $10^{-1}$  моль/л и  $\Delta E/\Delta pC$  составляет 30мВ, в растворах уксусной кислоты чувствительность невысокая.

Таким образом, проведенные прямые потенциометрические исследования электрода из молибдена свидетельствуют о том, что аналитический отклик зависит как от природы иона, так и фонового электролита.

[1] Бардин В. В. Исследование молибденового и оксидно-молибденового электрода и их применение в потенциометрическом анализе: дис. ... канд. хим. наук / В. В.Бардин – Л., 1958. – 123с.

[2] Нуртаева Ж. Н., Кунашева З. Х., Мендалиева Д. К. Отклик электродов из молибдена и вольфрама на ионы хрома (III) и (VI) // Научный журнал министерства образования и науки РК «Поиск», 2007. №3. – С. 18-21.

## **Идентификация минеральных вод с использованием вольтамперометрического «электронного языка»**

Бикмеев Д. М., Сидельников А. В., Кудашева Ф. Х., Майстренко В. Н.  
Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия  
bikmeev@gmail.com

В настоящее время ощущается потребность в аналитических методах, которые можно использовать как для селективного и чувствительного экспресс-определения индивидуальных компонентов смеси веществ, так и для оценки интегральных характеристик исследуемых образцов, идентификации и распознавания природы сложных смесей без их разделения в режимах on-line и in-line. Для обработки аналитических сигналов в этом случае используются методы хемометрики (нейронные сети, метод главных компонент, линейный дискриминантный анализ, многомерные регрессии). Такие системы получили название «электронный язык» и находят применение при решении задач по установлению качества пищевых продуктов, вин, напитков, технических жидкостей и др.

В условиях автоматизированного анализа перспективным являются системы трубчатых электродов, которые обеспечивают такие преимущества, как простота технического исполнения, высокая производительность, надежность и экономичность, возможность получения большого объема аналитической информации.

В работе предложен вольтамперометрический «электронный язык» на основе системы с трубчатыми электродами, который позволяет идентифицировать сложные растворы электролитов (минеральные воды) с использованием вольтамперограмм стандартных растворов ароматических нитросоединений-маркеров при варьировании условий снятия вольтамперометрических данных (скорость развертки потенциала).

В качестве аналитического сигнала использовали вольтамперограммы восстановления нитросоединения-маркера внутри металлической трубки при помещении исследуемых растворов в отделенные ячейки. Для установления схожести и различия между многомерными экспериментальными данными использовали метод главных компонент, позволяющий преобразовать вольтамперограмму в точку на плоскости главных компонент. При этом точки исследуемых образцов, имеющие близкие свойства, группируются в кластеры на указанной плоскости – многомерные образы, позволяющие проводить их идентификацию. Геометрически принадлежность образца к определенному классу представляет собой оболочку, окружающую этот класс. Образец относят к соответствующему классу, если он попадает внутрь оболочки.

Для идентификации минеральных вод использовали метод независимого моделирования аналогий классов (SIMCA). По результатам SIMCA-классификации следует, что с использованием предложенного «электронного языка» возможна идентификация исследуемых минеральных вод по группам, а в некоторых случаях и по индивидуальным образцам.

## Вольтамперометрический электронный язык с угольно-пастовыми электродами

Бикмеев Д. М., Сидельников А. В., Кудашева Ф. Х., Майстренко В. Н.  
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия  
bikmeev@gmail.com

Одной из основных проблем при эксплуатации смазочных материалов типа моторных масел в промышленности и быту является постепенное их «старение», в результате чего они утрачивают свою работоспособность и обуславливают повышение интенсивности изнашивания рабочих поверхностей деталей. В связи с этим увеличиваются требования к экспрессности и надежности мониторинга их качества, который также зависит от исходных параметров – качества нефти, качества отбираемых масляных фракций, а также методов и степени их очистки.

Из-за потребностей современного рынка, помимо своевременного контроля качества моторных масел, актуальным вопросом является выявление фальсификатов, реализуемых в свободной продаже.

С 90-х годов XX века интенсивное развитие получили методы аналитической химии, основанные на сочетании массива химических сенсоров и методов обработки экспериментальных данных (искусственные нейронные сети, метод главных компонент, линейный дискриминантный анализ, многомерные регрессии). Такие системы получили название «электронный язык», «электронный нос» и имеют широкое применение в решении таких задач, как установление качества продукции, поиск фальсифицированных лекарственных средств, напитков, технических жидкостей и др.

В настоящей работе для идентификации природы и оценки качества моторных масел регистрировали одновременно вольтамперограммы двух маркеров (о- и п-изомеры ароматических нитросоединений) в трехэлектродной ячейке с угольно-пастовыми индикаторными электродами (УПЭ), в качестве связующего компонента в которых служил аналит – моторное масло (вязкая органическая жидкость). Многомерный образ аналита формируется при хемометрической обработке вольтамперограмм маркеров, способных накапливаться и восстанавливаться на угольно-пастовых электродах. Расположение вольтамперограмм на оси потенциалов, форма и высота пиков зависят от природы связующего (моторного масла). При наличии набора маркеров обеспечивается условие перекрестной чувствительности электродов, необходимое для функционирования мультисенсорной системы типа «электронный язык». Были изучены моторные масла различной природы и различных производителей – синтетические, полусинтетические, минеральные.

Для идентификации моторных масел проведен хемометрический метод многомерной классификации SIMCA с использованием массивов вольтамперограмм восстановления исследуемых пар маркеров. Результаты показывают, что с использованием предложенного вольтамперометрического «электронного языка» возможна идентификация моторных масел по их природе.

## Сенсор на основе GaAs в анализе объектов окружающей среды

Бурахта В. А., Сатаева С. С.

Западно-Казахстанский инженерно-гуманитарный университет,  
Республика Казахстан, г. Уральск, vburakhta@mail.ru

Разработка электрохимических сенсоров с модифицированной поверхностью является одним из актуальных направлений развития аналитической химии. Целенаправленное воздействие на поверхность электродов позволяет изменить их электродные функции за счет твердофазных реакций, протекающих на поверхности электрода с образованием электродноактивного слоя.

В настоящей работе предложены электроды на основе полупроводниковых материалов из арсенида галлия (GaAs), модифицированные электрохимическим способом в растворах солей металлов.

Изучены основные электроаналитические характеристики модифицированных сенсоров: крутизна электродной функции, рабочий интервал линейности функции, время отклика и воспроизводимость. Исследования показали, что модифицированный GaAs-электрод обладает улучшенными свойствами. Так, для GaAs-электрода после модифицирования в растворах ионов серебра крутизна электродной функции увеличилась от  $56 \pm 2$  мВ/Аг до  $66 \pm 2$  мВ/Аг, время отклика сократилось от 60 до 20 сек., при этом рабочий интервал линейности функции остался без изменения.

Аналогичные результаты получены для модифицированного GaAs-электрода в растворах катионов металлов:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ . Модифицирование поверхности GaAs-электрода в растворах  $\text{CuSO}_4$  приводит к увеличению крутизны электродной функции с  $20 \pm 2$  мВ до  $28 \pm 2$  мВ, расширению диапазона линейности электродной функции до  $10^{-6}$  моль/л и сокращению времени отклика.

Модифицированные электроды использованы для потенциометрического титрования галогенидов раствором нитрата серебра. При титровании хлоридов  $10^{-1}$  М раствором  $\text{AgNO}_3$  с модифицированным GaAs-электродом получены скачки потенциала величиной 110 мВ, в то время как до модифицирования поверхности величина скачка потенциала составляла 50 мВ. Время установления потенциала в конечной точке титрования сократилось с 30 до 10 сек.

Полученные результаты позволили использовать GaAs-электрод для анализа объектов окружающей среды: определения хлоридов в поверхностных водах, почвах Карачаганакского газоконденсатного месторождения Западного Казахстана, а также действующих веществ в циан- и иодсодержащих пестицидах.

## Неинвазивный метод определения антиоксидантной активности

Варзакова Д. П., Герасимова Е. Л.\* , Брайнина Х. З.

Уральский государственный экономический университет, г. Екатеринбург,  
[baz@usue.ru](mailto:baz@usue.ru)

\*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина.  
г. Екатеринбург, [e.l.gerasimova@mail.ustu.ru](mailto:e.l.gerasimova@mail.ustu.ru)

Для нормальной жизнедеятельности организма необходимо соблюдение строгого баланса между генерацией свободных радикалов и их участием в окислительных метаболических процессах, и элиминированием их избыточной продукции. Поэтому требуется мониторинг упомянутых процессов, по крайней мере, определения активности (концентрации) антиоксидантов. В основном предлагаемые методы являются инвазивными: требуют отбора крови или приготовления гомогената анализируемой ткани. Информация о неинвазивных методах определения антиоксидантной активности биологических объектов весьма ограничена.

Предложен неинвазивный потенциометрический метод исследования оксидант/антиоксидантной активности кожи [1-2], в котором источником информации служит сдвиг потенциала Pt-электрода, обусловленный изменением соотношения компонентов медиаторной системы  $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ . Последнее является следствием взаимодействия компонентов медиаторной системы с веществами, диффундирующими из кожи в гель. Медиаторная система подобрана таким образом, что она способна окислять антиоксиданты биологических объектов и восстанавливать продукты окисления и гидропероксиды.

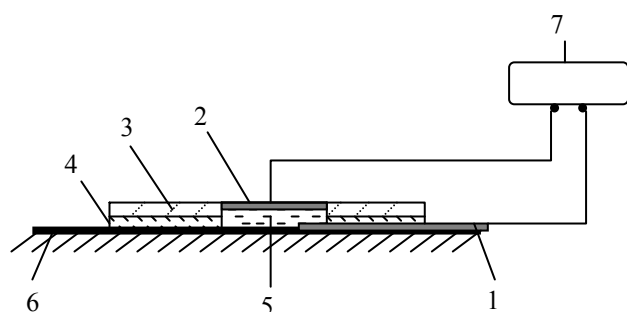


Рис. Схема устройства для измерения оксидант/антиоксидантной активности кожи. 1- измерительный электрод, 2-электрод сравнения, 3 – закрытая часть электрода сравнения с адгезионным слоем-4, 5-гель, содержащий медиаторную систему, 6-исследуемый объект (кожа), 7-измерительный прибор.

Математически показана прямая корреляция между концентрацией антиоксидантов/оксидантов в коже и антиоксидантов/оксидантов, экстрагированных гелем. Методом «введено-найдено» исследованы антиоксидантные свойства модельных антиоксидантов, введенных в гель: аскорбиновой кислоты, мочевиной кислоты, цистеина.

При исследовании антиоксидантной активности кожи добровольцев, орально потребляющих антиоксиданты или при местном нанесении на кожу кремов с антиоксидантными свойствами, показано увеличение антиоксидантной активности кожи.

[1] Пат. 2433405 Российская Федерация, МПК: G01N. Способ неинвазивного потенциометрического определения оксидант/антиоксидантной активности биологических тканей и устройство для его осуществления / Брайнина Х. З., Герасимова Е. Л., Ходос М. Я.; заявл. 23.06.2010; опубл. 10.11.2011.

[2] Brainina, K. Z., Galperin, L. G., Gerasimova, E. L., Khodos, M. Y. Noninvasive Potentiometric Method of Determination of Skin Oxidant/Antioxidant Activity // Sensors Journal, IEEE, V. 12, № 3, p. 527 – 532.

## Амперометрические биосенсоры для контроля качества пищевых продуктов: определение некоторых микотоксинов

Медянцева Э. П., Май Тхи Тхань Х., Варламова Р. М., Сахапова Г. Р.,  
Тарасова Е. Ю., Будников Г. К.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт  
им. А. М. Бутлерова, Казань, Elvina.Medyantseva@ksu.ru

Микотоксины (МТ), как метаболиты плесневых грибов, в настоящее время составляют одну из наиболее опасных групп токсичных соединений, представляющих угрозу здоровью населения. Поскольку эти соединения могут находиться во многих продуктах питания, вполне обоснован интерес исследователей к разработке современных способов их определения.

В рамках данной работы для определения некоторых МТ, в частности, охратоксина А (ОТА), зеараленона (ЗЕА) и афлатоксина В<sub>1</sub> (АФВ<sub>1</sub>) предложены новые амперометрические биосенсоры для определения МТ на основе планарных (печатных) платиновых электродов, в том числе и модифицированных многослойными углеродными нанотрубками (МУНТ) и иммобилизованных ферментов: холинэстеразы (ХЭ) и цистеиндисульфгидразы (ЦДГ), позволяющие расширить диапазон определяемых концентраций, снизить  $s_n$ , получать более воспроизводимые результаты.

Изучение действия ОТА, ЗЕА и АФВ<sub>1</sub> на иммобилизованную ХЭ, входящую в состав биочувствительной части амперометрического биосенсора при потенциале + 0.55В показало, что в их присутствии наблюдается уменьшение величины тока окисления продукта ферментативного гидролиза БТХХ по сравнению с контрольными опытами, проведенными в отсутствие в растворе МТ. Следует отметить, что ингибирующее действие ОТА и ЗЕА обнаружено впервые. Таким образом, все перечисленные МТ оказывают ингибирующее действие на иммобилизованную ХЭ в составе биосенсора в области рабочих концентраций  $1 \times 10^{-5(-6)} - 1 \times 10^{-10(-11)}$  моль/л. Ферментный сенсор на основе иммобилизованной ХЭ с МУНТ позволяет сместить интервал определяемых концентраций МТ в сторону более низких концентраций, наблюдать более ярко выраженный эффект ингибирования и улучшить коэффициент корреляции.

На ЦДГ модифицированном сенсоре наблюдается ингибирование на всей области концентраций как для ЗЕА, так и для ОТА. В рассматриваемых условиях  $s_n$  для ЗЕА  $7 \times 10^{-11}$ , а для ОТА  $8 \times 10^{-12}$  моль/л. На немодифицированном сенсоре для ЗЕА от  $1 \times 10^{-5}$  до  $1 \times 10^{-11}$  наблюдается ингибирование, а для ОТА в области от  $1 \times 10^{-5}$  до  $1 \times 10^{-6}$  и от  $1 \times 10^{-9}$  до  $1 \times 10^{-11}$  наблюдается ингибирование, а в области концентраций от  $1 \times 10^{-6}$  до  $5 \times 10^{-9}$  моль/л наблюдается увеличение каталитической активности ЦДГ. Для ЗЕА  $s_n$  чуть выше, чем на модифицированных сенсорах -  $5 \times 10^{-11}$ , а для ОТА -  $5 \times 10^{-12}$  моль/л. Кинетические параметры реакции ферментативного превращения L-цистеина в отсутствие МТ составляют:  $K_{m(\text{каж.})} = (44.0 \pm 2.2) \times 10^{-6}$  моль/л,  $V_{\text{max}} = (6.0 \pm 0.3) \times 10^{-7}$  моль/л $\times$ с. В присутствии ОТА наблюдается конкурентное ингибирование:  $K'_m > K_m$ ,  $V'_{\text{max}} = V_{\text{max}}$ .  $K_I = (5.7 \pm 0.3) \times 10^{-8}$  моль $^{-1}$ .

Полученные результаты показывают, что предлагаемые амперометрические биосенсоры могут быть использованы для определения содержания МТ в пищевых продуктах, в частности арахисе, в продуктах его переработки, в зерновых культурах и среди них в первую очередь кукурузе, гречневой и ячменной крупах. Возможно определение МТ в образцах арахиса и гречневой крупы на уровне и ниже ПДК (в частности ПДК АФВ<sub>1</sub> и ОТА для России 0.005 мг/кг).



## Аналитические возможности амперометрических биосенсоров в определении некоторых антидепрессантов

Варламова Р. М., Медянцева Э. П., Брусницын Д. В., Садриева Л. М.,  
Будников Г. К.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт  
им. А. М.Бутлерова, г.Казань, Elvina.Medyantseva@ksu.ru

Разработка способов определения лекарственных препаратов для контроля качества фармацевтической промышленности, выявления фальсифицированной продукции, определения терапевтических доз в биологических жидкостях является одним из приоритетных направлений развития аналитической химии.

Предложены новые амперометрические биосенсоры для определения антидепрессантов на основе модифицированных многослойными углеродными нанотрубками (МУНТ) печатных графитовых электродов (3×1)) и иммобилизованных ферментов: моноаминоксидазы (МАО) и цистеиндесульфгидразы (ЦДГ), позволяющие расширить диапазон определяемых концентраций, снизить  $s_n$ , улучшить коэффициенты корреляции, увеличить коэффициент чувствительности. Проведено сопоставление аналитических возможностей МАО-биосенсоров на основе графитовых электродов, модифицированных МУНТ, диспергированными в разных растворителях. Лучшие аналитические характеристики наблюдались в случае МАО-биосенсоров, модифицированных раствором МУНТ в хитозане. Устранить мешающее действие аскорбиновой и мочевой кислот позволил биосенсор на основе печатных графитовых электродов с МУНТ, диспергированными в нафине.

Наиболее широкий диапазон концентраций  $5 \times 10^{-4}$  -  $3 \times 10^{-9}$  моль/л и низкие значения  $s_n$  при определении имипрамина наблюдаются при использовании фермент-субстратной системы МАО-адреналин. Наиболее низкие значения  $s_n$  наблюдаются при определении тианептина в системе МАО-серотонин ( $9 \times 10^{-10}$  моль/л). Для системы феназепан - дофамин реализуется наиболее широкий диапазон концентраций  $1 \times 10^{-7}$  -  $3 \times 10^{-9}$  моль/л. Лучшей системой для определения карбамазепина является система МАО-серотонин ( $1 \times 10^{-4}$  -  $8 \times 10^{-8}$ ,  $s_n = 1 \times 10^{-8}$  моль/л).

Биосенсор, модифицированный МУНТ в ДМФА на основе ЦДГ позволяет определять имипрамин в интервале концентраций  $1 \times 10^{-4}$  -  $1 \times 10^{-7}$  моль/л с  $s_n = 8 \times 10^{-8}$  моль/л. Линейная зависимость между величиной тока и концентрацией тианептина и карбамазепина наблюдается в интервале  $1 \times 10^{-4}$  -  $1 \times 10^{-6}$  моль/л,  $s_n$   $7 \times 10^{-7}$  и  $8 \times 10^{-7}$  моль/л соответственно. Согласно кинетическим исследованиям – в системах МАО-субстрат-антидепрессант реализуется двухпараметрически рассогласованное (бесконкурентное) ингибирование, а для систем ЦДГ-субстрат-антидепрессанты – псевдоингибирование.

Полученные результаты позволили выявить наиболее эффективные системы фермент-субстрат-антидепрессант для определения моклобемида и имипрамина. Для этого оценивали 50%-ную ингибирующую способность веществ ( $I_{50}$ ). Полученные результаты по определению имипрамина (или моклобемида) при использовании серотонина, адреналина и дофамина хорошо согласуются с литературными данными.

Разработаны методики определения активного компонента в лекарственных препаратах с антидепрессивным действием: «Мелипрамина», «Феназепам», «Карбамазепина», «Аурорикса», «Амитриптилина» с  $S_f$  не более 0.085 - 0.13, в том числе, в препаратах содержащих аскорбиновую кислоту. Показана возможность определения остаточных количеств имипрамина и тианептина в моче человека на уровне  $n \times 10^{-8}$  моль/л.

## Избирательное ионометрическое определение аргинина с медь-селективным электродом в смешанных растворах $\alpha$ -аминокислот

Чернова Р. К., Варыгина О. В., Шаманков Д. Д.

Национальный исследовательский Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская 83, Институт химии  
E-mail: varigini@mail.ru

В настоящей работе рассмотрена возможность использования особенностей комплексообразования  $\alpha$ -аминокислот с ионами меди(II) для избирательного ионометрического определения аргинина со стандартным медь-селективным электродом. Оценены варианты прямого и обратного потенциометрического титрования систем «аминокислоты—Cu(II)» в водных растворах. Показано, что при титровании аргинина (0,05 М) раствором нитрата меди той же концентрации получен хорошо выраженный скачок, составляющий более 150 мВ. Представляет интерес установленный факт высокой избирательности определения аргинина, поскольку в указанных условиях другие  $\alpha$ -аминокислоты (глицин, метионин, валин, серин, глутаминовая и аспарагиновая кислоты, фенилаланин, тирозин, треонин, пролин, лейцин, изолейцин, аланин, триптофан) солями меди (II) не титруются.

Показано, что увеличение ионной силы титруемого раствора (0,2 М NaCl) на характер кривой титрования аргинина влияния не оказывает. Поскольку ионы меди образуют комплексные соединения с неорганическими ионами, исследовалось влияние аниона титранта -соли меди (II) (ацетата, хлорида, сульфата и нитрата) на результаты потенциометрического титрования. Показано, что влияние анионов солей титранта на результаты титрования аргинина незначительно, несколько более выражен скачок титрования при использовании нитрата меди, который в дальнейшем и был использован. Изучение влияния кислотности раствора на результаты титрования позволило установить оптимальное значение  $\text{pH} = 5,6\text{—}6,8$ .

Подбор соответствующего состава буферных сред осложнен высокой комплексообразующей способностью ионов меди. Нами исследовалась возможность определения аргинина в среде ацетатного и боратного буферных растворов. Установлено, что в первом случае ( $\text{pH} = 5,6$ ) определение аргинина возможно в узком интервале концентраций (  $\text{pC} 1\text{--}3$ ) и с низкой чувствительностью, что связано с наличием в системе конкурирующей реакции взаимодействия Cu(II) с ацетат-ионами. Применение боратного буферного раствора ( $\text{pH} = 6,7$ ), устраняющего конкурирующий процесс взаимодействия ионов меди с компонентами среды, позволило значительно расширить диапазон определяемых содержаний аргинина (20—140 мг) и повысить чувствительность.

Методом бионных потенциалов оценена избирательность определения аргинина по отношению к другим аминокислотам. Для 13  $\alpha$ -аминокислот, указанных выше, значения  $\text{KA/B}$  не превышали  $10^{-3}$  для триптофана  $10^{-2}$ ; для цистеина 1; для гистидина 1,4; для лизина 1,5. Как следует из полученных данных, мешающее влияние оказывают: триптофан, гистидин, лизин. Высказаны соображения о природе наблюдаемых процессов. Разработаны методики идентификации и потенциометрического определения аргинина в различных по составу смешанных растворах аминокислот. Погрешность определения варьирует в интервале 3 — 12 %.

## Многомерные градуировочные зависимости в инверсионной вольтамперометрии тяжелых металлов

Брянский Б. Я., \*Белоножко Н. Н., \*Вершинин В. И.

Омский государственный педагогический университет, borbr1956@mail.ru

\*Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского,  
vyvershinin@yandex.ru

Для определения тяжёлых металлов (ТМ) в гидрохимических объектах широко используется инверсионная вольтамперометрия. При этом влиянием одних ТМ на аналитические сигналы других при их одновременном определении пренебрегают, а для исключения соответствующих погрешностей рассчитывают содержание каждого металла методом добавок. В настоящей работе использован другой подход - концентрации ионов цинка, кадмия, свинца и меди в водопроводной воде (ВВ) определяли на основе предварительно построенных многомерных градуировочных зависимостей, используя компьютеризованный вольтамперометрический анализатор ТА-4 и ртутно-плёночный электрод. Получены адекватные уравнения множественных линейных регрессий вида  $I_{Me} = \beta_{oi} + \sum \beta_{Mei} X_{Mei}$ , связывающих пиковые инверсионные токи ( $I_{Me}$ ) с кодированными концентрациями ионов ( $X_{Me}$ ). Математические модели (таблица) построены для многокомпонентных растворов ТМ в бидистиллированной воде (БДВ) и двух имитатов ВВ, содержащих разные наборы примесей. В таблице указаны только статистически значимые регрессионные коэффициенты. Из таблицы видно, что пик  $I_{Zn}$  наиболее чувствителен к ионам цинка, но на его высоту влияет концентрация ионов меди. Для остальных пиков также обнаружено влияние ионов других ТМ. Характер влияния до некоторой степени зависит от присутствующих в имитатах примесей.

Математические модели для БДВ и двух имитатов ВВ

Сигналы	Коэффициенты в уравнениях регрессии				
	$\beta_o$	$\beta_{Zn}$	$\beta_{Cd}$	$\beta_{Pb}$	$\beta_{Cu}$
Модель 1 (БДВ)					
$I_{Zn}$	-0,319	188	-	-	15,7
$I_{Cd}$	0,320	-	141	-	-17,5
$I_{Pb}$	0,713	- 10,6	7,88	66,1	-22,6
$I_{Cu}$	-0,107	- 8,08	-	-	72,4
Модель 2 (имитат ВВ с добавками неорганических примесей)					
$I_{Zn}$	-0,521	149	-	-	23,5
$I_{Cd}$	-0,030	-	116	-	12,7
$I_{Pb}$	0,171	11,2	-	65,3	-
$I_{Cu}$	-0,26	-	-	-	27,6
Модель 3 (имитат ВВ с добавками неорганических и органических примесей)					
$I_{Zn}$	-1,34	224	-	-	24,6
$I_{Cd}$	-0,728	18,4	158	-	-
$I_{Pb}$	-0,415	12,3	17,8	84,9	-
$I_{Cu}$	-0,813	5,27	7,36	8,01	47,1

На основе математических моделей и итерационных алгоритмов, (Maple 10, Waterloo Maple Inc.), рассчитывали концентрации каждого из ТМ в дополнительно приготовленных имитатах ВВ. При этом учитывали высоту всех 4 пиков. Относительные погрешности не превышали 6 % (Zn), 5 % (Cd), 13 % (Pb), 12 % (Cu).

## Электрохимический сенсор на основе наночастиц золота для определения мышьяка и меди в почвах

Викулова Е. В., Малахова Н. А., Колядина Л. И.\*, Стожко Н. Ю., Гареева Ф. А.\*\*,  
Кудрявцева Т. М.\*\*, Брайнина Х. З.

Уральский государственный экономический университет, г. Екатеринбург

\*Уральский федеральный университет имени первого Президента России  
Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург

\*\* Центр лабораторного анализа и технических измерений по Уральскому  
федеральному округу, г. Екатеринбург  
vev@usue.ru

Мышьяк и медь являются элементами 1-го и 2-го класса опасности (ГОСТ 17.4.1.02–83 «Охрана природы. Почвы»). Предельно допустимая концентрация мышьяка в почвах составляет 2 мг/кг, меди – 55 мг/кг, независимо от формы их существования (валовое содержание). Определение этих элементов является обязательным при проведении экологических и санитарно-гигиенических экспертиз почв. В связи с этим разработка высокочувствительных, экспрессных и доступных методов определения мышьяка и меди в почвах является актуальной эколого-аналитической задачей.

В работе предложен вольтамперометрический сенсор на основе наночастиц золота для определения валового содержания мышьяка и меди в почвах методом анодной инверсионной вольтамперометрии (АИВ). Сенсор представляет собой толстопленочный углеродсодержащий электрод, модифицированный наночастицами золота размером  $13 \pm 2$  нм (ТУЭ/Au-нано). Наночастицы золота получали восстановлением золотохлористоводородной кислоты цитратом натрия при нагревании ( $100\text{ }^\circ\text{C}$ ) и иммобилизовали на рабочей поверхности ТУЭ методом капельного испарения. Образцы почвы разлагали смесью кислот  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  и  $\text{HF}$  в автоклаве, используя микроволновый нагрев. После разложения проб почв в смеси кислот под действием микроволнового поля все формы мышьяка переходят в пятивалентную. В связи с этим определение валового содержания мышьяка в почвах методом АИВ сводилось к определению As (V). В выбранных оптимальных условиях АИВ-определения зависимость аналитического сигнала As (V) от концентрации линейна в диапазоне 0.5 – 20 мкг/л, Cu (II) 0.2 – 50 мкг/л. Пределы обнаружения мышьяка и меди составили 0.05 мкг/л при продолжительности концентрирования 30 с в испытуемом растворе пробы, или 0.13 мг/кг в пересчете на сухую навеску почвы. Корректность вольтамперометрического определения валового содержания мышьяка и меди в почвах с применением ТУЭ/Au-нано подтверждена соответствием полученных результатов данным независимого метода (атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой) и паспортным данным ГСО дерново-подзолистых почв (таблица).

Результаты анализа стандартных образцов почвы дерново-подзолистой на содержание мышьяка и меди методом АИВ при помощи ТУЭ/Au-нано. ( $n = 5$ ,  $P = 0.95$ )

ГСО почвы	Аттестованное значение содержания, мг/кг		Найденное содержание, мг/кг		$S_T$	
	As	Cu	As	Cu	As	Cu
СДПС-1	$3 \pm 1$	$9 \pm 4$	$3 \pm 1$	$13 \pm 1$	2.52	3.77
СДПС-2	$17 \pm 6$	$100 \pm 10$	$13 \pm 1$	$97 \pm 4$	1.83	4.50
СДПС-3	$70 \pm 20$	$260 \pm 10$	$70 \pm 1$	$272 \pm 3$	3.01	0.77

## **Безметочный пьезокварцевый иммуносенсор для определения остаточных количеств тетрациклинов в пищевых продуктах**

Воронежцева О. В., Паршин Ю. В., Ермолаева Т. Н.  
Липецкий государственный технический университет, Липецк  
E-mail: voronezkaya@mail.ru

Антибиотики тетрациклиновой группы широко применяются в ветеринарной практике для лечения инфекционных заболеваний животных и в качестве стимуляторов роста, что может быть причиной их накопления в пищевых продуктах. Максимально допустимые уровни тетрациклинов в мясе крупного рогатого скота и птицы составляют 200 мкг/кг, молоке - 100 мкг/кг. Кроме того, ограничено содержание окситетрациклина в мясе птицы и креветках (200 мкг/кг), хлортетрациклина в яйцах (400 мкг/кг).

Разработан высокочувствительный пьезокварцевый иммуносенсор, позволяющий без введения дополнительных меток, проводить определение остаточных содержаний тетрациклинов в пище. Изучены условия формирования аффинного слоя на поверхности электрода, включающие получение подложки на основе ациклических и гетероциклических тиолов, активацию кросс-реагентом и закрепление конъюгата тетрациклина с бычьим сывороточным альбумином. На каждой стадии иммобилизации методами пьезокварцевого микровзвешивания и атомной силовой микроскопии контролировали изменение массы и толщины покрытия, морфологию поверхности, поверхностную концентрацию антигенных детерминант. Отмечено, что оптимальная совокупность характеристик рецепторного слоя достигается при генерировании подложки на основе 11-меркаптоундеканола и цистамина или при формировании смешанных монослоев 11-меркаптоундеканола и 2-амино-5-меркапто-1,3,4 – триазола. Устойчивость биослоя сохраняется в течение 20 - 35 циклов измерения.

В работе использовали групп-специфичные антитела, позволяющие определять суммарную концентрацию тетрациклиновых антибиотиков. Установлены константы аффинности, рабочие концентрации антител, соответствующие 50 % - ному связыванию в иммунный комплекс. Рассчитаны коэффициенты перекрестного реагирования (R,%) антител к тетрациклинам (87 - 95 %) и к антибиотикам других групп (<5%) (аминогликозиды, пенициллины, макролиды, цефалоспорины). Значение R,% свидетельствуют о возможности селективного определения тетрациклинов в присутствии других лекарственных препаратов. Градуировочный график линейен в диапазоне концентраций тетрациклина 0,01-250 нг/мл, предел обнаружения антибиотиков составляет 0,007 нг/мл. Продолжительность анализа не превышает 20 мин.

Разработанные безметочные иммуносенсоры апробированы при определении тетрациклинов в мясе, рыбе, креветках, яйцах, меде, молоке и сыре. Методики включали предварительное извлечение фармацевтических препаратов из пищевых продуктов с помощью фосфатного буферного раствора, дистиллированной воды и ацетонитрила. Установлено, что для выделения препаратов из мяса (курица, свинина), сыра наиболее эффективно применение фосфатного буферного раствора. Для отделения белков дополнительно вводили экстрагент сульфат аммония. Наиболее полное извлечение антибиотиков из яиц и морепродуктов достигается при применении ацетонитрила. Выявлено превышение МДУ тетрациклинов (400 мкг/кг) в креветках.

## **Тиоловые соединения и антиоксидантный статус организма: сравнительная оценка при поведенческих расстройствах**

Воронова О. А., Петрова Е. В., Дорожко Е. В., Короткова Е. И., Плотников Е. В.  
НИ ТПУ, ИПР, Томск, oaa@tpu.ru

Алкогольная зависимость является социально значимым заболеванием в связи с высокой распространенностью, тяжестью социальных последствий и тяжелыми сопутствующими патологиями, часто приводящими к летальному исходу.

В настоящее время малоизученными остаются вопросы, связанные с изучением нарушений антиоксидантной системы при алкоголизме и их корреляции с показателями крови. Кровь является сложной субстанцией, антиоксидантный состав которой обусловлен, прежде всего, наличием в ней аминокислот, витаминов, ферментов, гормонов, а также промежуточных и конечных продуктов метаболизма. Особую роль отводят тиоловым соединениям при рассмотрении их в качестве компонентов неферментативного звена антиоксидантной защитной системы организма.

В данной работе оценку нарушения тиосульфидного звена антиоксидантной системы проводили путем нахождения общей концентрации тиоловых соединений в сыворотке крови методом вольтамперометрии.

В работе исследовалась сыворотка крови 55 пациентов в возрасте от 25 до 40 лет с диагнозом синдрома алкогольной зависимости 2 степени, поступивших в стационар Томской областной клинической психиатрической больницы (Томск). Электрохимические исследования проводили на автоматизированном вольтамперометрическом анализаторе ТА-2 (ООО «Томьаналит», Томск).

Оценка суммарного содержания тиоловых соединений в сыворотке крови заключалась в съемке вольтамперограмм окисления суммы тиоловых соединений на ртутно-пленочном электроде в области потенциалов от -1,0 В до 0,0 В без добавления и с последующим добавлением сыворотки крови в раствор фонового электролита (боратный буфер, рН 9,18). Концентрацию суммарного содержания тиоловых соединений в сыворотке крови определяли по высоте анодного пика методом градуировочного графика по глутатиону в интервале от  $1,0 \cdot 10^{-4}$  до  $10,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

Оценка суммарной антиоксидантной активности сыворотки крови по отношению к процессу электровосстановления кислорода заключалась в съемке вольтамперограмм катодного восстановления кислорода на ртутно-пленочном электроде в области потенциалов от 0.0 В до -1.3 В без добавления и с последующим добавлением сыворотки крови в раствор фонового электролита (фосфатный буфер, рН 6,86). Суммарную антиоксидантную активность сыворотки крови определяли по степени изменения предельного тока электровосстановления кислорода с добавкой объекта исследования.

В результате исследований можно сделать вывод, что чем меньше суммарное содержание тиоловых соединений в сыворотке крови пациентов с диагнозом алкоголизм второй стадии, тем меньше ее антиоксидантная активность по отношению к процессу электровосстановления кислорода. По видимому, это связано с тем, что глутатион является одним из основных компонентов антиоксидантной защитной системы организма и его уменьшение в сыворотке крови в патологии алкоголизма ведет к уменьшению суммарной антиоксидантной активности организма в целом.

*Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках ФЦП ГК № 16.512.11.2199 и ГК № 14.740.11.1369.*

## Возможности вольтамперометрического определения микотоксинов

Гаврилова М. А., Дерябина В. И., Слепченко Г. Б.  
Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634012 Томск, пр. Ленина, 43а, E-mail:microlab@tpu.ru

Микотоксины обладают канцерогенными и мутагенными свойствами, поэтому их определение в продовольственном сырье, пищевых продуктах, напитках, кормах и кормовых добавках – одна из наиболее актуальных аналитических задач. Последнее звено в последовательности отрицательного воздействия микотоксинов – человек, который через продукты получает опасные дозы этих соединений.

Наиболее опасными для сельского хозяйства микотоксинами являются афлатоксины (В1, В2, G1, G2 и М1). Концентрация афлатоксинов В1 в продуктах растительного происхождения всегда выше, чем его метаболитов– афлатоксинов В2, G1, G2. Поэтому именно возможности определения афлатоксин В1 показаны в данной работе.

В работе обобщено более 200 публикаций из материалов реферативного журнала «Химия», «Журнала аналитической химии», «Журнала Заводская лаборатория и Диагностика Материалов», нормативных документов и др., зарубежных периодических изданий «Chemical Abstracts», «Talanta», «Analitica Chimica Acta», «Analist» по определению микотоксинов физико-химическими методами за последние 10 лет.

В основном используются различные варианты хроматографических методов: это высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) с различными вариантами детектирования, но чаще всего с флуоресцентным детектированием, тонкослойная хроматография, жидкостная хроматография с различными вариантами детектирования и хроматографические методы в сочетании с ЯМР-спектроскопией или tandemной масс-спектроскопией, а также иммуноферментные методы и тест – методы. И к сожалению, найдено только одно упоминание об амперометрическом детекторе [1] и вольтамперометрическом определении афлатоксина В1 методом катодной вольтамперометрии в пищевых продуктах [2]. Так в работе [1] показано, что амперометрический детектор со стеклоуглеродным электродом при потенциале 1,44 В позволяет определять афлатоксины на уровне  $7 \cdot 10^{-9}$  г (В2, G2),  $1 \cdot 10^{-8}$  г (В1, G1).

Нами были проведены исследования по выбору рабочих параметров вольтамперометрического определения аналитического сигнала афлатоксина В1 с дальнейшей разработкой методики его количественного химического анализа.

### Литература

- [1] Яшин Я.И., Яшин А.Я. Анализ пищевых продуктов и напитков методами высокоэффективной жидкостной и ионной хроматографии с электрохимическими детекторами // Журнал аналитической химии, 2004, том 59, № 12, с. 1237-1243;  
[2] Holak W., Di Prossimo V., Molek E.G. // J. liq. Chromat. Relat. Technol. 1997. V.828.P.1057.

## Вольтамперометрическое определение одно- и многоатомных спиртов на пленочных электродах с электрогенерированными оксо-частицами никеля (II)

Шайдарова Л. Г., Гедмина А. В., Артамонова М. Л., Гатауллина А. Р.,  
Челнокова И. А., Будников Г. К.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт  
им.А. М. Бутлерова, Казань, Anna.Gedmina@ksu.ru

Вольтамперометрия с химически модифицированными электродами (ХМЭ) с включенными редокс-медиаторами позволяет значительно повысить чувствительность и селективность определения широкого круга соединений. Один из способов создания ХМЭ состоит в формировании на поверхности электрода композитных полимерных пленок на основе металлокомплексов с органическими лигандами.

Сопоставлены электрокаталитические свойства органических полимерных пленок, электроосажденных на поверхности электрода из стеклоуглерода (СУ) из комплексов никеля (II) с тетрасульфоталоцианином (poly-NiTsPc), цикламом (poly-NiCyclam), и осадка Ni(OH)<sub>2</sub> при электроокислении алифатических спиртов, содержащих одну или две гидроксильных групп.

Предварительно были исследованы электрохимические свойства пленок из poly-NiTsPc, poly-NiCyclam и осадка Ni(OH)<sub>2</sub>. Электрохимические свойства этих модификаторов обуславливаются формированием в полимерной матрице оксо-частиц никеля (II) в результате электрохимической полимеризации в сильнощелочных средах. Установлено, что полимерные пленки на основе металлокомплексов никеля (II) и осадка Ni(OH)<sub>2</sub> проявляют электрокаталитическую активность при окислении этанола, пропанола-2, бутанола и диэтиленгликоля. Среди рассматриваемых медиаторов наибольшая электрокаталитическая активность по отношению к окислению этанола наблюдается на ХМЭ с пленкой из poly-NiCyclam и осадком Ni(OH)<sub>2</sub>. Электрокатализ проявляется в уменьшении потенциала перенапряжения окисления этанола по сравнению с немодифицированным СУ, а также в многократном приросте тока окисления медиатора в присутствии аналита. Пропанол-2, бутанол и диэтиленгликоль также, как и этанол окисляются на рассматриваемых ХМЭ по медиаторному механизму. При этом с увеличением алкильного радикала в молекуле спирта увеличивается величина каталитического эффекта и каталитического тока. При окислении пропанола-2 и бутанола величины каталитического эффекта, регистрируемые на ХМЭ с пленками poly-NiTsPc, poly-NiCyclam и осадком Ni(OH)<sub>2</sub>, сопоставимы, а при окислении диэтиленгликоля наибольший каталитический эффект регистрируется на ХМЭ с пленкой poly-NiTsPc. Предложен механизм и рассчитаны кинетические параметры электрокаталитического окисления спиртов на рассматриваемых ХМЭ. Установлены условия получения пленок из poly-NiTsPc и poly-NiCyclam, а также осадка Ni(OH)<sub>2</sub>, при которых регистрируются максимальные электрокаталитические эффекты.

На основании полученных результатов разработаны способы вольтамперометрического определения рассматриваемых одно- и многоатомных спиртов на модифицированных электродах. Зависимость каталитического тока от концентрации аналитов линейна в широком интервале. Нижняя граница определяемых содержаний составляет  $5 \times 10^{-5}$  М для этанола, пропанола-2, бутанола на электроде poly-NiCyclam-СУ и  $1 \times 10^{-5}$  М для диэтиленгликоля на электроде poly-NiTsPc-СУ.



## Исследование антиоксидантной активности с использованием комплексов металлов в протонных и апротонных средах

Кравец И. А., Герасимова Е. Л., Иванова А. В., Матерн А. И.  
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина,  
620002, Екатеринбург, Мира, 19, a.v.ivanova@ustu.ru

В настоящее время наиболее доступными и экспрессными методами определения АОО являются электрохимические методы. Кроме преимуществ, связанных с низкой стоимостью аппаратуры и реактивов, они позволяют напрямую оценить свойства, определяющие антиоксидант/оксидантный баланс организма.

Ранее был предложен метод определения АОО, основанный на использовании сдвига потенциала Pt-электрода в медиаторной системе  $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ , наблюдающегося при введении образца, содержащего антиоксиданты [1]. Показана достоверность результатов, получаемых указанным методом. Однако применение водорастворимых комплексов делает невозможным использование данного метода в органических растворителях для исследования жирорастворимых веществ с антиоксидантными свойствами, являющихся важнейшим классом антиоксидантов. Был предложен подход [2], основанный на использовании в качестве редокс-медиаторов в апротонных средах металл-органических соединений. Исследованы системы ферроцена и гетарилферроценов с их окисленными солями. Использование данных систем ограничивается малой устойчивостью солей феррициния в органических растворителях. Также в качестве медиаторной была исследована система хинон-гидрохинон. Однако ее использование также осложняется сильной зависимостью потенциала данной системы от рН исследуемых растворов.

Предложен новый подход, основанный на измерении потенциала электрода после прохождения химической реакции между антиоксидантами образца и окисленной формой комплекса металла. Благодаря тому, что изначально концентрация окисленной формы больше концентрации антиоксидантов в исследуемом растворе, после прохождения химической реакции устанавливается равновесие между избытком окисленной формы металла в составе комплексного соединения и образовавшейся восстановленной формой комплекса металла. Использование только одной формы реагента позволяет существенно расширить круг используемых реагентов для апротонных сред и круг исследуемых объектов в различных растворителях, кроме того, сокращается число измерительных стадий. Правильность предложенного подхода подтверждена методом «введено-найдено» на известной модели взаимодействий  $K_3[Fe(CN)_6]$  и ряда стандартных водорастворимых антиоксидантов. В органических растворителях наибольшую перспективность использования показали дикетонаты металлов, в частности, железа (III). Эксперименты с данным комплексом были проведены на моделях пирокатехина в ацетонитриле и кофейной кислоты в этиловом спирте.

[1] Kh. Z. Brainina, Potentiometry as a method of antioxidant activity investigation / Kh. Z. Brainina, A. V. Ivanova, E. N. Sharafutdinova, E. L. Lozovskaya, E. I. Shkarina// Talanta, 71 (2007), p.13-18.

[2] Хамидуллина Л.А., Кравец И.А., Иванова А.В., Козицина А.Н., Утепова И.А., Чупахин О.Н. Исследование электрохимических свойств гетарилферроценов. Тезисы докладов XXI Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург: изд-во Уральского университета. 2011. с. 219-220.

## Сенсоры и биосенсоры на основе нанотехнологий для вольтамперометрических методов

Гиндуллина Т. М., Слепченко Г. Б.,

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Томск, tmg@tpu.ru

г.

В настоящее время одной из новых тенденций в создании электрохимических сенсоров становится использование наноматериалов и нанотехнологий. Интерес к созданию и использованию электрохимических наносенсоров продемонстрирован обзором литературных источников по данным ВИНТИ за 2006-2010 г.г. Общее число публикаций по вольтамперометрии и амперометрии в этот период превышает 2500, около 450 из них посвящены определению различных веществ с помощью электродов на основе наноматериалов, в том числе более 90 работ (одна пятая часть) – с использованием наносенсоров. Ежегодное увеличение числа публикаций по применению наносенсоров в электроанализе в 1,2-1,5 раз свидетельствует о быстром развитии этого направления.

Анализ литературных данных показал, что определяемыми компонентами являются органические и неорганические вещества (ионы металлов, анионы, молекулы неорганических соединений таких, как газообразный оксид углерода, пары воды, пероксид водорода, некоторые флуоресцирующие вещества). Среди органических веществ можно выделить экотоксиканты (фенол и полифенолы, в том числе замещенные, триазофос, фосфорорганические соединения), биологически активные вещества (витамины, флавоноиды, антиоксиданты, углеводы), широкий спектр лекарственных веществ. В круг объектов анализа входят различные типы вод (питьевые, поверхностные и сточные), а также пищевые продукты, ткани и экстракты растений, биологические ткани и жидкости человека и животных (кровь, моча, слюна), фармацевтические препараты.

Спектр наноматериалов, используемых в амперометрических и вольтамперометрических сенсорах, достаточно широк – наночастицы металлов (Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Cu), оксидов и фосфидов металлов (NiO, CoO, CuO, TiO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, InP), нанопроволоки, наностержни металлов, оксидов металлов, полимерные и углеродные нановолокна, углеродные нанотрубки, наноразмерные пленочные структуры (моно- и полислои, в том числе самособранные, пленки Ленгмюра–Блоджетт), золь-гель системы, нанокомпозиты.

Для детектирования чаще всего используются амперометрия (две трети публикаций), циклическая, квадратно-волновая и прямая вольтамперометрия; в единичных работах описаны потенциометрический сенсор и гибридный амперометрического и кондуктометрического сенсора; в ряде случаев сенсоры используются как детекторы в условиях проточно-инжекционного анализа.

В заключение отметим, что применение наноматериалов в электроанализе для конструирования электродов нового поколения позволяет, благодаря их уникальным свойствам (большая поверхностная энергия, обусловленная ненасыщенными атомными связями, высокая адсорбционная, каталитическая и электрохимическая активность), во многих случаях понизить предел обнаружения, повысить селективность определения и стабильность отклика электрода-сенсора, существенно расширить круг определяемых соединений.

## Оценка величины погрешности вычисления массы осадка на электроде исходя из закона Фарадея

Гунцов А. В.

Тюменский государственный университет, г. Тюмень, avgun@mail.ru

Согласно закону Фарадея масса вещества выделяющегося на электроде определяется соотношением  $m = kIt$ . С течением времени на электроде появляется и начинает расти пленка осадка некоторой толщины  $h$ , причем закон роста пленки  $h(t)$  заранее неизвестен. Концентрация ионов деполяризатора изменяется от величины  $C_0$  в объеме электролита до величины  $C_s$  у внешней поверхности пленки.

На фазовой границе: внешняя поверхность пленки – электролит, должно выполняться условие баланса массы:

$$(C_T - C_s) \frac{dh}{dt} = D \left. \frac{dC}{dx} \right|_{x=h}, \quad (1)$$

где  $C_m = \frac{1}{V_m} = \frac{\rho}{M}$ ;  $V_m$ - мольный объем вещества осадка;  $\rho$  - его плотность;  $M$ - молярная масса;  $C$  - концентрация ионов в растворе;  $x$  - расстояние от поверхности электрода;  $D$  - коэффициент диффузии ионов в растворе.

Учитывая, что  $D \left. \frac{dC}{dx} \right|_{x=h} = \frac{I}{zFS}$  перепишем уравнение (1) в виде

$$\left( \frac{\rho}{M} - C_s \right) \frac{dh}{dt} = \frac{I}{zFS}. \quad (2)$$

Интегрируем полученное дифференциальное уравнение

$$\rho Sh - SC_s hM = kQ. \quad (3)$$

Уравнение (3) получено для  $C_s = const$ , что соответствует потенциостатическому электродному процессу. Учитывая, что  $m = \rho Sh$  перепишем уравнение (3) в виде:

$$m = kQ + \frac{mC_s M}{\rho}. \quad (4)$$

Из уравнения (4) следует, что закон Фарадея  $m = kQ$  не учитывает величину второго слагаемого правой части этого уравнения. Закон Фарадея будет строго выполняться при  $C_s = 0$ , т.е. в случае электролиза в режиме предельного тока диффузии.

Оценим величину поправки к закону Фарадея

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{C_s M}{\rho}. \quad (5)$$

Для оценки величины поправки допустим, что  $C_s = C_0/2$ , тогда

$$\gamma = \frac{\Delta m}{m} \cong \frac{C_0 M}{2\rho}. \quad (6)$$

Оценки величины  $\gamma$  по формуле (6) для ряда металлов лежат в интервале от  $\gamma = 0,0235$  для висмута до  $\gamma = 0,0001$  для платины.

Таким образом, отклонение от закона Фарадея может быть связано не только с протеканием побочных (нефарадеевских) процессов. Точность выполнения закона Фарадея ограничена поправкой, величина которой может быть оценена по формуле (5). Погрешность вычисления массы достаточно мала и в соответствии с формулой (6) составляет не более двух, трех процентов.

## Некоторые аспекты практического применения солей арилдиазоний тозилатов в качестве модификаторов для вольтамперометрии

Дерябина В. И., Слепченко Г. Б., Фам Кам Ньунг, Хо Ши Линь, Гаврилова М. А.  
 Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
 г. Томск, e-mail: microlab@tpu.ru

Модифицированные электроды находят широкое применение в вольтамперометрическом анализе различных объектов с целью расширения числа определяемых компонентов, повышения чувствительности и разрешающей способности. В практике работы лаборатории микропримесей нашего университета для модификации электродов нашли широкое применение соли арилдиазония тозилата  $RC_6H_4N_2^+TsO^-$  с различными группами заместителей (где  $R = -COOH, -NH_2, -NO_2$ ).

Нами проведены исследования практического применения различных типов электродов, модифицированных солями арилдиазония тозилата, для вольтамперометрического определения некоторых неорганических элементов и органических веществ. Разработаны способы модификации электродов на различных подложках и подобраны условия модифицирования электродов (время экспозиции и концентрация раствора модификатора). При сравнении градуировочных зависимостей металлов и неметаллов установлено, что для определения  $I^-$ , Se (IV),  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  и  $Cu^{2+}$  максимальной чувствительностью обладают электроды, модифицированные  $RC_6H_4N_2^+TsO^-$  с аминогруппой в качестве заместителя, а для водорастворимых витаминов группы В и С, флавоноидов (кверцетина и рутина), трихлорфенола – электроды, модифицированные арилдиазоний тозилатом с карбоксильной группой в качестве заместителя.

Определяемый компонент	Фоновый электролит	Электрод		Потенциал пика тока, В	$C_{min}$ , мг/дм <sup>3</sup>
		Подложка	Заместитель модификатора		
$I^-$ , Se (IV)	$N_2H_4 \cdot H_2SO_4$	Ag	– $NH_2$	–0,40	0,003
$Ni^{2+}$	$NH_4Cl$			–0,64	
$Fe^{3+}$ , $Cu^{2+}$	Трилон Б	Графит	– $NH_2 + Au^{3+}$	–0,140	0,1
Витамин В1	$Na_2HPO_4$		– $COOH + Hg^{2+}$	+0,28	0,05
Витамин В2			– $COOH$	–1,25	0,02
Витамин С				–0,2	0,04
Рутин				0,7	10
Кверцетина				0,00	0,1
Трихлорфенола				0,15	0,05
	Стеклоуглерод	0,30	$7 \cdot 10^{-5}$		

На основании полученных результатов выбраны основные параметры вольтамперометрического определения исследуемых веществ (время электролиза, потенциал накопления, природа фонового электролита и т.д.), предложены механизмы реакций протекающих на электродах и методики количественного химического анализа проб кормов и кормовых добавок на содержание витаминно-минерального состава методом вольтамперометрии, которые успешно прошли процедуру метрологической аттестации.

## Исследование антиоксидантных и электрохимических свойств глицина методом вольтамперометрии

Дорожко Е. В., Вишенкова Д. А., Короткова Е. И.  
НИ ТПУ, ИПР, Томск, vishenkova\_darya@mail.ru

Аминокислоты участвуют в регуляции всех жизненных процессов организма и являются составной частью белков, пептидов, пептидных гормонов. В человеческом организме свободные аминокислоты играют очень важную роль в процессах метаболизма и выполняют биорегуляторную функцию. Большой интерес представляют незаменимые аминокислоты, которые не воспроизводятся организмом человека, однако, являясь жизненно необходимыми, поступают в организм с пищей, богатой белками, пищевыми добавками, лекарственными препаратами.

Для определения аминокислот используют различные методы анализа. Использование для определения аминокислот таких методов как ВЭЖХ, капиллярный электрофорез, ИК спектроскопия является дорогостоящим, экономически не выгодным и технически сложно реализуемым.

Целью данной работы являлось исследование электрохимического поведения простейшей алифатической аминокислоты – глицина, и оценка ее антиоксидантной активности по отношению к процессу электровосстановления кислорода ( $\text{ЭВ O}_2$ ) методом вольтамперометрии, характеризующийся экспрессностью, точностью и простотой в техническом обслуживании.

Электрохимические исследования проводили на вольтамперометрическом анализаторе ТА-2 (ООО «Томъаналит», Томск).

В результате проведенных исследований на платиновом электроде в фосфатном буферном растворе ( $\text{pH} = 4.1$ ) при скорости развертки потенциала  $W = 60$  мВ/с получен анодный пик глицина при потенциале  $E = + 0,94$  В., пропорционально возрастающий с ростом концентрации глицина в растворе, что хорошо согласуется с литературными данными. Предложен механизм окисления глицина по амино –группе.

Оценка антиоксидантной активности аминокислоты заключалась в съемке вольтамперограмм катодного восстановления кислорода без добавления и с последующим добавлением исследуемого вещества в раствор фонового электролита (фосфатный буферный раствор) в диапазоне потенциалов от 0.0 В до -1.3 В при скорости развертки потенциала  $W = 30$  мВ/с на ртутно-пленочном электроде. Глицин проявил значительную антиоксидантную активность по отношению к процессу электровосстановления кислорода ( $\text{ЭВ O}_2$ ) ( $K = 6.24$  мкмоль/л\*мин). Кроме того наблюдается сдвиг потенциала волны  $\text{ЭВ O}_2$  в положительную область потенциалов, что говорит о ЕС механизме ингибирования процесса  $\text{ЭВ O}_2$ , включающем последующую химическую реакцию взаимодействия глицина с активными кислородными радикалами при добавлении аминокислоты в раствор фонового электролита.

*Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (ГК № 14.740.11.1369).*

## **Хемотрический анализ антиоксидантной емкости виноградных вин**

Султанова Г. Е., Умарова Н. Н., Герасимов М. К., Евгеньев М. И.  
Казанский национальный исследовательский технологический университет  
evgenev@kstu.ru

Методы одномерного и многомерного анализа применены для установления характера зависимости антиоксидантной емкости белых виноградных вин, определяемой методом кулонометрического титрования, от окислительно-восстановительного потенциала на Pt-электроде (ОВП), массовой концентрации флаваноидов, общего содержания фенольных соединений, других физико-химических показателей анализируемых вин.

Установлено, что основной вклад в антиоксидантную емкость образцов виноградных вин вносят фенольные соединения. Кроме того, также обнаружена латентная связь АОЕ с концентрацией флаваноидов, сернистых кислот, сукцинат-ионов и окислительно-восстановительным потенциалом.

По степени близости физико-химических показателей к антиоксидантной емкости компоненты вин располагаются в следующем порядке: массовая концентрация фенольных соединений > концентрация сернистых кислот > концентрация флаваноидов.

# Комплексообразование гептилового эфира *n*-трифторацетилбензойной кислоты с анионами различной природы в мембранах ионселективных электродов

Андрончик К. А., Назаров В. А., Егоров В. В.\*

Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Республика Беларусь,

\*Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь

kandronchuk@gmail.com

Влияние природы пластификатора на селективность ионселективных электродов (ИСЭ) на основе жидких ионообменников хорошо изучено [1,2]: варьирование природы пластификатора ведет к изменению, как коэффициентов распределения ионов, так и к изменению степени их связанности (констант ассоциации). Что же касается влияния природы пластификатора на селективность ИСЭ на основе нейтральных переносчиков (НП), то данный эффект не описан даже на качественном уровне.

Нами было изучено влияние пластификаторов: *o*-нитрофенилоктилового эфира (НФОЭ), дибутилфталата (ДБФ), трис-(2-этилгексил)фосфата (ТЭГФ) на значения коэффициентов селективности, а также условных констант комплексообразования анионов с гептиловым эфиром *n*-трифторацетилбензойной кислоты (ГЭ) в качестве НП для электродов с мембранами на основе бромид тринонилоктацециламмония в качестве ионообменника. Значения условных констант комплексообразования и предельных лигандных чисел определяли методом референтного иона [3].

На примере анионов (хлорид, бромид, иодид, нитрат, роданид, ибупрофенат, диклофенат, *G*-пенициллинат), образующих в разных пластификаторах комплексы с ГЭ одинаковой стехиометрии, было найдено, что комплексообразование усиливается в ряду: ТЭГФ < БЭГС < НФОЭ. В то же время известно, что основность пластификаторов в этом ряду уменьшается [4]. Отсюда можно предположить, что пластификаторы с сильными основными свойствами, такие как ТЭГФ, сольватируют молекулы ГЭ, подавляя его способность взаимодействовать с анионами, что сказывается на величинах условных констант комплексообразования. Найденная закономерность позволяет рекомендовать использование малоосновных пластификаторов для создания эффективных сенсоров на основе нейтрального переносчика ГЭ.

## Литература

- [1]. Bakker E., Buhlmann P., Pretsch E. // Chemical Review. 1997. Vol. 97, № 8. P. 3083.
- [2]. Egorov V.V., Borisenko N.D., Rakhman'ko E.M. et al. // Talanta, 1997. V. 44. P. 1735.
- [3]. Егоров В.В., Назаров В.А., Свирщевский С.Ф. // Вестник БГУ. Сер. 2. 2007. № 2. С. 13.
- [4]. Egorov V.V., Bolotin A.A. // Talanta. 2006. Vol. 70. № 5. P. 1

## Спектроэлектрохимическое определение гетероядерных комплексов меди и висмута

Ермакова Н. А., Никонов И. А.  
Тюменский государственный университет, г. Тюмень,  
e-mail: nermacova@utmn.ru

Изучение электрохимических реакций в растворах полигетероядерных комплексов металлов с органическими лигандами представляет теоретический и практический интерес для химического анализа и технологических процессов. Перспективными методами исследования являются интегрированные (гибридные) аналитические методы, позволяющие проводить исследования *in situ*, получать многомерный массив данных, информацию о промежуточных и короткоживущих соединениях. К таким методам относится спектроэлектрохимический метод, представляющий спектроскопическую информацию как функцию потенциала электрода, силы тока и времени электролиза.

В данной работе спектроэлектрохимический метод использован для исследования равновесия реакций комплексообразования и протолитических равновесий в системах Cu-Bi-EDTA и Cu-Bi-Cit в процессе электролиза. В изученных смешанных растворах присутствуют этилендиаминтетраацетатные и цитратные полигетероядерные комплексы меди и висмута состава 1:1:2. Разностные (относительно исходного раствора) электронные спектры поглощения 0,001М растворов металлов, лигандов и комплексных соединений регистрировали в диапазоне длин волн 190-1100 нм в гальваностатическом режиме. Измерение спектров в процессе электролиза проводилось через 60 с в течение 20 мин в автоматическом режиме на спектрофотометре Agilent 8453. Использовали оригинальную электрохимическую ячейку, оптически прозрачный рабочий электрод из платиновой сетки, вспомогательный Pt-электрод. Применение спектроэлектрохимического метода позволило наблюдать концентрационные изменения, происходящие в приэлектродном слое в режиме реального времени. Регистрировали циклические вольтамперограммы на потенциостате IPC-compact, контролировали кислотность приэлектродного слоя и в объеме раствора.

Проведенные исследования позволили установить, что в процессе электровосстановления на катоде комплексов Cu-Bi-EDTA кинетической кривой расходования разряжающихся частиц соответствует отрицательный пик при 262 нм, при разряде комплексов Cu-Bi-Cit – 246 нм. Интенсивность полос возрастает с увеличением силы тока и времени электролиза. Площадь пика полигетероядерного комплекса соответствует сумме площадей моноядерных комплексов металлов, полосы поглощения гидратированных ионов металлов отсутствуют. Размытые положительные пики при 295 нм (Cu-Bi-EDTA) и 280 нм (Cu-Bi-Cit), появляющиеся при высокой силе тока, интенсивность которых в процессе электролиза проходит через максимум, можно отнести к образованию и разрушению промежуточных соединений. Разряд комплексных ионов металлов включает стадии трансформации полигетероядерного комплекса с образованием промежуточного соединения и его диссоциации на моноядерные комплексы меди и висмута, восстанавливающиеся до металлов.

Анализ циклических вольтамперограмм указывает на необратимость процесса электровосстановления меди и висмута из полигетероядерных комплексов. Изменение кислотности приэлектродного слоя достигает 2,5 единиц pH, зависит от состава раствора и условий электролиза и вызывает процессы протонирования-депротонирования лигандов.



## Исследование структурных особенностей воды и водных растворов с применением метода диэлькометрии

Лаптев Б. И., Сидоренко Г. Н., Горленко Н. П., Жуйкова А. В.  
Сургутский государственный университет, г. Сургут  
E-mail: leka\_8989@inbox.ru

Известно, что вода и водные растворы имеют высокую чувствительность к внешним воздействиям. Поэтому, для выявления структурных особенностей водных систем необходимо проводить исследования с применением неразрушающих методов контроля с использованием широкого диапазона частот – от 1 до  $10^{14}$  Гц. Такой подход позволяет получить данные о молекулярной динамике и структурных превращениях жидких систем при изменении их состава и температуры. При этом мало изучены процессы, протекающие в воде и водных растворах в интервале от  $10^4$  до  $10^6$  Гц.

В работе исследованы дистиллированная вода и водные растворы хлоридов натрия, калия, кальция и магния в концентрациях  $10^{-4}$  М,  $10^{-3}$  М,  $10^{-2}$  М,  $10^{-1}$  М при температуре  $20^{\circ}\text{C}$ . Измерительная ячейка включала стеклянную чашку Петри диаметром 14 см, в которую помещали исследуемые жидкости в количестве 15 мл, а также две полукруглые пластины (обкладки) конденсатора из немагнитного материала (площадью  $64\text{ см}^2$  каждая), находящиеся под дном чашки Петри. При измерении электрической емкости дистиллированной воды и растворов частота тока, подводимого в обкладкам конденсатора, составляла 1, 3, 10, 30, 100 и 300 кГц, плотность тока на электродах не превышала  $30\text{ нА/см}^2$ , а в растворах –  $0,5\text{ мкА/см}^2$ . При этом величина напряжения генератора, подводимого к измерительной ячейке, была обратно пропорциональна его частоте, что позволяло уменьшить зависимость плотности тока через измерительную ячейку от его частоты, но снижало напряженность поля в жидкостях пропорционально частоте тока.

Показано, что при данных условиях проведения эксперимента емкость дистиллированной воды нелинейно и многократно снижается с повышением частоты от 1 до 100 кГц и не изменяется при повышении частоты тока до 300 кГц. В исследованиях с водными растворами NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, по сравнению с дистиллированной водой, их электрическая емкость повышается при всех частотах пропорционально используемым концентрациям. Это повышение наиболее выражено на частотах – 100 кГц и 300 кГц. Так, емкость  $10^{-4}$  М раствора NaCl при частотах 1 кГц и 300 кГц была больше, чем дистиллированной воды на 80% и 30% соответственно. При больших концентрациях растворов указанные различия более значимы. Емкость  $10^{-1}$  М раствора NaCl при частотах 1 кГц и 300 кГц была больше, чем дистиллированной воды в 2 раза и в 20 раз соответственно. Минимально выраженное повышение емкости при  $10^{-3}$  М концентрации растворов солей при частоте тока 300 кГц наблюдалось в растворах NaCl (457%), более выражено изменение в растворе KCl (624%), затем в растворах MgCl<sub>2</sub> (703%) и CaCl<sub>2</sub> (781%).

Наблюдаемые эффекты интерпретированы с позиций существования в воде совокупности двух структур - полимерной (ассоциативной) и мономерной (в виде отдельных диполей) и проявления процессов дальней, полной и неполной гидратации ионов. По результатам экспериментальных исследований рассчитаны собственные частоты колебаний кинетических образований в воде и в водных растворах солей, приведена оценка размеров ассоциатов из упорядоченных областей структурно организованной жидкости, предложен метод качественной оценки структурных изменений в растворах.

## Определение микроконцентраций ионов меди и свинца в серной кислоте марки К инверсионно-вольтамперометрическим методом

Зайцев П. М., Гончаренко Е. А., Матвеева Е. В., Красный Д. В.\*  
ОАО НИУИФ, г. Москва, lab@niuif.ru

\* НПП «Эконикс», г. Москва, econix@econix.com

К качеству серной кислоты марки К, для производства капролактама, предъявляются жесткие требования по содержанию в ней ионов металлов, проявляющих различную валентность и способность прерывать полимеризацию капролактама и тем самым ухудшать качество получаемого полимерного продукта. Содержание таких элементов в кислоте в зависимости от их природы не должно превышать  $1 \times 10^{-5}$  -  $1 \times 10^{-7}$  % масс. При подготовке пробы кислоты к анализу применяют упаривание её объёмов от 20 до 100 см<sup>3</sup>, которое может влиять на результаты анализа вследствие частичного улетучивания содержащихся в ней ионов металлов.

Разработана методика инверсионно-вольтамперометрического определения ионов меди и свинца в серной кислоте марки К, без упаривания, с применением полярографа АВС 1.1 с компьютеризированной программой обработки аналитического сигнала. Анализируемую пробу кислоты около 2 г (1 см<sup>3</sup>) растворяют в 100 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды с последующим определением меди и свинца в полярографируемом растворе с рН = 1,9-3,0. Для устранения влияния органических веществ, присутствующих в кислоте, анализируемый раствор предварительно озонируют в фотолизной камере.

Методика основана на электроосаждении ионов меди (II) и свинца на поверхности ртутно-пленочного углеситалового электрода при потенциале -950 мВ относительно хлоридсеребряного электрода, помещенного в электролитический мостик. Продолжительность накопления от 90 до 270 сек. Развертка потенциала от -80 мВ до +150 мВ, приводящая к окислению электрохимически осажденных атомов меди и свинца. Концентрацию ионов определяли по высоте пика меди  $E_n = -(200 \pm 30)$  мВ и свинца  $E_n = -(430 \pm 30)$  мВ методом стандартных добавок.

Ошибка определения при содержании меди в кислоте  $2 \times 10^{-5}$  % и свинца  $3 \times 10^{-5}$  % составляет 15 % отн.

## **Электрохимические анализаторы серии «Экотест» производства НПП «Эконикс» для определения микро- и макроконцентраций катионов металлов и ХПК в смесях производств гальванотехники и основной химической промышленности**

Красный Д. В., Зайцев П. М.<sup>\*</sup>, Касаткин В. Э., Сурмелёва К. В., Рудягина О. Т.  
НПП «Эконикс», econix@econix.com, \*НИУИФ, г. Москва, lab@niuif.ru

НПП «Эконикс» занимается более 20 лет разработкой, производством и поставкой высокочувствительных и высокоточных лабораторных электрохимических и фотометрических приборов. В настоящее время выпускает компьютеризированный комплекс «Экотест®-АВЛ», разработанный совместно со специалистами ИФХЭ РАН.

Прибор представляет собой универсальный потенциостат/гальваностат для проведения лабораторного анализа проб сырья, технологических смесей, готовой продукции и отходов производства основной и других отраслей химической промышленности и гальванотехники на содержание в них электрохимически активных элементов, а так же для проведения лабораторных исследований в области аналитической химии, коррозии металлов и др.

Анализатор «Экотест®-АВЛ» выпускается в 3-х модификациях. Модификация «Экотест®-АВЛ-В» представляет собой анализатор квадратно-волновой вольтамперометрии в прямом и инверсионном вариантах. Определение проводят, используя метод добавки стандарта.

Разработаны методики определения ионов Cu, Zn, Pb, Ni, Co, Mn, Mo, Hg, I, IO<sup>3-</sup>, Bi. В интервале от 0,1 до 200 мг/дм<sup>3</sup>. Предел обнаружения от 0,01 до 0,05 мг/дм<sup>3</sup>.

Модификация «Экотест®-АВЛ-П1» и «Экотест®-АВЛ-П2» представляют собой универсальные одно-и двухканальный потенциостат/гальваностат с широким набором технических характеристик и режимов работы. На данных модификациях реализуется кулонометрическое определение ионов металлов и состава вещества с точностью не хуже 0,05% отн.

Для экспрессного определения продолжительностью не более 7 минут суммарного содержания органических веществ в анализируемой пробе воды (природной, технической, сточной, донных отложений и др.) разработан ХПК-метр «Экотест-120-ХПК» для химического определения кислорода (ХПК), израсходованного на их окисление. В качестве окислителя применяется церий (IV) в смеси с Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> в присутствии Mn<sup>2+</sup> и Ag<sup>+</sup> в качестве катализаторов. Определение содержания органических веществ проводят по полученному градуировочному графику.

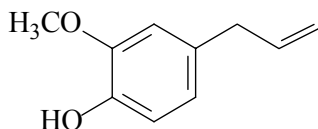
Диапазон определяемых концентраций ХПК от 30 до 1500 мг О/дм<sup>3</sup>.

## Циклическая вольтамперометрия эвгенола в самоорганизующихся средах и ее аналитическое применение

Зиятдинова Г. К., Зиганшина Э. Р., Будников Г. К.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, [Ziyatdinovag@mail.ru](mailto:Ziyatdinovag@mail.ru)

Эвгенол (2-метокси-4-(2-пропенил)фенол) является главным фенольным компонентом гвоздичного масла, обладающим широким спектром проявляемых свойств, в том числе и антиоксидантными.



Как все фенольные соединения, эвгенол легко окисляется, что позволяет использовать электрохимические методы, в частности вольтамперометрию, как для его определения, так и оценки реакционной способности.

Эвгенол нерастворим в воде и обычно определение проводят в органических полярных растворителях (чаще всего метаноле) или в водно-органических средах. Самоорганизующиеся системы на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ) активно используются в органической вольтамперометрии в качестве альтернативы органическим растворителям. Поэтому использование ПАВ для обеспечения солюбилизации эвгенола представляет практический интерес.

Изучено вольтамперометрическое поведение эвгенола в мицеллярных средах катионного (бромид цетилпиридиния), анионного (додецилсульфата натрия) и неионогенных (Brij® 35 и Triton X100) ПАВ. Наилучшие результаты получены в среде неионогенных ПАВ.

Установлено, что эвгенол необратимо окисляется при 0,88 и 0,79 В в среде Brij® 35 и Triton X100, соответственно. Токи окисления эвгенола линейно связаны с  $v^{1/2}$  ( $R=0,9974$  и  $0,9968$  в среде Brij® 35 и Triton X100, соответственно), что подтверждает диффузионную природу отклика. В случае обоих ПАВ наблюдается линейная зависимость токов окисления от концентрации эвгенола (таблица).

Таблица. Аналитические характеристики определения эвгенола в среде 0,1 М  $\text{LiClO}_4$  в 0,1 М ПАВ.

ПАВ	Предел обнаружения, мкМ	Диапазон концентраций, мкМ	Уравнение регрессии $y = a + bx$		R
			a	$b \times 10^{-3}$	
Brij® 35	10	20÷1380	0,06±0,08	9,9±0,1	0,9989
Triton X100	7,5	15÷1230	0,30±0,04	5,01±0,07	0,9987

Проведено определение эвгенола в модельных растворах. Правильность результатов оценена по методу “введено” – “найдено”. Величина относительного стандартного отклонения не превышает 4 %.

Предложен способ прямого вольтамперометрического определения эвгенола в эфирных маслах гвоздики.

Таким образом, использование самоорганизующихся мицеллярных систем на основе ПАВ позволяет солюбилизировать липофильный эвгенол и проводить его определение в водной среде.

## Перспективы использования моносукцината дигидрокверцетина при электрохимическом определении NO

Золотарёв Е. Е., Черников Д. А., Кашевский А.В., Сафронов А. Ю.  
Иркутский государственный университет, г. Иркутск, dean@chem.isu.ru

Дигидрокверцетин (ДКВ) и его водорастворимое производное - моносукцинат дигидрокверцетина (МСДКВ) исследованы с помощью циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии на графитовом электроде (рис.1).

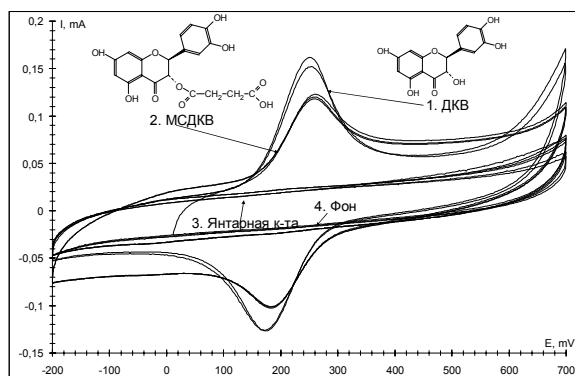


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы, измеренные на немодифицированном графитовом электроде в растворах: (1) – ДКВ; (2) – МСДКВ; (3) - янтарной кислоты и (4) – в 0.1 М фосфатном буферном растворе. рН 7. Концентрации исследованных веществ -  $10^{-3}$  М ,  $v = 20$  мВ/с.

Вольтамперометрические характеристики ДКВ и МСДКВ схожи. Наблюдаемые отличия могут объясняться тем, что диффузия из раствора к поверхности электрода более крупных и более гидрофильных молекул МСДКВ затруднена по сравнению с ДКВ. Янтарная кислота, остаток которой является характерным структурным признаком МСДКВ, в исследованных условиях не проявляет электрохимической активности.

Хроноамперометрически оценены условия и возможные продукты взаимодействия исследованных флавоноидов с нитрит-ионом – исходным субстратом ферментативного синтеза оксида азота (II) в живых организмах. Как следует из данных калибровочного эксперимента и вольтамперометрических измерений, на модифицированном нафием стеклоуглеродном электроде, использованном в качестве рабочего, способны окисляться как ДКВ и МСДКВ, так и оксид азота (рис. 2).

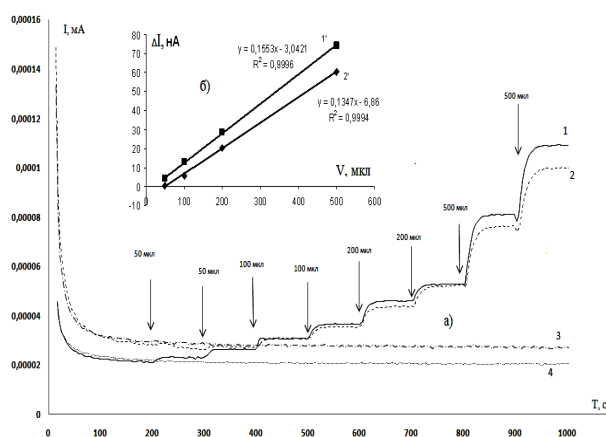


Рис.2. а) Хроноамперограммы, измеренные на стеклоуглеродном электроде, покрытом нафием,  $E = 750$  мВ: добавки аликвот  $5 \times 10^{-4}$  М МСДКВ  
1 —  $10^{-3}$  М  $KNO_2$  в 0,1М  $H_2SO_4$ ;  
2 ••••• 0.1 М  $H_2SO_4$ ; 3, 4 – фоновые кривые: •-•-• -  $10^{-3}$  М  $KNO_2$  в 0.1 М  $H_2SO_4$ ; ---- - 0.1 М  $H_2SO_4$   
б) Калибровочные графики в присутствии: 1' -  $10^{-3}$  М  $KNO_2$  в 0,1 М  $H_2SO_4$ ; 2' - 0.1 М  $H_2SO_4$

Полученные результаты подтверждают возможность участия флавоноидов в ферментативном продуцировании NO, а относительное приращение сигнала, измеряемого при совместном присутствии в растворе флавоноидов и нитрит-иона, может быть использовано для оценки количества оксида азота, генерируемого in-situ.

## **Использование каликсаренов в качестве нейтральных переносчиков для определения ионов аммония методом вольтамперометрии на границе раздела жидкость/жидкость**

Золотов С. А., Владимирова Е. В., Дунаева А. А., Шипуло Е. В., Петрухин О. М.  
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева  
Москва, Миусская пл., 9, e-mail: duim50@gmail.com

Вольтамперометрия на границе раздела двух несмешивающихся растворов электролитов (ГРДНРЭ) является одним из интенсивно развивающихся методов для изучения процессов переноса ионов в системе жидкость/жидкость и позволяет изучить перенос как простых ионов, так и комплексов, образованных катионами с органическими комплексообразующими соединениями.

Применение макроциклических нейтральных соединений в качестве комплексообразователей катионов, анионов и нейтральных низкомолекулярных веществ вызывает значительный научный и практический интерес. Каликсарены являются одним из классов макроциклических молекул, которые широко используются в супрамолекулярной химии благодаря многочисленным областям применения.

В настоящее время в области электрохимических методов анализа всё больше возрастает интерес к каликсаренам, так как достаточно велики возможности направленного синтеза данных соединений, а, следовательно, и возможность создания ионофоров, обладающих наибольшей селективностью по отношению к определяемым ионам. Таким образом, использование каликсаренов в качестве нейтральных переносчиков в методе вольтамперометрии на ГРДНРЭ может привести к немалому улучшению таких характеристик как селективность и предел обнаружения.

Методом вольтамперометрии на ГРДНРЭ был изучен перенос ионов щелочных и щелочноземельных металлов, а также ионов аммония, индуцированный каликсаренами 5,11,17,23-тетра(трет-бутил)-26,28-дигидроксикаликс[4]-25,27-краун-5 эфир, 5,11,17,23-тетра(трет-бутил)-26,28-ди(этоксикарбонилметокси)каликс[4]-25,27-краун-5 эфир, 5,11,17,23-тетра(трет-бутил)-25,26,27,28-тетра(этоксикарбонилметокси)-каликс[4]арен. Определены формальные энергии и потенциалы переноса образующихся комплексов, а также их стехиометрия и значения констант устойчивости. На основании данных исследований подобраны оптимальные условия для определения ионов аммония, определены аналитические характеристики метода (предел обнаружения составил  $3,5 \cdot 10^{-6}$  М). Показана селективность определения иона аммония по отношению к ионам натрия.

## Холинэстеразные биосенсоры на основе углеродных нанотрубок и углеродной сажи

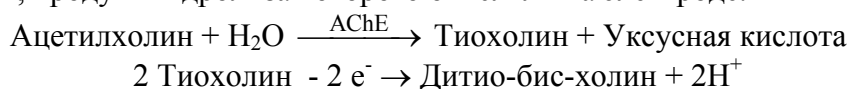
Иванов А. Н., Юнусов Р. Р., Будников Г. К., Евтюгин Г. А.

Химический институт им .А. М.Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета, Казань, 420008, ул. Кремлевская, 18, Alexey.Ivanov@ksu.ru

Создание холинэстеразных биосенсоров обусловлено растущими потребностями в простых, чувствительных и быстрых устройствах для предварительного обнаружения и полуколичественного определения фосфорорганических соединений антихолинэстеразного действия в интересах борьбы с химическим терроризмом и контроля остаточных количеств инсектицидов в продукции сельского хозяйства. Несмотря на то, в настоящее время описаны различные системы электрохимической регистрации активности холинэстеразы и ее ингибирования фосфорорганическими соединениями, остается актуальной задача создания новых биосенсоров с улучшенными аналитическими и операционными характеристиками.

Нами разработаны новых холинэстеразные сенсоры, отличающиеся применением в качестве носителей фермента поликарбокситированных тиакаликсаренов, к которым с помощью карбодиимидного связывания пришивали ацетилхолинэстеразу из электрического угря.

В качестве преобразователя сигнала использовали стеклоуглеродные и печатные графитовые электроды, модифицированные фталоцианином кобальта и одностенными углеродными нанотрубками или черной сажей. Субстратом фермента служил ацетилтиохолин, продукт гидролиза которого окисляли на электроде.



Мерой ингибирования ацетилхолинэстеразы служила степень ингибирования, определяемая как относительное уменьшение тока окисления тиохолина до и после контакта биосенсора с ингибитором. Применение наноразмерных углеродных материалов повышало эффективность сорбционной иммобилизации фермента на макроциклическом носителе, а включение в состав поверхностного слоя тиакаликсаренов снижало время отклика и повышало воспроизводимость сигнала биосенсора на субстрат и модельные ингибиторы – параоксон и малаоксон. Установлены оптимальные условия определения ингибиторов – удельная концентрация фермента, количество дополнительных компонентов поверхностного слоя, рН буферного раствора. Для определения тионовых пестицидов (паратриона и малатиона) предложена процедура их электрохимического окисления электрогенерированным бромом. Разработанные биосенсоры позволяют проводить определение до 0.1 мкг/кг параоксона и 1 мкг/кг малаоксона в воде, виноградном соке и водноорганических экстрактах из зерна при продолжительности инкубирования 15 мин. Рассчитаны значения  $I_{10}$  и  $I_{50}$  (концентрации пестицидов, обуславливающие 10% и 50% ингибирование), характеризующие нижнюю границу определяемых содержаний и чувствительность фермента к ингибитору, соответственно.

Достигнуто рекордное снижение рабочего потенциала биосенсора (возможность регистрации окисления тиохолина при -50 мВ). Рассмотрено влияние конфигурации тиакаликсарена и присутствия в поверхностном слое наноуглеродных материалов на аналитические характеристики определения пестицидов и проявление матричного эффекта.

*Исследования проводили при поддержке РФФИ (грант № 12-03-00395-а).*

## Твердоконтактные ионоселективные электроды, содержащие наноструктурные материалы в составе переходного слоя со смешанной электроно-ионной проводимостью

Иванова Н. М., Михельсон К. Н.

Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет,  
Санкт-Петербург, inm251284@mail.ru

Классические ионоселективные плёночные электроды (ИСЭ) с внутренним водным раствором широко применяются как средства физико-химического анализа. Однако наличие водного раствора, который требует периодического перезаполнения, а также внутреннего электрода, например – хлорсеребряного, несовместимы с современными требованиями дешевизны, простоты миниатюризации и планарной технологии изготовления. Для создания безжидкостных химических сенсоров требуется поиск новых материалов, помимо уже существующих вариантов, например – электропроводящих полимеров [1, 2, 3]. Их способность окисляться или восстанавливаться с участием потенциалопределяющего иона в Red/Ox-процессе обуславливает возможность исключения внутреннего раствора с заменой его на обратимый твёрдый контакт.

В настоящей работе исследованы калийселективные твёрдоконтактные электроды с различными переходными слоями со смешанной электроно-ионной проводимостью. Эти слои содержали наноструктурные материалы и располагались между электронным проводником: графитом и ионным:  $K^+$ -селективной мембраной. В качестве наноструктурных материалов, обеспечивающих смешанную проводимость, использовали графены, полимерный полиамидокислотный комплекс меди Cu(I): ПАК-2-Cu(I), с добавлением обычной сажи и сажи, обогащённой смесью фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ .

Потенциометрические свойства электродов: диапазон и крутизна электродного отклика, селективность, стабильность потенциалов исследовали методом э.д.с. Проводимость и поляризуемость отдельных слоев и электродов в целом исследовали методами хронопотенциометрии и переменноточкового импеданса.

Наиболее перспективными представляются электроды, содержащие в составе переходного слоя электроно-ионный проводник ПАК-2-Cu(I). Его использовали совместно с различными добавками либо электроно-ионнообменной смолы ЭИ-21 в медной форме, либо в форме  $Cu^{2+}:K^+:H^+ = 1:1:0,1$  [3] с внесением и без внесения в такую смесь сажи: обычной и обогащенной фуллеренами. Перспективным оказался также вариант нанесения на графит суспензии фуллереновой сажи в тетрагидрофуране (ТГФ) в качестве переходного слоя, в то время как нанесение суспензии обычной сажи в ТГФ приводит к значительному дрейфу потенциала электродов во времени.

Авторы благодарны д.х.н. А.В. Якиманскому и д.х.н. М.Я. Гойхману (ИВС РАН), любезно предоставившим полимерный комплекс меди ПАК-2-Cu(I).

- [1] Lindfors T., Sjoberg P., Lewenstam A., Ivaska A. *Analyt. Chim. Acta*, 1999, 385, 163.
- [2] J. Heinze, B.A. Frontana-Uribe, S. Ludwigs, *Chem. Rev.* 2010, 110, 4724.
- [3] M.Fibbioli, W.E. Morf, M. Badertscher, N.F. de Rooij, E. Pretsch, *Electroanalysis*, 2000, 12, 1286.
- [4] О.К. Стефанова, Н.В. Рождественская, Б.А. Мухитдинова, Е.Е. Ергожин, О.В. Софронова, Т.Е. Баринава, *Электрохимия*, 1990, 26, 976.



## Потенциометрическое определение мкг-количеств серебра в органических матрицах

Каранди И. В., Буяновская А. Г., Смирнова Н. Н., Васильков А. Ю.

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова (ИНЭОС) РАН, г. Москва, margaret@ineos.ac.ru

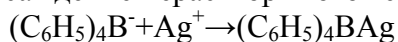
В последнее время всё большее распространение находит применение соединений серебра в качестве антисептических средств. В основе их действия лежит способность серебра тормозить активность ферментов, выполняющих роль биологических катализаторов окислительных процессов в микроорганизмах.

Хорошо известно бактерицидное действие малых концентраций серебра на питьевую воду. 10-30 мг Ag в тонне воды достаточно для предотвращения роста бактерий и других микроорганизмов. Поэтому препараты на основе серебра всё шире используются для стерилизации питьевой воды, входя в состав различных фильтров для её очистки.

Нами исследована возможность определения мкг-количеств серебра, входящего в состав бактерицидных мембранных фильтров на основе полиамида, разработанных в НПП «Технофильтр» (г. Владимир), а также в применяющихся в медицинских целях серебросодержащих нанокompозитах, синтезированных в ИНЭОС РАН. Нанокompозиты серебра привлекают внимание исследователей в связи с их уникальными оптическими, каталитическими и биологическими свойствами и, соответственно, с их возможным применением в таких областях как биология, медицина, физика, химия и др.

Для количественного определения гетероэлементов, в том числе и серебра, в органических матрицах необходимо полное разложение образца путём длительного кипячения в смеси конц. серной и азотной кислот по методу Кьельдаля. Поскольку дальнейшая нейтрализация полученного минерализата щёлочью сопровождается выделением объёмного осадка сульфата, затрудняющего дальнейшее определение серебра без большого разбавления, требовалось найти метод определения серебра непосредственно в сильноокислой среде (pH 1-2).

Нами изучена возможность потенциометрического титрования мкг-количеств серебра в сильноокислых средах с редоксометрическим индикаторным электродом. В качестве титранта был выбран тетрафенилборат натрия. При его взаимодействии с ионами серебра происходит осаждение нерастворимого тетрафенилбората серебра.



При сравнении с такими широко распространёнными титрантами как NaCl, NH<sub>4</sub>CNS показано, что только тетрафенилборат натрия в силу крайне малой растворимости продукта его взаимодействия с Ag<sup>+</sup> при титровании 1×10<sup>-3</sup> М растворов солей нитрата серебра в сильноокислой среде даёт явно выраженный скачок потенциала

При титровании 1×10<sup>-3</sup> М раствора AgNO<sub>3</sub> 1×10<sup>-3</sup> М раствором (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>BNa методом «введено- найдено» (pH 2, n=5, P=0,95) были получены следующие результаты:

Взято Ag, мкг	Найдено Ag, мкг
108,00	107,60±3,68

По разработанной методике проанализировано 17 образцов мембранных фильтров и нанокompозитов с содержанием серебра от 0,05 до 0,7%.

## Потенциометрическое определение пероксидных соединений в полимерных плёнках

Каранди И. В., Булатникова Л. Н.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова  
(ИНЭОС) РАН, Москва, [margaret@ineos.ac.ru](mailto:margaret@ineos.ac.ru)

Пероксидные соединения находят широкое применение в промышленности. Благодаря своим дезинфицирующим, отбеливающим и антисептическим свойствам в косметологии на их основе производят зубные отбеливатели и кремы. Нами исследована возможность анализа средств для отбеливания зубов, представляющих собой полимерные плёнки, в состав которых входят следующие компоненты: Eudragit L-100-55 (сополимер метакриловой кислоты и этилакрилата), Luvishol VA-64 (полимер на основе N-метилпирролидона), полиэтиленгликоль -400, триэтилцитрат, мочевины, поливинилпирролидон и др.

В качестве действующего начала используют такие соединения как пероксид мочевины,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \times 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$ , пероксидон (Н-комплекс поливинилпирролидона с  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $M = 35000-150000$ ). Содержание пероксидов в образцах ~10 %.

Для оценки эффективности действия отбеливающих средств необходимо было найти оптимальный метод анализа полимерных плёнок для контроля за содержанием в них пероксидных соединений.

Известно, что пероксидные соединения могут обладать как окислительными, так и восстановительными свойствами. Нами проведено сравнительное изучение возможности потенциометрического титрования с редоксометрическим индикаторным электродом вышеуказанных пероксидов различными методами с использованием как окислительных ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ), так и восстановительных ( $\text{KI}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , аскорбиновая кислота) реагентов.

Показано, что из окислительных реагентов предпочтительнее использование сульфата церия. Высокая скорость реакции позволяет проводить прямое потенциометрическое титрование с чёткими скачками потенциала. О правильности найденного содержания пероксидов свидетельствовало совпадение результатов, полученных различными аналитическими методами.

Реакции восстановления пероксидов идут во времени и при анализе требуется применение обратного титрования. В качестве восстановительного реагента нами предложено использовать метол-сульфитную смесь, состоящую из сульфита натрия и метола (п-метиламинофенолсульфата) в присутствии щавелевой кислоты в сернокислой среде. Избыток реагента оттитровывали раствором иода. Необходимость контрольного опыта при проведении обратного титрования позволяла избежать погрешностей, связанных с недостаточной устойчивостью реагента и влиянием компонентов смеси.

Выбор метода анализа зависел от растворимости полимерных плёнок (уксусная кислота, этиловый спирт, ацетон и др.)

Анализ искусственных смесей исходных пероксидов с не содержащими пероксиды плёнками показал, что присутствие растворённых полимерных плёнок не влияет на результаты анализа.

Проанализирован ряд образцов отбеливающих средств. Предложены различные варианты методики определения.

# Оценка фазового состава бинарных электролитических осадков методом инверсионной вольтамперометрии

Колпакова Н.А.

Томский политехнический университет, Томск

E-mail: nak@tpu.ru

Электроосаждение сплавов представляет собой один из частных случаев протекания параллельных электрохимических процессов, причем при сплавообразовании они не всегда являются независимыми. Во многих случаях наблюдается взаимное влияние происходящих процессов. Очень часто процесс формирования бинарного сплава нельзя изучить непосредственно по катодным парциальным вольтамперным кривым, так как эти процессы перекрываются процессами восстановления водорода. В работе проведен анализ литературных данных по методам, которые могут быть использованы для изучения фазового состава бинарных электролитических осадков. Отмечается, что чрезвычайно редко для оценки фазовой структуры электролитического осадка используются такие методы, как рентгенофазовый анализ, электронография, очевидно, из-за больших экспериментальных трудностей, связанных с малыми количествами образующегося на электроде вещества.

Целью данной работы было разработать алгоритм исследования фазового состава бинарных электролитических осадков с использованием методов инверсионной вольтамперометрии (ИВ).

Экспериментально установлено, что потенциал анодного пика электроокисления компонента сплава зависит как от фазовой структуры бинарного сплава, так и от того происходит электроокисление компонента из сплава селективно или равномерно.

Разработана теория, позволяющая оценивать смещение потенциала пика селективного электроокисления электроотрицательного компонента сплава в зависимости от фазовой структуры электролитического осадка.

Смещение потенциала анодного пика селективного электроокисления электроотрицательного компонента из твердого раствора или ИМС может быть описано соотношением:

$$\Delta E_{i\dot{a}} = \hat{A}_{i\dot{a}} - \hat{A}_{i\dot{a}}^{\ddot{m}} = \frac{RT}{zF} \ln X_i - \frac{(1 - X_i)^2}{zF} \varepsilon_{\ddot{m}}, \quad (1)$$

где  $\hat{A}_{i\dot{a}}$  – потенциал анодного пика электроотрицательного компонента в чистой фазе;  $\hat{A}_{i\dot{a}}^{\ddot{m}}$  – потенциал анодного пика при его селективном электроокислении из электролитического осадка;  $\varepsilon_{\text{см}}$  – интегральная теплота смешения компонентов при образовании твердого раствора или ИМС;  $X_i$  – мольная доля электроотрицательного компонента в электролитическом осадке. Интегральная теплота смешения компонентов при образовании твердого раствора или ИМС рассчитывалась нами по уравнению Полинга.

Проведен анализ вольтамперных кривых электроокисления электролитических осадков Hg-Pt, Bi-Pt, In-Pt, Pd-Au, Fe-As и др. Во всех случаях на вольтамперных кривых происходит смещение потенциала пика селективного электроокисления электроотрицательного компонента сплава по сравнению с потенциалом электроокисления чистого компонента, появляются дополнительные анодные пики.

## **Исследование антиоксидантного статуса организма при алкоголизме методом вольтамперометрии**

Короткова Е. И., Щербакова А. С, Кротенко Н. М.\*, Бохан Н. А.\*\*\*, Иванова С. А.\*\*  
Воронова О. А., Дорожко Е. В.  
НИ ТПУ, ИПР, eikor@mail.ru, \* СибГМУ, Томск, krovlad@yandex.ru,  
\*\* НИИПЗ СО РАМН, Томск, krovlad@yandex.ru

Высокий уровень потребления алкогольных напитков, увеличение числа больных алкоголизмом, отрицательное влияние злоупотребления алкоголем на здоровье населения выдвинули проблему алкоголизма в число важнейших, имеющих медицинское, социальное и биологическое значение.

При поступлении в организм этилового спирта активируются патологические механизмы, такие, как развитие нарушений звеньев транспорта кислорода, нарушения метаболизма, активация свободнорадикального окисления и формирование синдрома эндогенной интоксикации.

Целью данной работы являлось исследование антиоксидантного статуса больных алкоголизмом в процессе фармакотерапии гепатопротектором «Ремаксолом».

Группу обследованных составили больные алкоголизмом в возрасте 35-55 лет, проходивших курс лечения и реабилитации в отделении аддиктивных состояний клиник НИИ психического здоровья СО РАМН (Томск). У наблюдаемых пациентов полностью сформировалось первичное патологическое влечение к алкоголю, утрата количественного контроля, максимальная толерантность к алкоголю, развернутый абстинентный синдром.

Исследование суммарной антиоксидантной активности (АОА) сыворотки крови людей больных алкоголизмом осуществлялась на разных этапах лечения методом катодной вольтамперометрии с помощью автоматизированного анализатора «Анализатор АОА» (ООО «НПП Полиант», Томск). Исследование суммарной АОА сыворотки крови осуществлялось при помощи регистрации вольтамперограмм катодного восстановления кислорода без и с последующим добавлением сыворотки крови в раствор фонового буферного электролита с рН 6.86. Суммарная АОА сыворотки крови определялась по степени изменения предельного тока электровосстановления кислорода с добавкой объекта исследования.

В работе выявлена корреляция между показателями суммарной АОА сыворотки крови пациентов и эффективностью их лечения. Низкая суммарная АОА сыворотки крови пациентов при поступлении в стационар, по-видимому, объясняется депрессивным состоянием организма после периода длительного употребления алкоголя. Токсические эффекты этанола истощают протекторные системы крови. На завершающем этапе лечения (7-10 день пребывания в стационаре) наблюдалось значительное повышение суммарной АОА сыворотки крови для всех исследуемых пациентов. Вероятно, это связано с увеличением секреции веществ антиоксидантной природы в крови больных алкоголизмом.

Таким образом, гепатопротектор «Ремаксол» оказывает положительное влияние на антиоксидантный статус у больных алкоголизмом в динамике фармакотерапии абстинентного синдрома.

*Работа выполнена в рамках ФЦП (ГК № 14.740.11.1369) и гранта РФФИ № 10-08-00306-а.*

# Регистрация межмолекулярного электронного переноса в цитохром Р450 содержащих системах электрохимическими методами

Кузиков А. В., Супрун Е. В., Шумянцева В. В., Арчаков А. И.  
Научно-исследовательский институт биомедицинской химии имени  
В. Н. Ореховича РАМН, Москва, alexejc@yandex.ru

Перенос электрона между белками и белковыми комплексами лежит в основе таких важнейших биохимических процессов, как клеточное дыхание, окисление различных метаболитов в микросомах печени и фотосинтез [1]. Фундаментальная особенность биологических систем – осуществление окислительно-восстановительных реакций с участием ферментов и белковых переносчиков электрона. Организация клеточных структур обеспечивает направленный перенос электронов от одних компонентов к другим, создавая своеобразные микротоки. Перенос электронов идёт по пути, заданному термодинамикой и кинетикой взаимодействия между переносчиками электрона. Электрон переходит от переносчика с более отрицательным потенциалом к переносчику с более положительным [2].

Разработка подхода электрохимической регистрации прямого межмолекулярного переноса электронов в белок-белковых комплексах даёт возможность функциональной оценки межмолекулярных белковых взаимодействий.

Целью данной работы явилась разработка алгоритма регистрации межмолекулярного электронного переноса электрохимическими методами в цитохром Р450 содержащих системах на примере следующих модельных систем: цитохром  $b_5$ +цитохром  $c$ ; СУР3А4+цитохром  $c$ . В качестве контрольного белка использовали бычий сывороточный альбумин (BSA).

Межмолекулярный перенос электронов изучался методом циклической вольтамперометрии на печатных графитовых электродах (ПГЭ) с иммобилизованными  $\text{cyt } b_5\text{-Fe(III)}$  и  $\text{СУР3А4-Fe(III)}$ . В качестве акцептора электронов использовался  $\text{cyt } c\text{-Fe(III)}$ . Для осуществления межмолекулярного электронного переноса  $\text{cyt } b_5$  и  $\text{СУР3А4}$  должны находиться в восстановленном состоянии ( $\text{Fe(II)}$ ). В настоящей работе, для смещения равновесия в сторону  $\text{Fe(II)}$  формы  $\text{cyt } b_5$  и  $\text{СУР3А4}$  применялось электрохимическое восстановление [3]. После электрохимического восстановления в системы ПГЭ/ $\text{cyt } b_5$  и ПГЭ/ $\text{СУР3А4}$  в ячейку вносился  $\text{cyt } c$ . Регистрировалось соотношение высот анодного и катодного пиков  $\text{cyt } c$ . Соотношения высот анодного и катодного пиков в системе ПГЭ/ $\text{BSA}+\text{cyt } c$  составило  $\approx 2$ , в системах ПГЭ/ $\text{cyt } b_5+\text{cyt } c$  и ПГЭ/ $\text{СУР3А4}+\text{cyt } c \approx 7$ . На основании сравнения анодно/катодных соотношений, можно сделать заключение о том, что по сравнению с системой ПГЭ/ $\text{BSA}+\text{cyt } c$ , в системах ПГЭ/ $\text{cyt } b_5+\text{cyt } c$  и ПГЭ/ $\text{СУР3А4}+\text{cyt } c$  преобладает восстановленная форма цитохрома  $c$ . Эти данные могут свидетельствовать о прямом межмолекулярном электронном переносе в системах  $\text{cyt } b_5/\text{cyt } c$  и  $\text{СУР3А4}/\text{cyt } c$ .

## Литература

- [1] Постникова Г.Б. Биофизика, Том XXXI, вып. 1. 1985, 163-175.
- [2] С. Д. Варфоломеев. Химическая энзимология: Учебник, Москва, Издательский центр «Академия», 2005. 480 с.
- [3] Victoria V. Shumyantseva, Tatiana V. Buiko, Alexandr I. Archakov. Journal of Inorganic Biochemistry 99 (2005), 1051-1063.

## Инверсионно-вольтамперометрическое определение благородных металлов

Волкова Г. В., Щеглова Н. В., Кутубаева К. Р., Першина Е. В., Шамсутдинова К. Р.  
Сибирский федеральный университет, Красноярск, e-mail: nat42315274@yandex.ru

Данная работа посвящена разработке методов инверсионно-вольтамперометрического определения благородных металлов в рудах и промышленных объектах, так как Россия входит в тройку лидеров по производству платиновых металлов. Уникальные свойства этих металлов обуславливают всё возрастающее потребление их в различных областях промышленности. Метод инверсионной вольтамперометрии обладает рядом преимуществ: высокой чувствительностью, возможностью работы с малыми количествами вещества и определения (из одной пробы) до пяти элементов, экспрессностью и экономичностью.

Основное внимание было уделено анализу хлоридных и нитритных комплексов платиновых металлов.

Подобраны оптимальные параметры вольтамперометрического определения родия и иридия с двумя типами индикаторных электродов в хлоридной среде с использованием вольтамперометрического анализатора ГА-4. Установлены время (80-120 секунд) и потенциалы накопления металлов: для родия -0,600 В, для иридия -0,800 В. Подобраны природа и состав фоновых электролитов (муравьиная и хлороводородная кислоты). Чувствительность определения обоих элементов составила 0,005 мг/л. Диапазон определения Ir (III,IV) (0,005 – 2,100 мг/л) шире, чем для Rh (III) (0,005-1,000 мг/л). Ошибка определения не превышает 10%. Разработанные методики опробованы на модельных и производственных растворах в пробах руд благородных и цветных металлов Таёжного месторождения Приморского края.

При определении микроколичеств платины и палладия была исследована серия фоновых электролитов, из которых пригодными являются: серная кислота для определения хлоридных и нитритных комплексов палладия (0,1 – 2,0 мг/л и 0,1 – 5,0 мг/л); соляная кислота для определения хлоридных комплексов палладия и платины (0,05 – 2,5 мг/л и 0,1 – 1,5 мг/л); нитрат калия для определения нитритных комплексов палладия и платины (0,05 – 3,0 мг/л и 0,1 – 2,0 мг/л). Выбраны оптимальные условия определения платины и палладия с использованием углеродсодержащего электрода. Установлены оптимальное время (150-250 с) и величина потенциала накопления: -0,500 В для растворов палладия; -0,600 В для растворов платины. Потенциал полуволны для палладия составляет 0,8 В, для комплексов платины – 0,4 В. Скорость развертки 40 мВ/с.

Большой интерес представляет пара платиновых металлов платина-родий, так как данный сплав используется в качестве катализаторов. Фоновыми электролитами являлись 2М HCl, концентрированная муравьиная кислота, 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Пригодным фоновым электролитом для вольтамперометрического определения исследуемых металлов является 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Использовали углеродсодержащий электрод. Потенциал анодного растворения платины равен 0,4 В, родия – 0,6 В. Диапазон определяемых концентраций составил 0,01 – 1,00 мг/л.

Серебро и золото часто сопутствуют друг другу, как в природных объектах, так и в ювелирных изделиях. В качестве фона был выбран 1М раствор KNO<sub>3</sub>. Развертка потенциала от -0,2 В до 0,9 В; скорость развертки 40 мВ/с; потенциал анодного растворения серебра равен 0,2 В, золота – 0,8 В. Соотношение Ag:Au при котором возможно раздельное их определение при совместном присутствии от 1:2 до 2:1.

## Локальная хроноамперометрия гетерогенных сплавов

Мажаева О. А., Рублинецкая Ю. В., Слепушкин В. В., Коврига Ю. П.  
Самарский государственный технический университет, г. Самара  
E-mail: [july\\_rub@mail.ru](mailto:july_rub@mail.ru)

Метод локального электрохимического анализа (ЛЭА) основан на анодной или катодной поляризации отдельных небольших участков ( $S = 0,2—10,0 \text{ мм}^2$ ) поверхности объекта в прижимной электролитической ячейке [1]. Ячейка – это двухэлектродная система, состоящая из корпуса, заполненного фоновым электролитом, противоэлектрода и рабочего электрода. Роль последнего выполняет поверхность исследуемого материала, обладающего достаточной электропроводностью, например, металлы и сплавы.

Источником информации в ЛЭА служат поляризационные кривые, полученные в гальваностатическом ( $I = \text{const}$ ), потенциостатическом ( $E = \text{const}$ ) и потенциодинамическом ( $E = E_n + vt$ ) режимах поляризации поверхности рабочего электрода. Характер поляризационных кривых определяется фазовым составом и распределением фаз или фазовых слоев в матрице исследуемого объекта.

Рассмотрены особенности локального электрохимического анализа гетерогенных сплавов в условиях потенциостатического режима ( $E = \text{const}$ ). Аналитическим сигналом, в этом случае, является время ( $t_i$ ) и количество электричества ( $Q_i$ ), затраченные на процесс растворения металла или фаз сплава. Для процесса растворения чистых металлов или чистых фаз, составляющих матрицу сплава можно представить следующие выражения

$$t_m = \frac{4D}{\pi} \left( \frac{nFSC_H R_o}{\Delta E} \right)^2 \quad (1)$$

и

$$Q_m = \frac{4DR_o}{\pi\Delta E} (nFSC_H)^2, \quad (2)$$

а для процесса растворения фазы из матрицы сплава

$$Q_{\phi_i} = \frac{Q_{\phi_i}}{1 + \frac{C_{\phi_j}}{C_{\phi_i}} \cdot \frac{\gamma_{\phi_i}}{\gamma_{\phi_j}} \cdot (a \cdot C_{\phi_i} + b)}. \quad (3)$$

Предложенные уравнения проверены на примере термических сплавов Zn-Cd и Pb-Sb.

### Литература

[1] Слепушкин В.В., Рублинецкая Ю.В. Локальный электрохимический анализ М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. 312 с.

## **Влияние параметров минерализации при анализе проб со сложной органической матрицей на погрешность вольтамперометрического определения металлов**

Максимчук И. О., Тишкина Ю .Н., Пикула Н. П., Слепченко Г. Б.  
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
г. Томск e-mail: microlab@tpu.ru

Пищевые продукты и биообъекты являются одними из самых сложных объектов для определения в них токсичных металлов. Прежде всего - это сложность химического состава, обусловленная присутствием в них основной массы таких компонентов, как белки, жиры, углеводы, а в примесях - практически всех классов органических соединений, которые необходимо удалять перед определением следов элементов. Целью данной работы являлась оценка погрешности вольтамперометрического определения тяжелых металлов при изменении основных параметров минерализации, в частности от количества добавляемой азотной кислоты и ее соотношения с перекисью водорода различных пищевых продуктов.

При проведении анализа гомогенизированные пробы вначале обрабатывали одной азотной кислотой при температуре разложения чуть ниже температуры кипения азотной кислоты (менее 130 °С). А затем, при охлаждении, вносили перекись водорода, избегая разбрызгивания. Остаток упаривали до влажных солей и снова обрабатывали смесью азотной кислоты и перекиси водорода, стараясь как можно полнее провести разложение, не обугливая остаток. Прокаливание незначительного остатка органических веществ проводили при температуре (450±10)°С. Объем азотной кислоты изменяли от 0,2 до 5,0 мл.

В результате большого экспериментального материала, полученного при анализе пищевых продуктов с различными группами органической матрицы (белков, жиров и углеводов), получены зависимости характеристики погрешности определения содержания цинка, свинца, кадмия и меди в зависимости от количества добавляемой азотной кислоты и ее соотношения с перекисью водорода. Показано, что при анализе проб пищевых продуктов на основе углеводов погрешность определения не превышает 27% в достаточно широком диапазоне соотношения окислителей, а для проб на основе белков и жиров даже незначительное отклонение в соотношениях окислителей приводит к резкому увеличению погрешностей определения металлов

На основе проведенных оценок даны рекомендации по обоснованию выбора условий предварительной подготовки различных проб со сложной органической матрицей, при анализе которых характеристика погрешности определения металлов не превышает 30%.



## Сенсорные свойства наночастиц висмута в основных вариантах концентрирования ИВ метода

Малахова Н. А.\*, Пьянкова Л. А., Сараева С. Ю.\*, Стожко Н. Ю.

Уральский государственный экономический университет, Екатеринбург

\*Уральский федеральный университет имени первого Президента России

Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, n.a.malahova@ustu.ru

Известно, что электрохимические сенсоры, изготовленные на основе наночастиц металлов, обладают лучшими аналитическими характеристиками по сравнению с сенсорами, модифицированными металлом в макросостоянии. На рис. 1 приведена зависимость максимального тока превращения концентрата от массы наночастиц висмута на поверхности толстопленочного углеродсодержащего электрода (ТУЭ) в трех основных вариантах концентрирования метода инверсионной вольтамперометрии (ИВ): разряде ионов металлов на поверхности электрода (I); образовании малорастворимого химического соединения с материалом сенсора (II); адсорбционном концентрировании (III).

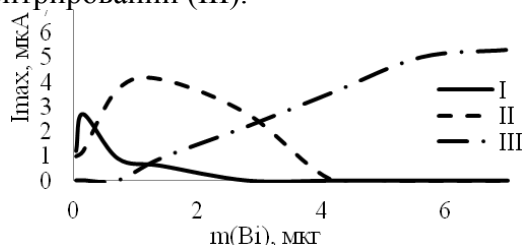


Рисунок 1. Зависимости максимальных токов превращения концентрата от массы наночастиц висмута на поверхности ТУЭ в разных вариантах концентрирования

Рисунок достаточно наглядно демонстрирует влияние массы наночастиц на поверхности ТУЭ на чувствительность сенсоров, модифицированных наночастицами висмута. Для концентрирования цинка, кадмия и свинца в результате разряда ионов металлов (тип I) оптимальной является масса частиц, равная 0,14 мкг, при которой наночастицы висмута на поверхности электрода не образуют агломератов, и, скорее всего, имеют такие же размеры, как в исходной модифицирующей суспензии ( $30 \pm 5$  нм). Для определения сульфид-ионов (тип II) оптимальной является масса частиц на уровне 1,4 мкг. При этом на поверхности электрода образуются агломераты размером  $181 \pm 7$  нм (рис. 2а). При адсорбции диметилглиоксимата никеля (тип III) оптимальная масса частиц составляет 5,6 мкг. При этом на поверхности электрода образуются еще большие агломераты размером  $380 \pm 76$  нм (рис. 2б).

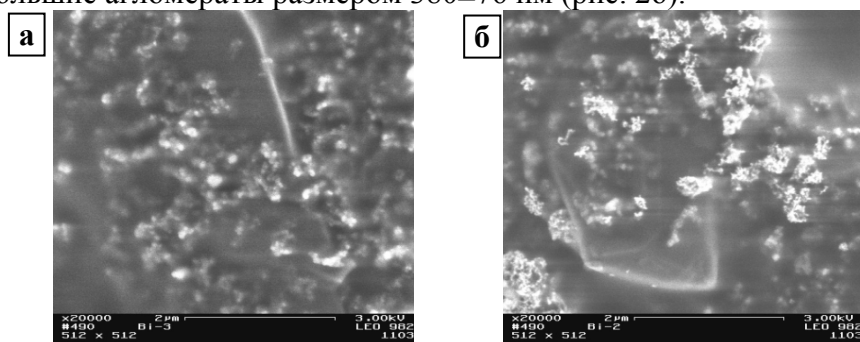


Рисунок 2. Микрофотографии поверхности ТУЭ, модифицированных наночастицами с массой висмута на поверхности 1,4 мкг (а) и 5,6 мкг (б).

Увеличение  $\times 20000$

а

Таким образом, впервые показано, что существенное влияние на аналитические характеристики сенсоров оказывает не только размер наночастиц металл-модификатора, но и их масса и распределение по поверхности электрода. Это важно учитывать при создании новых вольтамперометрических сенсоров на основе наночастиц различных металлов.

## Редокс-потенциометрическое определение ванадия в сырой нефти и продуктах ее переработки

Янкина И. Г., Малука Л. М.

Кубанский государственный технологический университет, г. Краснодар,  
Maluka@kubstu.ru

Проблема разработки быстрых и точных методов определения ванадия в сырой нефти и продуктах её переработки весьма актуальна для нефтяной промышленности. Ванадий оказывает большое влияние на формирование агрегативной структуры нефтей. Определение микроэлементного состава нефтей, в т.ч. содержания ванадия, представляет интерес для совершенствования технологий нефтеперерабатывающей промышленности в связи с вредным воздействием металлов на процессы нефтепереработки, а также эксплуатационные свойства продуктов нефтепереработки. Ванадий является индикатором, с помощью которого предложено идентифицировать источники нефтяных загрязнений. Для определения ванадия применяют достаточно высокочувствительный фотометрический метод. Недостатком этого метода является длительность и трудоёмкость. Широкому применению методов атомно-абсорбционной спектроскопии, ЭПР-спектроскопии, жидкостной хроматографии препятствует высокая стоимость оборудования, особые требования к квалификации персонала.

Анализ тенденций развития отечественного и зарубежного производственно-аналитического контроля в различных отраслях промышленности, окружающей среды позволяет сделать вывод о все большем применении в анализе инструментальных электрохимических методов, в том числе потенциометрии с использованием простых в эксплуатации, доступных по цене иономеров, позволяющих проводить массовые анализы разнообразных объектов, обеспечивающих возможность автоматизации процессов контроля.

Нами разработан редокс-потенциометрический метод определения ванадия в сырой нефти и продуктах её переработки. Теоретическая модель аналитического сигнала построена на окислительно-восстановительном взаимодействии  $V(V)$  с  $KI$  и ионами  $Ce(III)$ . Нами установлены условия надежного измерения сигнала в ходе исследования электродной функции микроплатинового электрода в зависимости от природы растворителя, состава фонового электролита, pH растворов. В качестве растворителей нами исследованы изопропиловый и этиловый спирты, хлороформ, тетрагидрофуран, диметилсульфоксид. Подобраны оптимальные концентрации растворителей, pH растворов для получения прямолинейной зависимости  $E - \lg C_{V(V)}$ , позволяющей проводить определение как по методу градуировочного графика, так и по методу добавки стандарта. Выбор валентного состояния ванадия обусловлен результатами проведенного нами анализа ЯМР-спектров.

Интервал определяемых содержаний ванадия в нефти и нефтепродуктах 0,26 -120 мг/кг для системы  $V(V) - KI$ ; 1,45 – 105 мг/кг — для системы  $V(V) - Ce(III)$ . Время выполнения одного анализа 5 мин. Относительная ошибка определения не превышает  $\pm 7\%$ , что приемлемо для экспресс-анализа. В ходе метрологических исследований были оценены следующие метрологические характеристики: дисперсия, показатели точности, а также проведен контроль стабильности характеристики повторяемости. Оценка систем погрешностей позволила сделать выводы о том, что результаты анализа характеризуются стабильностью.

В качестве арбитражного метода применяли атомно-абсорбционную спектроскопию.

# Синтез ферроценмодифицированных магнитных нанокompозитов и использование их для электрохимического определения *E. Coli*

Малышева Н. Н., Утепова И. А., Козицина А. Н., Чупахин О. Н., Матерн А. И.  
Уральский федеральный университет имени первого Президента России  
Б. Н.Ельцина», г. Екатеринбург, natalymalysheva@mail.ru

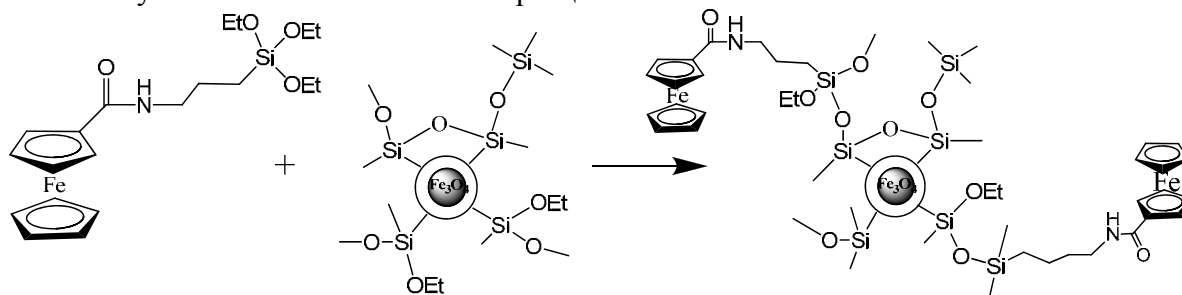
Методы специфического иммуноанализа широко применяют в таких прикладных областях, как медицина, мониторинг качества воды, проверка безопасности продуктов и т. д. В клинической практике микробиологические анализы имеют особое значение и играют главную роль в диагностике инфекций и (или) в выборе надлежащих препаратов для лечения в случае инфекции.

Высокая чувствительность и селективность, оперативность получения результата, возможность работы в полевых условиях позволяют предложить для целей экспресс-диагностики электрохимические аналитические системы на основе функциональных композитных наноматериалов. Метод основан на использовании магнитного нанокompозита, взаимодействующего с микроорганизмами, служащего меткой и источником получения прямого электрохимического аналитического сигнала, с последующим специфическим взаимодействием микроорганизмов, меченных нанокompозитами с антителами, предварительно иммобилизованными на рабочем электроде.

Преимуществами предлагаемого метода являются: существенное сокращение времени анализа, отсутствие проблемы белкового загрязнения трансдьюсера, необходимости применения ферментов, как дорогих и быстро теряющих свою активность реагентов, а также сопутствующих им субстратов.

Целью работы являлась разработка методов получения и изучение полимерных нанокompозитов, включающих наночастицы  $Fe_3O_4$ , модифицированное ферроценом оксидкремниевое покрытие, обеспечивающее высокоэффективную адсорбцию нанокompозитов на клетках, а также служащее источником аналитического сигнала.

Получены нанокompозитные образцы:



Для полученного образца зарегистрированы циклические вольтамперограммы. Получена линейная зависимость величины тока окисления (потенциал 0,53 мВ) от содержания нанокompозитов в исходной суспензии.

Уравнение регрессии  $I = 0.0637 \cdot C - 0.0326$

Получена линейная зависимость логарифма тока окисления нанокompозита от концентрации бактерий *E. Coli*.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке программы «У.М.Н.И.К.» (тема № 9 проекта 14151)*

# Амперометрическое детектирование ксантина, гипоксантина и мочевой кислоты на электроде, модифицированном углеродными нанотрубками с иммобилизованным оксидом иридия

Шайдарова Л. Г., Челнокова И. А., Махмутова Г. Ф., Дегтева М. А., Гедмина А. В., Будников Г. К.

Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
Химический институт им. А.М. Бутлерова, г. Казань  
mahmutova\_guzel@mail.ru

Ксантин (Кс), гипоксантин (ГКс) и мочевая кислота (МК) являются продуктами метаболизма пуриновых нуклеотидов. Контроль содержания этих веществ позволяет диагностировать на ранней стадии многие заболевания, в том числе гиперурикемию, подагру, гипоурикемию, ксантинурию, почечную недостаточность и др. Для определения Кс, ГКс и МК используют различные физико-химические методы, в том числе вольтамперометрию с химическими модифицированными электродами (ХМЭ). В качестве модификаторов широко используют платиновые металлы и их соединения. Для повышения каталитической активности соединений металлов осуществляют их иммобилизацию на поверхности углеродных электродов с нанесенными углеродными нанотрубками (УНТ), которые обладают высокой удельной поверхностью и электропроводностью.

Сопоставлены электрокаталитические свойства оксида иридия ( $\text{IrO}_x$ ), электроосажденного на поверхности немодифицированного и модифицированного углеродными нанотрубками электрода из стеклоуглерода (СУ), при окислении ксантина, гипоксантина и мочевой кислоты.

В нейтральной среде Кс и МК окисляются на немодифицированном СУ в далекой области потенциалов (при  $E > 0.95$  В и  $E > 0.65$  В соответственно), ГКс не окисляется в рабочей области потенциалов. Установлено, что УНТ и  $\text{IrO}_x$  проявляют каталитическую активность при окислении Кс, ГКс и МК. Катализ проявляется в уменьшении перенапряжения окисления субстрата и увеличении тока окисления модификатора. Осаждение оксида  $\text{IrO}_x$  на поверхности электрода, модифицированного УНТ, приводит к увеличению каталитического эффекта при окислении Кс, ГКс и МК. При этом каталитический отклик ХМЭ отличается высокой стабильностью и воспроизводимостью.

Установлена возможность совместного определения Кс, ГКс и МК на ХМЭ на основе УНТ с электроосажденным оксидом  $\text{IrO}_x$  ( $\text{IrO}_x$ -УНТ-СУ). Достигнутая разность потенциалов пиков окисления рассматриваемых биологически активных соединений (БАВ) на этом ХМЭ составляет 350 - 400 мВ.

Разработан способ амперометрического детектирования Кс, ГКс и МК на электроде  $\text{IrO}_x$ -УНТ-СУ в условиях проточно-инжекционного анализа (ПИА). Изучено влияние гидродинамических и электрохимических параметров ПИА-системы на величину аналитического сигнала. Воспроизводимость контура и высоты ПИА-сигнала удовлетворительная ( $S_r < 0.05$ ). Использование электрокаталитического отклика ХМЭ в ПИА-условиях позволяет обеспечить производительность до 60 проб/ч. Зависимость величины ПИА-сигнала от концентрации БАВ линейна в интервале от  $1 \times 10^{-6}$  М до  $5 \times 10^{-2}$  М. Разработанный способ использован для определения Кс, ГКс и МК в биологических жидкостях.

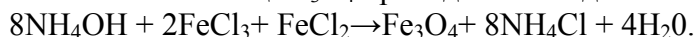
## Исследование электрохимических превращений наночастиц магнетита в апротонных средах

Митрофанова Т. С., Глазырина Ю. А., Матерн А. И., Иванова А. В., Козицина А. Н.  
Уральский федеральный университет имени первого Президента РФ  
Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, tanyamitrofanova1990@mail.ru

Получение аналитического сигнала от наночастиц (метки в иммуноанализе) в водных растворах электролитов весьма привлекательно, поскольку вода является естественной средой обитания микроорганизмов. Однако в водных растворах рабочая область потенциалов ограничена потенциалами разряда ионизации воды. Перспективным для электрохимических исследований является использование апротонных органических растворителей, поскольку в таких растворах все ионы водорода находятся в связанном состоянии, что позволяет значительно расширить рабочий диапазон потенциалов и соответственно круг наноматериалов, которые могут служить сигналообразующей меткой в иммуноанализе.

Данная работа посвящена исследованию электрохимических превращений наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  с целью дальнейшего использования в качестве электроактивной метки в иммуноанализе.

Синтез наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  проводили методом соосаждения [1]:

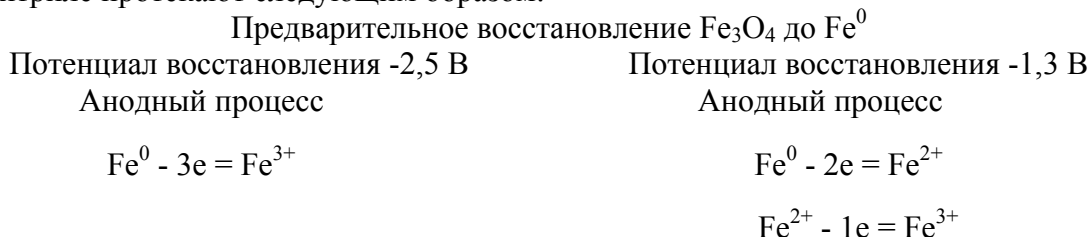


Методом электронной микроскопии определили, что полученные частицы имеют размер 10 нм. В номинально 10-нанометровом материале было обнаружено всего 8,9% частиц диаметром 50 нм или выше.

Электрохимические исследования проводили в трехэлектродной ячейке с рабочим платиновым электродом. В качестве фонового электролита использовали 0,1 М раствор  $\text{LiClO}_4$  в ацетонитриле.

Инверсионно-вольтамперометрические исследования показали, что при изменении потенциала предварительного электролиза, существенно изменяется вид анодной ветви вольтамперограммы. Полученные анодные сигналы различаются как по величине предельного диффузионного тока, так и по значению потенциала окисления железа. Так при наложении потенциала предварительного восстановления -2,5 В наблюдается один анодный сигнал при потенциале -1,1 В, а в случае наложения потенциала предварительного восстановления -1,3 В, на анодной ветви ЦВА наблюдается 2 анодных сигнала при потенциалах -1,05 В и -0,9 В соответственно.

Анализируя результаты, полученные методом инверсионной вольтамперометрии, можно предположить, что электрохимические превращения наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в ацетонитриле протекают следующим образом:



Предложенные механизмы электропревращений наночастиц были подтверждены методом хронопотенциометрии в гальваностатическом режиме, а также методом качественного определения продуктов электрохимических реакций.

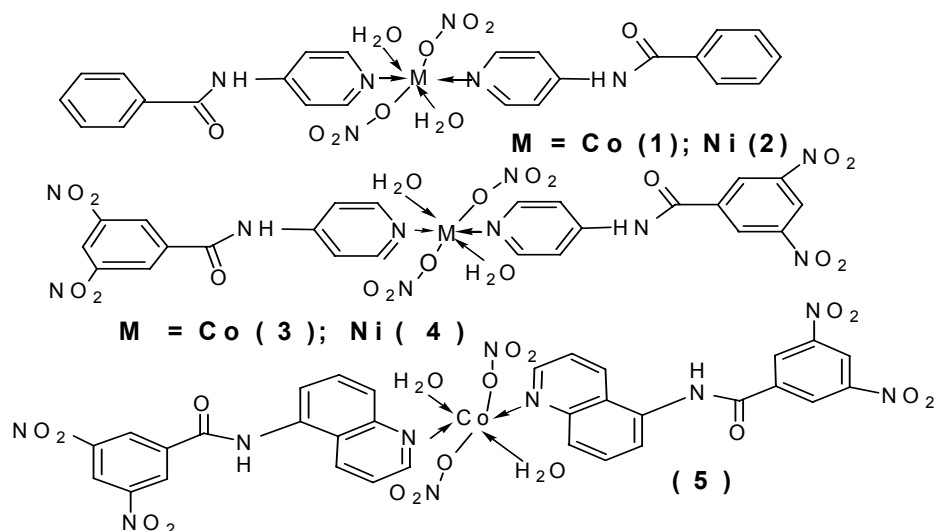
[1] Massart R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acid media. IEEE Trans Magn MAG-17(2): 1247-1248, 1981.

## Ионоселективные электроды на основе новых донорно-акцепторных металлокомплексов

Немилова М. Ю., Шведене Н. В., Михалев О. В., Ильина И. Г.  
Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия, E-mail: mnemilova@mail.ru

Ионоселективные электроды (ИСЭ) благодаря своей селективности, экспрессности и простоте измерений в течение многих лет используются для определения широкого ряда катионов и анионов. Однако с каждым годом возрастают требования к качеству анализа различных объектов. В связи с этим возникает необходимость поиска новых мембраноактивных соединений для улучшения электродных свойств мембранных ИСЭ.

В настоящей работе в качестве активного компонента мембраны ИСЭ исследованы новые донорно-акцепторные комплексы 3-d переходных металлов общего вида А—Х—D, так называемые автокомплексы, где электроноакцепторные (А) и электронодонорные (D) фрагменты, скомбинированные в одной и той же молекуле, разделены изолирующей мостиковой группировкой – спейсером (Х).



Каждое из приведенных выше донорно-акцепторных металлокомплексных соединений (1—5) исследовано в качестве электродноактивного вещества. Приготовлена и изучена пластифицированная мембрана ИСЭ следующего состава: донорно-акцепторный металлокомплекс – 2% масс., поливинилхлорид (ПВХ) – 32,7% масс., пластификатор о-нитрофенилоктиловый эфир (о-НФОЭ) – 65,3% масс.

Наилучшие электродные свойства: в растворах нитрата и роданида наблюдали для мембран на основе Со-содержащих соединений (1,3,5). Рабочая область pH составила 4.3 - 9.5.

Методом бионных потенциалов оценена селективность ИСЭ к нитрату и роданиду в присутствии посторонних анионов. Из результатов исследования следует, что определению нитрата не мешают сульфат-, фторид-, хлорид-, ацетат, нитрит-, бромид-, и ацетат-ионы, на определение роданид-иона не влияет также и наличие в растворе иодида, бензоата и салицилата.

## Исследование устойчивости комплексов таурина с ионами металлов потенциометрическим методом

Неудачина Л. К., Петрова Ю. С.

Уральский федеральный университет им. первого Президента России  
Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Ludmila.Neudachina@usu.ru

Таурин – 2-аминоэтансульфокислота – является биологически активным веществом. Благодаря наличию в своем составе функциональных сульфо- и аминогрупп таурин является потенциальным лигандом по отношению к ионам щелочно-земельных и переходных металлов. Однако, несмотря на это, комплексообразующие свойства таурина практически не описаны в литературе.

Целью настоящего исследования является исследование устойчивости комплексов таурина с ионами металлов потенциометрическим методом.

Потенциометрическое титрование водных растворов проводили в инертной атмосфере азота при ионной силе  $\mu$  0.1 М КСl (KNO<sub>3</sub>) и 20±1°C, используя иономер И-160МИ, оснащенный стеклянным (ЭС-10603) и насыщенным хлоридсеребряным (ЭСр-10103) электродами. Расчет констант устойчивости таурина с ионами металлов проводили по уравнению Ирвинга-Россотти [1] с использованием данных потенциометрического титрования растворов, содержащих лиганд и металл в соотношении 2:1 (30:1 в случае меди (II) и цинка (II)), свободным от карбонатов раствором гидроксида калия. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица. Константы устойчивости комплексов таурина с ионами металлов состава 1:1 ( $\lg\beta_1$ ) и 1:2 ( $\lg\beta_2$ ) металл:лиганд

Ион металла	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$
Mg(II)	2.80±0.26	6.28±0.02
Ca(II)	2.78±0.13	6.25±0.02
Sr(II)	2.57±0.17	6.18±0.01
Ba(II)	2.46±0.18	6.17±0.02
Cu(II)	3.56±0.07	6.52±0.20
Zn(II)	–	5.00±0.03
Ni(II)	2.77±0.05	5.52±0.14
Co(II)	2.09±0.34	5.37±0.10
Mn(II)	–	5.28±0.07
Ag(I)	3.05±0.05	6.41±0.01
Cd(II)	2.78±0.03	5.28±0.11

Анализируя полученные данные (таблица), можно сделать вывод о том, что наибольшей устойчивостью обладают комплексы таурина с ионами меди (II) и серебра (I). Ионы переходных металлов по устойчивости комплексов с таурином состава 1:2 (металл:таурин) можно расположить в следующей последовательности: Mn(II)<Co(II)<Ni(II)<Cu(II)>Zn(II), что соответствует ряду Ирвинга-Вильямса [1].

Таким образом, можно заключить, что таурин является перспективным прекурсором для синтеза новых аналитических реагентов и сорбентов.

[1]. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. – М.: Мир. 1979. 376 с.

## Каким должен быть практикум по электрохимическим методам анализа для будущих бакалавров-химиков?

Никифорова И. А., Сырьева А. В., Вершинин В. И.  
Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского  
Омский государственный педагогический университет  
E-mail: i\_nikiforova@mail.ru

Практикум по электрохимическим методам анализа (ЭМА) традиционно входил в учебные планы университетов, как часть специализации «Аналитическая химия». Переход на многоуровневую систему подготовки кадров ликвидировал отлаженную систему специализаций и привел к сдвигу узконаправленных спецкурсов на стадию подготовки магистров. Однако программы подготовки магистров-аналитиков открыты лишь в немногих вузах, число выпускников будет небольшим, к тому же магистранты ориентированы лишь на сферу науки. В химико-аналитических лабораториях будут работать в основном выпускники с дипломом бакалавра, не освоившие в вузе электрохимические методы анализа и лишь слегка ознакомившиеся с ними при изучении базового курса аналитической химии. Чтобы не допустить этого, следует вводить курсы химико-аналитической направленности в программу бакалавриата. Возможности для этого есть (вариативная часть учебного плана, профили обучения, дисциплины по выбору и т.п.). Обновление практикума по ЭМА необходимо и по другой причине: приборное и методическое оснащение контрольно-аналитических лабораторий в последние годы существенно изменилось.

Спецкурс по ЭМА в Омском госуниверситете студенты-химики изучают как обязательную дисциплину вариативной части программы бакалавриата (8 семестр) в объеме 72 аудиторных часов, в том числе 36 часов лабораторных занятий, форма аттестации – дифференцированный зачет. Содержание лекций по спецкурсу скоординировано с курсами аналитической и физической химии. Однако основная роль в подготовке химика по ЭМА отводится практикуму, задачами которого мы считаем практическое освоение студентами в рамках бакалавриата:

- широкого набора электрохимических методов: ионометрии, вольтамперометрии, кулонометрии, потенциометрического, амперометрического и кондуктометрического титрования;
- приемов работы с разными типами современных приборов (измерения вручную, в автоматическом режиме, на компьютеризованном приборе);
- типичных методик анализа на примере модельных смесей, а также некоторых реальных объектов (вода, сталь, овощи и т.п.).

Решение этих задач потребовало обновления материальной базы учебной лаборатории. Практикум оснащен электрохимическими приборами разных поколений, в том числе вольтамперометрическим анализатором «Экотест-ВА» и лабораторным комплексом «Электрохимический стенд» (ООО НПП «Политех», Томск), анализ и обработка данных при помощи которых осуществляются в автоматическом режиме и которые хорошо зарекомендовали себя в условиях учебного процесса.

В практикум включены элементы исследовательской деятельности. С учетом этого методические указания к лабораторным работам не во всех случаях содержат готовые методики анализа; студенту предлагается самостоятельно выбрать условия измерений, оценить характеристики электродов, сопоставить разные варианты анализа и т.п. Анкетирование показало, что студенты положительно оценивают обновленный практикум, позволяющий достичь целей обучения при ограниченных затратах учебного времени.



# Влияние состава электролита на формирование аналитического сигнала платины в методе анодной инверсионной вольтамперометрии

Галкин П. С., Новожилов И. Н., Сапрыкин А. И.  
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН  
Россия, Новосибирск e-mail: inovozhilov90@gmail.com

Для определения металлов платиновой группы широко используются методы спектрального анализа, но развиваются и находят своё применение также электрохимические методы, в частности инверсионная вольтамперометрия (ИВА) в вариантах анодной инверсионной вольтамперометрии (АИВ) и адсорбционной инверсионной вольтамперометрии (АдИВ). Эти методы обладают высокой чувствительностью и поэтому пригодны для количественного определения следовых содержаний платины в морской воде, позволяют установить в объектах окружающей среды наличие платины, источником которой являются катализаторы, устанавливаемые на двигателях внутреннего сгорания автомобилей.

Однако реальное применение методов инверсионной вольтамперометрии к определению металлов платиновой группы связано с изучением их особенностей, касающихся вопросов пробоподготовки, выбора, обработки и подготовки рабочих электродов, специфики поведения определяемых элементов.

Вопросы совместного осаждения нескольких металлов являются предметом особого интереса в методе ИВА, так как введение посторонних ионов часто приводит к изменению кинетики начальных стадий выделения определяемых металлов, а также изменяет поляризационные характеристики электроокисления осадков. Согласно литературным данным, определение платины методом ИВА возможно только при электроосаждении с другим металлом. В процессе совместного электровосстановления ртути и платины на электроде образуется интерметаллическое соединение, способное окисляться в анодной стадии.

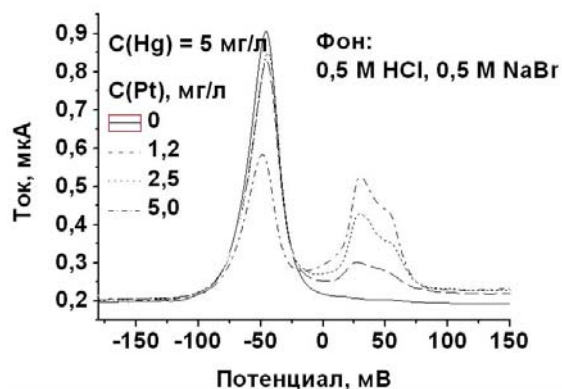


Рисунок 1. Семейство вольтамперограмм системы Hg-Pt при различном содержании платины. Условия опытов:  $E_s = -600$  мВ,  $t_s = 60$  с,  $w = 10$  мВ/с.

В работе было изучено влияние фонового раствора на положение и характер аналитического сигнала на композиционных электродах и на электродах из углеродного волокна, представляющих собой ансамбли ультрамикроразделов.

Показано, что устойчивый сигнал, зависящий от концентрации платины, формируется при использовании солянокислых растворов бромида калия или натрия. Установлено, что наибольшей чувствительностью к платине обладают электроды, изготовленные из композита “спектральный графит-полистирол”.

## Обработка поверхности каналов микрочипа из ПДМС для анализа биологически активных веществ

Николаев А. В., Карцова А. А.

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург,  
ah-doc@yandex.ru

Актуальным направлением развития метода капиллярного электрофореза (КЭ) является создание микрофлюидных аналитических систем, позволяющих объединить все стадии химического анализа (ввод пробы, дериватизацию, разделение и детектирование) в одном портативном устройстве. Миниатюризация обеспечивает ряд достоинств, открывающих значительные перспективы использования этого метода. Объемы реагентов составляют несколько мкл, разделение на микрочипе осуществляется в считанные минуты, сами приборы можно доставить напрямую к объекту анализа, а низкая себестоимость и простота изготовления открывает дорогу параллельным анализам.

При проведении анализа в чип-формате возможность управлять химическими свойствами внутренней поверхности каналов крайне важна из-за присущих микроаналитическим системам высоких значений соотношения площадь поверхности/объем. Модификация поверхности каналов позволяет контролировать электроосмотический поток (ЭОП) и предотвращать взаимодействие молекул аналита со стенками каналов микрочипа.

Данная работа посвящена исследованию возможности модификации каналов конкретной микроаналитической системы – МФЧА для капиллярного электрофореза с электрохимическим детектированием для определения нейротрансмиттеров.

Чип-анализатор представляет собой стеклянную подложку с нанесенными на нее золотыми микроэлектродами и «крышку» из полидиметилсилоксана (ПДМС) с системой каналов и резервуаров. Использовался полностью интегрированный электрохимический детектор. ПДМС часто используют в качестве материала для микрофлюидных устройств благодаря его низкой стоимости, простоте изготовления, крепкому сцеплению со стеклом и другими полимерами. Тем не менее гидрофобность ПДМС ограничивает его применимость в КЭ и требует использования поверхностных модификаций для увеличения гидрофильности и скорости ЭОП.

Была проведена ковалентная и динамическая модификация поверхности микроканалов. В первом случае чип подвергали воздействию плазмы кислорода. Модификацию проводили двумя способами: обработка чипа в собранном варианте и обработка ПДМС с последующим склеиванием чипа. Во втором случае на обработку уходило ~20 мин., однако наблюдалось ухудшение адгезии ПДМС и стекла, что приводило к вытеканию электролита из канала. На обработку склеенного чипа уходило ~2 ч, однако при этом вытекания электролита не происходило. Окисление плазмой позволила уменьшить время выхода аналитов, асимметрию пиков, а так же улучшить воспроизводимость ЭОПа.

Для проведения динамической модификации использовали MES, деоксихолат натрия, додецилсульфат натрия (ДДСН). Максимальное увеличение скорости ЭОП (до 27%) достигается с использованием ДДСН. При этом воспроизводимость ЭОП ниже, чем при ковалентной модификации. Оценка работоспособности системы проводилась на стандартных растворах (1 мг/л) соединений, содержащих электроактивные группы: двухатомных фенолов и антиоксидантов полифенольного типа; катехоламинов (*адреналин, норадреналин, дофамин*) – диагностических маркерах различных заболеваний центральной нервной системы.

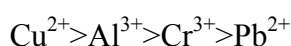
## Электроаналитические свойства титанового электрода в растворах электролитов.

Нурмукашева А. Д., Кунашева З. Х.

Западно-Казахстанский государственный университет имени М. Утемисова,  
г. Уральск, e-mail: Aelita-1987@mail.ru

Одной из актуальных проблем электрохимических методов анализа является поиск высокочувствительных индикаторных электродов. Использование индикаторных электродов из металлов и их соединений рассмотрены с разных точек зрения как теоретической, так и практической электрохимии. Они не только химически и термически стабильны, но и отличаются доступностью, удобством в изготовлении и хранении. Среди электродноактивных веществ для создания твердого электрода представляет интерес металлический титан. Ранее в исследованиях установлены некоторые характеристики титанового электрода в растворах кобальта, никеля [1] и использован при комплексиметрическом титровании сульфатов [2].

В настоящем сообщении приведены результаты исследования титанового электрода в растворах солей металлов алюминия (III), хрома (III), свинца (II) и меди (II). Стандартные растворы готовились на фоне 1 М КNO<sub>3</sub>, это позволяет выровнять ионную силу раствора. Были изучены основные характеристики данного электрода: чувствительность, воспроизводимость, время отклика в растворах солей в области концентрации 1,0\*10<sup>-1</sup> - 1,0\*10<sup>-5</sup> моль/л. Для измерений электродвижущей силы использовался иономер рН-150МИ. В результате экспериментальных исследований установлены, что для ионов алюминия крутизна электродной функции составляет 28±2 мВ, хрома-18±2 мВ, свинца - 7±2 мВ, меди - 47±2 мВ. Высокую чувствительность титановый электрод проявляет в растворе нитрата меди в широком диапазоне концентрации. При этом крутизна электродной функции 1,6 раз выше нернстовской. Чувствительность титанового электрода к исследуемым ионам можно расположить в следующем ряду:



Наименьшая чувствительность титанового электрода наблюдается в растворах нитрата свинца. Воспроизводимость составляет ±5 мВ. Время отклика не превышает 1,5 минуты.

Таким образом, определены электроаналитические свойства титанового электрода в растворах солей металлов. Полученные результаты свидетельствуют о том, что электроаналитические характеристики исследуемого электрода удовлетворяют требованиям, предъявляемым к индикаторным электродам. На основании этого можно сделать вывод о возможности использования титанового электрода в вариантах потенциометрии.

[1] Кунашева З. Х., Мендалиева Д. К. Применение титанового электрода при определении кобальта и никеля методом прямой потенциометрии. VIII конференция. «Аналитика Сибири и Дальнего Востока-2008»- Томск-с191.

[2] Кунашева З. Х. Применение титанового электрода в комплексиметрическом титровании для определения катионов металлов. Материалы IV Международной конференции 20-22 апреля 2010 г. «Фундаментальные и прикладные проблемы получения новых материалов: исследования, инновации и технологии» – с. 237-239.

# Определение ионов тяжелых металлов методом инверсионной вольтамперометрии с использованием поверхностно-активных веществ и их композиций

Осипова Е. А., \*Зайцев Н. К., \*Федулов Д. М.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,  
\*Московский государственный университет тонких химических технологий  
им. М. В. Ломоносова, ООО «Эконикс-Эксперт», Москва, osipova@analyt.chem.msu.ru

Радикальный способ повышения отношения сигнал/ шум в вольтамперометрии – концентрирование определяемого вещества на поверхности электрода. Этот подход широко применяют при инверсионно-вольтамперометрическом (ИВ) определении ионов тяжелых металлов в объектах разной природы. Проведение стадии электроконцентрирования в ИВ, однако, заметно осложняется при анализе объектов, содержащих значительные количества органических соединений, масло- и жирорастворимых веществ (пищевых продуктов, например, растительного масла, напитков и вин), блокирующих поверхность индикаторного электрода. Это приводит к искажению и полному исчезновению аналитических сигналов определяемых компонентов, поэтому проведение анализа таких объектов ограничивается жесткими требованиями к минерализации пробы. Удобным альтернативным подходом к проведению анализа в этих случаях является использование свойств поверхностно-активных веществ (ПАВ) и их композиций с известным характером действия на электродные процессы, прежде всего их способности к мицеллообразованию, для устранения мешающего влияния на вольтамперометрические сигналы ионов тяжелых металлов других ПАВ и органических соединений, присутствующих в матрице анализируемого материала, за счет образования устойчивых микроэмульсий.

В настоящей работе проведено систематическое исследование особенностей протекания процессов разряда-ионизации ионов меди(II), свинца(II) и кадмия(II) на ртутно-пленочном электроде (РПЭ) в присутствии мицеллообразующих ПАВ [Тритон X-100 и додецисульфата натрия (ДДСН)] и их композиций, а также в растворах, содержащих алифатические спирты нормального строения (от этанола до гексанола), набухшие мицеллы, микроэмульсии. При изучении влияния алифатических спиртов нормального строения на эффективность стадии электроконцентрирования ионов тяжелых металлов на РПЭ было отмечено, что ингибирующее действие спиртов возрастает по мере увеличения длины углеводородного радикала. В присутствии Тритон X-100 и ДДСН наблюдалось подавление сигналов меди, свинца и кадмия на инверсионных вольтамперограммах. При изучении процессов разряда-ионизации ионов тяжелых металлов на РПЭ из растворов, содержащих набухшие мицеллы, образованные Тритон X-100 и алифатическими спиртами нормального строения (пентан, гексан) или образованные неионогенным ПАВ Тритон X-100 и анионным ПАВ ДДСН было установлено, что мешающее действие ПАВ на сигналы меди, свинца и кадмия взаимно устраняется. Найдено соотношение концентраций ПАВ, которое обеспечивает повышение эффективности стадии электроконцентрирования ионов тяжелых металлов на поверхности РПЭ и устранение мешающего влияния посторонних органических соединений. Полученные результаты использованы при анализе образцов вин и растительных масел без предварительной минерализации пробы.

Использование автоматизированной системы замены растворов без размыкания электрохимической цепи обеспечивает устойчивое получение и регистрацию анодных пиков на инверсионных вольтамперограммах меди, свинца и кадмия в микроэмульсиях.

## Электрохимические катализаторы окисления холестерина на основе органических комплексов переходных металлов.

Охохонин А. В., Козицина А. Н., \*Чижов Д. Л., \*Ячевский Д. С.,

\*Вербицкий Е. В., Матерн А. И.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России

Б. Н.Ельцина, Екатеринбург, a.v.ohohonin@ustu.ru

\*Институт органического синтеза УрО РАН им. И. Я Постовского, Екатеринбург

Важной характеристикой в мониторинге состояния здоровья человека является уровень холестерина в крови и тканях. Исследования показали, что большое количество холестерина тесно связано с атеросклеротическими нарушениями в организме. Поэтому сегодня особенно актуально создание новых экспрессных, селективных, точных и дешевых методов определения уровня холестерина в организме. Стандартные методы, наиболее активно используемые в настоящее время, колориметрические и ферментативные. Однако несовершенство интерпретации интенсивности окраски аналитических растворов и использование достаточно дорогих ферментов не позволяет достаточно широко применять эти методы.

Электрохимически холестерин окисляется при достаточно высоких потенциалах, поэтому для снижения потенциала окисления необходимо использование электрокатализатора. Изучение особенностей функционирования каталитического центра фермента цитохром р450 способствовало поиску и синтезу соединений, близких по своим рецепторным и каталитическим свойствам к природным ферментам. В этой связи огромный интерес представляют собой соединения никеля (II), кобальта (II) и железа (II) и (III), которые являются электрохимическими катализаторами окисления широкого ряда amino- и гидроксисодержащих органических соединений и некоторых тиолов. Кроме того, варьируя окружение катионов металлов в органических комплексах, можно изменять в широком диапазоне их электрохимические свойства.

Таким образом, целью данного исследования является разработка нового бесферментного электрохимического метода определения холестерина с использованием органических комплексов переходных металлов.

Из-за недостаточной растворимости холестерина в воде, для создания водной эмульсии необходимо применение ПАВ, молекулы которого, в свою очередь, сорбируются на рабочем электроде, препятствуя переносу электронов и искажая аналитический сигнал. Таким образом, исследования проводились в апротонных растворителях, например, ацетонитриле, ДМФА и т.д., в качестве электролита применяли  $\text{LiClO}_4$ . Рабочим электродом служил платиновый дисковый электрод.

В качестве катализаторов в электрохимическом окислении холестерина применяли фторированные трикетонаты никеля (II) и кобальта (II), а также 4-тетрапиразинпорфиразин никеля (II). Электрохимический отклик холестерина был зарегистрирован в присутствии фторированных биметаллических трикетонатов никеля и кобальта. Нанесенный на рабочий электрод капельным методом 4-тетрапиразинпорфиразин никеля (II) также проявляет по отношению к холестерину электрокаталитическую активность, которая, однако, осложняется частичным растворением данного комплекса в ацетонитриле и ДМФА.

Оптимальная аналитическая информация (минимальное значение среднеквадратичного отклонения и максимально близкие значения найденной добавки) получена при использовании в качестве катализаторов фторированных трикетонатов никеля (II) и кобальта (II).

## **Электрофоретическое разделение алифатических аминокислот в производстве полиаминокислотных препаратов**

Пахомова О. А., Коренман Я. И., \*Мокшина Н. Я., Нифталиев С. И.

Государственный университет инженерных технологий,

Воронеж, korenman@vgta.vrn.ru

\*Военный авиационный инженерный университет,

Воронеж, moksnad@mail.ru

Производство аминокислот микробиологическими, ферментационными и химическими методами достигло промышленных масштабов. Это объясняется расширением областей их применения в различных отраслях промышленности (пищевые добавки, терапевтические средства, промежуточные вещества органического синтеза). Основная сложность получения целевых аминокислот заключается в извлечении и разделении отдельных компонентов, получаемых из белковых гидролизатов и ферментационных растворов.

Разработка легкоосуществимых способов разделения аминокислот относится к приоритетным биотехнологическим и аналитическим задачам. Решение возможно методом экстракции с применением гидрофильных растворителей. Сведения о количественных характеристиках экстракции физиологически активных соединений необходимы для обоснования условий их извлечения, концентрирования, разделения и селективного определения, в частности, при разработке процессов кристаллизации и непрерывной ферментации.

Объекты исследования (алифатические аминокислоты – аргинин, лизин, изолейцин). В качестве экстрагентов органических веществ традиционно применяются гидрофобные растворители различных классов. Однако их эффективность по отношению к аминокислотам чрезвычайно мала, что делает такие системы неприменимыми для извлечения аргинина, лизина и изолейцина из водных сред. Применение гидрофильных растворителей, образующих самостоятельную фазу в присутствии высаливателей, обеспечивает не только высокую степень извлечения, но и возможность определения аминокислот в органической фазе, минуя стадию реэкстракции.

Изучена экстракция аргинина, лизина и изолейцина из водных растворов тройной смесью гидрофильных растворителей (бутиловый спирт – этилацетат – ацетон). Концентрат анализировали методом капиллярного электрофореза («Капель-105») с применением источника высокого напряжения положительной полярности. Содержание аргинина, лизина и изолейцина определяли с помощью встроенного фотометрического детектора ( $\lambda = 254$  нм). Запись и обработку полученных данных осуществляли с применением программного обеспечения «МультиХром». Для разделения аргинина, лизина и изолейцина в капилляре в качестве добавки к фоновому электролиту применяли боратный буферный раствор (рН = 9,18). При таком рН аминокислоты находятся в виде анионов и таутомеров с биполярной ионизированной структурой, поэтому возможно получение электрофореграммы аргинина, лизина и изолейцина с четким разрешением. Установлено, что коэффициенты распределения аминокислот зависят от соотношения компонентов в смеси растворителей. Оптимизирован состав тройной смеси растворителей методом симплекс-решетчатого планирования эксперимента.

## Раздельное экстракционно-потенциметрическое определение углеводов и $\alpha$ -аминокислот в водных растворах

Пахомова О. А., Коренман Я. И., \*Мокшина Н. Я., Бычкова А. А.,  
Государственный университет инженерных технологий;  
Воронеж, [korenman@vgta.vrn.ru](mailto:korenman@vgta.vrn.ru)  
\*Военный авиационный инженерный университет;  
Воронеж, [moksnad@mail.ru](mailto:moksnad@mail.ru)

Аминокислоты и углеводы широко применяются в качестве добавок при производстве пищевых продуктов, активных компонентов фармацевтических препаратов для парентерального и спортивного питания, лечения и профилактики ряда заболеваний. Содержание аминокислот и углеводов в продуктах питания и лекарственных препаратах строго регламентируется, поскольку терапевтический эффект достигается при определенной концентрации биологически активного вещества.

Цель исследования состоит в разработке методики селективного определения углеводов (фруктоза, глюкоза, сахароза) и алифатических  $\alpha$ -аминокислот (тирозин, фенилаланин) в водных растворах. Анализ включает экстракционное концентрирование моно- и дисахаридов, их потенциметрическое определение в концентрате и экстракционно-потенциметрическое определение аминокислот в растворе, не содержащем углеводов. Для извлечения углеводов из многокомпонентной системы применены смеси этилацетат – изопропиловый спирт в присутствии высаливателя (сульфат аммония). Разделение углеводов и аминокислот основано на различиях коэффициентов распределения в системе насыщенный водно-солевой раствор углеводов и аминокислот – смесь гидрофильных растворителей. Установлено, что эффективность экстракции сахаридов из водно-солевого раствора, содержащего аминокислоту, возрастает в 1,5 – 2 раза по сравнению с экстракцией отдельного компонента смеси. Происходит частичное вытеснение углеводов из водно-солевого раствора за счет накопления гидрофобного компонента (аминокислота).

Экстракт, содержащий фруктозу, глюкозу, сахарозу и незначительное количество аминокислот, анализировали методом потенциметрического титрования в неводных средах. Оптимизированы условия определения углеводов (характер и концентрация титранта; электроды). Изучено влияние растворителя (изопропиловый спирт) на точность раздельного определения углеводов. Скачки на дифференциальной кривой титрования фиксируются для всех изученных углеводов в многокомпонентной смеси. Анализ проводили в стандартной потенциметрической ячейке (высокоомный иономер И-130; индикаторный электрод – платиновый, электрод сравнения – хлоридсеребряный; титрант – 0,1 М раствор борной кислоты в изопропиловом спирте). Минимально определяемые концентрации углеводов в водных растворах 0,5 – 2 мкг/см<sup>3</sup>.

Тирозин и фенилаланин экстрагировали из насыщенных водно-солевых растворов, не содержащих углеводы, смесью н.бутиловый спирт – этилацетат – ацетон. Содержание аминокислот в органической фазе определяли методом потенциметрического титрования. Экстракт титровали в потенциметрической ячейке 0,01 моль/дм<sup>3</sup> раствором КОН в этиловом спирте. ЭДС экстракта измеряли на иономере И-130 (индикаторный электрод – стеклянный, заполненный ацетонитрилом, электрод сравнения – хлоридсеребряный).

Предлагаемая методика позволяет быстро и точно определять углеводы и аминокислоты в фармацевтических препаратах и пищевых добавках. Продолжительность анализа 30 мин.

## Психотропные антиоксиданты: сравнительное изучение

Плотников Е. В., Короткова Е. И., Воронова О. А., Дорожко Е. В.,  
Вишенкова Д. А.  
НИ ТПУ, ИПР, Томск, plotnikov.e@mail.ru

Антиоксиданты включаются во многие лечебные схемы при различных патологиях, в том числе, при психических заболеваниях. Предварительные исследования суммарной антиоксидантной активности сыворотки крови больных алкоголизмом, подтверждают истощение антиоксидантных защитных систем организма. Эти данные выявили необходимость в получении психотропных соединений с антиоксидантными свойствами, в первую очередь для лечения аддиктивных состояний.

В данной работе проведено исследование перспективных соединений лития на предмет наличия антиоксидантной активности при низкой токсичности соединений, как основы для создания новых лекарственных средств. В качестве объекта исследования использовались 1% водные растворы органических солей лития. Для этого выбраны и синтезированы соли лития и ряда органических кислот (аскорбиновой, аспарагиновой, янтарной и никотиновой).

Антиоксидантная активность солей лития определялась в работе по относительному уменьшению тока электровосстановления кислорода в присутствии исследуемого образца в растворе фонового электролита (фосфатный буфер pH 6.86) с использованием вольтамперометрического анализатора «Анализатор АОА» (ООО «НПП Полиант», Томск)

### Антиоксидантная активность солей лития

Вещество	K, мкмоль/л·мин	Sr	Вещество	K, мкмоль/л·мин	Sr
Аскорбат лития	1,25	0,07	Аспартат лития	0,46	0,03
Сукцинат лития	0,51	0,04	Никотинат лития	0,23	0,03

Все исследованные соединения обладают антиоксидантной активностью, которая возрастает в ряду: аспартат лития – сукцинат лития – аскорбат лития и превосходят по этому показателю никотинат лития (широкоиспользуемый медицинский препарат с психостабилизирующим действием). Аскорбат лития проявил наибольшую антиоксидантную активность, которая сопоставима с широкоизвестным природным антиоксидантом - аскорбиновой кислотой (1,15 мкмоль/л·мин). В связи с чем дополнительно исследовано воздействие этого соединения на иммунокомпетентные клетки крови человека *in vitro*. Показано отсутствие побочного токсического влияния на иммунокомпетентные клетки и наличие стимулирующего действия на фагоцитарную активность нейтрофильных лейкоцитов крови человека.

Таким образом, проведенные исследования позволяют прогнозировать положительное влияние аскорбата лития на организм человека при различных патологических состояниях (оксидантный стресс, иммунодефициты) и его применение позволит повысить эффективность методов лечения психических болезней (биполярный психоз, алкоголизм).

*Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (ГК № 2011-1.3.2-200-023) и программы DAAD «Михаил Ломоносов» 2012, проект «Изучение влияния органических комплексов лития на активные радикалы кислорода» №10.120 темплана Томского политехнического университета.*



## Физико-химические свойства органических ионообменников тетраалкиламмония с додецилсульфат- и тетрафенилборат- ионами

Погорелова Е. С., Кулапина Е. Г., Макарова Н. М.,  
Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского,  
Институт химии, Саратов, e-mail: jewel89@mail.ru

Четвертичные аммониевые соединения (ЧАС) используются в качестве анти-микробных агентов в составе антисептических и парфюмерно-косметических препаратов. Поэтому вызывает интерес их определение в различных объектах. В докладе дана сравнительная оценка некоторых физико-химических характеристик тетрафенилборатов и додецилсульфатов тетраалкиламмония (ТФБ-ТАА и ДДС-ТАА). Показана возможность применения исследуемых соединений в качестве электродноактивных компонентов мембран сенсоров, чувствительных к солям тетраалкиламмония.

В работе исследовали соли тетраалкиламмония: хлориды бензилдиметил-, бензилтетрадециламмония (n=12, 14) и хлорид диметилдистеариламмония:



Додецилсульфаты и тетрафенилбораты тетраалкиламмония получали реакцией ионного обмена:  $\text{ТАА}^+ \text{Cl}^- + \text{ДДС}^- \text{Na}^+ \leftrightarrow \text{ТАА}^+ \text{ДДС}^- + \text{Na}^+ \text{Cl}^-$ .

Состав соединений и условные значения произведения растворимости  $K_S$  определяли методом осадительного потенциометрического титрования  $1 \cdot 10^{-3}$  М растворов хлоридов тетраалкиламмония растворами додецилсульфата или тетрафенилбората натрия. Соотношение компонентов в ионных ассоциатах ДДС-ТАА и ТФБ-ТАА составляет 1:1. С увеличением длины углеводородного радикала и молекулярной массы соединений  $K_S$  уменьшается. Таким образом, додецилсульфаты и тетрафенилбораты тетраалкиламмония являются труднорастворимыми соединениями ( $K_S = 2 \cdot 10^{-8} - 5 \cdot 10^{-14}$ ) и могут быть использованы в качестве электродноактивных компонентов мембран сенсоров, чувствительных к ТАА, ДДС, ТФБ. Методом термогравиметрии изучены температурные характеристики процессов разложения ДДС-ТАА и ТФБ-ТАА, которые представлены в таблице. Высушивание образцов соединений ДДС-ТАА и ТФБ-ТАА рекомендуется проводить при температуре не выше 60-70 °С.

Результаты термического анализа додецилсульфатов и тетрафенилборатов  
тетраалкиламмония

Вещество	Наблюдаемое явление	T, °С	Тепловой эффект
ДДС- БДМДДА, ДДС- БДМТДА, ДДС-ДМДСА	Удаление воды	60-80	эндотермический
	Плавление безводного соединения	110-120	эндотермический
	Разложение	260-280	экзотермический
	Окисление газообразных продуктов	320-330	экзотермический
	Образование твёрдого продукта	530-550	экзотермический
ТФБ- БДМТДА	Небольшой эндотермический эффект без изменения массы	80	эндотермический
	Разложение	210-380	экзотермический
	Окисление углеродсодержащего остатка	480-590	экзотермический

## Контроль повреждения ДНК с помощью электрохимических сенсоров на основе электрополимеризованных материалов

Порфирьева А. В., Савельева М. А., Кузин Ю.И., Евтюгин Г. А.

Химический институт им.А. М.Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета, Казань, 420008, ул.Кремлевская, 18, porfireva-a@inbox.ru

Установление повреждения ДНК является важной задачей биоанализа, решение которой связано с проблемами ранней диагностики онкологических заболеваний, оценки генотоксичности и антиоксидантной емкости различных химических соединений и промышленных продуктов. Нами изучено поведение ДНК-сенсора на действие реактива Фентона и интеркаляторов с целью выявления диагностических критериев, позволяющих оценить глубину повреждения ДНК и изменение характеристических взаимодействий с участием ДНК в составе биоспецифического слоя сенсора.

ДНК- сенсор изготавливали, последовательно осаждая на электроде полимерную форму Нейтрального красного и далее аликвоту раствора нативной или денатурированной ДНК из спермы лосося. После этого проводили измерение характеристик редокс-пиков окисления-восстановления Нейтрального Красного на циклических вольтамперограммах и параметров электрохимического импеданса в присутствии эквимольной смеси феррицианидов (II/III). Кроме того, с помощью электрохимического варианта пьезокварцевого микровзвешивания проводили измерение изменения массы покрытия электродов при различных сочетаниях полимерной формы Нейтрального Красного и ДНК, а также ее вариации при действии интеркаляторов и реактива Фентона.

Электростатическая аккумуляция нативной ДНК и добавление даунорубина приводило к закономерному увеличению сопротивления переноса заряда до 60-70% исходных значений. Это связано с уплотнением поверхностного слоя биосенсора и диффузионным торможением переноса через него редокс-индикатора. При добавлении даунорубина снижается емкость поверхностного слоя в силу частичной компенсации отрицательного заряда ДНК. Реактив Фентона резко – до 2.5 раз – снижает оба параметра импеданса в силу частичного разрушения слоя ДНК или нарушения его целостности и увеличения диффузионной проницаемости поверхностного слоя. Одновременно происходит характеристическое изменение положения и высоты пиков окисления-восстановления Нейтрального Красного, а также необратимых пиков при более анодных потенциалах, которые можно отнести к продуктам окислительной дегградации ДНК в составе поверхностного слоя. Термическая денатурация ДНК подавляет действие интеркаляторов и снижает влияние реактива Фентона. Кроме того, для достижения равных с нативной ДНК характеристик импеданса требуется значительное – до 5 раз – увеличение нагрузки денатурированной ДНК на электроде.

Электрохимическое пьезокварцевое микровзвешивание показало уменьшение массы покрытия из ДНК и поли(Нейтрального Красного) при действии реагентов – окислителей, симбатно меняющееся при увеличении времени воздействия или концентрации источника радикалов. Полученные результаты могут найти применение для оптимизации условий получения биорецепторных покрытий ДНК-сенсоров, предназначенных для регистрации ДНК-повреждающих факторов.

*Исследования проводили при поддержке РФФИ (грант № 11-03-00381) и Минобрнауки РФ (ФЦП «Кадры», госконтракт № 16.740.11.0496).*

## Вольтамперометрическое определение никеля в природных и пищевых объектах с использованием сенсора на основе наночастиц висмута.

Пьянкова Л. А., Малахова Н. А.\*, Брайнина Х. З.\*

Уральский государственный экономический университет,  
Екатеринбург, piankoval.a@yandex.ru

\* Уральский федеральный университет имени первого Президента России  
Б. Н. Ельцина, Екатеринбург

Никель, как один из токсичных элементов, является важным объектом экологического контроля. Метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ) достаточно часто применяют для экомониторинга никеля. До недавнего времени в качестве рабочих широко использовали ртутьсодержащие электроды. Введение запрета на использование ртутьсодержащих электродов во многих странах привело к поиску нетоксичных, но близких к ним по свойствам электродов. Наиболее перспективными в этом плане являются висмутсодержащие электроды. Ранее нами был предложен сенсор на основе наночастиц висмута (ТГЭ/ $V_{i_{\text{нано}}}$ ) для определения никеля методом адсорбционной катодной инверсионной вольтамперометрии (АдКИВ). В настоящей работе этот сенсор применен для анализа стандартных образцов (СО) листьев оливы, клубней картофеля и дерново-подзолистых супесчаных почв (СДСП). Поскольку в реальных пробах содержится широкий спектр катионов, мы провели исследование влияния посторонних ионов, присутствующих в растворе, на результаты определения никеля (II). Наиболее сильное мешающее влияние на определение никеля с использованием ТГЭ/ $V_{i_{\text{нано}}}$  оказывают ионы кобальта. Оценка перечня СО пищевых и природных объектов, содержащих никель показала, что образцы, в которых содержание кобальта выше содержания никеля, практически не встречаются.

Минерализацию стандартных образцов листьев оливы и клубней картофеля проводили методом мокрого озоления. Образцы почв растворяли методом кислотной минерализации при повышенном давлении с использованием микроволнового способа нагрева. Результаты определения никеля в СО приведены в таблице.

Результаты определения никеля в СО ( $n = 5$ ,  $P = 0,95$ ) с использованием ТГЭ/ $V_{i_{\text{нано}}}$ .

СО	Аттестованное значение Ni (II) в СО, мкг/г	Найдено Ni(II), мкг/г	$S_r$ , %
Листья оливы	$8,0 \pm 0,4$	$8,09 \pm 0,18$	1,9
Клубни картофеля	$1,3 \pm 0,2$	$1,29 \pm 0,03$	2,3
СДПС-1	$10 \pm 2$	$9,9 \pm 0,5$	3,7
СДПС-2	$87 \pm 9$	$82 \pm 4$	3,8
СДПС-3	$290 \pm 10$	$292 \pm 7$	1,8

Из данных таблицы очевидна хорошая сходимость результатов анализа СО на содержание никеля с аттестованными значениями. Это доказывает корректность предлагаемого нами метода АдКИВ определения никеля в почвах, пищевых и природных объектах с использованием экологически безопасного ТГЭ/ $V_{i_{\text{нано}}}$ .

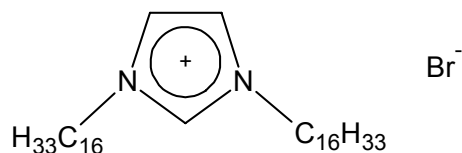
## Твердотельный ионоселективный электрод на бромид-анион

Ржевская А. В., Шведене Н. В.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия  
E-mail: wurup4ik89@mail.ru

В аналитической практике электрохимические методы анализа, в том числе и прямая потенциометрия с использованием ионоселективных электродов (ИСЭ), широко распространены, что связано с их невысокой стоимостью, доступностью оборудования, а также возможностью проведения быстрого и достаточно точного определения потенциалопределяющих ионов. Все большее внимание при создании ИСЭ привлекают ионные жидкости (ИЖ). Эти соединения обладают термической и электрохимической устойчивостью, ионной проводимостью, пластифицирующими и ионообменными свойствами, а также высокой сольватирующей способностью, что позволяет создавать на их основе мембраны для ИСЭ. На наш взгляд, особые перспективы в ионометрии связаны с использованием низкоплавких ионных материалов (НПИМ), к которым можно отнести некоторые ИЖ – органические соли, затвердевающие при комнатной температуре. Эти соединения позволяют получать миниатюрные, твердотельные потенциометрические датчики на основе планарных печатных электродов и некоторых металлических токоотводов. Подобные электроды, модифицированные ИЖ, обладают рядом существенных преимуществ, таких как компактность, удобство транспортировки, длительный срок эксплуатации, возможность анализа малого объема пробы.

В работе исследована ИЖ на основе катиона замещенного имидазолия и бромид-аниона с температурой плавления  $96^{\circ}\text{C}$ .



Данную ионную жидкость использовали для модифицирования индикаторной поверхности планарного печатного электрода по следующему алгоритму:

- плавление твердой ИЖ на поверхности планарного электрода
- охлаждение до комнатной температуры.

Твердотельный электрод практически сразу готов к работе. В диапазоне концентраций бромидов  $1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-4}$  М ИСЭ проявляет близкий к теоретическому анионный отклик:  $S = -(58,5 \pm 0,7) \text{ мВ/дек}$ . Предел обнаружения равен  $(1,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$  М ( $n=5$ ,  $R=0,95$ ). В интервале рН 2-11 кислотность раствора не влияет на мембранный потенциал. Мембрана твердотельного ИСЭ обладает высокой, анти-гофмейстерской селективностью к бромиду, ведет себя как кристаллическая и имеет преимущества перед коммерческими ИСЭ на бромид. В частности, такие анионы, как сульфид и сульфит практически не оказывают существенного влияния на отклик электрода к бромиду. Срок эксплуатации электрода составляет более 5 месяцев, в течение которых электрохимические характеристики стабильны.

Полученный электрод может быть использован в различных методах экспресс-анализа, в том числе для мониторинга бромидов в водах. Тестирование электрода проводили при определении бромидов в столовом полусладком вине.

## Температурный эффект в системах тетраборат натрия (борная кислота) – моносахариды

Рувинский О. Е., Привалова Н. М., Баранова Е. И.

Кубанский государственный технологический университет, г. Краснодар,  
ruvinskyi@kubstu.ru

Влияние температуры на  $\Delta pH$  в системах  $Na_2B_4O_7$  – моносахариды начинает проявляться при  $C_s > 0,06$  моль/дм<sup>3</sup>: чем выше  $C_s$  тем больше температурный эффект, причем для фруктозы он намного больше, чем для глюкозы (табл. 1).

При  $C_s \sim 0,2$  моль/дм<sup>3</sup> в интервале температур 15-30 °С зависимость  $\Delta pH - 1/T$  является линейной, что позволило приближенно оценить величину эффективного (суммарного) теплового эффекта реакций в системах 0,1 моль/дм<sup>3</sup>  $Na_2B_4O_7$  - глюкоза, фруктоза:  $\Delta H^0$  (глюкоза) = -12,5 кДж/моль,  $\Delta H^0$  (фруктоза) = -30,0 кДж/моль. Экзотермический характер реакций образования боратных комплексов моносахаридов и в концентрированных растворах  $Na_2B_4O_7$  согласуется с литературными данными. Уменьшение  $\Delta pH$  с ростом температуры объясняется уменьшением устойчивости боратных комплексов с сахарами.

В растворах борной кислоты влияние температуры на  $\Delta pH$  для большинства исследованных моносахаридов, кроме фруктозы, невелико. Эффективный (суммарный) тепловой эффект реакций в системах 0,08 моль/дм<sup>3</sup>  $H_3BO_3$  - моносахариды увеличивается в ряду: глюкоза, галактоза (~ 0) < арабиноза (-5 кДж/моль), ксилоза (-6 кДж/моль) < фруктоза (-21 кДж/моль). Указанный результат обусловлен специфическим компенсационным эффектом за счет увеличения степени деполимеризации комплексных частиц борной кислоты с ростом температуры.

Таблица 1. Зависимость  $\Delta pH$  от температуры в системе 0,1 моль/дм<sup>3</sup>  $Na_2B_4O_7$  - глюкоза, фруктоза

$C_s$ моль/дм <sup>3</sup>	$\Delta pH$							
	глюкоза				фруктоза			
	15 <sup>0</sup>	20 <sup>0</sup>	25 <sup>0</sup>	30 <sup>0</sup>	15 <sup>0</sup>	20 <sup>0</sup>	25 <sup>0</sup>	30 <sup>0</sup>
0,056	0,45	0,45	0,42	0,42	0,39	0,38	0,37	0,37
0,111	0,91	0,89	0,84	0,83	0,81	0,77	0,76	0,74
0,167	1,22	1,20	1,15	1,15	1,36	1,23	1,18	1,14
0,222	1,52	1,47	1,43	1,41	1,87	1,76	1,67	1,61

Наклон линейного участка концентрационной зависимости  $\Delta pH - C_s$  в системе  $Na_2B_4O_7$  - инвертный сахар (глюкоза: фруктоза=1:1) в интервале 15-25 °С мало меняется с температурой (табл. 2), что было учтено при разработке нового варианта потенциометрического (рН-метрического) метода определения инвертного сахара.

Таблица 2 – Влияние температуры на наклон концентрационной зависимости  $\Delta pH - C_s$  в системе 0,1 моль/дм<sup>3</sup>  $Na_2B_4O_7$  - инвертный сахар (моль/дм<sup>3</sup>)

$t$ °С	$\Delta pH / \Delta C_s$
15	7,47
20	7,56
25	7,56
30	7,20

## Кондуктометрическое исследование смешанных водных растворов $\alpha$ -аминокислот

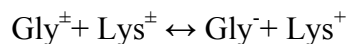
Чернова Р. К., Селифонова Е. И., Новиков А. Ю.  
Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского,  
г. Саратов, e-mail: selif-ei@yandex.ru, chernov-ia@yandex.ru

Аналитический контроль за содержанием отдельных  $\alpha$ -аминокислот в их смесях востребован в медицине, биологии, фармацевтике, технологиях производств самих аминокислот, продуктов питания и др. областях науки и производства.

Современные методы идентификации и определения  $\alpha$ -аминокислот связаны с предварительным разделением их смесей. В связи с этим актуален вопрос о межмолекулярных взаимодействиях в смесях аминокислот и их влиянии на процессы разделения.

Цель настоящего исследования состояла в выявлении наличия возможных взаимодействий в смесях аминокислот. Для этого изучены методами кондуктометрии, рН-метрии и поляриметрии свойства более 50 неразделенных бинарных смесей водных растворов  $\alpha$ -аминокислот при физиологических значениях рН.

Нами получены физико-химические параметры (значения электропроводности, рН, коэффициенты преломления) четырех систем смешанных водных растворов: глицин-лизин; аланин-лизин; валин-лизин; валин-аргинин в диапазоне концентраций 0,016 М – 0,125 М. Показано, что в системах: лизин – аминокислоты (глицин, аланин, валин) и аргинин-валин, в которых аргинин и лизин являются представителями основных, а глицин, аланин, валин – представителями нейтральных аминокислот, в указанной области концентраций наблюдается нетипичный протонный перенос от цвиттерионной формы нейтральных форм аминокислот к цвиттерионной форме основных аминокислот по типу



Проведен двухфакторный дисперсионный анализ измеренных физико-химических параметров более 45 растворов пяти типов смешанных систем. Статистически подтвержден факт увеличения степени ионизации аминокислот каждой пары за счет переноса протона от цвиттер-ионов – кислот Бренстеда (глицина и др.) к цвиттер-ионам – основаниям Бренстеда (лизину и др.). Найдена зависимость главных эффектов от варьирования концентраций аминокислот в бикомпонентных смесях (уровни факторов А и Б). Показано более сильное влияние уровней основных аминокислот на изменение электропроводности, чем уровней нейтральных аминокислот.

Проведен дисперсионный анализ и рассчитан критерий Фишера для найденных значений рН смешанных растворов на трех уровнях. Показано наиболее значимое влияние на увеличение рН раствора (до рН = 9-10) концентраций основных аминокислот, увеличение концентраций нейтральных аминокислот соответственно понижает рН раствора до изоэлектрической точки.

Дисперсионный анализ полученных значений показателей преломления показал аддитивное влияние изменения уровней основных и нейтральных аминокислот на этот параметр, что свидетельствует об отсутствии агрегации частиц в системе.

Полученные результаты позволяют не только объяснить наблюдаемые аномалии поведения некоторых ионов аминокислот при разделении их смесей методом зонального электрофореза на целлюлозной поддерживающей среде, но и учесть описанные процессы протонного переноса и «перезарядки ионов при разделении  $\alpha$ -аминокислот другими, прежде всего электрохимическими методами.

## Мультисенсорные системы для отдельного определения цефалоспориновых антибиотиков в двух- и трехкомпонентных системах

Кулапина Е. Г., Снесарев С. В.

Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского,  
г. Саратов, E-mail: [snesarevsv@rambler.ru](mailto:snesarevsv@rambler.ru)

В связи с требованиями повышения качества жизни и увеличением поступлений фальсифицированной продукции на фармацевтический рынок, в последнее время необходимые разнообразные варианты количественного определения цефалоспориновых антибиотиков для оценки их качества, а также определения их содержания в организме человека и животных.

Существенно новый подход для отдельного определения антибиотиков может быть связан с применением мультисенсорных систем типа «электронный язык». Мультисенсорный подход позволяет получать информацию как о составе, так и о концентрации отдельных компонентов в сложных объектах.

Нами предложены потенциометрические сенсоры с пластифицированными полимерными мембранами на основе комплексных соединений серебра (I) с цефазолином, цефтриаксоном, цефалексином и цефотаксимом и катионами тетраалкиламмония для их отдельного определения в двух-трех компонентных модельных смесях

Исследуемые сенсоры являются неселективными к  $\beta$ -лактамным антибиотикам ( $K_{ij} = n \cdot 10^{-1}$ ). Коэффициенты близки к единице. Оценены параметры перекрестной чувствительности: средний наклон электродной функции сенсора -  $S_{cp}$ , фактор неселективности -  $F$ , фактор воспроизводимости -  $K$ . Для расчета параметров перекрестной чувствительности были использованы угловые коэффициенты электродных функций в растворах цефалоспориновых антибиотиков: цефазолина, цефалексина, цефотаксима и цефтриаксона. Величина  $S_{cp}$  для исследуемых сенсоров изменяется в диапазоне  $25 < S_{cp} < 48$  мВ/рС; фактор неселективности  $F$  для данных электродов принимает значения от 0,77 до 9,68; фактор воспроизводимости  $K$  меняется в интервале от 108 до 193.

Неселективность сенсоров и высокие значения параметров перекрестной чувствительности положены в основу создания мультисенсорных систем для отдельного определения цефалоспориновых антибиотиков.

Проведен количественный анализ двух- и трехкомпонентных модельных смесей цефалоспоринов. Для анализа использовали массив, содержащий от 3 до 6 сенсоров с различными составами мембран. Использовали тестовое и обучающее множество. Концентрации антибиотиков изменялись в интервалах  $1 \cdot 10^{-5}$  –  $1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Отклики электродов измеряли три раза в каждой смеси. Аналитические сигналы (э.д.с., мВ) от массива сенсоров обрабатывали методом ИНС.

Использовалась искусственная нейронная сеть с обратным распространением ошибок (активационная функция – сигмоида, скорость обучения 0,1; момент 0,9; число эпох 20000), состоящая из 10 нейронов в первом слое, 6 – во втором слое, 1 – в третьем.

Погрешность определения цефалоспориновых антибиотиков в трехкомпонентных смесях составляет (5-7%); в двухкомпонентных (3-5%).

Таким образом, показана возможность количественного определения цефалоспоринов в многокомпонентных смесях с использованием массивов слабоселективных потенциометрических сенсоров на основе  $Ag(\beta\text{-lac})_2\text{TAA}$  и метода математической обработки аналитических сигналов ИНС.

## Применение электрополимеризованных полимеров с молекулярными отпечатками бета-лактамовых антибиотиков в пьезокварцевых сенсорах

Карасева Н. А., Соболева И. Г., Ермолаева Т. Н.  
Липецкий государственный технический университет, г. Липецк,  
e-mail: [sobolevaig@mail.ru](mailto:sobolevaig@mail.ru)

Наиболее перспективным способом получения полимеров с молекулярными отпечатками на поверхности пьезокварцевых сенсоров является метод электрополимеризации. В таком способе синтеза возможно управлять процессом электрогенерирования и вносить коррективы при его проведении, осуществляя регистрацию приращения массы полимерной подложки в каждом цикле методом пьезокварцевого микровзвешивания, контроль за шероховатостью поверхности и равномерностью заполнения методом атомно-силовой микроскопии. Качество покрытия зависит от свойств применяемых функциональных мономеров, сополимеров-разрыхлителей, природы органических растворителей, а также условий электрогенерирования.

Изучены условия электрохимического синтеза молекулярно-импринтированного покрытия на поверхности золотого электрода пьезокварцевого сенсора для определения бета-лактамовых антибиотиков: пенициллина и цефалоспорины. Полимеризацию осуществляли на потенциостате ПИ-50.1 в режиме циклической развёртки потенциала в пределах от -0,2 В до +1,3 В со скоростью 10 мВ/мин в течение 1-11 циклов. Рабочим электродом служил пьезокварцевый резонатор (10 МГц±1 Гц) с золотым электродом диаметром 4 мм; электродом сравнения – хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1М3.1; вспомогательным – платиновый. Для удаления темплата и не связавшихся компонентов полимеризационной смеси сенсор промывали в бидистиллированной воде до постоянной массы.

Показано влияние природы и концентрации фонового электролита и разрыхляющего агента на массу, структуру и сорбционную способность полимера. Использовали растворы электролитов  $H_2SO_4$ ,  $H_2C_2O_4$ ,  $HClO_4$ ,  $NaClO_4$  с концентрациями 0,1 – 0,7 моль/л. В качестве функционального мономера применяли 4-аминофенол, разрыхляющими агентами служили резорцин, гидрохинон, пирокатехин, пирогаллол, ализарин; темплат - пенициллин G. Оценку качества покрытия осуществляли методами пьезокварцевого микровзвешивания, а также методами оптической и сканирующей зондовой микроскопии “Solver P47-PRO” в контактном режиме.

Выявлено, что по структуре, массе, сорбционной способности лучшими характеристиками обладают полимерные покрытия, полученные в растворах 0,3 М аминофенола и 0,1 М  $H_2SO_4$  с резорцином: они прочно связаны с поверхностью электрода, однородны, равномерны, обладают массой  $41,35 \pm 2,10$  мкг, обеспечивающей возможность регистрации большей величины приращения массы сорбируемого аналита; соответствуют важнейшему требованию к рецепторному слою гравиметрических сенсоров - устойчивы при проведении многократных измерений.

Проведена оценка селективности полученного молекулярно-импринтированного полимера к структурнородственным соединениям из групп бета-лактамов и аминогликозидов. Градуировочный график линейен в диапазоне концентраций 2,5-150 нг/мл; предел обнаружения составляет 0,96 нг/мл. Сенсор апробирован при анализе продуктов питания: молока, печени, мяса.



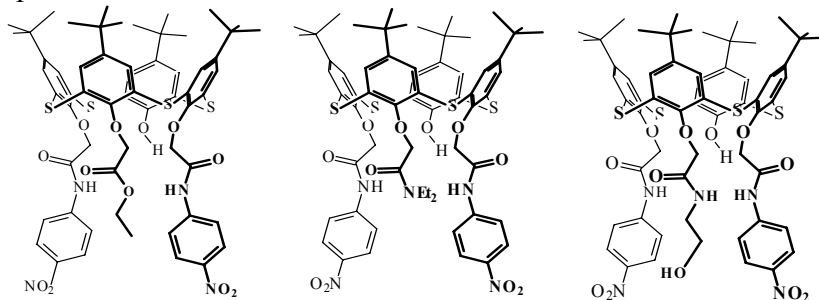
## Твердоконтактные сенсоры на анионы на основе ассимметричных тризамещенных тиакаликс[4]аренов в качестве нейтральных ионофоров

Стойкова Е. Е., Сорвин М. И., Янтемирова А. А., Белякова С. В.,  
Стойков И. И., Евтюгин Г. А.

Химический институт им.А. М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета, Казань, 420008, ул.Кремлевская, 18  
Ekaterina.Stoikova@ksu.ru

Твердоконтактные потенциметрические сенсоры – одно из направлений развития современной ионометрии. Они отличаются простотой изготовления, низкой себестоимостью, удобством в эксплуатации и широкими возможностями миниатюризации и объединения в мультисенсорные системы. Это особенно справедливо для сенсоров на анионы в связи с их большой востребованностью и недостаточно широким ассортиментом селективных ионофоров. Нами разработаны потенциметрические сенсоры на карбонат-ионы, способные решать задачи определения различных форм карбоната ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  и др.) при анализе физиологических жидкостей, минеральных, подземных и поверхностных вод.

Связывание карбонат-анионов основано на их кооперативном взаимодействии с нитрофениламидными фрагментами заместителей нижнего обода тиакаликс[4]аренов в конформации *конус*. С этой целью синтезирован ряд макроциклических ионофоров, отличающихся строением заместителей нижнего обода.



Сенсоры изготавливали путем электрополимеризации анилина в потенциодинамическом режиме с последующим нанесением мембраны из смеси, содержащей *n*-нитрофенилоктиловый эфир, тридодецилметиламмоний хлорид и тиакаликсарен в ТГФ. После высушивания электроды кондиционировали в 0.05 М карбонате натрия. Потенциметрические сенсоры демонстрировали сигнал на карбонат-ион при pH 8.5-10.0 в диапазоне концентраций  $1 \times 10^{-1} \div 5 \times 10^{-5}$  М с наклоном от -25 до -34 мВ/рС. Предел обнаружения составил  $(1 \div 3) \times 10^{-5}$  М для различных рецепторов. Проведена оценка потенциметрической селективности отклика методом отдельных растворов. Несмещенные коэффициенты селективности составили  $10^3$  для гидрофосфат-, ацетат- и фторид-ионов и  $10^4$ - $10^5$  для салицилат-, цитрат- и малат-анионов. Разработанные твердоконтактные сенсоры успешно применены для титриметрического определения ионов бария, кальция в модельных растворах и карбонат-ионов в минеральной воде.

Исследования проводили при поддержке Минобрнауки РФ (госконтракт № 16.552.11.7008). Тиакаликс[4]арены синтезированы на кафедре органической химии Казанского (Приволжского) федерального университета.

## Модель ионизации димеров монокарбоновых кислот в водных растворах.

Шелудько О. Н., Гузик Т. В., Стрижов Н. К.  
Кубанский государственный технологический университет,  
г. Краснодар, nikolai.strizhov @ yandex.ru

Ранее, на основании литературных данных и анализа кривых титрования одним из авторов [1] было показано, что  $\text{НСООН}$  и  $\text{СН}_3\text{СООН}$ , а также и их соли существуют в водных растворах в виде димеров и последовательно титруются по двум степеням, как двухосновные. Приводим математическое описание данной модели:

$$\begin{aligned}C_{\text{HA}}/2 &= [\text{H}_2\text{A}_2] + [\text{HA}_2^-] + [\text{A}_2^{2-}]; \\ [\text{H}^+] + [\text{Na}^+] - K_w/[\text{H}^+] &= [\text{HA}_2^-] + 2[\text{A}_2^{2-}]; \\ K_{a1} &= [\text{H}^+][\text{HA}_2^-]/[\text{H}_2\text{A}_2]; \\ K_{a2} &= [\text{H}^+][\text{A}_2^{2-}]/[\text{HA}_2^-]; \\ \text{пусть } [\text{H}^+] + [\text{Na}^+] - K_w/[\text{H}^+] &= B, \text{ тогда} \\ C_{\text{HA}}/2 &= [\text{HA}_2^-] \{ [\text{H}^+]/K_{a1} + 1 + K_{a2}/[\text{H}^+] \}; \\ B &= [\text{HA}_2^-] \{ 1 + 2K_{a2}/[\text{H}^+] \};\end{aligned}$$

Заменив  $Y = C_{\text{HA}}/2B$ , решив совместно приведенные уравнения, автор [1] получил окончательное уравнение второго порядка:

$[\text{H}^+]^2 - Y[\text{H}^+]K_{a1} + [\text{H}^+]K_{a1} - 2K_{a1}K_{a2}Y + K_{a1}K_{a2} = 0$ ; (1). На основании того, что функция  $Y$  линейно зависела от концентрации ионов водорода, в работе [1] было доказано, что уравнение (1) распадается на пару прямых, если  $K_{a1} = 4K_{a2}$ . Действительно, замена  $K_{a2}$  на  $K_{a1}$ , преобразует уравнение (1) к виду (2), а после его упрощения – к виду (3):

$$2YK_{a1} \{ 2[\text{H}^+] + K_{a1} \} = \{ 2[\text{H}^+] + K_{a1} \}^2; \quad (2)$$

$2YK_{a1} = 2[\text{H}^+] + K_{a1}$  (3). Следует отметить, что при  $Y = 1$ ,  $[\text{H}^+] = K_{a1}$ , поэтому  $K_{a1} = 2K_{a2}$ . Здесь  $K_{a1}$  – константа ионизации, вычисляемая по классической теории, для монокарбоновой кислоты. Формально уравнение (3) описывает процесс нейтрализации слабой кислоты с помощью одной константы, но ионизация до точки полунейтрализации протекает значительно сильнее, чем после её прохождения ( $K_{a1} : K_{a2} = 1:4$ ). В исходном димере слабой кислоты оба карбоксильных протона связаны в кольцо посредством водородных связей. В этом кольце каждый из протонов связан валентной связью с однозарядным атомом кислорода и водородной связью с другим атомом кислорода. При оттитровывании первого протона, оставшийся протон связан более прочной связью, так как находится между двумя отрицательно-заряженными атомами кислорода, а эта связь значительно прочнее, чем предыдущая (теория и эксперимент показывает, что в 4 раза).

Из уравнения (3) следует, что при  $Y \rightarrow 0$ ,  $[\text{H}^+] \rightarrow K_{a1}/2$  и не может превысить данного значения. Очевидно, если концентрация кислоты меньше данной величины  $K_{a1}$ , то димеры распадутся.

[1] Шелудько О. Н. Дис. канд. хим. наук. Физико-химические аспекты димеризации муравьиной и уксусной кислот в водных растворах. Краснодар, 2003.

## Определение платиновых металлов в золоторудном сырье методом инверсионной вольтамперометрии

Колпакова Н. А., Горчаков Э. В., Устинова Э. М.

Томский политехнический университет, г. Томск, E-mail: nak@anchem.chtd.tpu.ru

В складчатых структурах многих регионов России и зарубежья в настоящее время выявлены и изучены крупные месторождения золота, которые успешно эксплуатируются. Хвосты обогащения содержат такие ценные компоненты как платиновые металлы. Платиносность месторождений изучена довольно слабо. Как показывают литературные данные, наиболее перспективными на комплексное золото - платиноидное орудинение могут быть месторождения углеродисто-мышьякового и висмут - теллуридного геохимических типов.

Для определения платиновых металлов методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ) в золоторудном сырье такого типа, где содержание золота значительно превышало содержание других платиновых металлов, потребовалось создать новые схемы анализа, отличные от тех, что мы использовали при анализе руд норильского типа. Другой проблемой была сложность при вскрытии пород, содержащих органическое вещество (1-1,5 %  $C_{орг.}$ ) или обильные галогены и мышьяк (углистые сланцы). Обработка проб такого типа обычным методом пробирной плавки или обжиг при повышенных температурах при пробоподготовке, приводит к полной потере платиновых металлов уже на стадии вскрытия.

Определение платиновых металлов в минеральном сырье методом ИВ требует создания схем анализа, предусматривающих как отделение “неблагородных” компонентов пробы, так и выделение отдельных элементов платинового ряда. В работе обсуждаются методики выделения определяемых элементов из сложной матрицы пробы. Установлено, что при ИВ-определении палладия в золоторудном сырье, где содержание золота более чем в тысячу раз превышает содержание палладия, при экстракционном выделении палладия происходит соэкстракция некоторого количества золота. При электроконцентрировании ионов золота(III) и палладия(II) на поверхности графитового электрода образуется бинарный сплав. Электроокисление компонентов сплава происходит практически при одном потенциале, при этом на вольтамперных кривых наблюдается два налагающихся друг на друга пика электроокисления. Попытка оценить содержание компонентов сплава методом ИВ без разделения налагающихся пиков приводит к получению заниженных или завышенных результатов. Предложено два способа разделения налагающихся пиков: химическое восстановление золота (III) под действием УФО и с помощью специальной компьютерной программы, встроенной в анализатор.

Особенностью ИВ-определения платины является то, что осадок платины не окисляется с поверхности электрода в рабочей области потенциалов графитового электрода. Предложено проводить ИВ-определение платины по пику электроокисления индия из ИМС с платиной.

При электроокислении осадков осмия в присутствии пероксида водорода наблюдаются «обратные» пики, зависящие как от концентрации тетраоксида осмия, так и от концентрации пероксида водорода, что использовано нами при ИВ-определении осмия. Это позволяет почти на два порядка снизить предел определяемых содержаний по осмию, по сравнению с обычным методом ИВ.

В работе приведены данные анализа различных типов золото-рудного сырья методом Ив в сравнении с данными, полученными другими методами анализа.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки, тема 1.75.2012*

## Совместное вольтамперометрическое определение железа и меди на органоимодифицированных электродах

Хо Ши Линь, Фам Кам Ньунг, Слепченко Г. Б., Дерябина В. И.

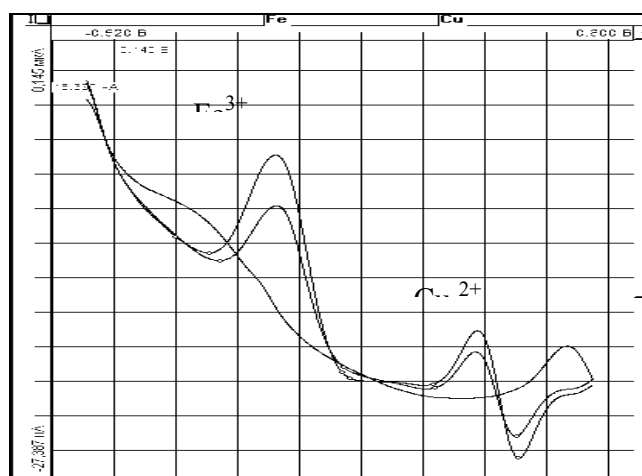
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
г. Томск, e-mail: microlab@tpu.ru

Для вольтамперометрического (ВА) определения ионов железа и меди традиционно используют ртутные электроды. Однако, токсичность ртути ставит перед аналитиками задачу поиска электродов из нетоксичных материалов.

Цель работы заключалась в выборе электродов для совместного определения железа и меди методом инверсионной вольтамперометрии.

Нами проведены исследования по выбору модификатора для ВА - определения  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в модельных растворах. В качестве модификаторов применяли арилдиазоний тозилаты  $\text{ArN}_2^+\text{OTs}^-$  (где  $\text{Ar} = p\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ;  $p\text{-HOOC}\text{C}_6\text{H}_4$ ;  $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ). Модификатор на подложку электрода наносили электрохимическим способом: рабочий электрод погружали в 0,1 ммоль/дм<sup>3</sup> раствор соответствующей соли арилдиазония и в течении 3-5 с проводили электролиз при потенциале  $E_n = 0,0$  В.

При сравнении градуировочных зависимостей ионов железа и меди, полученных на графитовом электроде (ГЭ) с различными модификаторами в присутствии ионов  $\text{Au}^{3+}$ , установлено, что максимальной чувствительностью обладает ГЭ, модифицированный арилдиазоний тозилатом с аминогруппой в качестве заместителя (МЗГЭ –  $\text{NH}_2$ ). На рисунке представлены вольтамперограммы, полученные при регистрации аналитических сигналов ионов железа и меди на МЗГЭ –  $\text{NH}_2$ .



Вольтамперограммы ионов железа и меди на МЗГЭ –  $\text{NH}_2$

Фоновый электролит – трилон Б 0,02 моль/дм<sup>3</sup>,  $E_n = -1,0$  В,  $\tau_n = 30$  с,  $W = 90$  мВ/с

1 – фоновый электролит; 2 – проба; 3 – проба с добавкой аттестованной смеси

Как видно из рисунка потенциал максимума аналитического сигнала железа и меди находится соответственно в пределах  $(-0,14 \pm 0,02)$ В и  $(+0,28 \pm 0,02)$ В.

На основании полученных результатов подложена методика совместного ВА - определения  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в экологических объектах. Диапазон измерения массовой концентрации железа составляет от 0,05 до 60 мг/дм<sup>3</sup> и для меди от 0,1 до 40 мг/дм<sup>3</sup> с погрешностью не более 20%. Методика безопасна с точки зрения «зеленой химии», позволяет проводить измерения в присутствии растворенного кислорода, и может быть использована в любой химической лаборатории.

## Исследование поведения наночастиц на основе железа методом вольтамперометрии твердых фаз

Хо Ши Линь, Дубова Н. М., Слепченко Г. Б.  
Томский политехнический университет, г. Томск,  
e-mail: microlab@tpu.ru

В последнее время внимание уделяется использованию различных наночастиц в различных областях науки и техники, в том числе на основе железа. Известно, что развитая удельная поверхность металлов в нанодисперсном состоянии предопределяет их высокую химическую и каталитическую активность и позволяет использовать их в различных отраслях народного хозяйства, в частности, в медицине и сельском хозяйстве. В медицине указанные материалы используются часто либо для направленной доставки лекарственных препаратов в патологический очаг организма, либо в качестве магнитоуправляемого сорбента токсинов.

Известно определение фазового состава наночастиц на основе железа в оксидной оболочке методом мессбауэровской спектроскопии.

Настоящие исследования посвящены изучению электрохимического поведения наночастиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  методом вольтамперометрии твердых фаз и разработки условий их фазового определения.

С этой целью в качестве индикаторного электрода использовали угольно-пастовый электрод (УПЭ), нашедший достаточно широкое применение в фазовом анализе полупроводников, материалов, обладающих сверхпроводимостью и других веществ.

Для изготовления УПЭ порошок спектрального графита марки С-4 с размером частиц 100-200 мкм смешивали с силиконовым маслом.

Регистрировались циклические вольтамперограммы наночастиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  из УПЭ при катодно-анодной поляризации электрода. На катодной вольтамперограмме, регистрируемой при линейном изменении потенциала от +1,0 до -1,2 В наблюдалось два нечетко выраженных катодных сигнала.

На анодной вольтамперограмме, наблюдался хорошо воспроизводимый анодный пик, величина которого линейно возрастала с увеличением количества (массовый доли %) наночастиц в УПЭ. После выдерживании УПЭ с наночастицами  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в фоновом электролите без наложения потенциала на электрод в течение различного времени (от 1 до 20 минут), вид анодных вольтамперных кривых практически не изменялся, сохранялось постоянное значение потенциала анодного пика. Величина максимального анодного тока с увеличением времени выдержки УПЭ с наночастицами  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в растворе уменьшалась, что свидетельствует о химическом растворении (деградации) наночастиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с поверхности УПЭ. Каких-то новых электроактивных соединений, очевидно, не образуется. Проведенный анализ фонового электролита на содержание  $\text{Fe}^{3+}$  методом циклической вольтамперометрии на золото-графитовом электроде подтвердил это предположение.

Таким образом, предложенные условия могут быть предложены для качественной и количественной идентификации наночастиц на основе  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

## **Применение ВЭЖХ с электрохимическим детектором при контроле фенольного загрязнения объектов окружающей среды**

Хатмуллина Р. М., Китаева И. М., Сафарова В. И., Магасумова А. Т.  
Управление государственного аналитического контроля Республики Башкортостан  
г. Уфа, ugak2004@mail.ru

Среди органических соединений, содержание которых в объектах окружающей среды требует постоянного контроля, особое место занимают фенол и его производные. Фенол хорошо растворяется в воде, благодаря чему обладает высокой миграционной способностью. Опасность фенола обусловлена также его способностью превращаться в более токсичные вещества, например, при хлорировании питьевой воды – в хлорфенолы. Фенолы относятся также к соединениям, представляющим опасность для почвенного покрова, поскольку ухудшают свойства почв и условия произрастания растений. Кроме того, эти соединения могут поступать из почвы в приземные слои воздуха, являясь источником загрязнения атмосферы. Таким образом, проблема контроля содержания фенола и его производных в объектах окружающей среды является актуальной задачей.

Фенолы условно разделяют на две группы: летучие с паром и нелетучие. Летучие с паром фенолы более токсичны, обладают более интенсивным запахом, чем нелетучие. Так, хлорпроизводные фенола, крезолы имеют неприятный запах даже в самых малых концентрациях. В связи с этим при анализе природных сред в первую очередь выполняют измерение суммарного содержания группы летучих фенолов в пересчете на фенол («фенольного индекса»), наиболее распространённым методом анализа которых является фотометрия.

Селективными и чувствительными методами определения фенолов являются хроматографические методы (ВЭЖХ, ГЖХ, ХМС). Чаще всего определение фенола проводят с применением предварительного концентрирования пробы воды с помощью жидкостной или твердофазной экстракции; во многих случаях с получением производных. Перспективным является применение в жидкостной хроматографии электрохимического детектора, который дает возможность повысить чувствительность анализа, использовать малые количества образцов и т.д.

В данной работе представлены результаты определения фенола и его производных методом ВЭЖХ с электрохимическим детектором. Анализ проб проводили на жидкостном хроматографе SHIMADZU LC-10 ADVP с электрохимическим детектором PROCEDE. Материал электрода ячейки – стеклоуглерод. Разделение компонентов проводили на обращеннофазовой колонке. В качестве подвижной фазы использовали смесь ацетонитрила и ацетатного буфера. Температура термостатирования – 35°C. Объем вводимой пробы – 20 мкл.

Показано, что в сточных водах различных предприятий присутствует обширный перечень фенольных соединений. При этом состав и концентрации их варьируют в широком диапазоне, существенно различаются также токсикологические характеристики обнаруженных фенолов.

Проведены исследования, позволившие установить компонентный состав фенольного индекса в сточных водах различных предприятий.

## **Электрохимическое окисление и проточно-инжекционное определение углеводов на электродах, модифицированных углеродными нанотрубками с электрогенерированными оксо-частицами никеля**

Шайдарова Л. Г., Челнокова И. А., Махмутова Г. Ф., Романова Е. И.,  
Гедмина А. В., Будников Г. К.  
Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
Химический институт им. А. М. Бутлерова, г. Казань  
Irina.Chelnokova@mail.ru

Металлы *3d*- и *4d*- переходного ряда, а также их оксиды и комплексные соединения являются распространенными катализаторами многих электрохимических реакций. Особый интерес представляют электроды, модифицированные электрохимически генерированными оксидами металлов. В последнее время растет интерес к углеродным нанотрубкам (УНТ) как новому материалу-носителю для различных катализаторов благодаря их уникальным химическим и физическим свойствам.

Изучена каталитическая активность электрохимически генерированных оксо-частиц никеля на поверхности осадка никеля или неорганической пленки гексацианоферрата (III) никеля (II) (ГЦФ Ni), электроосажденных на немодифицированном и модифицированном УНТ электроде из стеклоуглерода (СУ), при окислении глюкозы, мальтозы и сахарозы, которые являются важными компонентами биологических объектов анализа.

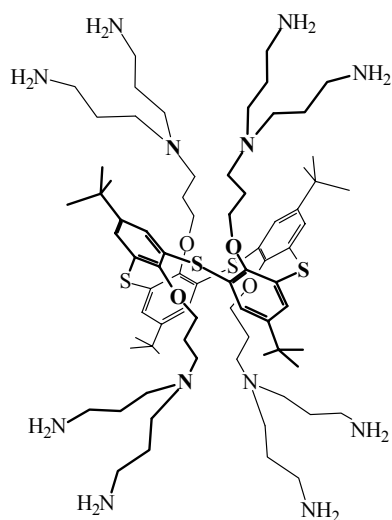
Окисление углеводов на стеклоуглеродном электроде в щелочной среде происходит при высоких анодных потенциалах. Переход от СУ к УНТ приводит к изменению формы аналитического сигнала от волны к пику без уменьшения перенапряжения. Электрогенерированные оксо-частицы никеля в составе осадка никеля и неорганической пленки ГЦФ Ni, нанесенных на СУ или УНТ, проявляют каталитическую активность при окислении углеводов. Катализ проявляется в уменьшении перенапряжения окисления субстратов и увеличении тока окисления модификатора. Зависимость тока пика от скорости изменения потенциала указывает на кинетический характер окисления органических соединений. Электродный процесс включает образование в щелочной среде каталитически активных оксо- и гидроксо-частиц Ni (III), которые окисляют углеводы. При сопоставлении каталитической активности электрогенерированных оксо-частиц никеля на поверхности осадка никеля и композитных электродов установлено, что лучшими каталитическими свойствами обладает композит на основе УНТ и ГЦФ Ni.

Предложены способы вольтамперометрического определения углеводов на композитном электроде на основе УНТ и ГЦФ Ni. Показано, что использование этого композитного электрода в качестве амперометрического детектора позволяет проводить высокочувствительное определение углеводов в условиях проточно-инжекционного анализа (ПИА). Для каждого соединения определены электрохимические и гидродинамические условия регистрации ПИА-сигнала. Замена СУ на модифицированный электрод приводит к увеличению аналитического сигнала при меньших потенциалах, что ведет к уменьшению уровню химических шумов и соответственно понижению предела обнаружения углеводов на три порядка. Кроме того, в условиях потока наблюдается повышение стабильности каталитического отклика модифицированного электрода.

## Электрохимические сенсоры на основе полиэлектролитных комплексов ДНК с полифункционализированными тиакаликсаренами

Черкина У. Ю., Евтюгин Г. А., Стойков И. И., Мостовая О. А.

Химический институт им. А. М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета, г. Казань, ulianacherkina@gmail.com



Разработаны электрохимические сенсоры на основе наноагрегатов ДНК и тиакаликс[4]аренов, с аминогруппами в заместителях нижнего обода. Образование наноагрегатов ДНК – тиакаликс[4]арен и их устойчивость в растворе изучены с помощью динамического светорассеяния. Электрохимические сенсоры готовили, последовательно покрывая стеклоуглеродный электрод электрополимеризованными материалами (полианилин, поли(нейтральный красный) и далее нативной ДНК или наноагрегатами ДНК-тиакаликсарен с помощью электростатической самосборки. Влияние состава поверхностного слоя, включая природу электрополимеризованного компонента, присутствие полиэлектролитов, структуру макроциклического лиганда, изучали с помощью электрохимического импеданса.

Показана возможность регистрации даунорубицина, противоракового препарата, по изменению степени разделения заряда и увеличению сопротивления переноса заряда в поверхностном слое.

Для характеристики электрохимических сенсоров в отношении низкомолекулярных аналитов использовали методы потенциометрии и вольтамперометрии. В качестве индикаторов связывания ДНК с тиакаликсаренами использовали фенолтиазиновые красители, отличающиеся по механизму взаимодействия с ДНК (метиленовый зеленый – электростатическое взаимодействие по малым бороздкам спирали ДНК, метиленовый синий – интеркалирование). Мерой связывания компонентов поверхностного слоя явилось изменение потенциала сенсора или тока окисления-восстановления индикаторного иона, измеряемых в присутствии веществ, специфически связывающихся с ДНК. Для повышения чувствительности сигнала предложено первоначально насыщать биорецепторный слой электрохимически активными интеркаляторами, вытесняемыми из спирали ДНК другими электрохимически неактивными компонентами реакции. Указанный прием позволил решить ряд задач, связанных с установлением устойчивости поверхностного слоя, эффективности связывания ДНК-тиакаликсарен и определения низкомолекулярных соединений, специфически связывающихся с ДНК. В частности, установлена возможность определения  $1 \times 10^{-2}$  –  $1 \times 10^{-6}$  М гидрофосфат-аниона по изменению эффективности связывания Метиленового Зеленого,  $1 \times 10^{-4}$  –  $1 \times 10^{-8}$  М даунорубицина по параметрам электрохимического импеданса и  $1 \times 10^{-2}$  –  $1 \times 10^{-6}$  М ионов серебра по изменению потенциала сенсора. Найденные закономерности поведения ДНК-сенсоров в присутствии тиакаликсаренов в дальнейшем найдут применение для исследований, связанных с направленным поиском рецепторов на молекулы ДНК в биомедицинских целях.

*Исследования проводили при поддержке РФФИ (грант №11-03-00381-а) и Минобрнауки РФ (ФЦП «Кадры», гос. контракт 6.740.11.0472).*



## Хроноамперометрическое определение NO, генерируемого в реакции флавоноидов с нитрит-ионом

Черников Д. А., Золотарёв Е. Е., Кашевский А. В., Сафронов А. Ю.  
Иркутский государственный университет, Иркутск, dean@chem.isu.ru

Предпринята попытка показать в условиях хроноамперометрического эксперимента возможность получения NO в реакции химического восстановления нитрит-иона флавоноидами.

Фоновой хроноамперограммой служили результаты калибровочного эксперимента, выполненного на модифицированном нафионом стеклоуглеродном электроде по стандартной методике, основанной на восстановлении нитрита иодид ионом до NO. Образование последнего регистрируется по возрастанию тока его анодного окисления, непрерывно измеряемого при потенциале рабочего электрода равном 750 мВ. Возрастание анодного тока характеризует чувствительность использованного рабочего электрода к NO.

Перед тем как в качестве восстановителей, заменяющих иодид в исследуемом процессе, были использованы флавоноиды дигидрокверцетин (ДКВ) и кверцетин, их растворы в 0.1 М ФЩБ с рН = 3.0 подвергли вольтамперометрическому тестированию на стеклоуглеродном электроде, покрытом нафионом. Необходимо отметить, что нафионовая пленка, по-видимому, не блокирует поверхность электрода от находящихся в растворе ДКВ. Действительно, вольтамперограммы ДКВ, измеренные на модифицированном электроде, аналогичны представленным ранее результатам, полученным на стеклоуглеродном электроде в отсутствие модификатора. Значительно сильнее, чем для ДКВ, выражена способность нафиона, препятствовать проникновению к поверхности электрода кверцетина. В этом случае наблюдается практически полное подавление и анодного, и катодного пиков. По-видимому, на способность проникать через нафионовую пленку влияют не только размеры молекул флавоноидов, но и различия в жесткости их структуры, обусловленные наличием или отсутствием электронного сопряжения между фрагментами молекулы.

Данные вольтамперометрии хорошо согласуются с результатами хроноамперометрических измерений, в которых в качестве восстановителей использовали ДКВ, кверцетин и моносукцинат ДКВ. При добавлении аликвот кверцетина, система на впрыски не реагирует, причем независимо от того, присутствует ли в ячейке нитрит-ион. Применительно к возможности получения оксида азота, этот результат исключает кверцетин из числа приемлемых восстановителей. Взаимодействие между ним и нитрит-ионом в исследованных условиях либо не происходит, либо приводит к образованию электрохимически инертных продуктов.

Введение аликвот ДКВ приводит к возрастанию анодного тока на хроноамперограммах, измеряемых как в присутствии нитрит-иона так и в его отсутствие. Количественный анализ полученных результатов затруднен вследствие низкой селективности нафионового покрытия к этому флавоноиду. Следует, тем не менее, отметить, что хроноамперограммы, измеренные в нитрит-содержащих растворах характеризуются более высокими величинами возрастания анодного тока. Как следует из данных калибровочного эксперимента и вольтамперометрических измерений, на модифицированном нафионом стеклоуглеродном электроде, использованном в качестве рабочего, способен окисляться как ДКВ, так и оксид азота.

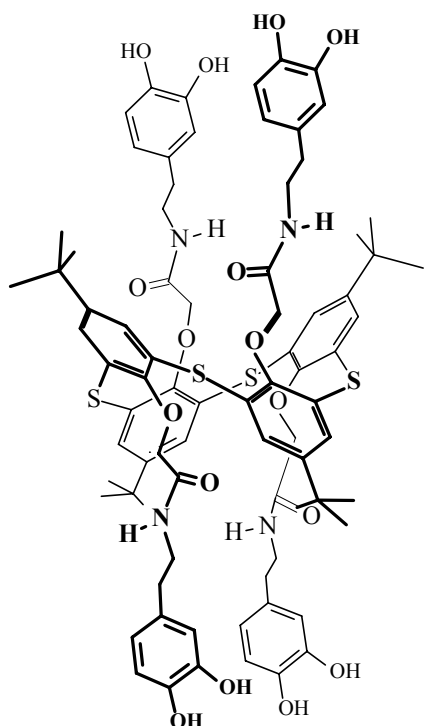
Тогда, при совместном присутствии в растворе ДКВ и нитрит-иона, общее возрастание анодного тока можно рассматривать как результирующее двух составляющих, одним из которых является окисление NO.

## Композиты наночастиц оксида меди (I): получение и применение в вольтамперометрии

Шамагсумова Р. В., Евтюгин Г. А., Ситдииков Р. Р., Стойков И. И.

Химический институт им. А. М.Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета, г. Казань, Rezeda.Shamagsumova@ksu.ru

Наночастицы меди и ее оксидов находят растущее применение в составе электрохимических сенсоров и биосенсоров, катализаторов и люминесцентных материалов. Нами предложен новый способ получения нанодисперсий оксида меди (I), основанный на химическом восстановлении солей меди (II) тетразамещенным тиакаликс[4]ареном, функционализированным по нижнему ободу допаминовыми фрагментами. Дисперсию получали путем смешения ацетонового раствора тиакаликсарена и водного раствора соли меди. Полученную смесь после кондиционирования наносили на поверхность стеклоуглеродного электрода и высушивали. Ход реакции контролировали спектрофотометрически по пику поглощения при 390-420 нм. При установлении рабочих условий проведения реакции варьировали продолжительность кондиционирования, абсолютные количества и соотношение концентраций замещенного тиакаликсарена и сульфата меди (II).



По данным трансмиссионной электронной микроскопии в результате восстановления образуются вытянутые веретенообразные частицы длиной до 100 нм, равномерно распределенные в органической матрице. Наилучшие результаты получены при концентрации тиакаликсарена 0.1 мМ и стехиометрическом соотношении реагентов (мольное отношение 1:8).

На циклических вольтамперограммах, полученных на стеклоуглеродных электродах, модифицированных нанодисперсиями с включением наночастиц  $\text{Cu}_2\text{O}$ , присутствуют две пары обратимых пиков окисления-восстановления  $\text{Cu}(0)/\text{Cu}(I)$  и  $\text{Cu}(I)/\text{Cu}(II)$ . В режиме линейной постоянноточковой вольтамперометрии и хроноамперометрии при 600 мВ в 0.1 М NaOH зарегистрировано электрокаталитическое увеличение тока окисления, пропорциональное концентрации глюкозы в растворе. Присутствие нанодисперсий  $\text{Cu}(I)$  в поверхностном слое увеличивает ток окисления глюкозы в 6-8 раз по сравнению с электродом, покрытым пленкой тиакаликс[4]арена в отсутствие меди. Проведено сравнение электрохимической активности наночастиц оксида меди (I), полученных с помощью тиакаликс[4]аренов в конфигурации 1,3-альтернат и частичный конус. Разработанный сенсор позволяет определять  $1 \times 10^{-5}$  -  $1 \times 10^{-2}$  М глюкозы. Фруктоза и сахароза на сигнал сенсора не влияют. Для подавления влияния аскорбиновой кислоты поверх пленки нанодисперсии  $\text{Cu}(I)$  в тиакаликсареновой матрице дополнительно наносили слой нафiona.

Исследования проводили при поддержке Минобрнауки РФ (ФЦП «Кадры», госконтракт № 6.740.11.0597). Тиакаликс[4]арены синтезированы на кафедре органической химии Казанского (Приволжского) федерального университета.

## **Влияние состава поверхностного слоя твердоконтактных потенциометрических сенсоров на селективность определения ионов металлов и галогенидов**

Шамагсумова Р. В., Юнусова Л. И., Будников Г. К., Евтюгин Г. А.

Химический институт им. А. М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета, г. Казань, Rezeda.Shamagsumova@ksu.ru

Твердоконтактные потенциометрические сенсоры на основе электрополимеризованных электрохимически активных материалов и нейтральных ионофоров являются перспективным направлением развития современной ионометрии. Они выгодно отличаются от стандартных мембранных ионоселективных электродов с внутренним раствором сравнения простотой конструкции, низкой себестоимостью изготовления и возможностью объединения в мультисенсорные системы для решения задач анализа многокомпонентных объектов. Ранее нами было показано, что сочетание полианилина с макроциклическими рецепторами на основе тиакаликсаренов с азотсодержащими заместителями нижнего обода позволяет достичь высокой чувствительности определения ионов серебра и железа при недостаточной селективности в отношении других ионов переходных металлов.

В данной работе изучено влияние условий получения рецепторного слоя сенсоров, а именно, числа циклов полимеризации анилина, способа введения и природы макроциклического рецептора на селективность определения ионов металлов. Кроме того, для повышения скорости переноса электрона и обратимости изменения потенциала сенсора в процессе измерения сигнала предложено включать в состав поверхностного слоя наночастицы серебра, полученные путем химического восстановления нитрата серебра тетразамещенным тиакаликсареном с заместителями, содержащими пирокатехиновые фрагменты.

Влияние указанных параметров контролировали по вольтамперограммам полимеризации анилина, характеристикам электрохимического импеданса покрытия и потенциометрической селективности определения ионов, измеренным методом отдельных растворов. Показано, что изменение условий полимеризации анилина и способа включения лиганда меняет селективность сигнала в отношении ионов переходных металлов в 100 и более раз, причем характер изменения потенциометрической селективности зависит не только от состава рецепторного слоя, но и от природы металла, что открывает дополнительные возможности для дискриминации отклика сенсора с перекрестной селективностью. Для визуализации изменений потенциометрической селективности в зависимости от состава поверхностного слоя предложено использовать круговые лепестковые диаграммы, а для количественной характеристики – относительное отклонение логарифмов коэффициентов селективности от значения, среднего для всего диапазона варьирования условий получения и состава рецепторного слоя. Показано, что внедрение наночастиц серебра повышает эффективность электрополимеризации анилина и селективность отклика в отношении переменновалентных металлов. Также установлен анионный отклик потенциометрических сенсоров на галогенид ионы в интервале их концентраций  $10^{-1}$  –  $10^{-4}$  М. Рассмотрены возможности селективного определения хлорид-, бромид- и иодид-ионов по данным сенсоров с различным составом поверхностного слоя.

*Исследования проводили при поддержке РФФИ (грант № 12-03-00395-а) и Минобрнауки РФ (ФЦП «Кадры», госконтракт № 16.740.11.0597).*

## **Проточно-инжекционное определение стафилококкового энтеротоксина А в молоке и мясе с помощью пьезокварцевого иммуносенсора**

Шашканова О. Ю., Карасева Н. А., Ермолаева Т. Н.  
Липецкий государственный технический университет, г. Липецк,  
e-mail:olga.shashkanova@gmail.com

В последнее время в связи с высокой устойчивостью к антибиотикам, стафилококковые инфекции занимают первое место среди гнойно-воспалительных инфекционных заболеваний. Продуцируемые микроорганизмами энтеротоксины вызывают пищевые токсикозы и отравления, представляют серьезную опасность для здоровья человека. Известные методы определения стафилококкового энтеротоксина А (твердофазный иммуноферментный анализ, методы микробиологической диагностики) достаточно длительны, трудоемки или позволяют проводить определение только на полуколичественном уровне.

Разработана методика проточно-инжекционного определения стафилококкового энтеротоксина А в пищевых продуктах животного происхождения с помощью пьезокварцевого иммуносенсора на основе моноклональных антител к стафилококковому энтеротоксину, ковалентно закрепленных на силиконовой подложке. Аналитическим сигналом сенсора служит изменение частоты его колебаний за счет образования на его поверхности иммунного комплекса.

Исследования проводили на установке, включающей дозатор; проточную микрочайку детектирования, объемом 20 мкл; перистальтический насос, модуль «ДиСкоп» («БАФИКА», г. Москва) для сбора и обработки данных, выполненный на базе двух аналого-цифровых преобразователей. Модуль «ДиСкоп», подключенный к персональному компьютеру, позволяет регистрировать изменение частоты колебаний резонатора в режиме реального времени при протекании гетерогенной иммунохимической реакции на поверхности его электрода. В качестве раствора-носителя использовали фосфатный буферный раствор PBS.

Определение стафилококкового энтеротоксина А осуществляли путем инъекционного ввода пробы в поток раствора – носителя. Алгоритм измерения включал следующие этапы: пропускание через ячейку детектирования PBS для стабилизации сигнала биосенсора до и после измерения аналитического сигнала; введение в поток раствора-носителя 200 мкл анализируемой пробы, содержащей стафилококковый энтеротоксин А, вызывающее резкое снижение частоты колебаний сенсора вследствие образования гетерогенного иммунокомплекса; пропускание буферного раствора (200 мкл) для удаления несвязавшихся в иммунный комплекс биомолекул; ввод регенерирующего раствора - KCNS (100 мкл) для диссоциации гетерогенного иммунного комплекса и регенерации биосенсора, сопровождающегося восстановлением частоты колебаний до исходных значений. Такой подход позволяет использовать сенсор в 13 циклах измерения.

Проведены кинетические исследования иммунохимической реакции, установлены константы скорости образования и разрушения комплекса энтеротоксин А –антитело. Показано, что присутствующие в пробе белковые молекулы не оказывают существенного влияния на аналитический сигнал сенсора. Правильность разработанной методики оценена методом «введено-найдено». Статистическая обработка результатов с применением теста Стьюдента не выявила систематической погрешности. Диапазон определяемых содержаний стафилококкового энтеротоксина А составляет 1 – 80 нг/мл (что ниже диапазона массовых концентраций токсина (100 - 200 нг), установленных МУК 4.2.2429-08), предел обнаружения 0,4 нг/мл. Сенсор апробирован при анализе молочной и мясной продукции.

## Определение пенициллина инверсионно-вольтамперометрическим методом

Щеглова Н. В., Кирсахина В. С., Щеглова Т. В.  
Институт цветных металлов и материаловедения, Красноярск,  
nat42315274@yandex.ru

Вследствие развития фармацевтической промышленности требуется не только контроль качества лекарственных препаратов, но и контроль за их содержанием в различных биологических жидкостях организма человека и животных, продуктах питания, сточных водах фармацевтических предприятий и других объектах. В России остаточные количества антибиотиков регламентируются предельно допустимыми концентрациями (ПДК). Для пенициллина ПДК составляет 0,5 ед./г.

Анализ литературных данных показал, что основными методами количественного определения антибиотиков являются микробиологические, спектроскопические, хроматографические и ионометрические. Последние обладают высокой избирательностью, но применение ионселективных электродов для определения антибиотиков затруднено тем, что такие электроды не выпускаются промышленностью, как, например, стеклянные для измерения рН.

В настоящее время можно для определения пенициллина (его микроколичеств) использовать метод инверсионной вольтамперометрии. Выпуск анализаторов налажен ООО «ТОМЬАНАЛИТ». Имеются сертифицированные методики определения тяжелых металлов (цинка (II), кадмия (II), свинца (II) и меди (II)) в водах и продуктах питания.

Из учебников по фармацевтической химии известно, что пенициллин способен вступать в реакции комплексообразования с катионом меди (II). Нами спектрофотометрическим методом при длине волны 695 нм исследована эта реакция комплексообразования. Установлено, что пенициллин с катионом меди (II) образует устойчивый комплекс состава металл : лиганд = 1 : 2.

Способ определения меди (II) инверсионно-вольтамперометрическим методом хорошо известен. На основании приведенных фактов нами была разработана методика косвенного вольтамперометрического определения пенициллина, основанная на его способности вступать в реакцию с солями меди (II). Установлено, что косвенным методом пенициллин можно определять на ртутно-пленочном электроде по уменьшению высоты пика меди (II). Установлен диапазон определяемых содержаний этого антибиотика. Ошибка определения не превышает 10 %. Разработанная методика опробована на препарате, содержащем пенициллин. В качестве независимых методик были использованы разработанная нами ранее методика ионометрического определения пенициллина и известный спектрофотометрический метод.

## Инверсионно-вольтамперометрическое определение некоторых неорганических анионов

Щеглова Н. В., Сагитова Е.Ф.\*, Щеглова Т.В.

СФУ, Институт цветных металлов и материаловедения, Красноярск,

nat42315274@yandex.ru,

\*Иркутский государственный университет, Иркутск, alenka-sag-belka@yandex.ru

Питьевая вода – основа жизни человека. Основной характеристикой питьевой воды является её катионный и анионный состав. Аналитическая химия анионов до недавнего времени значительно отставала от аналитической химии металлов. В настоящее время для определения содержания анионов в природных водах ведутся поиски оптимальных методов анализа. Для этой цели перспективен инверсионно-вольтамперометрический метод, обеспечивающий высокую чувствительность и широкий диапазон определяемых содержаний. Инверсионно-вольтамперометрический анализ (ИВА) характеризуется экспрессностью и экономичностью. Актуальным является изучение метрологических характеристик, а также поиск условий анализа многокомпонентных систем.

Так как ПДК в питьевой воде нитритов и сульфидов низка ( $3 \text{ мг/дм}^3$  и  $0,05 \text{ мг/дм}^3$  соответственно), большой интерес представляет разработка методик определения данных анионов. Нами разработаны методики определения концентраций нитрит-, хлорид- и сульфид-ионов в минеральных водах методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторе ТА-4 ООО «НПП ТОМЬАНАЛИТ» с использованием углеродного(УЭ), ртутно-пленочного (РПЭ) и модифицированного золотом углеродного электрода (МЗУЭ). Предложен способ косвенного вольтамперометрического определения микроконцентраций нитрат-аниона путём перевода его в нитрит.

Экспериментально установленные диапазоны определяемых концентраций составили для нитрита  $0,01 - 50 \text{ мг/дм}^3$  и  $0,02 - 50 \text{ мг/дм}^3$  при использовании в качестве рабочих МЗУЭ и УЭ соответственно; для хлорида:  $10,0 - 500,0 \text{ мг/дм}^3$  и  $0,01 - 100,0 \text{ мг/дм}^3$  при использовании в качестве рабочих МЗУЭ и РПЭ соответственно; для сульфида:  $0,01 - 50,0 \text{ мг/дм}^3$  при использовании в качестве рабочего РПЭ.

Проверено мешающее влияние присутствующих в минеральных водах неорганических анионов. Показана возможность определения хлорид- и нитрит- и хлорид- и сульфид-ионов при совместном присутствии. Разработанные методики опробованы на минеральных водах «Хан-Куль» и «Родниковая вода». Погрешность метода не превышает 10 %. Правильность разработанных методик проверена путем анализа образцов минеральных вод методом ионной хроматографии.

## Именной указатель

- Аверяскина Е. О., 58  
Аймашева В. Ж., 59  
Акенеев Ю. А., 60  
Алехина И. Е., 25  
Андрончик К. А., 87  
Артамонова М. Л., 61, 80  
Арчаков А. И., 21, 101  
Асфандиаров Л. Х., 65, 66  
Бабинцева М. В., 62, 63  
Бабкина С. С., 64  
Бадакшанов Р. М., 47  
Бадикова А. Д., 65, 66  
Базарова Д. Ж., 67  
Баранова Е. И., 125  
Баулин В. Е., 29  
Белоножко Н. Н., 75  
Белякова С. В., 129  
Бикмеев Д. М., 41, 68, 69  
Бохан Н. А., 100  
Брайнина Х. З., 13, 20, 71, 76, 123  
Брусницын Д. В., 73  
Брянский Б. Я., 75  
Будников Г. К., 6, 11, 19, 22, 31, 56, 61, 72, 73, 80, 92, 95, 108, 135, 139  
Булатникова Л. Н., 98  
Булко Т. В., 21  
Бурахта В. А., 70  
Буяновская А. Г., 97  
Бычкова А. А., 119  
Варзакова Д. П., 71  
Варламова Р. М., 72, 73  
Варыгина О. В., 74  
Васильков А. Ю., 97  
Васильченко И. А., 62, 63  
Вербицкий Е. В., 117  
Вершинин В. И., 32, 75, 112  
Викулова Е. В., 20, 76  
Вишенкова Д. А., 85  
Владимирова Е. В., 33, 94  
Волкова Г. В., 102  
Волкова Н. Е., 62, 63  
Воронежцева О. В., 77  
Воронин О. Г., 54  
Воронова О. А., 45, 78, 100, 120  
Воронова О. Б., 14  
Вохмянина Д. В., 44  
Гаврилова М. А., 79, 84  
Гадиев Р. М., 30  
Галкин П. С., 113  
Гальперин Л. Г., 20  
Гареева Ф. А., 76  
Гатауллина А. Р., 80  
Гедмина А. В., 22, 61, 80, 108, 135  
Герасимов М. К., 86  
Герасимова Е. Л., 71, 81  
Гимаев Р. Н., 65, 66  
Гиндуллина Т. М., 82  
Глазырина Ю. А., 109  
Гончаренко Е. А., 90  
Горленко Н. П., 89  
Горчаков Э. В., 131  
Гузик Т. В., 130  
Гунцов А. В., 83  
Гурская А. В., 55  
Гусев В. Н., 49  
Давлетчин Д. И., 35  
Дегтева М. А., 108  
Дерябина В. И., 79, 84, 132  
Дину М. И., 57  
Долгова Н. Н., 56  
Дорожко Е. В., 45, 78, 85, 100, 120  
Дубова Н. М., 15, 133  
Дунаева А. А., 33, 94  
Евгеньев М. И., 86  
Евтюгин Г. А., 11, 36, 56, 95, 122, 129, 136, 138, 139  
Егоров В. В., 12, 87  
Елесова Е. Е., 50  
Ермаков С. С., 18, 51, 52, 55, 58  
Ермакова Н. А., 88  
Ермолаева Т. Н., 77, 128, 140  
Жданов Э. Р., 30  
Жужельский Д. В., 46  
Жуйкова А. В., 89  
Завьялов В. В., 34  
Заичко А. В., 50  
Зайцев Н. К., 16, 116  
Зайцев П. М., 90, 91  
Занозин И. Ю., 62, 63  
Занозина И. И., 62, 63  
Запевалов М. А., 48  
Захарова Э. А., 50  
Здрачек Е. А., 12  
Зиганшина Э. Р., 92  
Зильберг Р. А., 41  
Зиятдинова Г. К., 31, 92

Золотарёв Е. Е., 93, 137  
Золотов С. А., 94  
Золотов Ю. А., 3  
Зуев Б. К., 27, 34  
Зыскин В. М., 49  
Иванов А. Н., 95  
Иванова А. В., 81, 109  
Иванова Н. М., 96  
Иванова С. А., 100  
Ильина И. Г., 110  
Каранди И. В., 97, 98  
Карасева Н. А., 128, 140  
Карцова А. А., 114  
Карякин А. А., 10, 39, 44, 54  
Касаткин В. Э., 91  
Катаев В. А., 47  
Кашевский А.В., 93, 137  
Кирсахина В. С., 141  
Кирьяков В. С., 46  
Китаева И. М., 134  
Коврига Ю. П., 103  
Козицина А. Н., 13, 107, 109, 117  
Колпакова Н. А., 5, 50, 99, 131  
Колядина Л. И., 76  
Кондратьев В. В., 46  
Коренман Я. И., 118, 119  
Короткова Е. И., 45, 78, 85, 100, 120  
Костылева В. Б., 36  
Кравец И. А., 81  
Кранц К., 54  
Красный Д. В., 90, 91  
Кротенко Н. М., 100  
Кудашева Ф. Х., 41, 65, 66, 68, 69  
Кудрявцева Т. М., 76  
Кузиков А. В., 101  
Кузин Ю.И., 122  
Кулапина Е. Г., 38, 40, 42, 121, 127  
Кулешова И. Н., 65, 66  
Кунашева З. Х., 115  
Кутубаева К. Р., 102  
Лаптев Б. И., 89  
Лачинов А. Н., 30  
Левенстам А., 37  
Лисица А. В., 21  
Лобов А. И., 48  
Лухнович А. В., 53  
Любцов В. С., 30  
Магасумова А. Т., 134  
Мажаева О. А., 103  
Майстренко В. Н., 25, 41, 68, 69  
Майстренко Л. С., 62, 63  
Май Тхи Тхань Х., 72  
Макарова Н. М., 38, 42, 121  
Максимчук И. О., 104  
Малахова Н. А., 76, 105, 123  
Малука Л. М., 106  
Мальшева Н. Н., 107  
Матвеева Е. В., 90  
Матерн А. И., 81, 107, 109, 117  
Махмутова Г. Ф., 108, 135  
Медянцева Э. П., 19, 72, 73  
Мендалиева Д. К., 59, 67  
Мещерякова С. А., 47  
Митрофанова Т. С., 109  
Михалев О. В., 110  
Михельсон К. Н., 37, 96  
Могилевский А. Н., 49  
Мокшина Н. Я., 118, 119  
Моржухина С. В., 27  
Мостовая О. А., 136  
Назаров В. А., 12, 87  
Немилова М. Ю., 110  
Неудачина Л. К., 111  
Низамова А. М., 31  
Никифорова И. А., 112  
Николаев А. В., 114  
Никонов И. А., 88  
Нифталиев С. И., 118  
Новиков А. Ю., 126  
Новожилов И. Н., 113  
Носкова Г. Н., 50  
Нурмукашева А. Д., 115  
Осипова Е. А., 116  
Охохонин А. В., 117  
Паршин Ю. В., 77  
Пахомова О. А., 118, 119  
Першина Е. В., 102  
Петрова Е. В., 78  
Петрова Ю. С., 111  
Петрухин О. М., 33, 94  
Пешкова М. А., 37  
Пикула Н. П., 15, 104  
Плетнев И. В., 29  
Плотников Е. В., 45, 78, 120  
Погорелова Е. С., 38, 42, 121  
Порфирьева А. В., 36, 122  
Привалова Н. М., 125  
Пухомелина О. П., 48  
Пьянкова Л. А., 20, 105, 123  
Ржевская А. В., 29, 124



Роговая И. В., 27  
 Романова Е. И., 135  
 Рублинецкая Ю. В., 103  
 Рувинский О. Е., 125  
 Рудягина О. Т., 91  
 Савельева М. А., 36, 122  
 Сагитова Е. Ф., 142  
 Садриева Л. М., 73  
 Салихджанова Р.М.-Ф., 35  
 Сапрыкин А. И., 113  
 Сараева С. Ю., 105  
 Сатаева С. С., 70  
 Сафарова В. И., 134  
 Сафронов А. Ю., 93, 137  
 Сахапова Г. Р., 72  
 Сейфуллина Б. С., 59  
 Секретарева А. Н., 39  
 Селифонова Е. И., 126  
 Семенова И. В., 48  
 Сидельников А. В., 23, 41, 68, 69  
 Сидоренко Г. Н., 89  
 Ситдигов Р. Р., 138  
 Слепченко Г. Б., 15, 60, 79, 82, 84, 104, 132, 133  
 Слепушкин В. В., 103  
 Смирнова Н. Н., 97  
 Снесарев С. В., 40, 127  
 Соболева И. Г., 128  
 Сорвин М. И., 129  
 Стожко Н. Ю., 20, 76, 105  
 Стойков И. И., 129, 136, 138  
 Стойкова Е. Е., 56, 129  
 Стрижов Н. К., 130  
 Султанова Г. Е., 86  
 Супрун Е. В., 21, 101  
 Сурмелёва К. В., 91  
 Сырьева А. В., 112  
 Тарасова Е. Ю., 72  
 Темердашев З. А., 14  
 Тептерева Г. А., 65, 66  
 Терентьев Г. Н., 49  
 Тимофеева Д. В., 51  
 Титова Т. В., 27  
 Тишкина Ю. Н., 104  
 Травкина А. В., 34  
 Трубачев А. В., 17  
 Трубачева Л. В., 17  
 Улахович Н. А., 64  
 Умарова Н. Н., 86  
 Урчукова М. М., 46  
 Устинова Э. М., 131  
 Утепова И. А., 107  
 Фам Кам Ньунг, 84, 132  
 Федулов Д. М., 116  
 Филоненко В. Г., 27  
 Хатмуллина Р. М., 134  
 Хианик Т., 36  
 Хо Ши Линь, 84, 132, 133  
 Цапко А. А., 58  
 Цюпко Т. Г., 14  
 Челнокова И. А., 22, 61, 80, 108, 135  
 Черкина У. Ю., 136  
 Черников Д. А., 93, 137  
 Чернов В. И., 50  
 Чернова Р. К., 74, 126  
 Чижов Д. Л., 117  
 Чупахин О. Н., 107  
 Шайдарова Л. Г., 22, 61, 80, 108, 135  
 Шамагсумова Р. В., 138, 139  
 Шаманков Д. Д., 74  
 Шамсутдинова К. Р., 102  
 Шашканова О. Ю., 140  
 Шведене Н. В., 29, 110, 124  
 Шелудько О. Н., 130  
 Шипуло Е. В., 33, 94  
 Широкова В. И., 6  
 Шорин С. В., 16  
 Шумилова М. А., 17  
 Шумянцева В. В., 21, 101  
 Щеглова Н. В., 102, 141, 142  
 Щеглова Т. В., 141, 142  
 Щербакова А. С., 100  
 Щукина Т. И., 60  
 Юнусов Р. Р., 95  
 Юнусова Л. И., 139  
 Ягов В. В., 28  
 Янкина И. Г., 106  
 Янтемирова А. А., 129  
 Яснев И. М., 52  
 Ячевский Д. С., 117

## Потенциостаты-гальваностаты серии Autolab

Потенциостаты серии Autolab (Швейцария-Нидерланды) предназначены для проведения прецизионных исследований любых электрохимических систем и процессов, характеристики коррозионной стойкости различных материалов, вольтамперметрического и кулонометрического анализа.



В линейке приборов основной высокомоощный потенциостат/гальваностат AUTOLAB/PGSTAT302N с максимальным выходным током 2 А и с выходным напряжением 30 В. PGSTAT302N является эталоном для высокоскоростных потенциостатов - гальваностатов. При частотной полосе свыше 1 МГц, инструмент PGSTAT302N может быть оснащен всеми доступными модулями Autolab, благодаря чему этот прибор не только является самым высокоскоростным, но также наиболее универсальным членом семейства Autolab. Использование в основном блоке модуля импедансной спектроскопии FRA2 позволяет проводить измерения импеданса в диапазоне частот от 10 мкГц до 1 МГц. В сочетании с модулем Booster 20 измеряемые и задаваемые потенциостатом токи могут достигать 20 А. В распоряжении имеются аналоговые и цифровые входы и выходы для интерфейсов и внешних управляющих устройств.

К числу наиболее востребованных потенциостатов Autolab относится также прибор Autolab PGSTAT128N: низкошумный и быстродействующий потенциостат/гальваностат с максимальным диапазоном измерений тока 800 мА (10А с BOOSTER 10А) и с выходным напряжением 12 В. Устройство Autolab/PGSTAT128N - это высокопроизводительный и недорогой прибор для электрохимических измерений параметров в исследовательских лабораториях. Этот инструмент является идеальным выбором, когда необходимо производить измерения низких токов при высоком

качестве результатов. Пользователи могут расширить его возможности путем добавления одного или нескольких дополнительных модулей (до 8 модулей) и аксессуаров (ячейки, электроды, установки ВЭД).

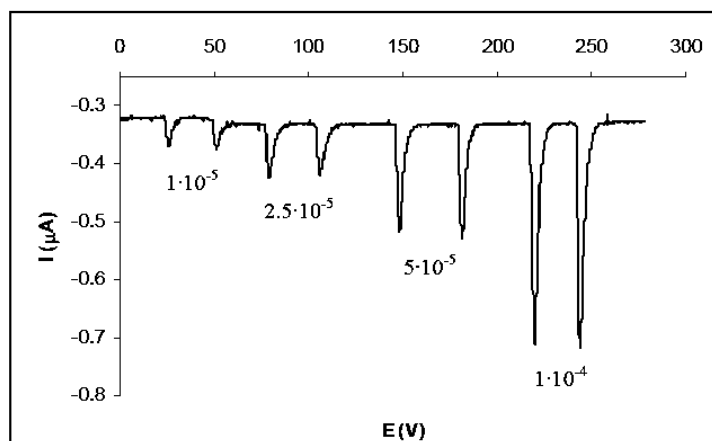
Компания также выпускает широкий спектр аксессуаров и электрохимических ячеек: коррозионные ячейки, классические ячейки, ВЭД, электроды и микроэлектроды.

## Планарные электродные системы, на основе тонко-пленочной гибридной технологии

Компания DropSens осуществляет разработку и производство планарных электродных систем на основе тонко-пленочной гибридной технологии с целью снабдить исследователя мощным средством для создания электрохимических сенсоров различной природы: химических, ферментных, иммуно- и геносенсоров. Эти сенсоры нацелены на важное применение в области биохимического анализа, экологического мониторинга, контроля качества продуктов питания и др. Данные электродные системы удобны для рутинного анализа и имеют преимущества при работе с микрообъемами.



Электроды



Пример определения пероксида водорода в диапазоне концентраций от  $1 \cdot 10^{-5}$  М до  $1 \cdot 10^{-4}$  М  $E_{\text{опр}} = -0,1$  В, скорость потока 2.2 мл/сек, фосфатный буфер pH 6,0, 0,1 М KCl.

Планарные электродные системы, производимые методом трафаретной печати, включают платиновые (золотые, углеродные, наночастицы золота, углеродные нанотрубки) рабочий и вспомогательный электроды и серебряный электрод сравнения. Размеры электродных систем на керамической подложке: 33 мм x 10 мм x 0,5 мм.

С целью минитиатюризации электрохимических инструментов Dropsens сфокусировала свое внимание на разработке портативных потенциостатов, которые предлагают возможность реализации основных электрохимических методов с сохранением точности больших потенциостатов и легкости подключения к компьютеру.

**ООО «ХИМЛАБ» является представителем фирмы-производителя и поставляет потенциостаты серии Autolab в России. Мы предлагаем поставку оборудования и его установку в лаборатории заказчика, стажировку по работе с оборудованием в нашей лаборатории, осуществляем гарантийное и пост-гарантийное обслуживание.**

**ООО «Химлаб» является также официальным представителем фирмы DropSens Co.Ltd (Испания) в России и представляет ее продукцию, предназначенную для проведения научных исследований, химического и биохимического анализа.**

**Наш адрес: Россия, 190020, г. Санкт-Петербург, ул. Бумажная, д. 17, ООО «ХИМЛАБ». Электронный ресурс: [www.autolab.spb.ru](http://www.autolab.spb.ru), тел. +7(812) 941-25-41, e-mail [chemlab@mail.ru](mailto:chemlab@mail.ru)**