

**ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ
IX Всероссийской конференции
по электрохимическим
методам анализа
с международным участием и
Молодежной научной школой**

*29 мая - 3 июня 2016 г.
Екатеринбург - Ленева*

Российская академия наук
Научный совет по аналитической химии РАН
Уральское отделение Российской академии наук
Уральский федеральный университет имени первого президента
России Б. Н. Ельцина
Российский фонд фундаментальных исследований
ООО «НПП «ЭкоБиоТест»

**IX всероссийская конференция по
электрохимическим методам анализа с
международным участием и молодежной
научной школой «ЭМА 2016»**

Проводится в рамках
XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии



29 мая - 3 июня
Екатеринбург - Леневка

В сборнике представлены доклады участников IX всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа с международным участием и молодежной научной школой «ЭМА 2016», состоявшегося с 29 мая по 3 июня 2016 года в г. Екатеринбург (санаторий Леневка). Целью конференции являлось обобщение последних достижений в области электрохимических методов анализа а также повышение квалификации молодых исследователей.

Сборник предназначен для специалистов в области электроаналитической химии, а также для аспирантов и студентов.

УДК 543.55

Уральский федеральный
университет, 2016

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ КОНФЕРЕНЦИИ

Президиум конференции:

Будников Г.К., д.х.н., профессор, г. Казань
Золотов Ю.А., академик, г. Москва
Кокшаров В. А., ректор УрФУ, г. Екатеринбург
Майстренко В.Н., д.х.н., профессор, г. Уфа
Матерн А.И., д.х.н., профессор, г. Екатеринбург
Русинов В.Л., чл-корр. РАН, г. Екатеринбург
Чарушин В. Н., академик, г. Екатеринбург
Чупахин О. Н., академик, г. Екатеринбург

Сопредседатели:

Будников Г.К., д.х.н., профессор, Казань
Матерн А.И., д.х.н., профессор, г. Екатеринбург

Ученые секретари:

Иванова А.В., к.х.н., г. Екатеринбург
Козицина А.Н., к.х.н., г. Екатеринбург

Члены комитета:

Брайнина Х.З., д.х.н, профессор, г. Екатеринбург
Власов Ю.Г., д.х.н, профессор, г. С.-Петербург
Евтюгин Г.А., д.х.н., профессор, г. Казань
Карякин А. А., д.х.н., профессор, г. Москва
Колпакова Н.А., д.х.н, профессор, г. Томск
Кулапина Е.Г., д.х.н, профессор, г. Саратов
Стожко Н.Ю., д.х.н, профессор, г. Екатеринбург
Слепченко Г. Б., д.х.н., профессор, г. Томск
Темердашев З. А., д.х.н., профессор, г. Краснодар
Шпигун Л.К., д.х.н., профессор, г. Москва
Широкова В.И., к.х.н., г. Москва

Рабочая группа:

Шалыгина Ж.В., к.х.н.
Сараева С.Ю., к.х.н.
Малахова Н.А., к.х.н.
Глазырина Ю.А., к.х.н.
Герасимова Е.Л., к.х.н.

ОРГАНИЗАТОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ



Российская академия наук



Научный совет по
аналитической химии РАН



Уральское отделение Российской
академии наук



Уральский федеральный
университет

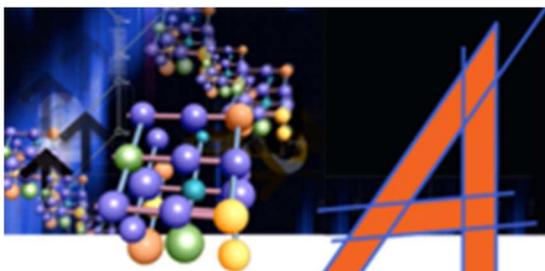


Российский фонд
фундаментальных исследований



НПП «ЭкоБиоТест»

ИНФОРМАЦИОННЫЙ ПАРТНЕР



Портал «Аналитическая химия в
России»

ГЕНЕРАЛЬНЫЙ ПАРТНЕР



**ИСКУССТВО
НАУКА И СПОРТ**

Благотворительный фонд
«Искусство, наука и спорт»

СПОНСОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ



ЛАБЦЕНТР

ЗАО «ЛАБЦЕНТР»

Адрес: 620144, Екатеринбург, ул.

Куйбышева, 55 оф. 501

Тел.: +7 (343) 359-29-70

E-mail: info@labcenter.ru

Web: www.labcenter.ru

ЗАО "Лабцентр" - российская компания, осуществляет свою деятельность с 2004 года. Специализируется на комплексном оснащении лабораторий широким спектром оборудования - от общелабораторного, стандартного назначения до подбора высокоточных аналитических приборов эксклюзивного характера под проект заказчика.

Приоритетные направления:

- Аналитические приборы и оборудование;
- Лабораторное и общелабораторное оборудование;
- Рентгеновское оборудование;
- Оборудование и приборы для проведения физико-механических испытаний;
- Оборудование для материаловедения;
- Лабораторная мебель.

Мы напрямую сотрудничаем только с ведущими мировыми производителями лабораторного оборудования, занимающими лидирующее положение в своих сегментах рынка: Metrohm - Мировой лидер в ионном анализе. Полный спектр оборудования для ионного анализа: титраторы, хроматографы, вольтамперметры и т.д.;

Rigaku - технологический лидер в производстве рентгеновских спектрометров и дифрактометров;

Agilent Technologies - один из наиболее успешных производителей современных спектрофотометров, ИК – спектрометров, атомно-абсорбционных спектрометров, спектрометров с индуктивно-связанной плазмой, масс-спектрометров и хроматографов;

HORIBA Scientific – мировой лидер в Рамановской (КР) спектроскопии, предлагает полный спектр решений для научных, аналитических и производственных задач;

Tescan – известный во всем мире производитель сканирующих электронных микроскопов. Tescan уверенно обеспечил своему оборудованию место в наступающем мире микро- и нанотехнологий.



ВОЛЬТА

ООО «НТФ «Вольта»

Адрес: 197136, Санкт-Петербург, ул.

Вс.Вишневского, д. 1

Тел.: +7 (812) 786-72-89

Факс: +7 (812) 786-65-89

E-mail: volta@volta.spb.ru

Web: www.volta.spb.ru

Научно-техническая фирма «Вольта» более 20 лет успешно работает на рынке производителей аналитического оборудования.

Мы разрабатываем и предлагаем современные приборы для химического анализа и пробоподготовки к нему, а также приборы для научных исследований, которые успешно эксплуатируются в научно-исследовательских лабораториях НИИ и университетов, в промышленных, экологических и химико-технологических лабораториях крупных промышленных предприятий, в лабораториях водоканалов и ЦГиЭ.

Основные направления деятельности:

- Приборы для химического анализа
- Системы пробоподготовки
- Приборы для электрохимических исследований
- Разработка методического обеспечения
- Комплексные решения аналитических задач клиента
- Электрохимическое оборудование ведущих зарубежных производителей

INTERTECH Corporation

Московское представительство «ИНТЕРТЕК ТРЕЙДИНГ КОРПОРЕЙШН» (США)

Адрес: 119333, Москва, Ленинский пр-т., д. 55/1, стр.2

Тел.: +7 (495) 232-42-25; 8-800-200-4225

Факс: +7 (495) 232-42-25 доб. 0

E-mail: info@intertech-corp.ru

Web: www.intertech-corp.ru

INTERTECH Corporation – компания, специализирующаяся на поставках научного и аналитического оборудования. Основной объем поставляемого оборудования производится компаниями, входящими в состав лидера мирового приборостроения – компании Thermo Scientific, входящей в состав корпорации Thermo Fisher Scientific. Уже 25 лет мы оказываем полный комплекс услуг от поставки и запуска до полной сервисной поддержки в течение всего времени эксплуатации.

Наши продукты и решения:

- **Элементный анализ** (АА, АЭС-ИСП, МС-ИСП);
- **Молекулярный анализ** (ИК, БИК и КР, УФ, ЯМР);
- **Исследование поверхности и наноструктур** (РФЭС, ЭДС, ВДС, АСМ, профилометрия);
 - **Термический анализ и реология** (ДСК, ТГА, ТМА, ДМА TA Instruments)



E-mail: ooochemlab@bk.ru

Web: www.autolab.spb.ru, www.dropsens.spb.ru

Компания «ХимЛаб» - официальный российский представитель фирм Metrohm Autolab (Нидерланды) и DropSens Co.Ltd (Испания), являющихся ведущими европейскими производителями инструментария для электрохимических и биохимических исследований.

Продукты:

- Модульные потенциостаты/гальваностаты
- Многоканальные потенциостаты/гальваностаты
- Портативные потенциостаты
- Установки с вращающимися электродами
- Трафаретные электроды
- Спектроэлектрохимическое оборудования
- Наноматериалы
- Аксессуары



ООО "Сарториус РУС"

Адрес: 199155, г. Санкт-Петербург, ул. Уральская, д. 4, лит. Б

Тел.: +7 (812) 327-53-27

Факс: +7 (812) 327-53-23

E-mail: russia@sartorius.com

Web: www.sartorius.ru

Sartorius - мировой лидер и поставщик решений в области современного оборудования и сервисной поддержки в биотехнологической, фармацевтической, пищевой и химической промышленности. Оборудование и экспертиза Sartorius для лабораторий, позволяют клиентам во всем мире, работать с максимальной эффективностью и удобством, внедряя современные стандарты при решении таких задач, как дозирование, взвешивание, водоподготовка, подготовка проб методом фильтрации, микробиологический контроль.



Фурье- спектрометры, АА-спектрофотометры, ИСП-спектрометры, лазерные анализаторы размеров частиц, анализаторы общего углерода и азота, рентгеноспектральное оборудование, MALDI-спектрометры и пр. Также мы поставляем системы культивирования клеток и ферментации; ЯМР-спектрометры компании JEOL; системы автоматической пробоподготовки Spark Holland для аналитических систем ВЭЖХ-МС/МС и другие решения для лабораторий различного профиля.

620075, Екатеринбург, ул. Бажова, 68, пом. 14
тел/факс: (343) 278-34-64 (-65, -66, -67, -68, -69)
e-mail: element@element.utk.ru

630007, Новосибирск, ул. Октябрьская, 42,
оф.225/3
тел/факс: (383) 20-20-726
e-mail: shim_ns@element.utk.ru
www.element-msc.ru

Компания «ЭЛЕМЕНТ» предлагает широкий перечень аналитического оборудования Shimadzu: газовые и жидкостные масс-спектрометры и хроматографы; УФ/вид.-, ИК-спектрометры; лазерные анализаторы размеров частиц, анализаторы общего углерода и азота, рентгеноспектральное оборудование, MALDI-спектрометры и пр. Также мы поставляем системы культивирования клеток и ферментации; ЯМР-спектрометры компании JEOL; системы автоматической пробоподготовки Spark Holland для аналитических систем ВЭЖХ-МС/МС и другие решения для лабораторий различного профиля.

117105, Москва, Варшавское ш., 1, стр.6,
БЦ "W Plaza 2", оф. 110
тел/факс: (495) 514-00-48
e-mail: msc@element.utk.ru

634028, Томск, пр. Ленина, 1, оф. 404
тел/факс: (3822) 41-11-04
e-mail: tomsk@element.utk.ru



ЧТУП "ИлПа Тех"
Адрес: 220089, РБ, г.Минск, ул.Уманская 54
тел.+375 (17) 328-18-02
тел.+375 (29) 626-19-06
e-mail: info@ilpa-tech.ru
www. ilpa-tech.ru

Французская компания Bio-Logic SAS является одним из ведущих мировых производителей лабораторного оборудования для электрохимических исследований, изучения процессов коррозии, тестирования химических источников тока, топливных ячеек и солнечных батарей, проверки различных датчиков и сенсоров и для многих других видов исследований. Компанией производятся как одноканальные, так и многоканальные приборы. ЧТУП "ИлПа Тех" является официальным дистрибьютором Bio-Logic SAS на территории РФ.

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

Вклад отечественных специалистов в мировую аналитическую химию

Золотов Ю.А.

Химический факультет Московского государственного университета
им. М.В. Ломоносова

На Россию сейчас приходится относительно малая доля мировой науки. Чтобы двигаться вперед, нужно понять, каким потенциалом мы обладаем. Для оценки же потенциала желательно, помимо прочего, выявление корней, понимания того, в какой степени сохраняются атмосфера творческого поиска, традиции, мотивации и навыки. Осознание прошлых достижений питает чувство гордости, дает надежду и даже может заряжать энтузиазмом. Все это стимулирует поиск нового, благоприятствует успешному развитию.

Достижения российских и советских ученых и инженеров в области аналитической химии весьма значительны, и не только в наших собственных глазах.

Даже в XIX веке, когда у нас не было ни одного профессионального аналитика, было сделано многое: Ловиц открыл сорбцию из растворов, Клаус предложил соли платиновых металлов в качестве реагентов, Струве и Сванберг открыли реакцию фосфата с молибденом аммония, Ахматов ввел ксантогенаты как аналитические реагенты, Бунге и Лидов предложили использовать в газовом анализе твердые адсорбенты, тот же Бунге и Клобуков продвинули вперед электролиз, Хлопин предложил методы определения растворенного в воде кислорода и озона в воздухе.

Самыми значимыми успехами отмечено, конечно, XX столетие. Создание хроматографии и электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии – самые крупные достижения. В числе других важных решений рентгеновская оптика Кумахова и двухструйный плазмотрон; жидкостно-газовая хроматография, хроматомембранный метод, поликапиллярные хроматографические колонки, разделение энантиомеров лигандо-обменным хроматографическим методом, амперометрический детектор; ион-молекулярные реакции, масс-рефлектор, ионизация электрораспылением и фотоионизацией при атмосферном давлении; высокоэффективные органические аналитические реагенты; стехиография как метод фазового анализа; электронный язык, вклад в теорию ионселективных электродов и инверсионную вольтамперометрию. Плюс прикладные разработки в области анализа минерального сырья и высокочистых веществ.

Электрохимические методы анализа: ретроспектива и перспективы развития

Будников Г.К.¹, Майстренко В.Н.², Широкова В.И.³

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, ²Башкирский государственный университет, г. Уфа, ³ГЕОХИ РАН, г. Москва.

V_maystrenko@mail.ru

В докладе рассмотрены основные этапы развития электрохимических методов анализа (ЭМА), начиная с 30-х годов прошлого века. Отмечается, что основные достижения в повышении чувствительности и разрешающей способности ЭМА были связаны с разработкой методов концентрирования определяемых компонентов на поверхности или в объеме электрода, а также аппаратными решениями. 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 определение большого числа различных элементов и соединений с весьма высокой селективностью и низкими пределами 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.

Другой подход основан на использовании специфических свойств модифицированных электродов. Анализируемый компонент из водного (органического) раствора концентрируется на поверхности или в объеме электрода с помощью иммобилизованных жидких, твердых или полимерных материалов, 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. В последнее время в этих целях широко используются специфические взаимодействия биомолекул: антиген-антитело, ферментативный катализ, гибридизация ДНК, клеточные взаимодействия, биомиметика, а также полимерные модификаторы с «молекулярными отпечатками», наночастицы, наносорбенты и наномембраны с фиксированным размером пор и др. Перспективными наноразмерными объектами для модифицирования электродной поверхности являются углеродные нанотрубки, графен. Функциональные группы, образующиеся при обработке нанотрубок различными реагентами, могут вовлекаться в реакции ковалентной пришивки или электростатического удерживания ПАВ, водорастворимых белков, красителей и т. д.

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 экспрессны 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. 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.

Многие проблемы применения ЭМА связаны с недостаточной селективностью аналитического сигнала. Для их решения вместо одного электрода применяют несколько, имеющих перекрестную чувствительность к определяемым веществам. За такими системами закрепилось название «мультиэлектродных систем» или «электронных языков». В докладе рассмотрены наиболее часто применяемые «интеллектуальные» вольтамперметрические и потенциометрические мультисенсорные системы, особенности обработки экспериментальных данных, основанные на математическом и статистическом моделировании, приведены примеры их использования для идентификации состава и природы электроактивных и неэлектроактивных веществ, лекарственных средств, пищевых продуктов, рассмотрены перспективы развития исследований в данной области, применяемые электроды, способы их модифицирования, модулирования сигналов, аппаратура.

Обсуждаются также вопросы применения ЭМА в химических сенсорах и биосенсорах, в медицинской диагностике. Электрохимические устройства, обладая такими преимуществами, как селективность, гибкость, простота аппаратуры и относительно невысокая стоимость приборов, демонстрируют широкие возможности для их использования в различных областях медицины. Они успешно внедряются в клиническую практику для диагностики параметров жизнедеятельности живых организмов, лечения ряда заболеваний (простатит, диабет и др.). Большое количество работ посвящено разработке методов диагностики опасных заболеваний (в том числе онкологических) с использованием ЭМА.

В заключение в докладе приводятся статистические данные (Web of Science) за последние 5 лет о частоте публикаций по различным методам аналитической химии, в том числе и ЭМА.

Электрохимические методы: многообразие, взаимосвязи и возможности. Развитие на Урале

Брайнина Х.З.

Уральский государственный экономический университет, г.Екатеринбург.
baz@usue.ru

Высокая чувствительность, селективность, способность отражать энергетическое и электронно-донорное состояние системы делает их незаменимыми в определении следовых концентраций веществ и *spéciation*-анализе, исследовании особенностей наноструктур и их сенсорных свойств, изучении и оценке состояния здоровья человека. Использование разных электрохимических подходов в комплексе с электронномикроскопическими и биологическими методами позволяет получить уникальную информацию.

Отметим основные направления исследований школы УрГЭУ.

1. Разработка теории и практики инверсионной вольтамперометрии твёрдых фаз.

Обоснованы, экспериментально изучены и широко использованы на практике электродные процессы, в том числе включающие химические и адсорбционные стадии, послужившие базой для развития различных вариантов концентрирования, фазового анализа и исследования особенностей структуры твердого тела. Последнее выросло в новое направление «локальный анализ», успешно развивающееся в Самаре.

2. Разработка био- и химических сенсоров.

Создание стрип-сенсоров, в т.ч. модифицированных, позволило решить основные проблемы метода ИВ. Создание физических и математических моделей электроокисления наночастиц и процессов, протекающих на их поверхности, позволяет получить информацию об электрохимических и энергетических свойствах собственно наночастиц и их роли в сенсорных технологиях. Рассмотрены особенности свойств сенсоров в ряду: макро-микро-нано. Наночастицы использованы как трансдюсеры, маркёры и сигналообразующие элементы в иммуноанализе, катализаторы в сенсорах биомиметиках.

3. Мониторинг оксидант/антиоксидантной активности биологических объектов (жидкостей и тканей).

Оценка оксидантного стресса и его взаимосвязи с патологиями сердечнососудистой системы, онкологических заболеваний (ОА/АОА плазмы крови), репродуктивной системы мужчин (ОА/АОА эякулята); мониторинг процессов хлорирования и озонирования воды.

4. Создание инверсионно-вольтамперометрических и потенциометрических анализаторов (ИВА, МПА, Антиоксидант, ПА-S).

Приборы используются в РФ, Корею, Франции, Казахстане. Осуществлялось многолетнее сотрудничество с Фирмой Metrohm (Швейцария) и рядом университетов в рамках проектов МНТЦ, INCO-COPERNICUS, INTAS.

В УрФУ с 2008 года проводятся исследования в области бесферментных химических и иммуносенсоров, определения антиоксидантной и антирадикальной активности веществ, анализа фармпрепаратов и механизмов их превращений *in-vitro* и *in-vivo*.

Ионселективные электроды на основе интеркалированных дихалькогенидов титана создаются в УрГУ/УрФУ.

Автор выражает благодарность Министерству образования и науки РФ за финансовую поддержку проекта №1458.

Новые электродные материалы и технологии измерений в амперометрии

Ермаков С.С.

Санкт-Петербургский госуниверситет, г. Санкт-Петербург.

s.ermakov@spbu.ru

Рассматриваются электрокаталитические свойства металлических и металл-оксидных микроструктур, получаемых методами ионного наслаивания, лазерно индуцированного осаждения из раствора, прямого электрохимического осаждения нанопроволок металлов и сплавов, наночастиц одинарных и смешанных оксидов металлов, синтезированных в микроволновой печи.

Показано, что лазерно осажденные структуры меди и сплавов меди с кобальтом позволяют получить достаточно низкие пределы обнаружения при бесферментном определении глюкозы. Микротрубки оксидов марганца синтезированные методом ионного наслаивания проявляют свойства ультрамикрорезисторов и перспективны для определения пероксида водорода. Индивидуальные и смешанные оксиды железа и марганца полученные методом ионного наслаивания и микроволновым синтеза позволяют проводить амперометрическое определение пероксида водорода на уровне 10^{-8} М. Моно- и биметаллические нанопроволоки (Au, Pd, Pd-Au), полученные методом прямого электрохимического осаждения являются перспективным материалом для бесферментного определения пероксида водорода и углеводов.

Повышение чувствительности электрохимических измерений всегда являлось важнейшей задачей электроаналитической химии. При использовании ультрамикро- и нанобъектов возникает проблема измерения малых токов и традиционная проблема соотношения шум/сигнал. Одним из способов повышения чувствительности амперометрических измерений является использование недавно предложенного метода коммутационной амперометрии¹, позволяющего проводить амперометрические измерения на наномолярном уровне. Рассматривается влияние сопутствующих электродных процессов на чувствительность коммутационной амперометрии.

Литература:

1. Mariia Belebentseva, Daria Navolotskaya, Sergey Ermakov, Vladimir Moshkin, Larisa Khustenka Interrupted amperometry: An ultrasensitive technique for diffusion current measuring// *Electrochimica Acta*, 191, (2016), P. 510-515.

Электрохимические методы в бесферментных химических и иммуносенсорах на основе металлорганических комплексов, наночастиц металлов/оксидов. Токсичность наночастиц.

Козицина А.Н.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н.Ельцина, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19.

a.n.kozitsina@urfu.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.

В работе рассматриваются два аспекта применения электрохимических методов в сенсорах для медицинской диагностики:

- 1) создание новых электрохимических методов и сенсоров, исключающих применение ферментов;
- 2) использование электрохимических методов для исследования токсичности наноматериалов.

• Нами синтезированы и использованы катализаторы, содержащие Ni(II), Co(II) (нанооксиды никеля/кобальта, наночастицы серебра, золота, наносплавы, наночастицы типа ядро-оболочка с различным соотношением золота и серебра и органические соединения) для определения креатинина, мочевины и холестерина. Для разделения определяемых и сопутствующих мешающих компонентов использовали фильтрацию через колонки, заполненные полимером с «отпечатками» креатинина, холестерина или ионообменным сорбентом при определении мочевины.

• На примере определения микроорганизмов *Salmonella typhimurium*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* показаны возможности реализации гибридного иммуноанализа. Источником информации о концентрации патогенов служит либо концентрация ионов железа в растворе, полученном растворением иммунокомплексов, содержащих наночастицы, либо прямой анодный сигнал от наночастиц после предварительного электролиза, либо ток электрохимических превращений электрохимически активного полимера, в который предварительно были инкапсулированы магнитные наночастицы.

• Предложены новые бесферментные иммуносенсоры для определения содержания антител против клещевого энцефалита, антигена кори. В качестве метки применялись конъюгаты: белок А - коллоидное серебро или вторичные антитела против кори - наночастицы магнетита. Сигналообразующей реакцией являлась окисление серебра или концентрация ионов железа в растворе, полученном растворением иммунокомплексов.

Выражаю искреннюю благодарность профессору Х.З. Брайниной, академиком РАН Чарушину В.Н., Чупахину О.Н., профессору Салоутину В.И., сотрудникам лаборатории фторорганических соединений, профессорам Бейкину Я.Б., Агафонову А.П., Сафатову А.С., доцентам Утеповой И.А., Глазыриной Ю.А., Деденовой С.С., Мальшевой Н.Н., аспирантам Сваловой Т.С., Охохонину А.В. за предоставление экспериментальных результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке: РФФИ (проект 14-03-01017-А)

Электрохимические методы определения раковых клеток

Короткова Е.И., Дорожко Е.В., Гашевская А.С., Христунова Е. П.
ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический
университет, г. Томск.
eikor@mail.ru

Высокоспецифичные и чувствительные способы определения раковых клеток являются актуальными в медицинской области для ранней диагностики рака и его рецидивов, а также подбора эффективной терапии. В арсенале современной науки имеется множество способов определения раковых клеток. Самый распространенный способ ранней диагностики рака в клинических лабораториях является использование метода ПЦР-ММК [1]. Основным способом детекции в методе ПЦР-ММК является флуориметрия [2]. Несмотря на то, что метод ПЦР-ММК широко используется в современной клинической практике, он достаточно дорог и требует высокого профессионализма от оператора анализа. Пределы обнаружения раковых клеток в этих методах варьируются от 100 до 8000 клеток на мл, что не достаточно для клинического анализа образцов.

Известно, что клетка, в том числе и раковая, участвует практически во всех физиологических процессах в естественных условиях. Поскольку физиологические активные клетки часто связаны с переносом электрона, электрохимия используется для анализа клеток. Кроме того, электрохимический анализ клетки прост, высокочувствителен, удобен и имеет низкую стоимость. Так, электрохимический биоанализ клетки стал более популярен в последние годы [3,4]. Кроме того, в сочетании с развитием технологии поверхностного модифицирования, открытием маркеров для молекулярного распознавания раковых клеток совместно с использованием наночастиц металлов и созданием электродов с высоким биосовместимостью, электрохимия может составлять конкуренцию традиционному иммунофлуоресцентному анализу раковых клеток, в рамках которого, как правило, используют следующие биомаркеры на раковые клетки:

1. Ядерный маркер для установления присутствия клеток, например анти-нуклеолин;
2. Эпителиальный маркер для установления присутствия опухолевых клеток, например антитела к раковым клеткам;
3. Маркер для определения не онкологических клеток, например для определения лейкоцитов, обычно CD45.

Литература:

1. Белохвостов А.С. Полимеразная цепная реакция и лигазные реакции, принципы, традиционные методики и нововведения // Молекулярная генетика. – 1995. – № 2. – С.21-26
2. Белохвостов А.С. Новые успехи в диагностике рака // Вместе против рака. – 2000. – № 4. – С.1-2
3. Pappas D, Martinez MM, Reif RD. Detection of apoptosis: a review of conventional and novel techniques // Anal Methods – 2010 – v. 2, N 8. – p.996–1004
4. Taylor RC, Cullen SP, Martin SJ (2008) Apoptosis: controlled demolition at the cellular level // Nat. Rev. Mol. Cell Bio. -2008. –v. 9, N3. –p. 231–241.

Высокоэффективные биосенсоры для неинвазивного анализа

Карякин А.А., Карякина Е.Е.

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

aak@analyt.chem.msu.ru

Неинвазивная диагностика является на сегодняшний день наиболее перспективной областью клинической диагностики, поскольку она не допускает повреждение не только стенок кровеносных сосудов, но и целостности кожных покровов. Последнее делает процедуру анализа нетравматичной, а также исключает риск инфицирования пациентов. Несмотря на огромные усилия в этой области, даже в отношении диабета (детекция глюкозы в крови) проблемы неинвазивной диагностики нельзя считать решенными. Неприменимость физических (спектральных) методов для неинвазивной детекции ключевых метаболитов крови (например, глюкозы) диктует необходимость использования для этой цели химического анализа.

Фундаментальной проблемой применения химического анализа для целей неинвазивной диагностики является поиск экскреторных жидкостей, концентрация ключевых метаболитов в которых коррелировала бы с их содержанием в крови. В докладе будет обсуждена применимость для диагностики неинвазивно собираемых конденсата выдыхаемого воздуха (КВВ) и пота.

Нами уже было установлено, что повышение концентрации лактата в крови при гипоксии вызывает соответствующее увеличение содержания лактата в поте. Однако концентрация лактата в поте в 10 раз больше, чем в крови, что делает невозможным его прямой анализ при помощи существующих лактатных биосенсоров. Более того, пот содержит огромный набор пептидов, инактивирующих поверхность платины, на основе которой работают биосенсоры коммерческих лабораторных анализаторов.

Для исключения отравления катализатора при анализе неразбавленного пота нами традиционно был использован наилучший электрокатализатор восстановления пероксида водорода на основе берлинской лазури. Электрокатализатор также существенно улучшает аналитические характеристики биосенсоров, поскольку и по активности, и по селективности превосходит обычно используемую платину на **три порядка**.

Лактатный биосенсор со значительно повышенным верхней границей определяемых концентраций (до 0.1 М) для анализа неразбавленного пота был разработан на основе инженерии фермента лактат оксидазы при иммобилизации из водно-органических сред с высоким содержанием органического растворителя [1]. Для понижения константы образования фермент-субстратного комплекса активный центр фермента экранировался отрицательно заряженным полиэлектролитом. Таким образом был создан неинвазивный монитор состояния гипоксии.

В докладе будет также обсуждена диагностическая ценность конденсата выдыхаемого воздуха в отношении создания неинвазивного глюкометра.

Литература:

[1] Pribil, M.M.; Laptev, G.U.; Karyakina, E.E.; Karyakin, A.A. Noninvasive Hypoxia Monitor Based on Gene-Free Engineering of Lactate Oxidase for Analysis of Undiluted Sweat. *Analytical Chemistry* **86** (2014) 5215-5219.

Авторы выражают благодарность Российскому Научному Фонду за финансовую поддержку, грант № 16-13-00010.

Изучение фазового состава наноразмерных бинарных осадков электрохимическими методами

Колпакова Н.А.

Национальный Исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, Россия (634050, Томск, проспект Ленина, дом 30).

nak@tpu.ru

В последние годы в электрохимических методах анализа часто используются модифицированные металлами графитовые электроды (ГЭ). Как правило указывается, что модификаторы повышают чувствительность определения элемента. Очень редко исследуется роль модификатора. Он может просто увеличивать общую поверхность электрода, может оказывать влияние на скорость переноса электрона, может адсорбировать определяемую примесь, способствуя образованию адсорбционных пиков. Очень часто образование бинарного осадка (модификатор + определяемый элемент) приводит к образованию новых фазовых структур на поверхности ГЭ. Электроокисление компонентов из этих структур приводит к появлению дополнительных сигналов на вольтамперных кривых, природа которых неизвестна, как и возможность использовать их в аналитических целях в методе инверсионной вольтамперометрии. Свойство таких электродов, модифицированных наночастицами металлов, изучены мало, потому что оценить состав наноразмерных фазовых структур известными рентгеноструктурными методами не представляется возможным. Целью данной работы было разработать методику изучения фазового состава наноразмерных бинарных осадков, осажденных на поверхность углеродсодержащих электродов, с использованием различных электрохимических методов.

Исследование процессов электроосаждения и электроокисления осадков металлов на поверхность композитных электродов проводилось с использованием вольтамперометрических анализаторов ТА-4 (ООО «НПП «ТомьАналит», г. Томск) в комплекте с персональным компьютером. Для определения размеров наночастиц на поверхности электрода использовался метод растровой электронной микроскопии. Для оценки состава ИМС или твердого раствора на поверхности электрода использовался расчетный метод оценки смещения потенциала максимума пика как функции энергии связи между атомами. Методом кулонометрии оценивалась возможность появления на вольтамперных кривых дополнительных анодных пиков селективного электроокисления компонента из ИМС или твердого раствора. Методом хроноамперометрии оценивались коэффициенты диффузии компонентов из ИМС или твердых растворов. Оценка реальной поверхности электрода проводилась кулонометрически, по адсорбционным пикам, а также с использованием метода хроноамперометрии. В результате исследований разработана методика оценки фазовой структуры осадка наблюдаемого на вольтамперной кривой его электроокисления.

Полученные данные использованы для оценки качества изготавливаемых электродов для вольтамперометрических измерений, для теоретического обоснования выбора модификатора и для определения ряда элементов на модифицированных металлами ГЭ, которые не имеют собственных пиков электроокисления.

Работа выполнена при поддержке Государственного задания «Наука» №3805 (1.1488.2015).

Novel electroanalytical methods for on-line monitoring of waters

Beinrohr E.^{1,2}, Machynak L.¹, Nemecek M.¹, Cacho F.¹, Beinrohr P.³

¹ Institute of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology in Bratislava, Radlinskeho 9, 812 37 Bratislava, Slovakia

² Department of Chemistry, Faculty of Natural Sciences, University of SS. Cyril and Methodius in Trnava, J. Herdu 2, 917 01 Trnava, Slovakia

³ Istran, Ltd., Zitna 42, 831 06 Bratislava, Slovakia

Water contamination has become one of the most serious problems of mankind during recent decades. Except for natural sources of contamination the main contribution can be assigned to human activities coupled with gaining of raw materials, their industrial processing, consumption and disposal. Beyond biological contamination the levels of dangerous metals, especially heavy metals increased considerably bringing along the development of new analytical methods and procedures for their reliable, fast and economical determination. To avoid significant delays due to sampling, sample transport and laboratory analyses, procedures enabling unattended at-site measurements, data evaluation and transfer are preferred.

Most chemical species of interest are electrochemically active as well which makes electroanalytical methods one of the most effective methods of choice in on-line monitoring systems. Unlike other potentially applicable analytical methods for on-line monitoring, such as photometry, titrimetry, chromatography, electroanalytical methods exert much broader dynamic ranges, including extremely low concentrations, are technically simple and robust and their operation requires simple, non-toxic reagents. Owing to these features electrochemical methods have gained a leading position in applications for monitoring low concentrations of heavy metals, semi-metals and numerous non-metals virtually in all kinds of water samples.

The lecture deals with principles and technical solutions of electrochemical monitoring systems focusing on voltammetric, coulometric and chronopotentiometric measuring modes. Emphasis will be given to procedures and systems developed by the authors which gained worldwide acceptance during the last two decades.

Acknowledgments: The financial support by the Competence Center for SMART Technologies for Electronics and Informatics Systems and Services, ITMS 26240220072, and the grant agency VEGA (project No. 1/0491/16) is highly appreciated.

Определение некоторых цефалоспориновых антибиотиков в ротовой жидкости с применением потенциометрических сенсоров

Кулапина Е.Г., Кулапина О.И.*

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, г. Саратов, kulapinaeg@mail.ru

*Саратовский государственный медицинский университет им. В.И. Разумовского, г. Саратов, olgakulapina@mail.ru

Объектами настоящего исследования являются цефалоспориновые антибиотики различных поколений – цефалексин (I поколения), цефуроксим и цефуроксим аксетил (II поколения), цефиксим (III поколения), обладающие бактерицидным эффектом, широким спектром антибактериального действия. Потенциометрические сенсоры позволяют проводить экспрессное определение различных веществ, в т.ч. и в микрообъемах проб.

Для экспрессного определения цефалексина, цефуроксима, цефуроксим аксетила, цефиксима в водных средах и ротовой жидкости предложены потенциометрические сенсоры на основе органических ионообменников антибиотиков с катионами тетраалкиламмония (тетрадециламмонием – ТДА и диметилдистеариламмонием – ДМДСА).

Электродные функции снимали при фиксированном значении pH=6,00 (цефуроксим, цефиксим), pH=8,00 (цефалексин) при постоянной ионной силе 0,1. Зависимости ЭДС от концентрации антибиотиков идентичны и выполняются в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-4}$ ($1 \cdot 10^{-5}$) – $1 \cdot 10^{-2}$ ($1 \cdot 10^{-1}$) М для различных электродноактивных компонентов; угловые коэффициенты электродных функций составляют 52-59 мВ/рС (цефалексин, цефуроксим, цефуроксим аксетил) и 28 ± 2 мВ/рС (цефиксим). Для сенсоров на основе цефуроксим-ДМДСА характерен более широкий интервал линейности, угловой коэффициент практически приближен к теоретическому значению. Оптимальная концентрация электродноактивных компонентов в мембранах составляет 2-5%; дрейф потенциала сенсоров – 2-4 мВ/сутки. Сенсоры на основе различных электродноактивных компонентов обладают стабильными электрохимическими и операционными характеристиками в течение 3-4 мес. Коэффициенты потенциометрической селективности свидетельствуют о возможности определения индивидуальных цефалоспориновых антибиотиков или их суммарного содержания в присутствии значительных избытков неорганических ионов, что делает возможным применение сенсоров в анализе биологических сред.

Установлено уменьшение интервала линейности и углового коэффициента электродных функций сенсоров в ЖРП вследствие высокой ионной силы раствора и «белкового отравления» поверхности мембран. Так, в растворах цефиксима на фоне ЖРП электронная функция выполняется в интервале $1 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ М, угловой коэффициент электродных функций составляет 28 ± 2 мВ/рС. Для цефуроксима, цефуроксим аксетила и цефалексина интервала линейности электродных функций составляют $1 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-5}$ М. Для ионометрических определений антибиотиков нет необходимости проводить осаждение белков. Аналогичным образом готовили пробы ЖРП больных с различными инфекционно-соматическими патологиями.

Для исследуемой группы больных показано, что максимальное содержание цефуроксим аксетила при приеме 250 мг препарата составляет 26 мкг/мл при индивидуальных колебаниях от 10 до 20 мкг/мл ротовой жидкости; при пероральном приеме в 8:00 утра 500 мг цефалексина среднее значение концентрации в ЖРП через час составляет 60 ± 4 мкг/мл, через 4 часа снижается до 50 мкг/мл, к 14:00 часам цефалексина практически отсутствует.

Разработанные сенсоры позволяют проводить определение цефалоспориновых антибиотиков в водных и биологических средах.

Электрохимические методы в определении микроэлементного состава, тиол-дисульфидного соотношения и антиоксидантной активности биологических объектов

Иванова А.В.

Уральский федеральный университет им. первого Президента России

Б.Н. Ельцина. 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.

a.v.ivanova@urfu.ru

Здоровье населения, диагностика опасных заболеваний человека на ранних стадиях, определение факторов, способствующих развитию в организме болезней, оценка влияния токсичных веществ на их возникновение и протекание – все эти проблемы особенно актуальны в настоящее время. Здоровье человека, наряду с другими факторами, определяется балансом или дисбалансом микроэлементного состава, тиол-дисульфидной системы, состоянием антиоксидантной системы организма и возможностями диагностики заболеваний на ранних стадиях. Решение указанных вопросов позволит быстро получать весьма важную медицинскую информацию.

Несмотря на важность информации о состоянии микроэлементного состава, тиол-дисульфидного баланса и антиоксидантной системы, существующие методы анализа трудоемки, либо низкочувствительны (ниже уровня, соответствующего дефициту элементов), либо требуют специального дорогостоящего оборудования и только отдельные большие медицинские центры им оснащены. Необходимая информация об указанных факторах может быть получена методами вольтамперометрии и потенциометрии. Несомненными достоинствами этих методов являются: высокая чувствительность (предел обнаружения большинства элементов на уровне 10^{-7} - 10^{-6} г/л), селективность, возможность определять сразу несколько веществ, простота аппаратного оформления, экспрессность, возможность реализации *on-site* анализа.

В работе предложены новые оригинальные подходы для решения вышеуказанных задач с привлечением электрохимических методов исследования.

1. Предложен экспресс-метод оценки микроэлементного статуса (МС) организма методом анодной инверсионной вольтамперометрии с использованием толстопленочных модифицированных графитсодержащих сенсоров, определения концентрации ионов меди, свинца, кадмия и цинка в цельной крови и ее фракциях без предварительной пробоподготовки.
2. Разработан метод катодной вольтамперометрии и вольтамперометрического титрования с использованием толстопленочных модифицированных графитсодержащих сенсоров для оценки тиол-дисульфидного равновесия (ТДР) организма.
3. Разработан новый потенциометрический метод определения антиоксидантной активности (АОА) различных объектов с использованием в качестве модели окислителя комплексов переходных металлов.

Автор выражают искреннюю благодарность Брайниной Х.З., Захарчук Н.Ф., Герасимовой Е.Л., Хариной Г.В., Бурлаковой Е.Б., Бейкину Я.Б., Л. Гортому, Д. Палески.

Электрохимические методы в биомедицинских исследованиях

Шумянцева В.В.^{1,2}, Булко Т.В.^{1,2}, Супрун Е.В.¹, Кузиков А.В.¹, Сиголаева Л.В.¹,
Агафонова Л.Е.¹, Арчаков А.И.¹

¹Институт биомедицинской химии им. В.Н. Ореховича (ИБМХ)

119121 Москва, ул. Погодинская, 10; факс: +7(495)245-0857

viktoria.shumyantseva@ibmc.msk.ru

²ООО «ИБМХ – ЭкоБиоФарм»

Разработаны методы электрохимического анализа в следующих областях клинической биохимии:

- Электрохимический анализ ферментативной активности цитохромов P450. На основе анализа электрокаталитической активности различных изоформ цитохромов P450 (2B4, 1A2, 3A4, 51b1 (стерол-14 α -деметилазы *Mycobacterium tuberculosis* CYP51b1), 11A1 (P450_{sc}), 17A1, BM3, CYP109A1) разработан метод фармакокинетического мониторинга и исследования лекарственных средств на уровне биотрансформации. Разработанный метод применим для оценки проведения комбинированной терапии лекарственными средствами с учетом их метаболизма.
- Методы количественного определения белков-кардиомакеров в плазме крови на основе электрохимического иммуноанализа плазмы крови для диагностики инфаркта миокарда (ОИМ). Предел обнаружения кардиомиоглобина составляет 10 нг/мл (6×10^{-10} М). Разработан метод анализа тропонина I на основе анализа сигналов наночастиц золота или серебра с помощью инверсионной вольтамперометрии с пределом обнаружения 18 пг/мл (8×10^{-13} М).
- Метод регистрации биоаффинных взаимодействий аптамер – тромбин на основе анализа сигналов наночастиц золота с помощью инверсионной вольтамперометрии. Аптамеры были использованы в качестве альтернативы антителам с целью повышения чувствительности метода.
- Методы регистрации электрохимической активности бактериальных клеток *E. coli* JM109 для оценки антибактериальных свойств лекарственных препаратов и антибиотикорезистентности
- Разработан метод электроанализа миоглобина с помощью графитовых печатных электродов, модифицированных полимерными антителами к миоглобину на основе молекулярно импринтированных полимеров, полученных методом электрополимеризации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования РФ (Соглашение № 14.576.21.0045, уникальный идентификатор RFMEF157614X0045).

Химические сенсоры на основе ионофоров: новые достижения и перспективы развития

Михельсон К.Н., Пешкова М.А.

Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета
г. Санкт-Петербург.
konst@km3241.spb.edu

Ионофоры – агенты, селективно связывающие различные ионы или нейтральные молекулы, давно и широко применяются при создании химических сенсоров различных видов. К ним относятся потенциометрические сенсоры (ионоселективные электроды, ИСЭ), оптические сенсоры (оптоды), а также ионоселективные кондуктометрические сенсоры.

Новые достижения в области таких сенсоров связаны как с разработкой новых ионофоров (нейтральных и заряженных) для расширения круга аналитов, доступных для анализа, так и с новыми подходами к применению сенсоров, разработанных ранее и нашедших свое применение на практике.

В докладе приведены сведения о ряде новых ионофоров, обсуждаются возможности расширения пределов функции потенциометрических сенсоров (ИСЭ) как в область низких, так и в область высоких концентраций аналитов путем оптимизированной гальваностатической поляризации. Обсуждаются достижения в части создания электродов сравнения без жидкостного соединения, и связь этой электрохимической проблемы с задачей создания оптических сенсоров активности отдельных ионов. Эта задача обусловлена тем, что сигнал существующих оптодов определяется отношением или произведением активностей иона аналита и иона сравнения.

Приводятся данные, свидетельствующие о существенной неполноте сложившихся представлений о механизме сенсорного отклика, прежде всего – о возможности одновременного проявления сенсором как потенциометрического, так и кондуктометрического сигнала, что выходит за рамки существующей теории таких сенсоров.

Обсуждаются вероятные пути дальнейшего развития в области химических сенсоров на основе ионофоров и перспективы достижения практически важных результатов, в том числе создания сенсоров с увеличенными сроками жизни и лучшей совместимостью с биологическими объектами.

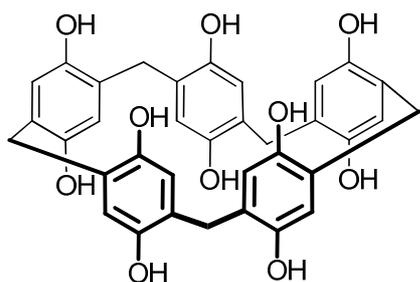
Работа выполнена при поддержке СПбГУ, грант 12.38.235.2014

Электрохимические сенсоры и биосенсоры на основе производных пиллар[5]арена: новые возможности

Евтюгин Г.А., Стойков И.И.

Химический институт им.А.М.Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета, ул.Кремлевская, 18, 420008, г.Казань,
Gennady.Evtugyn@kpfu.ru

Развитие новых подходов к модификации электрохимических преобразователей сигнала является одним из основных трендов развития современной электроаналитической химии. В зависимости от структуры и характеристик они обеспечивают иммобилизацию активных компонентов, генерирование аналитического сигнала и обеспечение оптимальных условий для распознавания аналита центрами связывания. В рамках обзорного доклада рассмотрены новые потенциальные возможности нового класса таких модификаторов, являющихся производными супрамолекулярного олигомера гидрохинона – пиллар[5]арена (рисунк). Благодаря системе внутри- и межмолекулярных водородных связей пиллар[5]арен проявляет собственную электрохимическую активность, способность к автоагрегации и формированию комплексов включения с различными полярными и неполярными «гостями», которые в существенной степени зависят от свойств среды и природы материала подложки. Установлена стабилизация промежуточных (полуокисленных) состояний пиллар[5]арена по типу хингидрона, влияющая на стехиометрию окисления исходного соединения и формирование молекулярных агрегатов на границе раздела фаз.



Возможности влиять на степень окисления пиллар[5]арена, прочность межмолекулярных водородных связей, как и дериватизация гидроксидных групп заместителей открывают широкие возможности манипуляции характеристиками соответствующих сенсоров. На примере незамещенного (декагидроксилированного) и различным образом замещенных пиллар[5]аренов показаны новые возможности электрохимических сенсоров и биосенсоров в определении биологически важных соединений:

- использование собственных редокс-свойств пиллар[5]арена для определения слабых органических кислот и ДНК по характеристикам вольтамперных пиков без окислительной трансформации аналита;
- вольтамперметрическое определение субнанолярных концентраций ионов меди (II);
- потенциометрическое определение катионов переходных металлов с помощью твердоконтактных сенсоров с включением деказамещенных пиллар[5]аренов на полианилине или углеродной черни;
- высокочувствительное определение ингибиторов ацетилхолинэстеразы с использованием незамещенного пиллар[5]арена и его суспензий с серебром;
- электрохимические аптасенсоры на цитохром *c*, включающие аптамеры, ковалентно связанные с пентакарбокислированными пиллар[5]аренами.

Исследования проводили при поддержке Российского научного фонда (грант 14-13-00058).

Carbon black as successful cost-effective raw carbonaceous nanomaterial for electrochemical (bio)sensor development

Arduini F.

Department of Chemical Sciences and Technologies, University of Rome Tor Vergata, Via della Ricerca Scientifica, 00133 Rome, Italy

Carbon is present in several allotropic forms ranging from graphite to diamond, through the most recently discovered fullerene, nanotubes and graphene. The latter ones hold a leading role in the current electrochemical sensor scenario, thanks to their unique properties. The presence of carbon nanotubes or graphene on the surface of the working electrodes can improve the electroanalytical performances by enhancing the electron transfer at the surface of modified electrodes. In recent years, another interesting carbonaceous nanomaterial is becoming utterly interesting, due to its excellent conductive and electrocatalytic properties: Carbon Black (CB). CB is a form of amorphous carbon that has an extremely high surface area to volume ratio, and it has been one of the first nanomaterials to find a common use. The most common use [70%] of CB is as a pigment and reinforcing phase in automobile tires. Few applications are reported in literature until 2010 using CB as sensing element for analyte detection in solution [1-4].

Here, we present our results obtained in the last five years in the successful use of CB as modifier for screen-printed electrodes towards several analytes such as thiocholine, cysteine, NADH, hydrogen peroxide, and phenolic compounds [5-8]. The high sensitivity of this nanomaterial for thiocholine was exploited to develop a chemosensor for Hg(II) [9] and a biosensor for organophosphorus pesticide detection [10]. The fouling resistance of CB was demonstrated for thiocholine [9] as well as for the phosphomolybdate complex [11, 12]. Moreover, the suitability of CB in electroanalysis was also explored preparing hybrid nanocomposites with gold nanoparticles for As(III) and Hg(II) detection [13, 14], thionine for bis-phenol A [15], cobalt(II) phthalocyanine for thiocholine [16] and Prussian Blue nanoparticles for hydrogen peroxide [17]. In the latter case, we have demonstrated that different modifications of SPE with CB are able to tailor the dimensions of Prussian Blue nanoparticles, and increase the sensitivity of the sensor. Furthermore, a direct comparison with SPE modified with graphene and CNTs, showed the advantages to use CB in terms of electrochemical properties, cost-effectiveness, capability to easily obtain a stable and homogenous dispersion, demonstrating that CB can be widely employed in the development of nanomodified electrochemical sensors [18].

Finally, we have successfully applied CB for a novel paper based device for phosphate detection in water samples [19].

References

- [1] Hočevar, S.B. and Ogorevc, B., 2007. *Talanta*, 74(3), pp.405-411.
- [2] Razumiene, J., Barkauskas, J., Kubilius, V., Meškys, R. and Laurinavičius, V., 2005. *Talanta*, 67(4), pp.783-790.
- [3] Svegl, I.G., Bele, M. and Ogorevc, B., 2008. *Analytica chimica acta*, 628(2), pp.173-180.
- [4] Liberti, A., Morgia, C. and Mascini, M., 1985. *Analytica Chimica Acta*, 173, pp.157-164.
- [5] Arduini, F., Amine, A., Majorani, C., Di Giorgio, F., De Felicis, D., Cataldo, F., Moscone, D. and Palleschi, G., 2010. *Electrochemistry Communications*, 12(3), pp.346-350
- [6] Arduini, F., Di Nardo, F., Amine, A., Micheli, L., Palleschi, G. and Moscone, D., 2012. *Electroanalysis*, 24(4), pp.743-751.
- [7] Suprun, E.V., Arduini, F., Moscone, D., Palleschi, G., Shumyantseva, V.V. and Archakov, A.I., 2012. *Electroanalysis*, 24(10), pp.1923-1931.

- [8] Talarico, D., Arduini, F., Constantino, A., Del Carlo, M., Compagnone, D., Moscone, D. and Palleschi, G., 2015. *Electrochemistry Communications*, 60, pp.78-82.
- [9] Arduini, F., Majorani, C., Amine, A., Moscone, D. and Palleschi, G., 2011. *Electrochimica Acta*, 56(11), pp.4209-4215.
- [10] Arduini, F., Forchielli, M., Amine, A., Neagu, D., Cacciotti, I., Nanni, F., Moscone, D. and Palleschi, G., 2015. *Microchimica Acta*, 182(3-4), pp.643-651.
- [11] Talarico, D., Arduini, F., Amine, A., Moscone, D. and Palleschi, G., 2015. *Talanta*, 141, pp.267-272.
- [12] Talarico, D., Cinti, S., Arduini, F., Amine, A., Moscone, D. and Palleschi, G., 2015. *Environmental science & technology*, 49(13), pp.7934-7939
- [13] Cinti, S., Politi, S., Moscone, D., Palleschi, G. and Arduini, F., 2014. *Electroanalysis*, 26(5), pp.931-939
- [14] Cinti, S., Santella, F., Moscone, D. and Arduini, F., 2016 *Environmental Science and Pollution Research*, in press, DOI 10.1007/s11356-016-6118-2
- [15] Portaccio, M., Di Tuoro, D., Arduini, F., Moscone, D., Cammarota, M., Mita, D.G. and Lepore, M., 2013. *Electrochimica Acta*, 109, pp.340-347
- [16] Cinti, S., Neagu, D., Carbone, M., Cacciotti, I., Moscone, D. and Arduini, F., 2016. *Electrochimica Acta*, 188, pp.574-581.
- [17] Cinti, S., Arduini, F., Vellucci, G., Cacciotti, I., Nanni, F. and Moscone, D., 2014. *Electrochemistry Communications*, 47, pp.63-66.
- [18] Cinti, S., Arduini, F., Carbone, M., Sansone, L., Cacciotti, I., Moscone, D. and Palleschi, G., 2015. *Electroanalysis*, 27(9), pp.2230-2238.
- [19] Cinti, S., Talarico, D., Palleschi, G., Moscone, D. and Arduini, F., 2016. Novel reagentless paper-based screen-printed electrochemical sensor to detect phosphate. *Analytica Chimica Acta*, in press 10.1016/j.aca.2016.03.011.

Вольтамперометрические системы типа «электронный язык» и их аналитические возможности

Сидельников А.В.

Башкирский государственный университет, г.Уфа,
artsid2000@gmail.com

С 80-х годов двадцатого века и по настоящее время важную роль в науке, в том числе и в химии, играют компьютерные методы обработки экспериментальных данных, методы математического моделирования строения веществ, оценки их физических и химических свойств. Появилась возможность экспрессной и автоматизированной обработки многомерных данных, включающих тысячи экспериментальных измерений, сжимать данные с сохранением информации, нивелировать шумы и извлекать из массивов аналитических сигналов сведения о количественном и качественном составе многокомпонентных смесей. В теории и практике аналитической химии это привело к развитию новых методов анализа - компьютерно-ориентированных мультисенсорных систем, позволяющих решать задачи одновременного определения нескольких веществ близкой природы при совместном присутствии, идентификации, классификации объектов анализа, установления схожести и различий сложных смесей с использованием методов хемометрики. Доступной стала непараметрическая информация об исследуемом объекте, такая как вкус, запах и др., позволившая оценить его качество относительно принятого стандарта по содержанию тех или иных веществ, установить присутствие фальсификатов без подробного качественного/количественного анализа с использованием математических образов. Мультисенсорные системы, способные решать такие задачи, называются «электронными языками» или «электронными носами» при анализе жидкостей или газов/паров, соответственно. Используются различные инструментальные методы регистрации как аналитических сигналов, так и «обучения» электронных языков - потенциометрические системы на основе ион-селективных сенсоров, с помощью которых регистрируют равновесные электродные потенциалы, ставшие классическими вольтамперометрические мультieleктродные системы, состоящие из электрода сравнения и массива металлических индикаторных электродов и др.

В докладе рассмотрены различные типы вольтамперометрических «электронных языков», способы их «обучения» и применение в анализе реальных объектов – напитков, лекарственных препаратов, технических жидкостей и др. с использованием проекционных методов хемометрики: 1) мультieleктродная система, состоящая из нескольких стеклоуглеродных электродов, модифицированных полиариленафталидными пленками, которые обеспечивают перекрестную чувствительность сенсоров, необходимую для определения электроактивных веществ при совместном присутствии; 2) одноэлектродные вольтамперометрические системы с различной формой напряжения и способами регистрации вольтамперограмм для идентификации неэлектроактивных жидкостей; 3) гибридные вольтамперометрические языки, основанные на сочетании методов вольтамперометрии и импедансной спектроскопии. Оценены аналитические характеристики вольтамперометрических «языков» при решении задач качественного и количественного анализа электроактивных и неэлектроактивных веществ, идентификации минеральных вод, спиртных напитков (вин, водок), фруктовых соков, лекарственных препаратов. Рассмотрены схема и условия функционирования гибридного «электронного языка» с использованием импедансной спектроскопии и метода проекции на латентные структуры. Приведены результаты сравнительной оценки аналитических возможностей различных «электронных языков» на основе методов потенциометрии, вольтамперометрии и импедансометрии.

Электрохимические приборы и электродные системы для исследований и анализа

Жужельский Д.В.¹, Урчукова М.М.¹, Спиридонов В.Н.¹, Кирьяков В.С.¹,
Кондратьев В.В.²

¹Научно-техническая фирма «Вольта», г.Санкт-Петербург

²Санкт-Петербургский государственный Университет
vkondratiev@mail.ru

НТФ «Вольта» более 20 лет разрабатывает и производит приборы для электрохимических исследований, а также устройства пробоподготовки для проведения химического анализа.

В 2016 году НТФ «Вольта» приступает к производству нового потенциостата-гальваностата VOLTALAB-01, предназначенного для электрохимических исследований жидкостных и твердотельных систем с максимальным током ± 1 А и максимальным выходным напряжением ± 12 В, разработанного для выполнения рутинных электрохимических задач. Он представляет собой измерительный комплекс, позволяющий проведение электрохимических измерений в различных режимах. Прибор работает, как в потенциостатическом, так и в гальваностатическом режимах, и позволяет использовать основные электрохимические техники: циклическая и линейная вольтамперометрия, инверсионная вольтамперометрия, дифференциально-импульсная вольтамперометрия, хроноамперометрия, хронопотенциометрия.

Ряд дополнительных опций расширяет функциональные свойства потенциостатов, а именно использование установки с вращающимся дисковым электродом ВЭД-06 позволяет проводить исследования и испытания материалов при постоянстве гидродинамических условий вблизи поверхности рабочего электрода. Также предлагаются электрохимические ячейки и широкий выбор обычных и микроэлектродов из различных материалов.

НТФ «Вольта» является официальным представителем фирм Autolab и DropSens, выпускающих универсальные и портативные приборы для химического и биохимического анализа соответственно.

Потенциостаты серии Autolab предназначены для проведения прецизионных исследований электрохимических систем и процессов. Важная черта электрохимических комплексов Autolab - модульная конструкция. Основа комплекса - потенциостат, который 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, например, PGSTAT 100, предназначенный для работы в критических условиях и с органическими электролитами.

DropSens представляет оборудование для проведения химического и биохимического анализа. Это планарные электроды, портативные 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.

New electrode materials and arrangements for amperometric detection in flowing systems

Zima J., Barek J., Dejmekova H., Mika J., Prokesova E.
Charles University in Prague, Faculty of Science, Dept. Anal. Chem., Albertov 6,
Prague, CZ-128 43.
zima@natur.cuni.cz

In this contribution, the new electrode materials utilized in flowing systems for amperometric detection of biologically important organic compounds will be described, together with selected examples of their successful applications. Attention will be paid to carbon paste electrodes¹, boron doped diamond electrodes¹, silver solid amalgam electrodes², and to the development of flow-through coulometric detector based on renewable working material from glassy carbon spherical microparticles³.

The sensitivity of amperometric and coulometric methods for oxidisable or reducible analytes is very often quite high, nevertheless, as analytes are determined in complicated matrices or mixtures of environmental or biological origin, these electrochemical methods suffer from low selectivity. One possible solution of this problem is their coupling with preliminary separation technique like HPLC, CZE, or other separation methods. Another difficulty often encountered with electrochemical detection is passivation of electrodes and their changing response. Also this difficulty could be overcome by coupling electrochemical detection with flowing methods, as the flowing liquid is constantly washing the surface of the electrode while removing the products of redox reaction which may otherwise stick to the surface and decrease its response.

Carbon paste electrodes based on glassy carbon spherical microparticles could be used in media with high contents of organic components in mobile phases, where other carbon materials fail and pastes based on them quickly decompose. Silver solid amalgams present a welcomed alternative for mercury when determining reducible compounds, with limits of determination for various analytes very close to the ones on mercury. The last discussed materials for amperometric detection in HPLC or FIA will be boron doped diamond due to its attractive properties including conductivity, corrosion resistance, broad potential window, low noise and resistance to passivation. The presented practical applications of the utilization of the above mentioned materials in flowing systems will show their sensitivity, selectivity, analytical potential for the determination of either environmentally dangerous or biologically important organic compounds in environmental and biological matrices.

This work was financially supported by the Grant Agency of the Czech Republic (project P206/12/G151).

References:

1. Peckova-Schwarzova K., Zima J., Barek J., in *Environmental Analysis by Electrochemical Sensors and Biosensors*, Moretto L., Kalcher K., ed., 931-963, 2015.
2. Danhel A., Barek J., *Current Organic Chemistry* 15, 2957-2969 (2011).
3. Mika J., Barek J., Zima J., Dejmekova H., *Electrochim. Acta* 154, 397-403 (2015).

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Электрохимические методы в криминалистике

Нехорошев С.В., Слепченко Г.Б., Гиндуллина Т.М., Сорокин И.А.
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский Политехнический
Университет», г. Томск.
microlab@tpu.ru

Для контроля объектов криминалистики наибольшую востребованность имеют спектроскопические и хроматографические методы, так как у правоохранительных органов в России и странах СНГ наблюдается массовое появление в последние 2-3 десятилетия в составе государственных судебно-экспертных учреждений химических лабораторий.

Электрохимические методы анализа для криминалистической химии имеют хорошие перспективы применения, а их методология в этой сфере деятельности еще окончательно не сформировалась. Из них наиболее востребованными являются: амперометрия, вольтамперометрия (инверсионная, циклическая), потенциометрия, кондуктометрия и кулонометрия. С помощью электрохимических методов уже сегодня проводят определение множества элементов (Zn, Cu, Cd, Pb, Mn, Ni, Co, Fe, As, Se, Hg, Ag, I, Sb, Cr, Ca, U), неорганических анионов (нитраты, нитриты) и различных органических соединений (фенол, анилин, витамины, антибиотики, флавоноиды, органические кислоты, анаболические стероиды, красители и др.) в объектах пищевой, косметической, фармацевтической, нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности, экологии, сельского хозяйства и медицины. При этом отечественная промышленность производит широкий спектр современных электрохимических анализаторов в составе компьютеризированных аппаратно-программных комплексов, методическое обеспечение которых постоянно развивается. В последнее время из-за резкого расширения ассортимента наркотических и сильнодействующих препаратов, применяющихся как в медицинских, так и в иных целях, повышается интерес к изучению электрохимического поведения различных биологически активных соединений.

В связи с участвовавшими случаями немедицинского использования анаболических стероидов было изучено вольтамперометрическое поведение 4-хлордегидрометилтестостерона и тестостерона энантиата на аналитическом вольтамперометрическом комплексе СТА с трехэлектродным вариантом электрохимической ячейки.

Возможности инверсионной вольтамперометрии можно показать на примере экспериментальных отстрелов из винтовки ТОЗ-78-01 калибра 5,6 мм спортивно-охотничьими патронами с капсулем кольцевого воспламенения, снаряженными свинцовой пулей, по мишеням из бязи с различных дистанций.

Электрохимические методы анализа обладают универсальностью, доступностью, точностью и чувствительностью, достаточной для решения широкого круга задач судебной химии. Для массового внедрения электрохимических методов анализа в повседневную практику лабораторий судебной химии необходимо активизировать разработку методического обеспечения определения неорганических и органических компонентов в типичных объектах криминалистики.

Особенности электродных процессов с участием наночастиц

Брайнина Х.З.¹, Стожко Н.Ю.¹, Гальперин Л.Г.²

¹Уральский государственный экономический университет, г. Екатеринбург,

²Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург
sny@usue.ru

Наночастицы металлов широко используются в сенсорных устройствах, аналитические характеристики которых существенно выше показателей макроэлектродов. Особую актуальность при создании нового поколения сенсоров с наноструктурированной поверхностью приобретают теоретические представления об электрохимических свойствах наночастиц, особенностях электродных процессах с их участием и на их поверхности.

В докладе обсуждаются информативные возможности электрохимических методов в характеристике как собственно наноматериалов, так и электрохимических процессов, которые протекают с их участием и на их поверхности. Рассматриваются особенности электрохимического поведения наночастиц металлов, иммобилизованных на поверхности электродов. Обсуждается двойственное поведение наночастиц, локализованных на чужеродной подложке, в зависимости от природы подложки. Наблюдающиеся явления интерпретируются с привлечением представления о трех энергетических состояниях вещества, реализующихся в зависимости от величины вклада свободной поверхностной энергии Гиббса в энергию системы. На ряде примеров 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).

Особое внимание в докладе уделяется теоретическим подходам к объяснению размерных эффектов, наблюдаемых в электрохимии наночастиц. Рассматриваются физико-математические модели, созданные нами на основе термодинамического подхода и описывающие как процессы электроокисления самих наночастиц металла с поверхности индифферентного макроэлектрода, так и процессы электропревращения вещества, диффундирующего из раствора к поверхности наночастицы. В этих процессах наряду со стадией перехода электрона учитывается возможность протекания химической, в частности, каталитической реакции, пассивации поверхности электрода продуктами электродной реакции и проявления наноэффектов. Обсуждаются прогностические возможности термодинамического подхода, благодаря которым можно предсказывать форму и характерные особенности экспериментальных вольтамперограмм, получать информацию об энергетических свойствах наночастиц, а также идентифицировать механизм электродного процесса. Корректность подхода подтверждается хорошим совпадением экспериментальных и расчетных результатов.

В докладе представлены закономерности влияния размера частиц на сенсорные свойства электродов. Обсуждаются возможности прогнозирования особенностей протекания электродного процесса и свойств наноструктурированного сенсора, выбора оптимального сенсора для определения целевого аналита.

Таким образом, в докладе будет продемонстрирована взаимосвязь энергетических особенностей наночастиц с формой экспериментальных вольтамперограмм электродных процессов.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России (проект 1458).

Substance Release Triggered by Biomolecular Signals in Bioelectronic Systems

Guz N., Katz E.

*Dept. of Chemistry & Biomolecular Science,
Clarkson University, Potsdam, NY 13699-5810, USA*

A new approach to bioelectronic Sense-and-Act systems was developed with the use of modified electrodes performing sensing and substance-releasing functions. The sensing electrode was activated by biomolecular/biological signals ranging from small biomolecules to proteins and bacterial cells. The activated sensing electrode generated reductive potential and current, which stimulated dissolution of an Fe³⁺-cross-linked alginate matrix on the second connected electrode resulting in the release of loaded biochemical species with different functionalities. Drug-mimicking species, antibacterial drugs, and enzymes activating a biofuel cell were released and tested for various biomedical and biotechnological applications. The studied systems offer great versatility for future applications in controlled drug release and personalized medicine. Their future applications in implantable devices with autonomous operation are proposed.

Bioelectrocatalysis of laccase from *Trametes versicolor* on anodized epitaxial graphene

Vagin M. Yu.¹, Sekretaryova A. N.¹, Håkansson A.¹, Lundström I.¹,
Syväjärve M.^{1,2}, Yakimova R.^{1,2}, Eriksson M.¹

¹Department of Physics, Chemistry and Biology, Linköping University, 58183,
Linköping, Sweden,
mikva@ifm.liu.se

²Graphensic AB, Teknikringen 1F, 58330 Linköping, Sweden.

Graphene, a two-dimensional nanomaterial, is making a notable impact in a variety of technologies such as energy storage and chemical analysis. A significant difference of the densities of electronic states for in-plane and out-of-plane electron exchange of the graphene sheet determines two distinct structural contributions (basal and edge plane, respectively) to the behavior of all graphitic materials yielding a chemical and electrochemical anisotropy. Being the simplest building block of the graphitic materials, graphene offers the possibility to study the behavior at the simplest level of structural organization. However, so far the major effort of the recent electrochemical studies of graphene as a nanomaterial were done using a bulk material based on graphene flakes possessing domination of the highly reactive edges.

Planar orientation of the graphene with a controllable exposure of the basal plane is achievable via growth by chemical vapor deposition or by epitaxial flash annealing on crystalline structures of silicon carbide. A careful growth of the graphene layer onto the crystalline support during annealing in an inert atmosphere results in the development of a high quality graphene monolayer attached to the solid insulating support. Creation of sp³-type reactive defects on the basal plane of the graphene can be achieved by anodization at high anodic potentials.

We have developed a procedure for real-time monitoring of this epitaxial graphene anodization. The changes of the electrochemical properties of the graphene monolayer with anodization have been comparatively investigated by electrochemical methods. Estimations of the specific capacitance in pure electrolyte and in conditions of Faradaic process have been carried out. Remarkably high values of the double layer capacitance were observed. Finally, the anodized epitaxial graphene has been modified with a biocatalyst (laccase from *Trametes versicolor*) via addressable covalent immobilization. Mediated bioelectrocatalysis has been utilized as a probe of the reactivities of the anodized epitaxial graphene and of conventional carbon materials. The study provides new insight to the basic bioelectrochemical properties of the graphitic materials.

Исследование кинетики роста оксидных слоев на металлах в процессе их анодной поляризации в щелочных растворах методом локального электрохимического анализа

Гукин А.Е.¹, Рублинецкая Ю.В.², Слепушкин В.В.², Ильиных Е.О.²,
Стифатов Б.М.²

¹ООО «ВНИИТнефтетрубы», ²ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», г. Самара.
july_rub@mail.ru

Анодная поляризация поверхности металлов в щелочных растворах используется для получения оксидных нанослоев, обладающих определенными функциональными свойствами. Для контроля процесса получения нанопленок применяют разнообразные физические, физико-химические, а также электрохимические методы. Особое место среди последних занимает метод локального электрохимического анализа (ЛЭА), позволяющий локализовать электрохимический процесс в любой заданной точке поверхности.

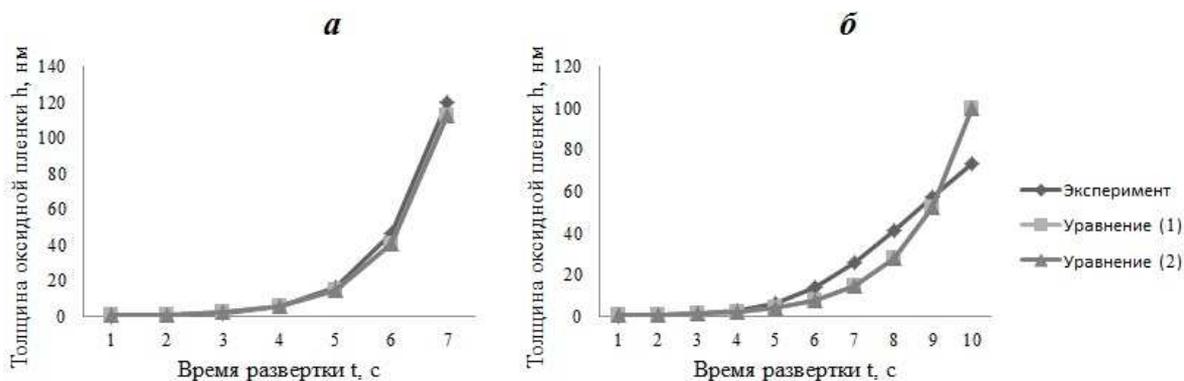
В данной работе на примере анодного растворения олова и свинца в 0,1 М NaOH рассмотрены возможности ЛЭА при исследовании кинетики роста оксидных слоев на металлах. Получены новые уравнения для поляризационных кривых процесса образования оксидных фазовых слоев поверхности металлов (Sn и Pb) в щелочных растворах в условиях ЛЭА. Зависимость толщины оксидной пленки от времени описывается выражением:

$$h = \frac{A \cdot i_o}{nF\gamma Sv} \left[\frac{RT}{\beta nF} \exp\left(\frac{\beta nF}{RT} \cdot vt\right) - \frac{RT}{\alpha nF} \exp\left(-\frac{\alpha nF}{RT} \cdot vt\right) \right] \quad (1)$$

При значительных величинах поляризующего напряжения, катодной составляющей уравнения (1) можно пренебречь:

$$h = \frac{A \cdot i_o}{nF\gamma Sv} \left[\frac{RT}{\beta nF} \exp\left(\frac{\beta nF}{RT} \cdot vt\right) \right] \quad (2)$$

Полученные кинетические зависимости $h = f(t)$ для процесса образования оксидов SnO и PbO (рис.) носят экспоненциальный характер и удовлетворительно совпадают с экспериментальными данными.



Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания в сфере научной деятельности в части проведения научно-исследовательских работ (фундаментальных научных исследований, прикладных научных исследований и экспериментальных разработок) и РФФИ (16-38-00816 мол_а).

Электрохимическое исследование емкости новых материалов на основе активных нановорсистых покрытий

Лебедев Д.В.¹, Шиверский А.В.¹, Хартов С.В.^{1,3}, Симунин М.М.^{1,2},
Фадеев Ю.В.¹, Рыжков И.И.¹

¹ Институт вычислительного моделирования СО РАН, г. Красноярск,

² Национальный исследовательский университет «МИЭТ», г. Зеленоград,

³ Отдел молекулярной электроники КНЦ СО РАН, Красноярск.

lebedev@icm.krasn.ru

Различные формы углерода все чаще используют в электрохимическом анализе благодаря электропроводящим свойствам. Кроме того, весьма перспективно применение углеродных структур в качестве электродов и мембран для очистки воды с помощью электродиализа и емкостной деионизации [1]. Ключевым параметром в данном случае будет емкость двойного электрического слоя (ДЭС) материала. Относительно недавно авторами была разработана технология получения новой структуры – активного нановорсистого материала (АНВ) [2]. АНВ представляет собой матрицу из пористого анодного оксида алюминия, при этом внутри пор выращены углеродные цилиндры таким образом, что часть этих цилиндров выступает за пределы матрицы, образуя тем самым нановорсинки [2]. Основным достоинством данного материала является то, что ко всем нановорсинкам подведен электрический контакт. Целью представленной работы являлось изучение емкости ДЭС АНВ материала.

Для исследования процессов, происходящих на АНВ материале при приложении к нему потенциала, применялся метод хроноамперометрии. В общем случае при приложении постоянного потенциала к АНВ электроду через него потечет ток [3]. Этот ток будет складываться из 2-х составляющих фарадеевской и емкостной. В случае, когда на АНВ электроде не протекает электрохимической реакции или же количество реагирующего вещества очень мало, то фарадеевский ток пренебрежимо мал по сравнению с емкостным током. То же происходит, когда время регистрации очень мало (меньше 100 мс с момента приложения потенциала). В этом случае доминирующей вклад будет наблюдаться от емкостной составляющей тока [4, 5]. Емкость ДЭС определялась путем регистрации спада тока со временем и аппроксимации полученных данных экспоненциальной кривой. Измерения проводились в 0.1 М растворе KCl при приложении к АНВ электроду прямоугольных импульсов напряжения длиной 10 мс и амплитудой от 5 до 200 мВ. Результаты показали, что значения определяемой емкости лежат в интервале от 110 до 130 мкФ/см². Кроме того, в рамках работы было проведено численное моделирование ДЭС АНВ материала на основе модели Пуассона – Нернста – Планка с учетом конечного размера ионов. На основании расчетных данных была построена зависимость емкости от прикладываемого потенциала и концентрации ионов. Результаты эксперимента и расчета находятся в удовлетворительном согласии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда №15–19–10017.

Литература:

1. S. H. Roelofs, A. van den Berg, M. Odijk. Lab Chip., V.15(17) (2015),3428.
2. M.M. Simunin et al. Technical Physics Letters, V.41, Issue 11 (2015), 1047.
3. Хенце Г. Полярография и вольтамперометрия, теоретические основы и аналитическая практика. Москва - БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014.
4. A. J. Bard, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, Wiley, 2001.
5. Kamat A., Huthl A., Kleinl O., Scholl S. Fuel Cells, V. 10, Issue 6, (2010) 983–992.

Увеличение проводимости боронат-замещенного полианилина в присутствии *Penicillium chrysogenum* как основа создания безреагентного сенсора для детекции микроорганизмов

Андреев Е.А., Комкова М.А., Карякин А.А.
Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва
andreyev.ea@gmail.com

Стандартные методы для детекции микроорганизмов имеют ограниченное применение для медицинских, производственных и экологических целей. Причиной тому являются пробоподготовка и использование специальных реагентов, которые усложняют анализ. Таким образом, разработка безреагентных, надежных, селективных методов детекции является востребованной задачей.

Фенилборная кислота часто применяется в составе сенсорных систем для детекции компонентов клеточных стенок – сахаров и оксикислот. Однако, разработанные электрохимические системы на ее основе неприменимы на практике из-за значительных недостатков, связанных с низкой операционной стабильностью, высокой стоимостью реагентов и невозможностью масштабирования производства. Несмотря на предлагаемые решения указанных проблем, остается один ключевой недостаток – полезный и фоновый сигналы таких систем направлены на увеличение проводимости и, тем самым, неразличимы.

В настоящей работе продемонстрирован сенсорный материал – проводящий боронат-замещенный полианилин. Боронат-замещенный полианилин представляется перспективным материалом для создания сенсора для детекции микроорганизмов. Связывание компонентов клеточных стенок с группой борной кислоты в полимере не требует дополнительных реагентов и временных затрат на пробоподготовку. При этом основная цепь полимера служит высокоэффективным трансдьюсером, обладающим высокой проводимостью и химической стабильностью. Работа посвящена принципу детекции, основанному на увеличении проводимости полимера в присутствии микроорганизмов. Такой принцип позволяет различать специфический и фоновый сигнал, поскольку в последнем случае проводимость всегда уменьшается.

Сенсорный материал был успешно применен для детекции плесневых грибов *Penicillium chrysogenum*. Модифицированные разработанным полимером взаимопроницающие золотые микроэлектродные структуры демонстрировали увеличение проводимости материала в жидкости в присутствии плесневых грибов [1]. Предел обнаружения составил 600 КОЕ/мл.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 16-13-00010).

Литература:

1. М.А. Komkova, Е.А. Andreyev, V.N. Nikitina, V.A. Krupenin, D.E. Presnov, Е.Е. Karyakina, А.К. Yatsimirsky, А.А. Karyakin. *Electroanalysis*, 2015, 27(9), 2055–2062

Использование электрохимически модифицированных стеклоуглеродных электродов для вольтамперометрического определения фенола и его производных

Ускова И.К., Иванова Н.В., Булгакова О.Н., Ткаченко Т.Б.
Кемеровский государственный университет

Перспективным для решения проблемы экспрессного и чувствительного определения фенола и его производных при совместном присутствии является метод вольтамперометрии, характеризующийся низким пределом обнаружения в сочетании с низкой стоимостью оборудования и быстротой проведения анализа. Расширению возможностей метода способствует использование электродов из углеродных материалов, управление аналитическими характеристиками которых может осуществляться путем модификации электродной поверхности перед определением. Оптимизация условий подготовки электрода и получения аналитического сигнала, проведенная на основе исследования параметров электродных процессов, позволяет осуществлять определение низких концентраций фенола и его производных индивидуально и при совместном присутствии без предварительного разделения и концентрирования. Целью работы является разработка методик ВА-определения фенола, резорцина, 2,4- и 2,5-динитрофенолов (ДНФ) с использованием электрохимически модифицированных стеклоуглеродных электродов (СУЭ).

При проведении исследований использовали трехэлектродную ячейку, состоящую из трёх стержневых СУЭ. Критериями выбора удовлетворительной комбинация электродов являлись вид фоновых кривых, величина рабочей области потенциалов, отсутствие побочных пиков, сходимость параметров пиков.

Исследовано влияние состава электролита для электрохимической модификации (КОН или $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с добавлением ацетона) на электроаналитические свойства индикаторных СУЭ. Показаны сходства и различия электрохимического поведения фенола и его производных на СУЭ, модифицированных в разных электролитах. Установлено, что независимо от природы электролита аналитический сигнал фенола регистрируется с концентрации $c_{ph} = 1 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Присутствие продуктов электроокисления фенола практически не влияет на параметры аналитического сигнала фенола. Выбраны скорости линейной развертки потенциала: для установления возможного механизма электроокисления фенола (30 мВ/с) и для количественного определения фенола (100 мВ/с). Предложен механизм взаимодействия модифицированной поверхности СУЭ с фенолом и продуктами его электроокисления.

Изучена возможность ВА-определения фенола и резорцина при совместном присутствии в растворе гидрофосфата калия: на ВА-кривых регистрируются два отдельных пика фенола и резорцина. Получены прямолинейные зависимости токов пиков от концентрации резорцина и фенола в растворе. Установлено, что присутствие резорцина не мешает ВА-определению фенола.

Исследовано электрохимическое поведение 2,4- и 2,5-ДНФ индивидуально, при совместном присутствии и в присутствии фенола в ацетатном буферном растворе. Показано, что последовательность введения растворов фенола и динитрофенолов влияет на положение пиков, что связано с различной адсорбционной способностью электрохимически модифицированной поверхности электрода к анализируемым веществам. Предложены условия регистрации пиков 2,4-ДНФ и 2,5-ДНФ.

Иммунохимические методы с электрохимической детекцией для определения органических токсикантов

Еремин С.А.

Химический факультет, МГУ им. М.В.Ломоносова, Ленинские Горы 1, 119991
г. Москва.

saeremin@gmail.com

Определение токсичных органических веществ является одной из актуальных задач во многих областях жизнедеятельности человека. Токсичные вещества должны определяться для медицинских целей, пищевой промышленности, охраны окружающей среды и т.д. Причем количество токсикантов и их концентрация могут варьироваться в очень широких диапазонах, что приводит к необходимости применения высокопроизводительных аналитических методов. Такой массовый скрининг на многочисленные токсиканты должен проводиться быстро, просто, дешево и с количественным определением веществ. Сейчас для определения токсикантов используются в основном хроматографические методы (ГЖХ и ВЭЖХ), но эти методы имеют ряд ограничений (длительность и дороговизна) и не могут быть использованы для массового скрининга. В настоящее время для скрининга все больше находят применение биохимические, и в частности иммунохимические методы, основанные на использовании антител как специфических распознающих реагентов. В докладе будут рассмотрены последние достижения по иммунохимическим методам анализа токсикантов и, в частности, с электрохимической детекцией.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 15-53-46015 СТ_a

Литература:

1. Renata Solna, Petr Skladal, Sergei A. Eremin. Development of a Disposable Electrochemical Immunosensor for Detection of the Herbicide Acetochlor. Intern. J. Environ. Anal. Chem., 83(7-8), 609-621 (2003).
2. Морозова В.С., Левашова А.И., Еремин С.А. Определение пестицидов методом иммуноферментного анализа. Журн. аналит. химии, 60(3), 230-246 (2005).
3. Муртазина Н.Р., Медянцева Э.П., Писарев В.В., Еремин С.А. Иммунохимическое определение сульфаметазина в речной воде и лекарственных препаратах. Химико-фармацевтический журнал. Том 39, №8, 93-97 (2005).
4. L. Campanella, S. Eremin, D. Lelo, E. Martini, M. Tomassetti. Reliable new immunosensor for atrazine pesticide analysis. Sens. Actuators, B: Chem., 156(1), 50-62 (2011).
5. Ширяев М.А., Еремин С.А., Баранов А.Н. Биосенсоры на основе оксида цинка. Российские нанотехнологии, 9(3-4), 99- (2014).
6. Чиганова М.А., Шанин И.А., Еремин С.А., Баренбойм Г.М. Современные подходы в системе выявления лекарственного загрязнения вод, включая применение методов иммунохимического анализа. ВОДА: ХИМИЯ и ЭКОЛОГИЯ, № 12 декабрь 2015. с. 64–76.

Разработка электрохимических иммуносенсоров для определения бактерий *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus* с использованием наночастиц Fe₃O₄ в качестве прямой сигналообразующей метки

Свалова Т.С., Глазырина Ю.А., Самкова И.А., Матерн А.И., Дариенко Н.Е.,
Козицина А.Н.

ФГАОУ ВПО «Уральский Федеральный Университет имени первого президента России Б. Н. Ельцина» 620000 г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, t.s.svalova@urfu.ru

В настоящее время разработка новых экспрессных, чувствительных, точных, недорогих и удобных в использовании электрохимических иммуносенсоров для определения возбудителей инфекционных заболеваний в объектах окружающей среды, пищевых продуктах и биологических жидкостях является актуальной задачей. Применение в качестве прямой сигналообразующей метки наночастиц магнетита позволит увеличить чувствительность и точность определения, а также существенно сократить продолжительность процедуры иммуноанализа.

Целью работы являлась разработка бесферментных электрохимических иммуносенсоров для определения бактерий *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus* с использованием в качестве прямой сигналообразующей метки наночастиц Fe₃O₄.

Процедура проведения электрохимического иммуноанализа с использованием в качестве метки наночастиц магнетита включает в себя следующие стадии: инкубирование пробы, содержащей целевую бактерию с избытком суспензии наночастиц, магнитная сепарация несвязавшихся наночастиц, образование иммунокомплекса на поверхности планарного электрода, предварительно модифицированного антителами против определяемого патогена и детектирование прямого аналитического сигнала от метки. Наночастицы магнетита синтезировали методом соосаждения. Поверхность наночастиц модифицировали хитозаном и 3-аминопропилтриэтоксисиланом. Средний размер частиц составил 10 нм. Детектирование прямого электрохимического сигнала проводили в апротонной среде согласно ранее предложенному способу [1]. Выбраны оптимальные условия формирования иммунокомплекса на поверхности рабочего электрода и детектирования аналитического сигнала (материал рабочего электрода, способ нанесения антител на рабочую поверхность сенсора, время инкубирования, оптимальная концентрация наночастиц в исходной суспензии, pH раствора). Получены линейные зависимости величины аналитического сигнала метки от концентрации целевых бактерий в модельных суспензиях: $Q(\text{мКл}) = (0.111 \pm 0.003) \cdot \lg C_{E.coli} + (0.053 \pm 0.009)$, $Q(\text{мКл}) = (0.136 \pm 0.002) \cdot \lg C_{St.aureus} + (0.086 \pm 0.008)$. Диапазон линейности разработанных иммуносенсоров составил 10-10⁵ КОЕ/мл. Предел обнаружения для бактерий *Escherichia coli* - 9.3 КОЕ/мл, для бактерий *Staphylococcus aureus* - 8.7 КОЕ/мл. Точность определения патогенов контролировали в независимой лаборатории методами ИФА и бактериального посева (ФГУН ГНЦ БВ «Вектор»). Корреляция результатов определения бактерий составила более 90%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 14-03-01107А), РНФ (проект 16-13-00008).

Литература:

1. Козицина А. Н., Свалова Т. С., Глазырина Ю. А., Иванова А. В., Матерн А.И. /Исследования электрохимических превращений наночастиц Fe₃O₄ в апротонных средах//Известия академии наук. Серия химическая, №3 март 2016, стр. 697-703.

Вольтамперометрический электронный язык на основе модифицированных полиариленфталидами электродов для идентификации лекарственных препаратов

Зильберг Р.А., Яркаева Ю.А., Сидельников А.В., Майстренко В.Н.
Башкирский государственный университет, г.Уфа,
ZilbergRA@yandex.ru

Вольтамперометрия – быстро развивающийся метод электроаналитической химии, который находит широкое применение для определения неорганических и органических веществ в различных объектах, в том числе для анализа лекарственных средств. Наряду с определением содержания активных компонентов и микропримесей в фармацевтических препаратах, в настоящее время актуальной задачей является надежная идентификация подлинности оригинальных лекарственных средств, а также их воспроизведенных копий – дженериков. Сопоставление терапевтической эффективности оригинальных препаратов и дженериков в ряде случаев показало, что последние могут уступать оригиналу в терапевтической эффективности, причем для дженериков нередко наблюдаются побочные эффекты, отсутствующие при применении оригинальных препаратов. Указанные различия во многом обусловлены различным качественным и количественным составом вспомогательных веществ, входящих в состав лекарственных средств. Актуальной является также задача установления подлинности лекарственных средств, выпускаемых различными производителями.

В настоящей работе рассмотрены возможности вольтамперометрии применительно к задачам идентификации инсулинов и антиаритмических лекарственных средств, входящих в группу β -адреноблокаторов (бисопролол, атенолол, пропранолол, метопролол), различных производителей с использованием “электронного языка” на основе модифицированных полиариленфталидами (ПАФ) стеклоуглеродных электродов. Отклики таких электродов (перекрестная чувствительность) по-разному зависят от природы и содержания электроактивных соединений и неэлектроактивных веществ в анализируемом препарате. При этом природа и состав исследуемого объекта оказывают влияние не только на величину регистрируемого тока, но и на форму вольтамперограмм.

Для установления различий между лекарственными формами отдельных производителей используется хемометрический метод главных компонент (МГК). В качестве базового принципа в нем рассматриваются схожести и различия между вольтамперограммами стандартных и анализируемых образцов лекарственных средств. На графиках счетов МГК-моделей в координатах ГК1 - ГК2 вольтамперограммы лекарственных средств различных производителей определенным образом группируются на плоскости главных компонент в зависимости от природы и содержания вспомогательных веществ. Оптимальное число главных компонент выбирали таким образом, чтобы доля объясненной дисперсии была не ниже 90 % (2 - 5 ГК).

Идентификация лекарственных средств, отличающихся составом вспомогательных веществ, с использованием трехфакторных образов (регистрация вольтамперограмм на трех модифицированных ПАФ стеклоуглеродных электродах) позволяет правильно распознавать исследуемые образцы лекарственных средств с вероятностью более 80%.

Работа выполнена при поддержке РФФИ: гранты № 15-03-01388-а и № 14-03-97067-р_поволжье_а.

ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОФЕИНА, ПАРАЦЕТАМОЛА И АЦЕТИЛСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ПО АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОМУ ОТКЛИКУ ЭЛЕКТРОДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОМ НА ОСНОВЕ СМЕШАНОВАЛЕНТНЫХ ОКСИДОВ РУТЕНИЯ И КОБАЛЬТА

Шайдарова Л.Г., Челнокова И.А., Ильина М.А., Лексина Ю.А., Будников Г.К.
Казанский федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова,
г. Казань, Degteva_marina@rambler.ru

Комбинированные препараты на основе ацетилсалициловой кислоты (АСК), кофеина (КФ) и парацетамола (ПЦ) относятся к ненаркотическим анальгетикам и широко распространены в аптечной сети. Учитывая рост поступающих в продажу лекарств, в последнее время назрела необходимость разработки современных методов анализа для оценки качества препаратов, которые сочетали бы в себе простоту, точность, а главное экспрессность проведения анализа. Наиболее удобным способом для экспресс-детектирования органических соединений является проточно-инжекционный анализ (ПИА) с амперометрическим детектором. Недостатком электрохимического детектирования в потоке является низкая селективность. Для решения этой проблемы используют многоэлектродные системы, например, планарные электроды с двумя и более рабочими электродами.

В настоящей работе изучена каталитическая активность композита на основе оксидов рутения и кобальта ($\text{RuO}_x\text{-CoO}_x$), электроосажденных на планарных углеродных электродах (ПЭ), при окислении АСК, КФ, ПЦ и оценена возможность использования каталитического отклика модифицированного электрода для амперометрического детектирования этих органических соединений в условиях ПИА.

В нейтральной среде ПЦ и АСК окисляются на немодифицированном ПЭ с перенапряжением при E_n 0.80 и 1.20 В соответственно, а КФ в рабочей области потенциалов не окисляется. Линейная зависимость анодного тока от концентрации АСК и ПЦ наблюдается в интервале 5×10^{-5} – 5×10^{-3} моль/л. Установлено, что композит $\text{RuO}_x\text{-CoO}_x$, осажденный на поверхности ПЭ, проявляет каталитическую активность при окислении АСК, КФ и ПЦ. Электроокисление рассматриваемых соединений происходит в области потенциалов, характерных для окисления модификаторов, и сопровождается многократным приростом тока по сравнению с током окисления модификатора, при этом наблюдается уменьшение перенапряжения окисления субстратов по сравнению с потенциалом их окисления на немодифицированном ПЭ. Разность потенциалов пиков окисления аналитов составляет 350-500 мВ, что позволяет проводить совместное определение КФ, АСК и ПЦ по одной вольтамперограмме.

Предложен способ одновременного определения КФ, АСК и ПЦ методом амперометрии на многоэлектродной системе с рабочими электродами, модифицированными композитом $\text{RuO}_x\text{-CoO}_x$, в условиях одноканального и двухканального ПИА. Линейная зависимость аналитического сигнала от концентрации аналитов наблюдается в интервале 5×10^{-7} – 5×10^{-3} моль/л. Использование многоэлектродных систем позволяет определять одновременно два и более вещества при различных потенциалах за одно и то же время, что приводит к сокращению времени анализа. Разработанный способ амперометрического детектирования органических соединений на модифицированных электродах использовали при анализе лекарственных препаратов. Анализ результатов по t-критерию показывает, что систематическая погрешность определения АСК, КФ и ПЦ в лекарственных препаратах отсутствует.

Планарные потенциометрические сенсоры для определения анионных и катионных поверхностно-активных веществ

Макарова Н.М., Кулапина Е.Г., Погорелова Е.С.

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

makarova2114@mail.ru

Оптимизация конструкций сенсоров наряду с их простотой, доступностью и дешевой позволяют модернизировать современные сенсорные технологии. Известная технология трафаретной печати позволяет изготавливать так называемые планарные “screen-printed” электроды, обладающие такими преимуществами как миниатюризация, низкая стоимость, простота изготовления, возможность использования в режиме “online”, проводить количественное определение веществ в микрообъемах проб.

Для определения анионных и катионных поверхностно-активных веществ (АПАВ и КПАВ) – алкилсульфатов натрия и полиоксиэтилированных нонилфенолов предложены несколько типов планарных сенсоров на основе различных углеродных материалов и активных компонентов, модифицированные различными углеродсодержащими материалами. В состав сенсоров входили полимерная подложка (полиуретан, полиэфир, поливинилхлорид – ПВХ), поливинилхлоридные углеродсодержащие чернила и мембраны, токоотвод, изолятор. Исследовались также сенсоры, изготовленные на основе коммерческой подложки.

Проведена оптимизация конструкции сенсоров, состава углеродсодержащих чернил и мембран для получения планарных сенсоров со стабильными и воспроизводимыми характеристиками. Изучено влияние типа и содержания пластификатора (дибутилфталата, о-нитрофенилоктилового эфира, трикрезилфосфата, трибутилфосфата), углеродного материала (графита, углеродных нанотрубок - УНТ, сажи), содержания ПВХ, активных компонентов в композиции чернил и мембранах на электрохимические свойства планарных сенсоров (интервалы линейности электродных функций, угловые коэффициенты, предел обнаружения, время отклика, срок эксплуатации). В качестве активных компонентов использовались соединения додецилсульфата с цетилпиридинием (ЦП-ДДС) или катионным комплексом медь (II)-1,10-фенантролин ($\text{Cu(Phen)}_n\text{]DDC}_2$) (АПАВ-сенсоры) и полиоксиэтилированного нонилфенола с барием (II) и тетрафенилборатом (КПАВ-сенсоры). Стабилизация потенциала сенсоров достигается, вероятно, благодаря проникновению пластификатора в поры углеродного материала, увеличению площади соприкосновения электронного и ионного проводников, образованию комплексов с переносом заряда между положительно заряженным углеродом и ионами пластификатора. В случае использования УНТ на стабильность электродного потенциала влияет большая удельная поверхность углеродного материала.

Наилучший отклик в растворах ДДС демонстрируют планарные сенсоры, содержащие в составе углеродсодержащих чернил 30-32% УНТ, 16-18% ПВХ, 48-50% пластификатора. Предел обнаружения ДДС с помощью сенсоров на основе графита и ЦП-ДДС несколько выше ($4 \cdot 10^{-6}$ М), чем для соответствующих сенсоров в трубчатом исполнении ($9 \cdot 10^{-7}$ М), но время отклика ниже ~ 10 с ($1 \cdot 10^{-4} \rightarrow 1 \cdot 10^{-3}$ М). Наименьший предел обнаружения ДДС ($3 \cdot 10^{-7}$ М) имеют сенсоры, содержащие УНТ и соединения $\text{Cu(Phen)}_n\text{]DDC}_2$. Интервал линейности электродных функций КПАВ-сенсоров, содержащих УНТ, в растворах полиоксиэтилированного нонилфенола НФ-12 наблюдается в диапазоне $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2}$ М ($C_{\min} = 9 \cdot 10^{-6}$ М); время отклика сенсоров не более 3 мин.

Сенсоры применены для определения алкилсульфатов натрия и полиоксиэтилированных нонилфенолов в микрообъемах проб водных растворов, а также в потоке сточных вод промышленного предприятия.

Потенциометрические сенсоры на основе оксидных систем, сформированных плазменно-электролитическим оксидированием

Лапина А.С., Маринина Г.И., Васильева М.С., Арефьева О.Д., Кондриков Н.Б.
Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток,
lapina.as@dvfu.ru

Разработка и изучение новых чувствительных, высокоселективных, надежных, долговечных сенсоров позволяет расширить возможности использования электрохимических методов анализа для решения эколого-аналитических проблем. Перспективными сенсорами в различных видах потенциометрического титрования являются полупроводниковые, в том числе металлоксидные полупроводниковые электроды, в ряде случаев модифицированные различными металлами. Поведение такого электрода в потенциометрии определяется свойствами его оксидной пленки. В свою очередь, оксидные слои, имеющие разнообразный химический состав и хорошее сцепление с основой, могут быть получены на поверхности вентильных металлов, в том числе на титане простым и одностадийным методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) [1 – 2].

Целью работы являлось установление взаимосвязей закономерности образования - состав - строение - электрохимические свойства оксидных структур на титане, сформированных методом ПЭО, в том числе, легированных различными металлами, исследование поведения их в потенциометрии и изучение возможности применения для анализа реальных объектов.

Полученные методом ПЭО электродные системы, в том числе модифицированные микроколичествами Pt, Ru, Ag и Bi проявляют характерные для металлоксидных электродов электроаналитические свойства. Выявлены оптимальные способы модификации пленок. Показано, что модифицирование оксидных слоев на титане значительно влияет на величину скачка потенциала при титровании.

На основании полученных данных, выявлена полифункциональность металлоксидных электродов с модифицированными ПЭО-слоями и возможность их применения для потенциометрической индикации различных типов химических реакций, таких как кислотно-основное взаимодействие, окислительно-восстановительное, комплексометрическое и осадительное титрование. Установлены механизмы работы сформированных потенциометрических сенсоров.

Изучены вольтамперные и импедансные характеристики, смоделированы и рассчитаны параметры эквивалентных электрических схем покрытий. Установлена корреляция между условиями формирования, морфологией поверхности, результатами анализа данных, полученных методом спектроскопии импеданса, рН-чувствительностью ПЭО-электродов и величиной генерируемого на них аналитического сигнала. Показана возможность применения полученных электродов для анализа техногенных вод на примере потенциометрического определения компонентов реальных объектов.

Литература:

[1]. Черненко В.И., Снежко Л.А. Получение покрытий анодно-искровым электролизом. Л.: Химия, 1991. 128 с.

[2]. Васильева М.С., Руднев В.С., Тырина Л.М., Лукиянчук И.В., Кондриков Н.Б., Гордиенко П.С. Фазовый состав микродуговых покрытий на титане в боратном электролите // Журнал прикладной химии. 2002. Т. 75. № 4. С. 583-586.

Сенсоры на основе наноструктурированных металл-полимерных материалов

Толстопятова Е.Г.¹, Кондратьев В.В.¹, Бабкова Т.А.¹, Елисеева С.Н.¹, Смолин А.М.²

¹Институт Химии, Санкт-Петербургский государственный Университет,

²Санкт-Петербургский государственный Университет Технологии и Дизайна, Санкт-Петербург
e.tolstopyatova@spbu.ru

Проводящие полимеры, в частности, поли-3,4-этилендиокситиофен (PEDOT), представляют собой пористую проводящую матрицу, удобную для объемного распределения частиц металлов, выступающих в роли центров катализа. Создание нанокомпозитов с включениями частиц благородных металлов ведет к увеличению активной площади поверхности частиц металлов, стабилизации частиц катализатора полимерной матрицей и улучшенным характеристикам транспорта электронного заряда в композитном материале.

В работе исследовались нанокластеры Pd, стабилизированные проводящими полимерами поли-3,4-этилендиокситиофеном (PEDOT) и поли-3,4-этилендиокситиофеном, допированным полистиролсульфонат-ионами (PEDOT:PSS), а также нанокомпозиты, содержащие биметаллические нанокластеры - PEDOT/Au/Pd и PEDOT:PSS/Au/Pd. Композиты на основе PEDOT были получены на стеклоуглеродных дисковых электродах путем химического осаждения дисперсных наночастиц в матрицу, предварительно электрополимеризованную из мономера EDOT. Многослойные композитные пленки PEDOT:PSS/Pd и PEDOT:PSS/Au/Pd были получены из предварительно синтезированных водных дисперсий на стеклоуглероде способом капельного нанесения и на угольных печатных электродах путем печати дисперсии на струйном принтере.

В обоих способах спонтанное образование металлического Pd происходит за счет окислительно-восстановительной реакции восстановленных фрагментов пленки PEDOT с ионами Pd²⁺, действующего как окислитель. Аналогичным образом были получены биметаллические нанокомпозиты PEDOT/Au/Pd и PEDOT:PSS/Au/Pd. Морфология композитных пленок, а также размер и распределение частиц Pd и Au были охарактеризованы методами SEM и TEM.

Электрокаталитические свойства композитных пленок в отношении окисления гидразина и восстановления пероксида водорода были изучены с помощью циклической вольтамперометрии, вольтамперометрии на ВДЭ и хроноамперометрии в фосфатных буферных растворах (pH = 5-8). Полученные результаты показали, что процессы окисления гидразина и восстановления пероксида водорода катализируются ансамблями металлических наночастиц, и каталитические характеристики композитов определяются их распределением. Найдены оптимальные условия для подготовки электродов с высокой чувствительностью и воспроизводимостью.

Нанокомпозитные электроды показали широкий линейный диапазон отклика на гидразин (от 0.004 до 0.5 мМ) и пероксид водорода (от 0.1 до 5 мМ), хорошую воспроизводимость полученных результатов.

Исследования методами SEM и TEM выполнены в МРЦ «Нанотехнологии» СПбГУ. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-03-00457.

Синтетические рецепторы на основе полианилинборных кислот с молекулярными отпечатками

Никитина В.Н., Зарянов Н.В., Карякин А.А.

Химический факультет Московского государственного университета им.
М.В. Ломоносова, 119991, г.Москва, Россия

niki-vita@yandex.ru

В последнее время среди методов детекции сахаров и оксикислот, а также некоторых макромолекул, повышенный интерес привлекают методы, основанные на использовании синтетических рецепторов. Наиболее перспективны с этой точки зрения фенолборные кислоты, благодаря своей способности быстро и обратимо образовывать устойчивые циклические боронатные эфиры с 1,2-, 1,3-диолами в водных средах.

В настоящей работе мы осуществили электрополимеризацию аминифенолборных кислот в различных условиях и изучили свойства полученных полимеров методами циклической вольтамперометрии и спектроскопии электрохимического импеданса. Ранее путем электрополимеризации 3-аминифенолборной кислоты (3-АФБК) из растворов, содержащих фторид-ионы, нами были получены проводящие полимеры, для которых наблюдалось обратимое увеличение проводимости в результате взаимодействия с сахарами и оксикислотами [1]. Данный принцип позволяет различать специфические взаимодействия полимера с аналитами на фоне неспецифических процессов, т.к. последние всегда приводят к снижению проводимости.

Нами также были разработаны оптимальные условия для электрополимеризации 2-аминифенолборной кислоты (2-АФБК). Установлено, что наилучшими характеристиками обладают полимеры, полученные электрополимеризацией 2-АФБК в сильноокислых растворах в отсутствие фторид-иона [2].

Поскольку проводящий полианилин образуется только при проведении электрополимеризации в кислых средах, то кроме фторид-ионов, только оксикислоты, но не сахара, могут быть использованы в качестве молекул-темплатов для создания отпечатков в структуре полимера. Оптимальным условиям синтеза отвечает область рН близкая к рКа молекулы-темплата. В данной работе были получены проводящие полимеры методом электрополимеризации 3-АФБК в присутствии солей оксикислот (лактат, тартрат и др.). Для таких полимеров также наблюдается увеличение проводимости при взаимодействии с сахарами и оксикислотами.

Путем синтеза полианилинборных кислот с молекулярными отпечатками удалось существенно улучшить аналитические характеристики разрабатываемых синтетических рецепторов. А именно, чувствительность и селективность сенсоров на основе полианилинборных кислот к соответствующим оксикислотам увеличены в 10 раз при проведении полимеризации в присутствии молекул-темплатов по сравнению с полимерами без молекулярных отпечатков. Возможность управлять свойствами полианилинборных кислот, варьируя темплатирующие молекулы при электрополимеризации, открывает широкие перспективы для использования сенсоров на их основе.

Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду за финансовую поддержку (грант №16-13-00010).

Литература:

1. Е.А. Andreyev, М.А. Komkova, V.N. Nikitina, N.V. Zaryanov, O.G. Voronin, E.E. Karyakina, A.K. Yatsimirsky, A.A. Karyakin, *Anal. Chem.*, 2014, 86, 11690–11695.
2. V. N. Nikitina, I.R. Kochetkov, E.E. Karyakina, A.K. Yatsimirsky, A.A. Karyakin, *Electrochem. Commun.*, 2015, 51, 121–124.

Бесферментный амперометрический метод определения холестерина с использованием электрокатализатора и полимеров с молекулярными отпечатками

Охохонин А.В., Козицина А.Н., Шалыгина Ж.В., Матерн А.И.
Кафедра аналитической химии Химико-технологического института Уральского
федерального университета, г. Екатеринбург, ул. Мира, 28.
a.v.ohohonin@urfu.ru

Холестерин является важнейшим элементом клеточных мембран высших животных и человека, обеспечивающим их эластичность, устойчивость и проницаемость. Однако, повышенный уровень холестерина ведет к повышенному риску ишемического заболевания сердца, церебрального тромбоза и атеросклероза. Таким образом содержание холестерина в сыворотке крови является важнейшим параметром в диагностике и предотвращении этих заболеваний. Среди известных аналитических методик биосенсорные электрохимические методы определения холестерина отличаются высокой чувствительностью и малым временем отклика. Селективность в большинстве биосенсоров обеспечивается использованием ферментов, которые склонны к денатурации и отличаются высокой стоимостью. Альтернативой служат бесферментные электрохимические методы с применением в качестве чувствительного элемента электрокатализатора, в которых селективность обеспечивается полимерами с молекулярными отпечатками (ПМО) холестерина.

В данной работе предложен бесферментный электрохимический метод определения содержания холестерина в модельном растворе, имитирующем сыворотку крови, с использованием хлорида кобальта (II) в качестве катализатора электрохимического окисления холестерина с генерацией амперометрического аналитического сигнала в среде ацетонитрила и ПМО холестерина на основе наночастиц оксида кремния в качестве селективного элемента.

Синтез ПМО холестерина ($\text{MIP@SiO}_2\text{NP}$) проводили методом радикальной полимеризации метакриловой кислоты или 4-винилпиридина в тетрагидрофуране в присутствии дивинилбензола как сшивающего агента, холестерина как темплата, азоизобутиронитрила как инициатора полимеризации и наночастиц оксида кремния, покрытых виниловыми группами, синтезированных ранее золь-гель методом из тетраэтоксисилана (ТЭОС) и винилтриметоксисилана. Анализ содержания холестерина в модельном растворе состоял в диспергировании точной навески $\text{MIP@SiO}_2\text{NP}$ в анализируемом растворе в течение периода, необходимого для сорбции холестерина, отделении наночастиц путем пропускания дисперсии через тефлоновый фильтр с размером пор 25 мкм, повторном диспергировании $\text{MIP@SiO}_2\text{NP}$ со связанным холестерином в ацетонитриле и, на последнем этапе, определения концентрации холестерина в ацетонитриле амперометрическим бесферментным методом с использованием хлорида кобальта (II) в качестве катализатора.

Показано, что сорбционная емкость синтезированных $\text{MIP@SiO}_2\text{NP}$ по холестерину составила 7 мкмоль/г, оптимальное время инкубации 10 минут. Были выбраны оптимальные соотношения мономер/сшивающий агент/темплат/ SiO_2NP . Разработанный метод показал чувствительность 0,4 мкА/мкмоль в диапазоне концентраций холестерина до 200 мкмоль/л.

Таким образом предложенный метод отличается от используемых в настоящее время в клинической практике простотой, экспрессностью и низкой стоимостью компонентов и оборудования.

ДФПГ/ CeO_2 -ПАВ-модифицированный электрод для оценки антиоксидантной активности природных фенольных соединений и лекарственного растительного сырья

Зиятдинова Г.К., Снегурева Ю.В., Будников Г.К.
Казанский федеральный университет, г. Казань
Ziyatdinovag@mail.ru

Фенольные антиоксиданты (АО) природного происхождения являются важнейшими компонентами пищевых продуктов, лекарственных препаратов и биологически активных добавок. Одним из общепринятых параметров, применяемых для оценки антиоксидантных свойств, является антиоксидантная активность, основанная на взаимодействии антиоксидантов с активными радикалами, в частности, 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом (ДФПГ). Учитывая радикальную природу ДФПГ, для контроля его концентрации используют спектральные методы, чаще всего спектрофотометрию как наиболее доступную и простую в исполнении. Однако ряд существенных недостатков может приводить к погрешностям при оценке антиоксидантной активности. Поэтому представляет интерес разработка вольтамперометрического способа оценки антиоксидантной активности по реакции с ДФПГ.

Изучено вольтамперометрическое поведение ДФПГ на различных электродах. Установлено, что на вольтамперограммах ДФПГ на фоне 0.1 М фосфатного буферного раствора (рН 7.4) на стеклоуглеродном электроде (СУЭ) наблюдается пара катодно-анодных ступеней при 0.29 и 0.34 В, соответственно, что свидетельствует об одноэлектронном восстановлении ДФПГ. Соотношение токов пиков не позволяет говорить о строгой обратимости системы. Кроме того, токи пиков невелики, хотя концентрация ДФПГ в растворе составляет 2.5 мМ. Поэтому для дальнейших исследований использовали электрод с иммобилизованным ДФПГ, что приводит к пятикратному увеличению токов пиков при сохранении разности потенциалов пиков, а также значительному улучшению формы кривой. Для дальнейшего повышения чувствительности системы предложен СУЭ с послойной модификацией наночастицами диоксида церия, диспергированными в цетилпиридиний бромиде, и ДФПГ. Оценено влияние концентрации наночастиц диоксида церия на аналитический сигнал ДФПГ. Поверхность электродов охарактеризована методом сканирующей электронной микроскопии.

Созданный амперометрический сенсор применен для определения антиоксидантной активности природных фенольных антиоксидантов различных классов и настоек лекарственного растительного сырья (9 образцов) в условиях дифференциально-импульсной вольтамперометрии. Антиоксидантную активность выражали как соотношение токов восстановления ДФПГ до и после реакции с антиоксидантами. Наибольшую антиоксидантную активность среди индивидуальных соединений показали кверцетин и танин ($IC_{50} = 28 \pm 2$ и 33 ± 3 мкМ, соответственно), а среди лекарственного растительного сырья – настойки аралии (60 ± 1 %) и лимонника (44.0 ± 0.9 %). Результаты вольтамперометрического определения антиоксидантной активности хорошо согласуются с данными спектрофотометрии. Рассчитанные величины t - и F -критериев свидетельствуют о равнозначности методов.

Предложенный способ оценки АОА, основанный на иммобилизации радикалов ДФПГ на модифицированном диоксидом церия электроде, характеризуется простотой и доступностью и исключает недостатки спектрофотометрического метода, связанного с неустойчивостью растворов реагента, что позволяет рекомендовать разработанный способ в качестве альтернативы спектрофотометрическому.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 15-03-03224-а).

Амперометрические биосенсоры для анализа объектов биомедицины

Медянцева Э.П., Брусницын Д.В., Будников Г.К.
Казанский федеральный (Приволжский) университет,
Химический институт им.А.М.Бутлерова, кафедра аналитической химии,
г.Казань, Elvina.Medyantseva@kpfu

Одно из наиболее удачных применений биосенсоров в настоящее время – это их использование для целей биомедицинской химии и фармацевтики контроль за качеством лекарственных соединений и определение их остаточных количеств в биологических жидкостях, пищевых продуктах, объектах окружающей среды.

Современные тенденции развития биосенсорных технологий тесно связаны с применением наноструктурированных материалов, что может существенно изменить их сорбционные свойства, повысить эффективность генерации электрохимического сигнала. Наиболее часто используемыми наноструктурированными материалами в составе сенсоров являются углеродные наноматериалы (одностенные и многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), оксид графена (ГО) и восстановленный оксид графена (ВГО) и наночастицы (НЧ) металлов. Следует отметить, что существующие разработки, связанные с применением наноматериалов разрозненны, не сопоставляются друг с другом и не дают единой картины, отражающей возможности биосенсорного применения новых наноматериалов, обоснования требований к направленному регулированию аналитических возможностей новых вариантов биосенсоров.

Проведено систематическое исследование влияния свойств наноструктурированных материалов различной природы на аналитические и операционные характеристики амперометрических биосенсоров на примере биосенсоров на основе графитовых печатных электродов и иммобилизованной моноаминоксидазы (МАО). В результате скрининга различных сочетаний наноматериалов и их сочетаний, сделана попытка выявить именно те варианты наномодификаторов, которые позволили значительно изменить свойства биосенсоров: увеличить диапазон рабочих концентраций, коэффициент чувствительности, коэффициент корреляции зависимости между величиной аналитического сигнала и концентрацией определяемого вещества, снизить нижнюю границу определяемых содержаний до уровня 0.1 нМ.

Рассмотрены аналитические характеристики 17 типов моноаминоксидазных биосенсоров, отличающиеся как наноструктурированным модификатором поверхности графитовых печатных электродов, так и материалом биочувствительной части сенсоров. Для достоверного описания особенностей модификации электродов различными наноконструктами использованы методы атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии, спектроскопии электрохимического импеданса. Выявлены структурно-функциональные взаимосвязи при описании работы МАО-биосенсоров. Доказано наличие наномодификаторов (сочетания углеродных наноматериалов и наночастиц Au, Ag, Ni и Cu) определенного размера на поверхности графитовых печатных электродов и их влияние на аналитические характеристики моноаминоксидазных биосенсоров. Предложены подходы для целенаправленного изменения чувствительности определений амперометрическими МАО- биосенсорами, используя различные варианты наномодификаторов поверхности электродов. Рассмотрена возможность определения антидепрессантов как препаратов строгого учета в лекарственных препаратах и биологических жидкостях (урина).

Применение потенциометрического метода определения антиоксидантной активности биологических жидкостей и тканей в медицинских исследованиях

Казаков Я.Е.¹, Захаров А.С.², Ходос М.Я.^{2,3}, Брайнаина Х.З.^{2,3}

¹ОАО «Медицинские технологии», Екатеринбург, yankaz@yandex.ru

²ФГБОУ ВО «Уральский государственный экономический университет» (УрГЭУ), г. Екатеринбург, baz@usue.ru

³ООО «Антиоксидант», г. Екатеринбург, hdm@usue.ru

Окислительный стресс, возникающий под действием экзогенных и эндогенных неблагоприятных факторов, а также в результате активации эндогенных механизмов генерации активных форм кислорода и ослабления антиоксидантной защиты, рассматривается в настоящее время в качестве важного патогенетического звена при развитии широкого круга болезней, в т.ч. нейродегенеративных, сердечно-сосудистых, эндокринных заболеваний; поражений суставов и соединительной ткани, кожи, а также процессов преждевременного старения. Значение окислительного стресса в патогенезе большинства заболеваний объясняется универсальностью и ключевой ролью окислительно-восстановительных реакций, происходящих в клетках организма при типических патологических процессах.

Интегральный, общий подход к оценке антиоксидант/оксидантного баланса организма является предпочтительным по сравнению с определением концентраций отдельных антиоксидантов в биологическом объекте. Биологические жидкости содержат водо- и жирорастворимые антиоксиданты как в водной, так и в мицеллярно-дисперсной среде. Для анализа плазмы/сыворотки крови нами использован потенциометрический метод с медиаторной системой, модернизированный с целью увеличения доступности и зоны контакта компонентов медиаторной системы с определяемыми веществами. Для этого в пробу плазмы крови предлагается вводить органический растворитель, что позволяет извлекать как воду, так и жирорастворимые АО из мицеллярной части анализируемого объекта, и. вовлекать в зону сигналообразующей реакции как водо-, так и жирорастворимые антиоксиданты.

При этом результаты соответствуют данным, полученным независимым методом TAS Randox, при комнатной температуре в отличие от опубликованного нами ранее метода.

Авторы выражают благодарность Министерству образования и науки РФ за финансовую поддержку проекта № 4.1458.2014/К

Бета-амилоид: электрохимическая детекция агрегации и образования комплексов с ионами металлов

Супрун Е.В., Хмелёва С.А., Радько С.П., Арчаков А.И., Шумянцева В.В.
Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Научно-исследовательский институт биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича»,
г. Москва
lenasuprun@mail.ru

Бета-амилоид (Аβ) – пептид длиной 39 – 42 аминокислотных остатка, содержащийся в спинномозговой жидкости и играющий ключевую роль в развитии болезни Альцгеймера (БА). В рамках гипотезы «амилоидный каскад» ключевым процессом патогенеза БА является переход Аβ из мономерного состояния в агрегированное, что запускает цепь молекулярных событий. Агрегация Аβ может быть вызвана различными факторами, в том числе ионами металлов, такими как Zn(II) и Cu(II). Ионы металлов образуют комплексы с N-концевым участком пептида длиной 16 аминокислотных остатков – металл-связывающим доменом. Пептиды Аβ разной длины широко используют для изучения механизмов БА с помощью различных физико-химических методов.

Целью данного исследования стала разработка электрохимического способа детекции агрегации и комплексообразования Аβ. В работе использовали синтетические пептиды-аналоги Аβ длиной 16 и 42 аминокислотных остатка, в том числе с различными аминокислотными замена и модификациями. Электрохимические свойства пептидов были изучены методами циклической и квадратно-волновой вольтамперометрии на печатных графитовых электродах. Показано, что пептиды Аβ окисляются за счет электроактивных групп аминокислотных остатков Тир-10, Гис (Гис-6, Гис-13 и Гис-14) и Мет-35, давая, соответственно, пики с потенциалами максимумов 0,6 В и 1,05 В, а также волну в области 1 – 1,5 В (отн. Ag/AgCl). Вольтамперограмма окисления индивидуальна для каждого пептида и зависит от его аминокислотного состава и конформации. Сигнал окисления Аβ за счет остатка Тир-10 при потенциале максимума 0,6 В был использован для регистрации взаимодействия Аβ с ионами металлов и агрегации пептида. Ионы Zn(II) и Cu(II) значительно снижали ток окисления Аβ16 и сдвигали потенциал максимума пика в область более положительных значений. Мутантные формы Аβ16 демонстрировали электрохимический сигнал отличный от «нормального» Аβ16 как в отсутствии, так и в присутствии ионов Zn(II). Агрегация Аβ42 приводила к снижению тока окисления. Была найдена зависимость между интенсивностью пика окисления Аβ42 за счет остатка Тир-10 и размером образующихся агрегатов, определенным методом динамического рассеяния света.

Таким образом, электрохимический анализ, основанный на прямом окислении пептида Аβ, представляется перспективным для изучения различных факторов, влияющих на процесс комплексообразования Аβ с ионами металлов и его агрегацию *in vitro*, а также может быть использован для регистрации аминокислотных замен и модификаций.

Исследование поддержано Министерством науки и образования РФ (Соглашение № 14.604.21.0074, уникальный идентификатор RFMEFI60414X0074).

Инверсионно-вольтамперометрическое определение тяжелых металлов в сыворотке и эякуляте мужчин с разным уровнем сперматогенеза

Скиба Т.В.¹, Осадчук А.В.², Борисова Н.С.¹

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск,

²Институт цитологии и генетики СО РАН, г. Новосибирск,

tatiana_chka@ngs.ru

Важнейшим и обязательным условием нормального функционирования живого организма является стабильность его химического состава. Даже незначительные отклонения в содержании химических элементов и веществ могут приводить к широкому спектру нарушений в организме человека, в том числе и функционировании репродуктивной системы, как у мужчин, так и у женщин. По литературным данным, в 70 % случаев бездетных супружеских пар бесплодие связано с так называемым “мужским фактором”, проявляющимся отклонениями в параметрах эякулята от нормы. Одной из причин нарушения сперматогенеза у мужчин является воздействие тяжелых металлов на организм.

Целью настоящей работы стало изучение взаимосвязи между содержанием тяжелых металлов (ТМ) в сыворотке крови и эякуляте мужчин с разным уровнем сперматогенеза.

Тяжелые металлы (медь, цинк, свинец, кадмий) определяли методом инверсионной вольтамперометрии с использованием толстопленочных модифицированных графитовых электродов (ТМГЭ) (ООО НПФ “ЭкоБиоТест”, Екатеринбург) или графитовых электродов, модифицированных ртутью.

Среди обследуемых людей было две группы: мужчины с высоким уровнем сперматогенеза (I группа) и мужчины, имеющих различные отклонения в медицинских параметрах эякулята от нормы (II группа).

Содержание меди в сыворотке крови мужчин обеих групп значимо не отличается друг от друга и соответствует уровню нормальных концентраций, характерных для здоровых людей. Аналогичное соответствие в содержании ТМ в сыворотке наблюдается также для кадмия и свинца, однако у некоторых обследованных мужчин концентрации данных металлов превышали средние показатели, характерные для здоровых лиц, и даже выходили за пределы нормы. Такие показатели могут быть связаны с индивидуальными особенностями человека, например, наличием каких-либо хронических заболеваний, вредных привычек (курение, употребление алкоголя) и др. Наблюдается слабая корреляция между содержанием цинка в сыворотке крови у мужчин из разных групп.

При исследовании содержания ТМ в эякуляте значимых отличий в концентрации меди, кадмия и свинца у мужчин обеих групп не наблюдается. Однако для мужчин с повышенным содержанием кадмия и свинца в сыворотке крови также характерны наиболее высокие величины этих металлов и в эякуляте. В то же время заметные цинк-дефицитные состояния наблюдаются у мужчин из II группы. Найденные концентрации цинка у этих мужчин лежат в диапазоне 40-100 мг/л по сравнению с диапазоном концентраций 150-500 мг/л, обнаруженных у мужчин с высоким уровнем сперматогенеза (I группа). Отсюда можно сделать вывод о прямой взаимосвязи между содержанием цинка в эякуляте мужчин и его фертильными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 15-16-30003).

Электрохимическая система анализа каталитической активности цитохрома P450 17A1 для скрининга новых потенциальных противоопухолевых препаратов

Кузиков А.В., Масамрех Р.А., Шумянцева В.В., Мишарин А.Ю., Арчаков А.И.
Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Институт биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича», г.Москва,
alexejc@yandex.ru

Цитохром P450 17A1 (CYP17A1) – гем-содержащий бифункциональный фермент, катализирующий последовательные 17 α -гидроксилазную и 17,20-лиазную реакции по отношению к прегненолону и прогестерону в метаболическом пути биосинтеза андрогенов. CYP17A1 является молекулярной мишенью при разработке новых селективных потенциальных противоопухолевых лекарственных препаратов, так как снижение уровня андрогенов в организме является эффективным способом лечения андроген-зависимого рака простаты. Электрохимические системы на основе рекомбинантных изоферментов цитохрома P450 являются современным аналитическим высокочувствительным методом анализа субстрат-ингибиторного потенциала этого класса гемопротеинов. Преимуществом таких систем является отсутствие необходимости реконструирования электрон-транспортной цепи цитохром P450-зависимой каталитической системы с использованием редокс-партнерных белков и восстановительных коферментов, так как донором электронов для восстановления фермента является электрод.

Целью работы явилось создание высокочувствительной электрохимической системы анализа каталитической активности CYP17A1 для скрининга новых потенциальных противоопухолевых препаратов.

В работе использовались планарные графитовые электроды, полученные методом трафаретной печати. CYP17A1 был иммобилизован на поверхности рабочего графитового электрода (диаметр 2 мм), модифицированного жидкокристаллическим мембраноподобным дидодецилдиметиламмония бромидом. Электрохимический анализ каталитической активности иммобилизованного фермента проводился методами циклической вольтамперометрии и амперометрического титрования растворами субстратов (прегненолона или прогестерона). На основе анализа электрохимических характеристик с помощью электрохимической модели уравнения Михаэлиса-Ментен были рассчитаны кинетические параметры (K_M , $k_{кат}$, $k_{кат}/K_M$) по отношению к прегненолону и прогестерону. Масс-спектрометрический анализ продуктов CYP17A1-зависимой электрокаталитической реакции показал, что конверсия прегненолона и прогестерона протекает в соответствии с природным каталитическим циклом CYP17A1.

Разработанная электрохимическая система на основе CYP17A1 применялась для скрининга ингибиторной активности полученных в лаборатории синтеза физиологически активных соединений ИБМХ оксазолин-содержащих производных [17(20)E]-прегнена, различающихся заместителями в оксазолиновом цикле и структурой колец А и В. С помощью регистрации каталитического тока в присутствии исследуемых соединений были рассчитаны константы ингибирования. Среди новых оксазолин-содержащих производных [17(20)E]-прегнена выявлены эффективные ингибиторы каталитической активности CYP17A1.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 15-54-04090 Бел_мол_а и Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы.

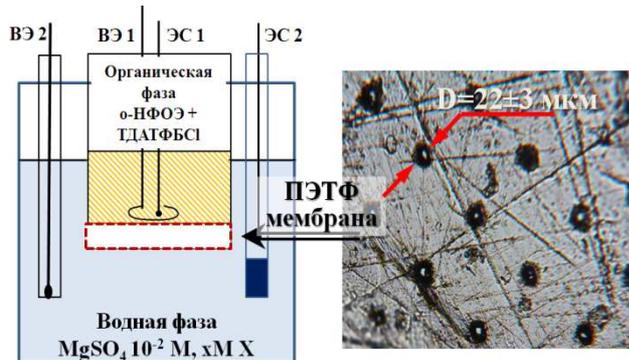
Количественное определение неорганических ионов методом вольтамперометрии на стабилизированной границе раздела фаз электролит-электролит

Мартынов Л.Ю., Наумова А.О., Мельников П.В., Зайцев Н.К.

Московский технологический университет
119571, г. Москва, проспект Вернадского д. 86
martynov_leonid@mail.ru

Вольтамперометрия (ВА) на границе двух несмешивающихся растворов электролитов (ГРДНРЭ) является современным высокоинформативным методом электрохимического анализа [1]. До недавнего времени практическое использование ВА на ГРДНРЭ в целях электрохимического анализа носило, в основном, теоретический характер из-за сложности стабилизации границы раздела фаз электролит-электролит.

Для решения данной проблемы использовали лавсановую (ПЭТФ) пленку толщиной 10 мкм, в которой с помощью фемтосекундного хром-форстеритового лазера были проделаны 60 микроотверстий диаметром 22 мкм, рис.1. На основе данной мембраны создали электрохимический датчик, именуемый в отечественной литературе амперометрическим ионоселективным электродом (АИСЭ) (в зарубежных публикациях – μ TIES – электрод).



изучения межфазного ионного переноса на границе вода / о-нитрофенилоктиловый эфир (о-НФОЭ): $MgSO_4$ – электролит для водной фазы; тетраакис(4-хлорфенил)борат тетрадециламмония (ТДАТФБС) – электролит для органической фазы; ВЭ – вспомогательный электрод; ЭС – электрод сравнения

градуировочные зависимости и произведена метрологическая обработка результатов измерений. Предложенный метод характеризуется высокой чувствительностью, низкими пределами обнаружения и хорошей воспроизводимостью, табл. 1.

С использованием разработанного АИСЭ была установлена возможность количественного определения ClO_4^- , ReO_4^- , SCN^- , I^- и $(CH_3)_4N^+$ -ионов в водных растворах. Измерения осуществляли в режиме циклической и квадратно-волновой вольтамперометрии по 4-х-электродной измерительной схеме.

На основании полученных вольтамперных кривых выявлено влияние различных факторов (рН, скорость развертки потенциала, время и потенциал накопления, мешающие ионы) на формирование аналитического сигнала изучаемых ионов. При выбранных оптимальных условиях построены

Таблица 1

Метрологические характеристики метода ВА на ГРДНРЭ

Анализируемые ионы	Линейный диапазон концентраций, моль/л	Чувствительность, мкА·мВ	Предел обнаружения, моль/л	S_r , (P=0,95, n=5)
ClO_4^- , ReO_4^- , SCN^- , I^- , $(CH_3)_4N^+$	10^{-7} - 10^{-4}	20 - 30	$5 \cdot 10^{-8}$	0.015-0.04

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

Способ определения родия (III) в водных растворах методом инверсионной вольтамперометрии по пику селективного электроокисления висмута из интерметаллического соединения с родием

Дьяченко Е.Н., Колпакова Н.А.

ФГБОУ ВПО «Национальный Исследовательский Томский политехнический университет», г.Томск, Россия (634050, Томск, проспект Ленина, дом 30),
andyachenko@tpu.ru

Метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ) относится к высокочувствительным инструментальным методам анализа. Однако при определении родия этим методом возникают определенные трудности, связанные с тем, что процесс электроокисления осадка родия происходит в области разложения воды и маскируется этим процессом. Известно, что определение родия методом ИВ можно проводить, если осаждать родий (III) в сплав с более неблагородным металлом.

Целью данной работы было изучить возможность ИВ-определения родия (III) по пикам, селективного электроокисления висмута из бинарного сплава родий-висмут.

Электроосаждение бинарного сплава висмут-родий проводилось на поверхность графитового электрода, подготовленного по методике «литье под давлением», из раствора 1 М KSCN при потенциале – 0,8 В. При электроокислении осадка на анодной вольтамперной кривой наблюдается пик при потенциале -0,08 В, который отвечает процессу электроокисления висмута и пик при потенциале +0,0 В, который отвечает процессу селективного электроокисления висмута из ИМС с родием. Пик при потенциале +0,0 В зависит как от концентрации ионов Vi(III) , так и от концентрации ионов Rh(III) в растворе, что позволяет использовать его в аналитических целях для определения содержания ионов родия (III) в растворах методом ИВ. Для установления состава ИМС, из которого происходит селективное электроокисление висмута, нами использован известный в литературе расчетный метод с использованием энергий разрыва связей. Проведенные нами исследования показали, что состав ИМС, из которого происходит селективное электроокисление висмута из сплава с родием, это BiRh .

Зависимость тока селективного электроокисления висмута от концентрации родия (III) в растворе имеет вид прямой, выходящей из начала координат в интервале содержаний родия $0,001 \text{ мг/дм}^3$ - 5 мг/дм^3 . Коэффициент чувствительности метода 0,14, предел обнаружения родия (III), оцененный по 3 σ -сигмовому критерию, составил $0,001 \text{ мг/дм}^3$, нижний предел определяемых содержаний $0,003 \text{ мг/дм}^3$.

Проведены исследования по изучению мешающего влияния матрицы пробы на результат анализа. Установлено, что определению родия (III) методом ИВ по пику селективного электроокисления висмута из ИМС с родием не мешают неблагородные компоненты пробы, мешают более чем 10 кратные избытки ионов золота (III) и платины (II, IV). Остальные благородные металлы обычно содержатся в меньших количествах и не мешают ИВ-определению родия. Мешающее влияние золота (III) устраняли облучением пробы УФ перед проведением электроконцентрирования родия. Мешающее влияние платины (II, IV) устраняли гидролитическим отделением платины от матрицы пробы. На основе проведенных исследований была разработана методика ИВ-определения родия в рудах и рудных концентратах.

Электрохимическое определение глюкозы в конденсате выдыхаемого воздуха: инструмент неинвазивной диагностики

Вохмянина Д.В., Никулина С.В., Карякина Е.Е., Карякин А.А.
Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова, г.Москва
vokhmyanina@gmail.com

Количество пациентов, страдающих от сахарного диабета, уже достигло 347 миллионов человек и продолжает увеличиваться. Диабет неизлечим, но его осложнения можно значительно отсрочить при постоянном контроле над концентрацией глюкозы в крови. В настоящее время это достигается за счет применения глюкометров – персональных приборов, анализирующих концентрацию глюкозы в микрообъеме отбираемой пробы. Тем не менее, появление неинвазивного способа контроля над концентрацией глюкозы в крови могло бы значительно улучшить качество жизни пациентов, страдающих диабетом. В качестве такого способа можно использовать определение глюкозы в экскреторной жидкости, при условии, что концентрация глюкозы в крови и исследуемой экскреторной жидкости будут коррелировать.

В данной работе в качестве объекта анализа предлагается использовать конденсат выдыхаемого воздуха (КВВ). Литературные данные о концентрации глюкозы в КВВ противоречивы [1]. Для определения концентрации глюкозы в КВВ предложено использовать метод, основанный на амперометрическом измерении скорости гомогенной реакции окисления глюкозы под действием фермента глюкозооксидазы в режиме постоянного перемешивания в ячейке объемом 0,25 мл. В качестве рабочего электрода использовался сенсор на пероксид водорода на основе планарного электрода, модифицированного берлинской лазурью [2]. Аналитическим сигналом являлась начальная скорость ферментативной реакции, пропорциональная тангенсу угла наклона кривой накопления побочного продукта ферментативной реакции – пероксида водорода.

Установлено, что глюкоза в КВВ расходуется при комнатной температуре со временем, частично превращаясь в лактат. Тем не менее, этот процесс можно полностью подавить, если осуществлять сбор конденсата в пробирку, содержащую хлорамфеникол (с конечной концентрацией в растворе 1 мМ). В 42 пробах конденсата, собранных с использованием данного протокола у доноров, обнаружена глюкоза в концентрации около 5 мкМ, что в 500-1000 раз ниже, чем в крови. Для установления корреляции между концентрацией глюкозы в крови и КВВ использовали глюкозотолерантный тест. Отбор проб крови и КВВ осуществляли до и через 50 минут после того, как доноры принимали 75 г глюкозы перорально. Показано, что наблюдается увеличение концентрации глюкозы в крови и КВВ у доноров, коэффициент корреляции данных величин составил 0.71. Таким образом, КВВ может быть использован для неинвазивного определения концентрации глюкозы в крови.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 16-13-00010).

Литература:

1. Хорват И., Хант Дж., Барнс П.Дж. Конденсат выдыхаемого воздуха: методические рекомендации и нерешённые вопросы // Атмосфера. Пульмонология и аллергология. 2007. №4.
2. Karyakina, E.E., Vokhmyanina D.V., Zolotov, Y.A., Karyakin, A.A., etc. Kinetic approach for evaluation of total antioxidant activity // Talanta. 2009. №80. p. 749-753.

Электрохимические способы определения суммарного содержания одностипных аналитов: интервальные оценки

Вершинин В.И.

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

Суммарное содержание одностипных аналитов (C_{Σ}) нередко определяют электрохимическими методами, измеряя обобщенный аналитический сигнал (A_{Σ}) и пересчитывая его на концентрацию некоторого стандарта ($X_{ст}$). Результат расчета (C^*) является экспрессной, удобной, но неточной и метрологически некорректной оценкой C_{Σ} , зависящей как от выбора $X_{ст}$ и способа измерения A_{Σ} , так и от непредсказуемого состава смеси аналитов в пробе. Примером может быть вольтамперометрическое определение суммы тиолов [1] или антиоксидантов [2]. Разная чувствительность определения аналитов ведет к высокой неопределенности результатов, независимо от выбора $X_{ст}$ и сходимости измерений. Иногда C^* отличается от C_{Σ} на порядок и более. Для снижения неопределенности предлагались разные способы нивелирования сигналов (см. обзор [3]).

Альтернативным вариантом может быть непосредственное вычисление C_{Σ} по величине A_{Σ} , без использования субъективно выбранного стандарта. Так как состав смеси аналитов в единичной пробе неизвестен, найти C_{Σ} можно лишь в интервальном виде. Если различная чувствительность определения одностипных аналитов является основным источником неопределенности, границы интервала можно рассчитать по формуле

$$A_{\Sigma}/K_m \leq c_{\Sigma} \leq A_{\Sigma}/K_1,$$

где K_1 и K_m - минимальный и максимальный коэффициенты чувствительности при определении аналитов данной группы по данной методике. Границы применимости этой формулы и результаты ее проверки в ходе спектрометрического анализа разных объектов описаны в работе [4]. Ширина интервала возможных значений C_{Σ} равна

$$\Delta C = A_{\Sigma} (T-1) K_1^{-1} T^{-1},$$

где безразмерный параметр $T = K_m / K_1$ характеризует веер градуировок. Величина ΔC наглядно и объективно характеризует систематическую составляющую неопределенности, превышает ширину традиционных доверительных интервалов и обращается в ноль при одинаковой чувствительности определения всех аналитов (при $T=1$).

В ходе настоящего исследования была проверена возможность применения алгоритма [4] в кондуктометрическом анализе. Модельные объекты - водные растворы, содержащие бинарные и тройные смеси сильных электролитов (бинарных солей) на уровне 10^{-3} - 10^{-1} М. Методика эксперимента описана в статье [5]. Найденные коэффициенты чувствительности отвечали составу аналитов и подвижностям ионов. Для использованной выборки аналитов $T = 1,3$. Всего исследовано свыше 20 аддитивных смесей известного состава. Для сравнения вычисляли значения C^* в пересчете на разные $X_{ст}$. Во всех случаях действительные значения C_{Σ} попадали в расчетный интервал, ширина которого составляла 30 – 40 % от C_{Σ} . В докладе будут обсуждены преимущества и ограничения алгоритма [4], его применимость к другим электрохимическим методам и перспективы дальнейших исследований в этой области.

Литература:

1. Стась И.Е., Лейтес Е.А. и др. / Химия растительного сырья. 1997. Т.1, № 3 - С.35
2. Короткова Е.И., Чернов В.И., Бакибаев А.А., Мержа А.Н. Патент РФ 2005138705/22(043204).
3. Vershinin V.I. / Talanta. 2015. V.131 - P.293.
4. Вершинин В.И., Исаченко Н.А., Бриленок Н.С./ Журн. аналит. химии. 2016. Т.71, №4 - С.369
5. Кулешова М.П., Вершинин В.И. / Вестник Омского университета. 2012. №2 – С.131.

Коммутационная вольтамперометрия

Хустенко Л.А., Мошкин В.В.
ООО «Сиб-СТРИМ», г. Томск, sibstream@mail.ru

В настоящее время в аналитической практике применяется значительное число переменноточковых методов вольтамперометрии (ВА). Их большое разнообразие определило и множество классификационных признаков, по которым проводится их систематизация. Однако все существующие переменноточковые методы ВА объединяет способ осуществления воздействия на электрохимическую ячейку. Обычно воздействие представляет собой сумму постоянного или медленно меняющегося напряжения (тока) и переменной составляющей (импульсной или гармонической). В теории динамических систем такой способ возбуждения называется силовым. В то же время известен и другой способ осуществления воздействия, а именно, параметрическое. Такое воздействие заключается в изменении по определенному закону какого-либо параметра системы, например, применительно к электрохимической ячейке, сопротивления или емкости. Поэтому для систематизации переменноточковых методов ВА предлагается ввести такой классификационный признак, как способ подачи воздействия на электрохимическую ячейку – силовой или параметрический. К силовым следует отнести все методы ВА, которые предполагают приложение к ячейке переменного сигнала (напряжения или тока). К параметрическим методам принадлежит относительно новый метод коммутационной вольтамперометрии (патент РФ №2382356).

Метод коммутационной вольтамперометрии (КВ) реализуется введением в контур тока ячейки коммутатора, который периодически замыкает и размыкает цепь тока. Поляризующее напряжение поддерживается постоянным, а сопротивление контура тока изменяется скачкообразно от суммарного сопротивления ячейки до бесконечности, что и позволяет отнести этот метод к параметрическим. Так как поляризующее напряжение поддерживается постоянным, помеха в виде емкостного тока не порождается, а возникающий в результате коммутации импульсный ток весь информативен, то есть пропорционален концентрации определяемого иона. Необходимость в какой-либо селекции токов отпадает. Чем больше отношение времени размыкания ко времени замыкания, тем больший импульсный ток возникает. Метод КВ имеет следующие основные свойства:

- при практически достижимых значениях времен замыкания и размыкания коммутационный ток может превышать ток электрохимической реакции (т.е., измеренный в постоянно-токовом режиме) в сотни раз;
- несмотря на то, что емкость двойного слоя играет ключевую роль в формировании коммутационного тока, сам ток от значения емкости не зависит;
- импульсный ток, возникающий в результате периодической коммутации, имеет в основном емкостный характер, причем емкостный ток несет информацию о концентрации определяемого вещества так же, как и фарадеевский;
- в процессе измерения тока возможно одновременное измерение сопротивления ячейки, емкости двойного слоя и омического падения напряжения.

К недостаткам метода следует отнести более длительный процесс установления стационарного значения тока в начале измерения, особенно в ячейках с большой постоянной времени.

В докладе приведены математические выкладки, обосновывающие свойства метода КВ, приведены результаты аналитического применения для определения концентрации различных элементов.

Опыт применения косвенного способа оценки массовой доли основного компонента в хлориде калия флотационном на основе измерений содержания примесей

Собина Е.П., Табатчикова Т.Н., Лебедева Е.Л., Мигаль П.В., Крашенинина М.П.
ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»,
г. Екатеринбург

ФГУП «УНИИМ» в течение 2016 г. принял участие в работах по исследованию массовой доли основного компонента хлорида калия флотационного производства ПАО «Уралкалий», г. Березники. Данные работы были проведены при участии в определении метрологических характеристик стандартного образца хлорида калия путем межлабораторного эксперимента. Следует отметить, что до сих пор не унифицированы методические подходы к определению массовой доли основного компонента и связанной с ней неопределённости измерений при ее оценивании на основе измерений содержания примесных компонентов по схеме “сто минус сумма примесей”.

Данная работа была посвящена опробованию косвенного способа измерения массовой доли основного компонента на основе измерений содержания примесей.

Первоначальным этапом работы было установление фазового состава исследуемого хлорида калия флотационного. Фазовый состав хлорида калия определялся методом рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа. В результате установлено наличие трех фаз: KCl, NaCl, CaSO₄. Методом капиллярного электрофореза при вскрытии пробы хлорида калия флотационного дистиллированной водой подтверждено наличие следующих ионов: Cl⁻, SO₄²⁻, K⁺, Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺. Методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой были оценены массовые доли 69 элементов. Массовая доля влаги оценена методом кулонометрии в тонкой пленке пентоксида фосфора.

Для оценивания массовой доли основного компонента и связанной с ней неопределённости измерений косвенным способом было предложено использовать два базовых принципа: условие материального баланса и принцип электронейтральности.

Результаты, полученные прямым способом на основе кулонометрического титрования (с коррекцией на титруемые компоненты) и предлагаемый косвенный способ хорошо согласуются между собой.

Потенциометрический метод в мониторинге антиоксидант/оксидантного состояния конденсированных сред и приборы для его реализации

Ходос М.Я.^{1,2}, Захаров А.С.¹, Видревич М.Б.¹, Брайнина Х.З.¹

¹ФГБОУ ВО «Уральский государственный экономический университет» (УрГЭУ), г. Екатеринбург, hdm@usue.ru

²ООО «Антиоксидант», г. Екатеринбург, hdm@usue.ru

Разнообразие содержащихся в различных биологических объектах низкомолекулярных соединений, обладающих антиоксидантными свойствами, делают задачу определения антиоксидантов (АО) крайне нетривиальной из-за трудоемкости, технической сложности, высокой стоимости анализов, синергизма действия различных АО. По этой причине перспективным является применение методов, позволяющих определить интегральную антиоксидантную/оксидантную активность (АОА/ОА), характеризующую потенциальную возможность антиоксидантного/оксидантного действия всех компонентов, находящихся в образце в совокупности их взаимодействия между собой, учитывая потенциальный синергизм их кооперативного действия и вклад неизвестных, редко встречающихся компонентов.

Общие принципы определения АОА биологических объектов базируются на окислительно-восстановительных реакциях, основаны на прямом или косвенном измерении скорости или полноты реакции и реализуются разными химическими и физико-химическими способами. Наиболее распространенными являются 2 подхода, отличающиеся использованием в качестве реагентов свободных радикалов и/или нерадикальных химических реагентов, изменяющих оптические, электрохимические и другие свойства среды при взаимодействии с антиоксидантами исследуемого образца. Основные способы детекции - оптические (хемилюминесцентные, фотометрические, флуоресцентные) и электрохимические (кулонометрические, вольтамперометрические, потенциометрические). Последние, позволяют напрямую оценить электронно-донорно-акцепторные свойства исследуемой системы, т.е. свойства, определяющие её антиоксидант/оксидантное состояние. Их отличает доступность, низкая стоимость аппаратуры и реактивов, простота автоматизации измерений,

Наиболее подходящим, на наш взгляд, является потенциометрический метод определения АОА/ОА, в котором источником информации служит сдвиг потенциала индикаторного электрода, помещённого в медиаторную систему, являющийся следствием изменения соотношения окисленной и восстановленной форм компонентов медиаторной системы в результате их взаимодействия с АО/оксидантами образца. Применение медиаторной системы обеспечивает возможность измерения равновесного потенциала вместо стационарного, который является функцией большого количества неучитываемых параметров. Метод прямой, позволяет определять, как АОА, так и ОА и успешно применялся нами для определения АОА продуктов и биологических жидкостей (кровь и её фракции, семенная жидкость). Показана полная сопоставимость результатов измерений АОА плазмы крови потенциометрическим методом и спектрофотометрическим методом TAS (Randox).

Метод реализован в потенциометрических анализаторах:

–«Антиоксидант», предназначенный для анализа растворов.

–«ПА-S», предназначен для анализа кожи.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, в рамках проекта № 4.1458.2014/К

Государственный первичный эталон на основе кулонометрии ГЭТ 176-2013: описание, порядок воспроизведения и передачи единиц массовой (молярной) доли, массовой (молярной) концентрации компонента, опыт применения

Собина А.В., Шимолин А.Ю., Зыскин В.М., Терентьев Г.И.
ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»,
г. Екатеринбург.
sobinaav@uniim.ru

ФГУП «УНИИМ» является разработчиком и держателем Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176-2013, входящим в состав Комплекса государственных первичных эталонов, регламентированного ГОСТ Р 8.735.0-2011.

ГЭТ 176-2013 включает в себя две эталонные установки, реализующие разновидности метода кулонометрии: кулонометрическое титрование (ранее ГЭТ 176-2010) и кулонометрию с контролируемым потенциалом.

Порядок передачи единиц величин, воспроизводимых ГЭТ 176-2013, вторичным и рабочим эталонам и рабочим средствам измерений регламентирован национальным стандартом ГОСТ Р 8.735.1-2014. Средствами хранения и передачи единиц величин от ГЭТ 176-2013 являются эталоны сравнения – стандартные образцы (СО) состава чистых химических веществ (или их растворов). Перечень стандартных образцов, метрологические характеристики которых установлены с применением ГЭТ 176-2013, включает в себя 12 СО утвержденных типов, из них 10 аттестованы методом кулонометрического титрования и 2 методом кулонометрии при контролируемом потенциале. Данные стандартные образцы обеспечивают прослеживаемость аттестованных значений широкой номенклатуры стандартных образцов состава веществ и материалов, в том числе всех СО состава растворов ионов металлов и неметаллов российского производства (более 200 утвержденных типов), к государственному первичному эталону ГЭТ 176-2013. Национальные эталоны и высокоточные установки кулонометрического титрования применяют для аттестации СО чистых веществ (диапазон значений массовой доли основного компонента от 99,5 % до 100 %) в 9 странах, в том числе России.

В 2015-2016 гг. получен опыт применения эталонной установки, реализующей метод кулонометрического титрования в составе ГЭТ 176-2013, для измерения массовой доли хлорида калия флотационного с массовой долей хлорида калия порядка 96 %. Работа выполнена в рамках межлабораторного эксперимента по установлению метрологических характеристик стандартного образца хлорида калия флотационного марки «гранулированный», разрабатываемого ООО «Персил». Для внесения поправки на мешающие примеси были измерены массовые доли 69 элементов примесей методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Показано, что совместное использование метода кулонометрического титрования, реализованного в ГЭТ 176-2013, и спектральных методов для измерения содержаний, соответственно, основного компонента и примесей, позволило расширить область применения ГЭТ 176-2013 для решения реальной измерительной задачи и обеспечить прослеживаемость аттестованного значения разрабатываемого СО к указанному государственному первичному эталону.

Оценивание неопределенности измерений массовой концентрации металлов в стандартных образцах состава растворов ионов на государственном первичном эталоне ГЭТ 176-2013

Зыскин В.М., Шимолин А.Ю., Собина А.В., Терентьев Г.И.
ФГУП «УНИИМ», г. Екатеринбург
zyskinvm@uniim.ru

Стандартные образцы (СО) состава растворов ионов являются основными средствами испытаний, поверки и градуировки огромного парка физико-химических средств измерений: анализаторов жидкостей, иономеров, ионных хроматографов, фотометров, атомно-абсорбционных спектрометров и других приборов. При этом, погрешность существующих СО состава растворов ионов на уровне 1 % зачастую является сдерживающим фактором для реализации потенциальных возможностей современных высокоточных аналитических приборов при установлении их метрологических характеристик в процессе испытаний в целях утверждения типа.

В ФГУП «УНИИМ» проведены измерения массовых концентраций металлов в СО состава растворов ионов меди (II), железа (III) и свинца (II) некоторых производителей методом кулонометрии с контролируемым потенциалом на первичном эталоне ГЭТ 176-2013 и оценены бюджеты неопределенностей. Значение массовой концентрации металла, (г/дм^3), рассчитывали по формуле

$$C_{\text{масс}} = \frac{Q \cdot M}{n \cdot F \cdot K_3 \cdot V}, \quad (1)$$

где: Q – количество электричества, затраченное на проведение реакции, Кл;
 M – молярная масса металла, г/моль;
 F – постоянная Фарадея (96485,3401 Кл/моль);
 n – количество электронов, участвующих в электрохимической реакции;
 K_3 – коэффициент завершенности электрохимической реакции;
 V – объем раствора СО, помещенный в ячейку, дм^3 ;

Неопределенность типа А воспроизведения единицы массовой концентрации металла оценивали как среднее квадратическое отклонение результатов 7 независимых измерений. Неопределенность типа В оценивали как композицию составляющих неопределенностей величин, входящих в расчетную формулу (1).

Установлено, что расширенная неопределенность воспроизведения единицы массовой концентрации металла для значения 10 мг/см^3 при доверительной вероятности $P=0,95$ составляет:

для СО состава растворов ионов железа (III) и меди(II) – 0,04-0,07 %;

для СО состава растворов ионов свинца(II) – 0,1-0,15 %.

Расширенная неопределенность воспроизведения единицы массовой концентрации металла для значения 1 мг/см^3 при $P= 0,95$ составляет:

для СО состава растворов ионов железа (III) и меди(II) – 0,15-0,20 %;

для СО состава растворов ионов свинца(II) – 0,2-0,3 %.

На сегодняшний день задача улучшения метрологических характеристик СО состава растворов ионов является актуальной, и ее решение возможно как путем установления метрологических характеристик СО на усовершенствованном эталоне ГЭТ 176-2013, так и путем создания высокоточных установок, основанных на методе кулонометрии, которые по своим метрологическим характеристикам будут соответствовать полю вторичных эталонов поверочной схемы для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах по ГОСТ Р 8.735.1–2014.

Оценка неопределенности измерений на эталонной установке высокотемпературной кулонометрии в тонкой пленке пентоксида фосфора

Крашенинина М.П., Голынец О.С.

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»,
г.Екатеринбург.

Действующие на сегодняшний день нормативные документы в области влагометрии в виде стандартизованных методик в большинстве своем регламентируют термогравиметрический метод анализа для определения массовой доли воды. Использование данного метода анализа приводит к возникновению ряда сложностей. Во-первых, это сложности диффузии воды из объема пробы, в случае, когда масса навески достаточно велика, либо в случае, когда высушиваемое вещество образует корку на поверхности. Во-вторых, потеря массы при высушивании может возникать за счет испарения не только воды, но и других летучих при повышенной температуре компонентов, содержащих в материале.

Для исключения указанных влияний для измерения массовой доли воды ФГУП «УНИИМ», являющийся хранителем государственного первичного эталона ГЭТ 173-2013, предлагает применение метода высокотемпературной кулонометрии в тонкой пленке пентоксида фосфора, объединяющий два классических метода измерения - термический анализ и кулонометрию при постоянной потенциале. В ходе измерений пары воды, выделяющиеся из анализируемой пробы под воздействием высокой температуры, газом-носителем (осушенным воздухом) переносятся в измерительную кулонометрическую ячейку, в которой происходит их улавливание пентоксидом фосфора и дальнейшей электрохимической реакцией. Массовая доля воды рассчитывается с применением закона Фарадея.

$$W = \frac{M \cdot Q \cdot 100}{z \cdot F \cdot m}, \% \quad (1)$$

где M – молекулярная масса воды, г/моль; Q – количество электричества, Кл;
 F – постоянная Фарадея, равная 96 485,3365, Кл/моль; z – число участвующих в процессе электронов; m – масса навески, г.

При оценке неопределенности использовали подходы, изложенные в Руководстве по выражению неопределенности (GUM). Стандартную неопределенность типа А, u_A , рассчитывали как среднеквадратическое отклонение среднего значения.

Стандартную неопределенность типа В рассчитывали суммированием неопределенностей от массы навески, количества электричества, постоянной Фарадея, молярной массы воды, а также с учетом методических источников, оцененных при разработке методик измерений на конкретный объект.

Стандартную неопределенность определения количества электричества оценивали путем моделирования нагрузки и сравнения данных со встроенного в эталонную установку амперметра с эталонным мультиметром модели 34401А.

Данная эталонная установка позволит проверять правильность выбранных параметров сушки, регламентированных в методиках измерений, приписанных в стандартах.

Комплексообразование борной кислоты с комплексонами, производными янтарной кислоты

Дремлева О.Ю., Толкачева Л.Н., Никольский В.М., Смирнова Т.И.
Тверской государственный университет, 170100, Тверь, Желябова, 33
hunny_olenka@mail.ru

Комплексообразование бора с азот- и кислородсодержащими лигандами в последнее время вызывает особый интерес. Это связано как с обширными возможностями борорганического синтеза, так и с широким спектром возможностей применения органических соединений бора [1-3].

С целью изучения процессов комплексообразования бора с экологически безопасными комплексонами нами были синтезированы комплексы IDS и EDDS с борной кислотой, проведены исследования водных систем комплексов – борная кислота.

Экспериментальные данные обрабатывали с помощью универсальной компьютерной программы AUTOEQUIL [4], алгоритм которой позволяет провести определение значимых комплексных форм из общей выборки допустимых форм и вычислить соответствующе константы образования в режиме автоматического поиска модели, адекватной рН-метрическим данным. При расчетах использовали значения констант диссоциации кислот, полученные нами ранее в тех же условиях [5,6].

Обнаруженные комплексные формы и значения логарифмов констант их устойчивости приведены в табл. 1.

Логарифмы констант устойчивости комплексов с бором в системах $B(OH)_3$ – КПЯК – H_2O при 298 К и $I = 0,1$ в среде KNO_3

Комплексная форма	$B(OH)_3L^{4-}$	$B(OH)_3HL^{3-}$
ИДЯК	$4.85 \pm 0,06$	$13.31 \pm 0,12$
ЭДДЯК	$3,94 \pm 0,01$	-

Одинаковый порядок констант устойчивости боратных комплексов для ЭДДЯК и ИДЯК говорит о схожем строении соединений и одинаковой дентатности лигандов. Устойчивость комплексов ИДЯК немного выше устойчивости комплексов ЭДДЯК, что при равной дентатности комплексов объясняется большей основностью атома азота ИДЯК ($pK_4 = 10,87$) по сравнению с основностью азота в ЭДДЯК ($pK_4 = 10,02$).

Литература:

1. Алекперов Э.Р., Резник А.М. Комплексы бора: синтез, применение. – М.: Изд-во МГУ, 2000. – 208 с.
2. Swami M., Mahajan K., Arya S., Mehla S.K., Singh R.V. Organoboron(III) and organolead(IV) complexes as antimicrobial and antimycobacterial agents: synthetic, structural, and biological aspects // Коорд. Химия. – 2009. – Т. 35, № 5. – С. 378.
3. Котенева И.В., Сидоров В.И., Котлярова И.А. // Химия растительного сырья. – 2011. - № 1. – С 21.
4. Евсеев А. М., Николаева Л. С. Математическое моделирование химических равновесий. М.: Изд-во МГУ, 1988. 192 с.
5. Толкачева Л.Н. Концентрационные и термодинамические характеристики комплексообразования Al^{3+} с этилендиамин-N,N'-диантарной кислотой в водных растворах // Современные проблемы науки и образования.- 2011.- № 3; ([URL: www.science-education.ru/97-4710](http://www.science-education.ru/97-4710))
6. Толкачева Л.Н., Никольский В.М. Термодинамические характеристики образования комплексов иона Al^{3+} с иминодиантарной кислотой в водных растворах. // Журн. физической химии. - 2012.- Т.86, №3.- С. 466 – 469.

Особенности процессов анодного окисления наноструктурированных систем Ni-Cd, Ni-Cu с различной пространственной организацией

Кубылинская А.А.^{1,2}, Иванова Н.В.¹

¹ Кемеровский государственный университет, химический факультет, Кемерово

² Федеральный исследовательский центр угля и углехимии РАН, г. Кемерово
Aelita.91@mail.ru

Электрохимические методы являются не только высокочувствительными методами анализа веществ, но и дают возможность исследования фазового состава твердых объектов, в том числе, в процессе их формирования, в условиях неравновесности. В последнее время большую актуальность приобретают исследования в области разработки и анализа свойств высокомагнитных биметаллических систем различной пространственной организации, например, таких как Ni-Cd и Ni-Cu. Особенно интересным является изучение процессов анодного окисления наноструктурированных (НС) порошков и электролитических наноразмерных пленок.

В настоящей работе изучалось анодное окисление тонких пленок Ni-Cd, Ni-Cu, полученных методом катодного осаждения металлов на поверхность стеклогуглерода и графита в аммиачном фоновом электролите. Так же рассмотрены особенности электрохимического окисления НС порошков указанных систем, изготовленных путем химического восстановления. Разработаны методики исследования порошков с различными способами фиксации частиц на электроде. Нанесение порошков проводили на поверхность электрода с использованием раствора полимера ЛФ-4СК-И.

Показано, что особенности анодного окисления тонкопленочных структур зависят от фазового состава бинарных осадков. Электрохимическое поведение бинарной системы Ni – Cd можно объяснить с позиции образования в электролитическом осадке фаз интерметаллических соединений (ИМС) различного состава, каждому из которых соответствует анодный пик. Система Ni-Cu относится к системам, образующим твердые растворы, что проявляется на анодных кривых в виде постоянного изменения потенциалов и токов пиков окисления при варьировании соотношения концентраций компонентов.

Исследование анодного окисления НС порошков осуществлялось с использованием 0,1 М аммиачного буферного электролита и 0,1М раствора сульфата натрия. Рассмотрены системы с содержанием компонентов Cd (Cu),%: 5,10, 20, 25, 40. Показано, что для системы Ni-Cd, независимо от типа электролита, на анодных кривых наблюдаются два пика: один принадлежит биметаллической фазе и занимает промежуточное положение относительно пиков индивидуальных металлов, второй – более электроположительный, вероятно, принадлежит процессам окисления окисдно - гидроксидных фаз. Увеличение содержания кадмия свыше 20% приводит к смещению пика, характеризующего окисление двойной фазы, в более положительную область и его уширению, что согласуется с данными рентгенофазового анализа о сосуществовании в этой области составов фаз ИМС Cd₅Ni и твердого раствора Cd_xNi_y. Вольтамперные кривые анодного окисления порошков Ni-Cu имеют более простой вид: регистрируется широкий пик тока, охватывающий всю область потенциалов от пика никеля до пика меди, что подтверждает факт существования твердых растворов переменного состава.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-00829 мол_а.

Оценка фазового состава бинарного электролитического осадка родий-свинец методом инверсионной вольтамперометрии

Оськина Ю.А., Колпакова Н.А.

ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30.
iuoskina@mail.ru

При определении родия методом инверсионной вольтамперометрии ионы $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ легко восстанавливаются до металла, но не окисляются в области рабочих потенциалов графитового электрода. Определение ионов Rh(III) в этом случае осуществляют путем электроосаждения родия совместно с не благородным металлом. Известна методика определения ионов Rh(III) по пику селективного электроокисления ртути из ИМС с родием.

Целью данной работы было исследовать процесс электроокисления бинарного электролитического осадка родий-свинец с поверхности графитового электрода и оценить природу наблюдаемых анодных пиков.

Совместное электроосаждение бинарного сплава родий-свинец проводили при потенциале -1,5 В в течение 180 секунд из раствора 1 М HCl. Регистрация анодных пиков осуществлялась при скорости развертки потенциала 0,06 В/с в диапазоне от -0,65 до 0,45 В.

Пик электроокисления чистого свинца с поверхности графитового электрода наблюдается при потенциале -0,55 В. После электроосаждения бинарного осадка родий-свинец из раствора, где ионы родия (III) и свинца (II) находятся в соотношении 1:10, анодный пик свинца уменьшается и появляются несколько дополнительных пиков. Потенциалы дополнительных пиков -0,44, -0,3 и 0,2 В. Суммарная площадь под пиком свинца и двумя первыми дополнительными пиками остается постоянной, равной площади под пиком чистого свинца. Очень широкий пик в диапазоне потенциалов -0,2 до 0,4 В отвечает электроокислению свинца, сорбированного на осадке родия. Все дополнительные пики увеличиваются пропорционально увеличению содержания ионов родия (III) в растворе до тех пор, пока на анодной вольтамперной кривой наблюдается пик электроокисления свинца (- 0,55 В). То, что потенциалы пиков не зависят от содержания родия в осадке, указывает на селективное электроокисление свинца из ИМС с родием.

Общая площадь дополнительных максимумов прямо пропорционально зависит от количества ионов родия (III) в растворе, что можно использовать для определения ионов родия (III) в растворе методом инверсионной вольтамперометрии. На основании экспериментальных исследований, установлено, что данные пики соответствуют селективному электроокислению свинца из ИМС с родием.

Фазовый состав ИМС определен расчетом по смещению потенциала анодного пика свинца при образовании на электроде ИМС свинца с родием. Показано, что пик при потенциале -0,44 В отвечает процессу селективного электроокисления свинца из ИМС Rh_5Pb_7 , а пик при потенциале -0,3 В отвечает процессу селективного электроокисления свинца из ИМС Rh_3Pb_2 .

Изучена возможность определения родия по пикам селективного электроокисления свинца из ИМС с родием в присутствии других платиновых металлов. Показано, что нарушения калибровочной зависимости не происходит в присутствии ионов платины(IV, II), палладия(II) и золота(III) в соотношениях Rh:Pt = 1:1, Rh:Pd = 1:10, Rh:Au = 1:10.

Работа выполнена при поддержке Государственного задания «Наука» №3805 (1.1488.2015).

Раствор ингибитора и его утилизация

Беляева Е.В., Веселова К.А., Никольский В.М.
Тверской государственный университет, г.Тверь.
elka6992@lenta.ru

Для борьбы с коррозией чаще всего используются ингибиторы коррозии на основе фосфорной кислоты с комплексообразующими добавками в виде соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА).

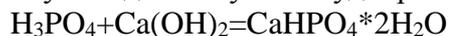
Научная новизна нашей работы состоит в замене загрязняющего природу комплексообразователя на экологически безопасный комплексообразователь и в утилизации отработанного раствора ингибитора коррозии. Предлагаемая рецептура ингибитора коррозии является экологически безопасной и обеспечивает утилизацию отработанного раствора на удобрения.

Экологически безопасный комплексон (этилендиаминдиантарная кислота, ЭДДЯК), входящий в состав предлагаемой нами рецептуры в условиях естественных сбросов быстро разлагается на составляющие усвояемые аминокислоты [1].

Кроме того, нами предусмотрена переработка отработанного антикора на удобрения, что обеспечивает сохранение экологического равновесия в природе и экономическую эффективность.

В нашей работе антикоррозионная обработка черного металла осуществляется в ванне заполненной ингибитором ржавчины [2] в комплекте с конвейером, имеющим подвески для труб и средства для их подъема и опускания. Благодаря высокой текучести, ингибитор ржавчины заполняет все неровности поверхности.

Предложенная технология предполагает ряд преимуществ: введение в состав антикора экологически чистых комплексообразователей (ЭДДЯК), обеспечивает высокую антикоррозионную эффективность ОФК; исключается поступление в окружающую среду отработанного раствора фосфатирования, т.к. этот раствор используется для получения удобрений (преципитат, аммофос) по реакциям:



Предлагаемый антикоррозионный состав имеет мировую новизну [3].

Литература:

1. L.N. Tolkacheva, V.M. Nikol'skii// Rus. Journal of Phys. Chem., 2013, Vol. 87, No. 9, P.1498-1501.
2. Патент РФ №2565170, опубл. 20.10.2015.
3. Положительное решение ФИПС от 19.01.2016 о выдаче патента по заявке №2014153067 от 26.12.2014.

Новые электродные материалы для бесферментного амперометрического определения глюкозы

Николаев К.Г., Ермаков С.С., Mourzina Yu.
Санкт-Петербургский Государственный Университет, г. Санкт-Петербург,
nikolaevkg@gmail.com

Направления развития электрохимических сенсоров в XXI веке включают как улучшение их аналитических характеристик (таких как чувствительность, снижение предела обнаружения и стабильность работы), так и миниатюризацию. Стабильность работы сенсора, кроме прочего, достигается за счет внедрения бесферментных электрохимических сенсоров для определения ряда аналитов. Также одним из важнейших критериев для электрохимического сенсора является миниатюризация, что особенно важно для создания имплантируемых сенсоров. На основе всего вышеизложенного, был предложен бесферментный сенсор для определения глюкозы. Данный сенсор основан на каталитической реакции глюкозы на нанозлектроде в миниатюризированной ячейке. Объем ячейки составил от 250 мкл до 1 мл. Наноструктурированные электроды благородных металлов и их сплавы с Ni были изготовлены DENA методом (метод прямого электрохимического синтеза нанопроволок). Полученные структуры представляют собой нанопроволоки и нанодендриты. Измерения проводились в 0.1 М растворе КОН. В результате были получены более широкие диапазоны линейных зависимостей концентрации глюкозы для сенсоров на основе наноструктур Pd и Pd-Au, Pd-Ni (10^{-7} - 10^{-2} М) (рисунок 1) также была показана возможность определения глюкозы в биологических средах на Au и Au-Ni (10^{-5} - 10^{-2} М) нанозлектродах но с меньшим диапазоном линейной зависимости концентрации глюкозы.

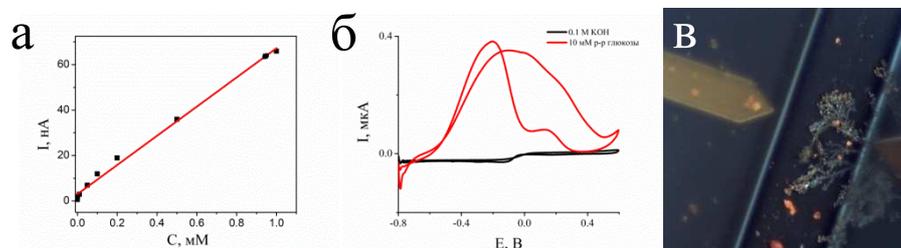


Рисунок 1. Линейный диапазон концентрационной зависимости глюкозы на Pd/Ni наноструктуре (а). Циклическая вольтамперограмма Pd/Ni электрода в 0.1 М растворе КОН (черная линия), а также с добавкой 10 мМ глюкозы (красная линия) (б). Снимок Pd/Ni наноструктуры, полученный на оптическом микроскопе, на которой проводилось определение глюкозы (в).

Электрохимический сенсор на основе протонпроводящего электролита состава $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ для анализа водорода в газовых смесях при 450–550 °С

Лягаева Ю.Г., Медведев Д.А., Калякин А.С., Волков А.Н., Демин А.К.
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург
yulia.lyagaeva@ya.ru

Многие технологические процессы в металлургии, химической и нефтехимической промышленности протекают при температурах, превышающих 400 °С. Например, при синтезе аммиака и метанола, гидратации углеводородов и производстве ракетного топлива существует необходимость определения и контроля концентрации водорода. В настоящее время новой тенденцией разработки аналитических устройств с чувствительностью к H_2 , работающих при высоких температурах, является применение твердооксидных материалов с протонной проводимостью.

Протонпроводящий материал состава $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY) был выбран в качестве электролита для электрохимического сенсора, поскольку он обладает высокой ионной проводимостью и достаточной химической устойчивостью во влажных восстановительных средах. Исследование работы сенсора было проведено при температурах 450–550 °С с целью возможности определения концентрации водорода в газовой смеси $\text{N}_2+2\%\text{H}_2\text{O}+x\%\text{H}_2$. Измерения осуществляли в потенциометрическом и амперометрическом режимах работы сенсора.

Сенсор состоял из двух электрохимических ячеек в виде дисков из BCZY с углублениями (ЭЯ-1 и ЭЯ-2), которые при склейке формировали внутренне пространство сенсора. На каждой ячейке были нанесены Pt электроды. ЭЯ-1 была подсоединена к источнику тока и амперметру, а ЭЯ-2 – к вольтметру. В зависимости от полярности подаваемого напряжения на ЭЯ-1 возможна реализация потенциометрического или амперометрического режимов работы сенсора, которые соответствуют накачке H_2 во внутреннее пространство сенсора или откачке H_2 из него. В потенциометрическом режиме работы сенсора определяли концентрацию водорода (x от 0,1 до 5) в азоте, тогда как в амперометрическом – концентрацию H_2 (x от 0,8 до 10). В первом режиме измеряли разность потенциалов на ЭЯ-2 (E), во втором – предельный ток (I_{lim}), протекающий через ЭЯ-1 (рисунок).

Проведенные исследования показали возможность применения электролита состава $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ в водородном сенсоре для определения концентрации H_2 в газовой смеси $\text{N}_2+2\%\text{H}_2\text{O}+x\%\text{H}_2$. Точность работы сенсора была подтверждена путем сопоставления экспериментальных результатов с теоретическими данными, а воспроизводимость – путем исследования его динамических характеристик.

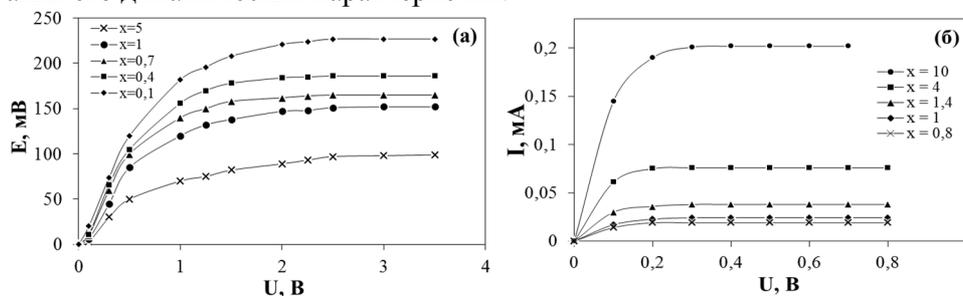


Рисунок. Зависимости разности потенциалов (а) и тока откачки (б) от приложенного напряжения для сенсора, работающего в потенциометрическом и амперометрическом режимах соответственно, для разных значений концентрации водорода в газовой смеси $\text{N}_2+2\%\text{H}_2\text{O}+x\%\text{H}_2$ при 500 °С.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (№ 14.Z50.31.0001) и РФФИ (16-33-00006)

Стабилизация электрического Гальвани-потенциала как путь к созданию электрода сравнения без жидкостного соединения

Калиничев А.В., Сташкова А.Э., Пешкова М.А., Михельсон К.Н.
Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета
г.Санкт-Петербург
andre.kalinichev@gmail.com

Электрохимические методы анализа являются одними из самых востребованных на практике. Многие из них, в частности, потенциометрия, подразумевают измерения в гальванической ячейке (ГЯ), где электрод сравнения (ЭС) соединен с образцом при помощи электролитического ключа (солевого моста). Это накладывает конструкционные ограничения на всю ГЯ за счет необходимости внутреннего заполнения ЭС. Кроме того, достаточно сложно обеспечить постоянство диффузионного потенциала в области контакта солевого моста и образца. Образец при этом может оказаться загрязненным ионами электролита, заполняющего солевой мост.

Электроды сравнения без жидкостного соединения, в которых солевой мост заменен гидрофобной полимерной мембраной, содержащей липофильные переносчики заряда, представляются перспективной заменой традиционным ЭС. Создание таких электродов подразумевает стабилизацию Гальвани-потенциала на границе фаз водный раствор — мембрана [1]. В некоторых работах для этого предлагается вносить в полимерную матрицу умеренно липофильный электролит типа тетрабутилбората тетрабутиламмония (ТБАТББ) [2]. Процесс вымывания такого электролита в раствор оказывается достаточно медленным, чтобы избежать существенного загрязнения

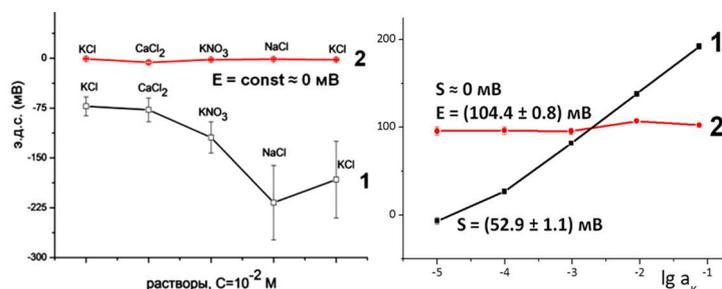


Рис. 1. Э.д.с. ГЯ, содержащих полимерную мембрану: 1 – без добавления липофильного электролита, 2 – с добавкой ТБАТББ, в зависимости от а) природы электролита; б) концентрации КСl.

раствора, но вместе с тем достаточно быстрым, чтобы доминировать в потенциалообразовании на межфазной границе. В представляемой работе нами были изучены два типа электролитов в плане их способности стабилизировать Гальвани-потенциал: умеренно липофильный ТБАТББ и сильно липофильный тетра(*n*-хлорфенилборат) тетрадециламмония (ТДДАТпХФБ). Критерием стабильности Гальвани-потенциала на границе мембрана – раствор служило постоянство э.д.с. ячейки, содержащей ЭС нового типа и традиционный насыщенный хлорсеребряный ЭС, при изменении природы и концентрации водного раствора. Была исследована зависимость стабилизирующей способности мембранных электролитов от их содержания в полимерных мембранах. Для обеих солей удалось оптимизировать их содержание в мембране таким образом, что измеряемая э.д.с. практически не зависела от природы и концентрации электролита в растворе (Рис. 1). Таким образом, результатом исследования явилась разработка электродов сравнения без жидкостного соединения, приближающимся по характеристикам к традиционным ЭС с внутренним заполнением.

Литература: [1] Bobacka J., Ivaska A., Lewenstam A., *Chem. Rev.*, **108**, 329 (2008)

[2] Anastasova-Ivanova S. et al., *Sens. & Actuat. B*, **146**, 199 (2010)

Работа выполнена при поддержке СПбГУ, грант 12.38.235.2014.

Лазерно-индуцированное соосаждение меди с кобальтом, как способ усиления сигнала для биохимических микробиосенсоров

Смиховская А.В., Тумкин И.И., Хайруллина Е.М., Ермаков С.С.,
Кочемировский В.А.

Санкт-Петербургский Государственный Университет, г. Санкт-Петербург,
Россия.

Smihovskaya@yandex.ru

Современные исследования в области биосенсоров основаны на модификации электродов наноматериалами, так как это приводит к облегчению переноса заряда, предотвращению денатурации молекул на поверхности электрода, а также увеличению поверхности электрода с помощью трехмерных структур[1]. Это обуславливает интерес к возможности создания биосенсоров на основе пористых проводящих металлических осадков, полученных лазерным осаждением, что приведет к повышению чувствительности и экспрессности анализа.

Данная работа посвящена исследованию влияния добавок хлорида кобальта на свойства медных осадков полученных методом лазерно-индуцированного осаждения, а так же возможности применения полученных структур в качестве микробиосенсоров, чувствительных к пероксиду водорода и глюкозе.

Полученные осадки исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии, элементного анализа EDX, атомно-абсорбционной спектроскопии, рентгенофазового анализа, масс-спектрометрии вторичных ионов, амперометрии, циклической вольтамперометрии.

Установлено, что введение в раствор для лазерно-индуцированного осаждения меди добавок хлорида кобальта способствует миниатюризации осажденных структур, приводит к повышению скорости осаждения меди, увеличению электрического сопротивления осажденных структур и позволяет получать высокопористые проводящие материалы с сенсорной активностью по отношению к пероксиду водорода и глюкозе. Показана возможность образования высокопористых твердых металлических растворов при лазерно-индуцированном процессе.

Литература:

[1] Qing Liu, Xianbo Lu, Jun Li, Xin Yao, Jinghong Li, «Direct electrochemistry of glucose oxidase and electrochemical biosensing of glucose on quantum dots/carbon nanotubes electrodes», *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 22, pp.3203–3209, 2007.

Исследования выполнены на оборудовании ресурсных центров по направлениям «Нанотехнологии», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Нанофотоника», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества» и ресурсном образовательном центре по направлению химия Санкт-Петербургского Государственного Университета.

Работа выполнена при финансовой поддержке Санкт-Петербургского государственного университета, бюджетная тема № 12.38.219.2015.

Прямая и косвенная коммутационная амперометрия

Семенова Е.А., Ермаков С.С.

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Институт Химии
Санкт-Петербург
semenova.e.a.0506@gmail.com

Коммутационная амперометрия – новый высокочувствительный электрохимический метод, основанный на способе формирования сигнала, при котором ток заряжения, также как и фарадеевский, зависит от концентрации. Последнее обстоятельство обеспечивается включением в обычную электрохимическую схему измерения коммутатора, переключателя, позволяющего замыкать электрохимическую цепь на короткие промежутки времени (мкс) и размыкать цепь на более длительные промежутки времени (мс). Получаемый средний ток определяется соотношением суммы токов замыкания и размыкания (период коммутации) и тока замыкания, играющим роль коэффициента усиления:

$$I_{\text{комм}} = \frac{t_3 + t_p}{t_3} I_{\text{ЭР}} = \frac{T_k}{t_3} I_{\text{ЭР}} = K_{\text{усиления}} I_{\text{ЭР}},$$

$T_k = t_3 + t_p$ - период коммутации; $K_{\text{усиления}} = \frac{T_k}{t_3}$ – коэффициент усиления; $I_{\text{комм}}$ – средний ток за период коммутации; t_3 – длительность интервала замыкания, (100 мкс); $I_{\text{ЭР}}$ – ток электрохимической реакции за время размыкания; t_p – длительность интервала размыкания, (100 мс).

На примере определения фенола и гидрохинона в воде были получены пределы обнаружения для метода коммутационной амперометрии в прямом варианте. ПО для фенола составило $8,8 \cdot 10^{-9} \text{М}$, а для гидрохинона – $3,1 \cdot 10^{-8} \text{М}$

На примере определение ионов железа (III) были исследованы аналитические возможности метода коммутационного амперометрического титрования (косвенный вариант).

Оценка возможности определения гепарина электрохимическими методами анализа

Вишенкова Д.А., Короткова Е.И.
Национальный исследовательский
Томский политехнический университет, г. Томск.
vishenkova_darya@mail.ru

Гепарин - кислый сульфатированный гликозаминогликан, содержащий функциональные группы сульфата ($-\text{OSO}_3^-$, $-\text{NHSO}_3^-$) и карбоновой кислоты ($-\text{COO}^-$), с молекулярной массой в пределах от 3000 до 30000 Да. Благодаря способности продлевать время свертывания крови, гепарин предотвращает образование нерастворимого фибрина, в связи с чем нашёл широкое применение в качестве эффективного антитромботического препарата, позволяющего сокращать уровень заболеваемости и смертности среди пациентов, имеющих глубокий венозный тромбоз и легочную эмболию.

В настоящее время в клинической практике анализ гепарина основан на измерении времени свертывания крови или выявлении протеолитической активности некоторых факторов свертывания с использованием синтетических субстратов. Несмотря на то, что эти методы широко используются клиницистами, с аналитической точки зрения, они являются косвенными, и дают результаты не обязательно соответствующие общему терапевтическому количеству гепарина. На основании этого, целью настоящего исследования стала оценка возможности применения электрохимических методов анализа для определения гепарина в различных объектах.

На сегодняшний день электрохимические методы анализа занимают одно из ведущих мест в таких важных областях человеческой деятельности, как мониторинг состояния окружающей среды, контроль качества промышленной продукции, биомедицинские исследования. Для них характерны высокая чувствительность и селективность, быстрота отклика на изменение состава анализируемого объекта, лёгкость автоматизации, и, наконец, они не требуют дорогостоящего аналитического оборудования.

Анализ патентных и литературных источников, показал, что на данный момент существует ряд методик, посвященных определению гепарина в различных объектах с использованием электрохимических методов, а именно: капиллярного электрофореза, полярографии, потенциометрии, вольтамперометрии постоянно-токовой и дифференциально-импульсной, на различных поверхностях индикаторных электродах, в том числе электродах, имеющих в своем составе катионные красители, способные образовывать комплексы с гепарином.

В рамках данного исследования были использованы следующие подходы для электрохимического определения гепарина: метод вольтамперометрии с постоянно-токовой разверткой потенциала на стеклоуглеродном электроде с использованием тиазинового красителя - метиленового голубого и на ртутно-плёночном электроде с использованием трифенилметанового красителя катионной природы малахитового зеленого, а так же метод дифференциально-импульсной инверсионной катодной вольтамперометрии на индикаторном ртутном электроде типа «висячая капля».

Предложенные подходы могут послужить альтернативой, существующим на сегодняшний день рутинным методикам для определения гепарина в различных объектах.

Работа выполнена в рамках Государственного задания «Наука»

Разработка потенциометрического метода определения антирадикальной активности с использованием радикальных инициаторов

Газизуллина Е.Р., Окулова Я.А., Давлетчурина А.Г., Герасимова Е.Л.,
Иванова А.В.

Уральский федеральный университет 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Под влиянием неблагоприятных факторов окружающей среды в организме человека увеличивается интенсивность свободнорадикальных процессов, что приводит к окислению белков, липидов, повреждению ДНК. Результатом этих процессов является развитие различных заболеваний. Защитой от процессов свободнорадикального окисления служит как антиоксидантная система организма, так и вещества с антирадикальной активностью, поступающие в организм человека с продуктами питания. Поэтому, в настоящее время особое внимание уделяется исследованию антирадикальной активности различных лекарственных препаратов, пищевых добавок и продуктов питания.

В рамках данной работы было проведено исследование кинетических параметров реакции генерирования пероксильных радикалов потенциометрическим методом с использованием в качестве донора электронов восстановленной формы металла в составе комплексного соединения¹. В качестве источника пероксильных радикалов использована реакция термического распада азоинициатора 2,2'-азобис(2-метилпропионамидин) дигидрохлорида (ААРН). Сформулированы требования к донору электрона (реагенту). В качестве реагента использовали: комплекс железа (II) с ЭДТА, комплекс железа (II) с о-фенантролином, гексацианоферрат (II) калия. Определение скорости генерирования пероксильных радикалов проводили по изменению потенциала вследствие протекания реакции между пероксильными радикалами и комплексом железа (II). Константа скорости генерирования составила $(0,92 \pm 0,06) \cdot 10^{-6} \text{с}^{-1}$. Исследования проведены для различных температур, концентраций инициатора и комплекса. Полученные данные коррелируют с литературными.

Разработан потенциометрический метод исследования антирадикальной активности (АРА), основанный на реакции взаимодействия антиоксидантов образца с генерируемыми пероксильными радикалами². Исследована антирадикальная активность модельных растворов индивидуальных антиоксидантов и их смесей: аскорбиновая кислота, глутатион, цистеин, флороглүоцин, пирогаллол, пирокатехин. Для расчета антирадикальной активности использовали кинетические параметры реакции генерирования пероксильных радикалов ААРН, полученные потенциометрическим методом с использованием восстановленной формы металла в комплексе. Правильность получаемых результатов подтверждена методом «введено-найденно». Метод является достаточно информативным, экспрессным и перспективным для анализа пищевых объектов и объектов фармации.

Литература:

1. А. В. Иванова, Е. Л. Герасимова, Е. Р. Газизуллина, А. Н. Козицина, А. И. Матерн. Исследование кинетики термического распада 2,2'-азобис(2-метилпропионамидин)дигидрохлорида потенциометрическим методом с использованием комплексов металлов // Известия Академии наук. Серия химическая, 2016, № 2, с.419-424.
2. Заявка на изобретение № 2015157500 «Способ определения антиоксидантной активности с использованием радикальных инициаторов». Авторы: Иванова А.В., Герасимова Е.Л., Газизуллина Е.Р., Матерн А.И. Дата приоритета 31.12.2015.

Гальванические (био)сенсоры на основе берлинской лазури

Комкова М.А., Карякин А.А.

Факультет наук о материалах и Химический факультет
МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, г. Москва, Россия
mkomkova@gmail.com

Актуальной задачей современной электроаналитической химии является разработка (био)сенсоров, не требующих внешних источников питания. В настоящей работе показан принцип функционирования сенсоров на основе берлинской лазури без внешнего питания. Берлинская лазурь (БЛ), так называемая, «искусственная пероксидаза», является наиболее эффективным электрокатализатором восстановления пероксида водорода [1]. Берлинская лазурь демонстрирует высокую электрокаталитическую активность в низкопотенциальной области, поэтому оптимальный потенциал функционирования амперометрических сенсоров на ее основе – около 0 В (отн. Ag/AgCl/1 М KCl). Не прибегая к внешнему источнику, задать близкий к 0 В потенциал рабочего электрода возможно, соединив его накоротко с хлоридсеребряным электродом (ХСЭ) сравнения.

В настоящей работе сенсоры на основе берлинской лазури функционируют в гальваническом режиме (рабочий электрод и хлоридсеребряный электрод замкнуты через амперметр). Генерируемый ток линейно зависит от концентрации пероксида водорода в диапазоне от $1 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ М. Коэффициент чувствительности, рассчитанный как тангенс угла наклона градуировочной зависимости тока от концентрации H_2O_2 – $0.65 \text{ А} \cdot \text{М}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$. Максимальная мощность сенсора линейно зависит от концентрации H_2O_2 с коэффициентом $0.038 \text{ Вт} \cdot \text{М}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$.

Для глюкозных и лактатных биосенсоров на основе берлинской лазури также были изучены аналитические характеристики в гальваническом режиме. Биосенсор для определения глюкозы имеет линейный диапазон определяемых концентраций от $2 \cdot 10^{-6}$ до $2 \cdot 10^{-3}$ М и коэффициент чувствительности $0.022 \text{ А} \cdot \text{М}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$. В свою очередь, биосенсор для определения лактата демонстрирует линейный диапазон определяемых концентраций от $2 \cdot 10^{-7}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ М лактата с коэффициентом чувствительности – $0.18 \text{ А} \cdot \text{М}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$.

Таким образом, впервые продемонстрирована возможность эффективного функционирования (био)сенсоров на основе берлинской лазури и хлоридсеребряного электрода без внешнего источника питания. Аналитические характеристики сенсоров в гальваническом режиме сопоставимы с таковыми для тех же сенсоров, функционирующих по классической трехэлектродной схеме с использованием потенциостата, что говорит о целесообразности их использования в энергетически автономном режиме.

Работа выполняется при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант # 16-13-00010.

Литература:

1. Karyakin A.A., Prussian Blue and its analogues: Electrochemistry and analytical applications. *Electroanalysis*, 2001. 13(10): p. 813-819.

Синтез и кислотнo-основнeе характеристики L-формы N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты

Логинова Е.С., Никольский В.М.
Тверской государственный университет, г.Тверь.
jeniatver@inbox.ru

Природные аминокислоты проявляют оптическую активность, т.е. бывают в виде как D-, так и L-изомеров, причем подавляющее большинство их относится к L-ряду. Известно, что в организме человека усваиваются и вовлекаются в биохимические процессы только L-изомеры аминокислот¹.

Представляет интерес изучение химических свойств востребованных природой L-изомеров N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты (L-КМАК) в сравнении с химическими свойствами рацемата. Для этого был осуществлен синтез L-КМАК путем нагревания на водяной бане раствора содержащего L-аспарагиновую кислоту, хлоруксусную кислоту и гидроксид лития. Затем раствор охлаждали и подкисляли подкисляли HCl до pH 2–2.5 для выпадения осадка.

Таблица. Отрицательные логарифмы концентрационных и ступенчатых констант кислотной диссоциации D,L-КМАК, L-КМАК I=0,1 (KNO₃), T=25°C.

	pk ₁	pk ₂	pk ₃
D,L-КМАК ²	2.58±0.04	3.85±0.06	9.65±0.04
L-КМАК	3.32±0.02	4.40±0.03	10.42±0.03

КМАК является экологически безопасным комплексоном, производным янтарной кислоты, обладающим биологически активными свойствами. Комплексоны металлов могут с успехом использоваться в виде микроэлементных удобрений, как катализаторы реакций обмена, как стабилизаторы необычной степени окисления металлов, как транспортные средства физиологически важных молекул, атомов и катионов через мембраны клеток, причем L-изомер нашел применение в качестве диссимметрического сорбента для расщепления рацематов методом лигандообменной хроматографии³.

Литература:

1. Ковалёв Г.И., Фирстова Ю.Ю., Абаимов Д.А. *Журнал неврологии и психиатрии*, 2012, **112**, №3, 39.
2. Горелов И.П., Никольский В.М., Капустников А.И. *Журнал общей химии*, 1978, **48** №11, 2596.
3. Рогожин С.В., Ямсков И.А., Пушкин А.С. и др. *Известия АН СССР. Серия химическая*, 1976, №10, 2378.

Теоретическая модель формирования мембранного потенциала твердоконтактных потенциометрических сенсоров

Кантор Г.Я.^{1,2}, Селезнев Р.В.², Кантор Е.В.³

¹ Институт биологии Коми НЦ УрО РАН

² Вятский государственный гуманитарный университет

³ Вятский государственный университет

grigory_kantor@mail.ru, romanseleznev@gmail.com

Традиционно считается, что мембранный потенциал потенциометрического сенсора (ион-селективного электрода) описывается уравнением Нернста (в растворе без мешающих ионов). Это выражение справедливо для сенсоров, представляющих собой гальванический полуэлемент, на котором идет процесс окисления или восстановления. Однако при потенциометрических измерениях концентраций ионов на поверхности мембраны ион-селективного электрода окислительно-восстановительных процессов не происходит. Это означает, что работа ион-селективных мембран должна описываться уравнениями, отличными от уравнения Нернста. Иными словами, электрохимическая ячейка с твердоконтактным ионоселективным электродом не является гальваническим элементом, и к её описанию требуется иной теоретический подход.

В предлагаемой нами теоретической модели ионоселективной мембраны разность электрических потенциалов между поверхностями мембраны образуется исключительно за счёт диффузии в толщу мембраны заряженных частиц, для которых мембрана частично проницаема. В работе рассматриваются только мембраны, селективные по отношению к однозарядным ионам, например, к катионам аммония.

Проникающие в мембрану ионы создают электрическое поле, препятствующее дальнейшей диффузии. Напряжённость поля возрастает, пока не сформируется равновесное распределение потенциала, при котором диффузия полностью останавливается. В состоянии равновесия распределение плотности заряда в силовом поле описывается распределением Больцмана. Если рассматривать одномерный случай, а также принять, что электрический потенциал на внешней поверхности мембраны равен нулю, то равновесное состояние мембраны описывается дифференциальным уравнением 2-го порядка

$$\frac{d^2 E}{dx^2} = \frac{e}{kT} \cdot E \cdot \frac{dE}{dx}, \quad (1)$$

которое приводит к выражению для мембранного потенциала твердоконтактного ион-селективного электрода, чувствительного к однозарядным катионам

$$\varphi = \varphi_0 - 2u \cdot \ln \cos \frac{h \cdot C_1}{2u}, \quad (2)$$

где C_1 является наименьшим положительным корнем уравнения

$$\frac{C_1^2}{\cos^2 \frac{ehC_1}{2kT}} = \frac{2kT\rho_0}{e\epsilon\epsilon_0}. \quad (3)$$

Таким образом, зависимость электродного потенциала твердоконтактного ион-селективного электрода от концентрации потенциалобразующего иона описывается уравнением, отличным от уравнения Нернста, но асимптотически приближающимся к нему по мере роста концентрации. Расчет кинетики изменения электродного потенциала при изменении концентрации определяемого иона по предлагаемой модели позволяет хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Potentiometric Sensor for Determination of Mercury in Cl-rich media Samples

Magomedov K.E., Tataeva S.D., Rabadanova Z.M.

Dagestan State University, 367000, Republic of Dagestan,
Makhachkala, Gadzhiev Street, building 43-a (DSU administration),
m_kurban@mail.ru

Based diantipirylpropylmethane (Fig. 1) is made potentiometric sensor (Hg-SE) based on the response to tris chloro merkurat complex $[\text{HgCl}_3]^-$ in objects with chloride-rich media, resulting in no disturbing influence of metals.

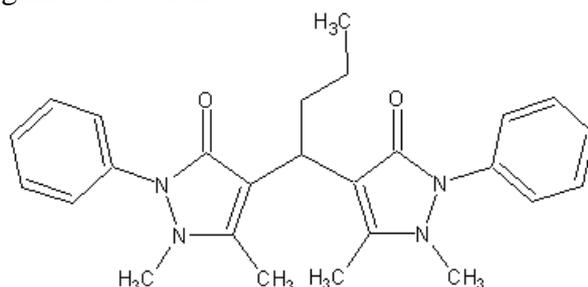


Fig. 1.: Structure of the diantipirylpropylmethane.

Calibration curve from electromotive force (EMF) of Hg-SE to activity $[\text{HgCl}_3]^-$ presented on fig. 2.

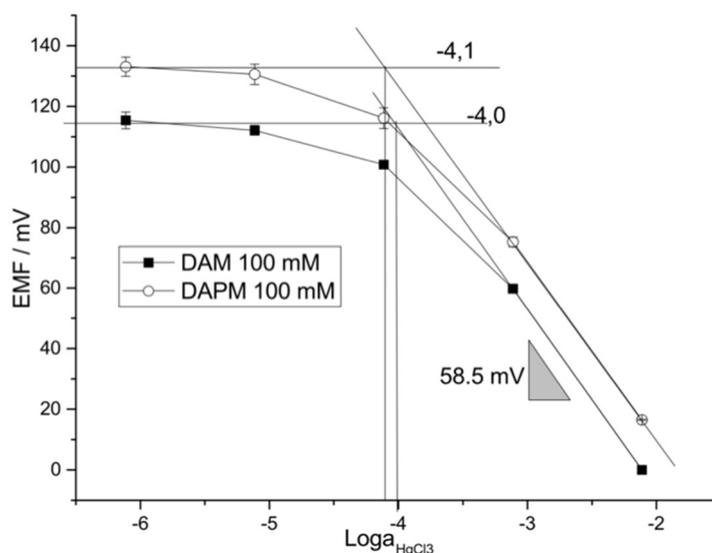


Fig. 2: Calibration curve of Hg-SE in 0.1 M Chloride media.

References:

1. Goriachaia V.S., Tataeva S.D., Magomedov K.E. Svinets-selektivnyi elektrod na osnove diantipirilmetana. Vestnik Dagestanskogo gosudarstvennogo universiteta. 2015. № 1. S. 82-86. <http://elibrary.ru/item.asp?id=23018763>
2. Magomedov K.E., Tataeva S.D., Goriachaia V.S. Potentsiometricheskii sensor chuvstvitel'nyi k ionam svintsa (II). Vestnik Dagestanskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Tekhnicheskie nauki. 2014. T. 32. № 1. S. 85-92. <http://elibrary.ru/item.asp?id=21915600>

The work was supported by the Foundation Assistance to Small Innovative Enterprises Science and Technology, Contract №7416GU / 2015 (code 0011024), competition UMNİK 15-4.

Установление окислительного повреждения ДНК с помощью электрохимических сенсоров на основе полимерных феназинов и фенотиазинов

Кузин Ю.И., Порфирьева А.В., Степанова В.Б., Евтюгин Г.А., Гианик Т.*

Казанский федеральный университет, г. Казань, JKuzin@kpfu.ru

* Университет Коменского в Братиславе, Словакия

Разработаны новые способы электрохимической регистрации окислительного повреждения ДНК активными формами кислорода с применением полимерных форм фенотиазиновых красителей и наночастиц серебра. Все измерения проводились с использованием трехэлектродной ячейки с хлоридсеребряным электродом в качестве электрода сравнения, платиновым вспомогательным электродом и стеклоуглеродным рабочим электродом.

Нейтральный красный, метиленовый синий и метиленовый зеленый полимеризовали в режиме циклирования потенциала и далее на пленку наносили ДНК до и после контакта с окислителем (пероксид водорода и сульфат меди, реактив Фентона). Сигналом служило изменение разности потенциалов пика окисления полимерных форм красителя или изменение токов пика. Нанесение полимерной пленки контролировали с помощью пьезокварцевого микровзвешивания и спектроскопии электрохимического импеданса. Использование вольтамперных характеристик позволило различить природу применяемых повреждающих агентов по величине и знаку изменения параметров пиков. Разработанный сенсор был опробован в установлении антиоксидантных свойств зеленого чая, красного столового вина и аскорбиновой кислоты. В последнем случае измерение показало про-оксидантный эффект аскорбиновой кислоты при высоких концентрациях пероксида водорода и антиоксидантный эффект – в случае ее низких концентраций.

Для импедиметрической регистрации сигнала молекулы биополимера иммобилизовали за счет аффинных взаимодействий с Нейтральным красным, ковалентно пришитым к поверхности предварительно окисленного стеклоуглеродного электрода. Для повышения чувствительности в состав поверхностного слоя дополнительно вводили наночастицы серебра. Сенсор продемонстрировал симбатное увеличение сопротивления переноса заряда и емкости слоя после контакта ДНК с повреждающим агентом. Получены зависимости параметров импеданса от продолжительности контакта ДНК с окислителем и концентрации пероксида водорода. Разработанный ДНК-сенсор прошел апробацию на образцах зеленого чая и показал корреляцию относительного изменения сопротивления переноса заряда с результатами кулонометрического титрования экстракта электрогенерированным бромом.

Рассмотрены механизмы влияния окисления ДНК на вольтамперометрические и импедиметрические характеристики сенсоров.

Исследования проводили при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 14-13-00058).

Количественное определение форм мышьяка в водах методом ИВ на золотых электродах

Захарова Э.А. *, Антонова С.Г.*, Носкова Г.Н.**, Скворцова Л.Н.***,
Тё А.В.***

*Томский политехнический университет, **ООО «НПП «Томьаналит»,
***Томский государственный университет, г. Томск, elaz38@mail.ru

Разработаны новые схемы определения As(III) и As(V) в нейтральных растворах методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ) на ансамбле золотых микроэлектродов (Au-МЭА) на анализаторе TA-Lab со встроенным фотореактором.

Сущность способа 1 определения форм мышьяка методом ИВ заключается в использовании ионов Mn(II) в роли катализатора восстановления As(V) на Au-МЭА. В основе способа 2 лежит реакция фотовосстановления As(V) до As(III) в растворе под действием УФ облучения. В обоих способах для анализа смеси As(III) и As(V) сначала получают ИВ-сигнал As(III) на фоне Na₂SO₃. Сигнал As(III) ($E_{\text{п}} = -0,25$ В) получают в условиях: фон – 0,1 М Na₂SO₃, $E = -1,5$ В, $t = 40-100$ с, $w = 150$ мВ/с. В указанных условиях As(V) не восстанавливается на электроде. Анализ растворов по способу 1: при добавлении 10⁻⁶ М Mn(II) и проведении ИВ анализа измеряют увеличение сигнала As(III) пропорциональное концентрации As(V) и оценивают ее методом стандартной добавки As(V) (ПО As(III) и As(V) равны 0,09 мкл/л и 0,35 мкг/л при $t = 20$ с). Анализ по способу 2: полученный в указанных выше условиях сигнал As(III) принимают за фон и проводят фотовосстановление As(V) до As(III) в растворе Na₂SO₃ + NH₃ + NH₄Cl (рН 9.2) до постоянства сигнала As(III). Выявлено мешающее влияние катионов Cu, Fe, Zn, Ni, которые удаляют ионным обменом на катионитах КУ-2-8 (Россия), Purolite C100 (Великобритания), картриджах IC-H Hypersep (Швейцария). При этом анионные формы As количественно переходят в раствор [Тё А.В., Скворцова Л.Н., Захарова Э.А. // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 42. № 5. С. 119]. Выявлено мешающее влияние анионов (ОН⁻, ЭДТА, НРО₄²⁻ – способ 1; > 0.002 М NO₃⁻ – способ 2), устранить которые достаточно сложно. Для анализа проб неизвестного состава предложено последовательное применение способов 1 и 2, исключающее предварительное устранение указанных анионов. При этом повышается надежность и правильность результатов без увеличения стоимости и продолжительности анализа.

Проведен анализ синтетических смесей As(III) и As(V) в растворах разного катионного и анионного состава и их соотношений, а также анализ проб вод (снеговая, речная, водопроводная) на содержание мышьяка. В водах мышьяк не обнаружен. Введенное количество смеси (2 мкг/л As(III) и 5 мкг/л As(V)) по способам 1 и 2 определено с погрешностью, не превышающей 15%. Правильность анализа подтверждена независимым методом ионной хроматографии (ИХ).

Анализ растворов смыва арсенида галлия двумя методами ИВ и ИХ показал, что в растворе находится только As(V), c (мг/л): ИВ (7.4 ± 0.6) и ИХ (6.8 ± 0.4) с s_{r} 7.7 и 3.6%. Сравнение результатов определения As(V) свидетельствует об их правильности ($t_{\text{оп}} = 1.75 < t_{\text{p}=0.95; f=8} = 2.31$) и возможности применения разработанных способов для контроля растворов производства арсенида галлия на содержание мышьяка.

Способы определения форм As в растворе методом ИВ отличаются простотой, экспрессностью, не требуют использования инертного газа и дорогого оборудования. Это позволяет определять неорганические формы мышьяка с низкими пределами обнаружения "на месте" в режиме реального времени, что существенно для сохранения исходных форм мышьяка.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

ПВХ пластифицированная мембрана на основе диантипирилпропилметана для определения ионов свинца

Абдуллаева И.Р., Татаева С.Д., Магомедова В.С.

Дагестанский государственный университет, 367000, Республика Дагестан,
г. Махачкала, ул. Гаджиева, д. 43-а (ректорат ДГУ),
ira.abdullaeva.93@mail.ru

В современном мире большую роль уделяют вопросу защиты окружающей среды от загрязнений. В частности, необходимо количественное определение содержания тяжелых металлов в различных объектах окружающей среды, что является чрезвычайно важной задачей экологии. Метод потенциометрического анализа с использованием ионоселективных электродов (ИСЭ) нашел широкое применение в аналитической практике. В настоящее время идет активный поиск новых ИСЭ. Поэтому целью работы явилось конструирование и электрохимическая аттестация новых свинецселективных электродов.

Изготовлен ионоселективный электрод на основе ДАПМ (в качестве инертной матрицы использовали поливинилхлорид (ПВХ)).

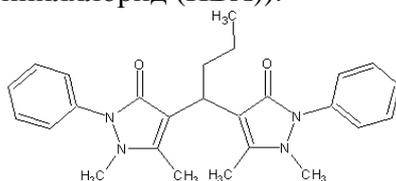


Рис. 1.: Структурная формула диантипирилпропилметана.

Зависимость активности свинец-селективного электрода от активности ионов свинца представлена на рис. 2.

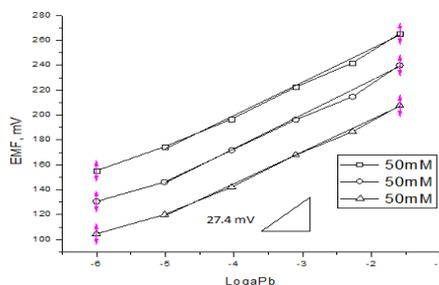


Рис. 2: Калибровочная зависимость свинец-селективного электрода.

Изготовленный ИСЭ испытан определении ионов свинца водных растворах. Электрод работает в области рН от 3,6 до 4,0, поэтому в дальнейшем устанавливали рН=3,8. Наиболее широкий интервал области линейности основной электродной функции свинец – селективных электродов получен для электрода с процентным содержанием ионофора 1,35. Крутизна электродной функции данного Рb–СЭ близка к теоретическому нернстовскому значению.

Время отклика изученного ИСЭ не зависит от концентрации рабочего раствора нитрата свинца и составляет несколько минут, что делает анализ с их использованием достаточно экспрессным.

Литература:

1. Горячая В.С., Татаева С.Д., Магомедов К.Э. Свинец-селективный электрод на основе диантипирилметана. *Вестник Дагестанского государственного университета*. 2015. № 1. С. 82-86.

Опыт применения электрохимических стандартизованных методов при оценке качества моторных и индустриальных масел

Бабинцева М.В., Волкова Н.Е., Васильченко И.А., Занозин И.Ю., Занозина И.И.
ПАО «Средневожский научно-исследовательский институт по нефтепереработке», 446200, Новокуйбышевск, ул.Научная 1, ПАО «СвНИИ НП»
zanozinai@svniinp.ru, babintsevamv@svniinp.ru

Одним из основных показателей качества моторных и индустриальных масел является щелочное число, которое обеспечивается содержанием в маслах диспергирующих и моющих присадок, а также добавок, обладающих щелочными свойствами. При использовании масел, помимо старения они также подвергаются воздействию особо агрессивных кислот из продуктов сжигания топлива, что приводит к резкому их окислению, данный процесс фиксируется значениями кислотного и щелочного числа. Определение щелочного числа осуществляется по ГОСТ 11362 «Нефтепродукты и смазочные материалы. Число нейтрализации. Метод потенциометрического титрования» (растворитель – спирто-толуольная смесь; титрант – спиртовой раствор соляной кислоты HCl) и ASTM D 2896 «Стандартный метод определения щелочного числа нефтепродуктов потенциометрическим титрованием хлорной кислотой» (растворитель – безводная смесь хлорбензола и ледяной уксусной кислоты; титрант – раствор хлорной кислоты HClO₄ в ледяной уксусной кислоте). Как показывает значительный опыт, в каждом конкретном случае необходим дифференцированный выбор одного из указанных методов в соответствии с положительными и отрицательными аспектами их применения. Так, по ГОСТ 11362 воспроизводимость метода по щелочному числу приводится только для результатов в интервале от 0,05 до 250 мг КОН/г продукта. Если же щелочное число выше 250, то сходимость и воспроизводимость не приводится, т.е. результаты могут вызывать сомнения. Метод ASTM D 2896 гарантирует точность определения как невысоких, так и значительных показателей щелочного числа.

При сравнении данных определения щелочного числа параллельно двумя указанными методами, расхождения, в основном, укладываются в допустимую погрешность определения. Однако, с продуктами, содержащими высокощелочные присадки (например, Детерсол-140 и азотистые полимерные соединения) результаты, полученные по ASTM D 2896 точнее, чем по ГОСТ 11362. Наряду с этим следует учитывать, что использование агрессивных реагентов в методе ASTM D 2896 приводит к ускоренному выходу из строя электродов потенциометра.

Таким образом, в случаях определения невысоких значений щелочного числа, целесообразно применение более простого и менее токсичного метода ГОСТ 11362, для определения высоких значений щелочного числа желательнее применять ASTM D 2896.

Электрохимические методы в мониторинге нефти и нефтепродуктов

Бабинцева М.В., Волкова Н.Е., Васильченко И.А., Занозин И.Ю., Занозина И.И.
ПАО «Средневожский научно-исследовательский институт по нефтепереработке», 446200, Новокуйбышевск, ул.Научная 1, ПАО «СвНИИНП»
zanzoinaii@svniinp.ru, babintsevamv@svniinp.ru

Многолетний опыт мониторинга нефтесырья и участие в технологическом сопровождении эксплуатации установок первичных и вторичных процессов переработки нефти показывает необходимость применения различных электрохимических методов, позволяющих оперативно и точно определить ряд показателей качества нефти и нефтяных фракций.

Применение электрохимических методов, в частности, потенциметрическое титрование на одном титраторе, качественно и быстро без пробоподготовки и с малым количеством образца позволяет определять в нефти и нефтепродуктах массовую долю воды, хлористых солей, сероводорода и меркаптановой серы, металлы и др.

Создание новых химических производств, внедрение новых технологических процессов, в том числе непрерывных и автоматизированных, реконструкция действующих предприятий, освоение выпуска новых продуктов нефтепереработки требуют создания и внедрения новых методов анализа и контроля; среди них не последнее место занимают электрохимические методы.

В лабораторной практике ПАО «СвНИИНП» существует комплекс стандартизованных и разработанных методов, применение которого дает наиболее полную информацию о качественном и количественном содержании групп сераорганических соединений, хлорсодержащих соединений. При создании комплекса все методики измерения (МИ) проходили обязательное статистическое подтверждение возможности применения, калибровка оборудования проводилась в соответствии с инструкциями по эксплуатации приборов. Отдельные МИ метрологически аттестованы компетентными службами.

В настоящее время в стадии разработки находится методика определения азотсодержащих соединений путем потенциметрического титрования, которая позволит расширить диапазон объектов мониторинга.

Кроме того, с помощью электрохимических методов при мониторинге дизельных топлив и смазочных материалов определяют диэлектрическую сопротивляемость – немаловажный эксплуатационный показатель.

Таким образом, электрохимические методы в процессе мониторинга качества нефти и продуктов ее переработки дают возможность проводить оценку целого ряда показателей с применением типового оборудования в кратчайшие сроки, что зачастую является определяющим фактором при выборе альтернативного метода получения аналитической информации.

Применение внешней генерации титрантов при кулонометрическом определении некоторых лекарственных средств

Бадакшанов Р.М., Мещерякова С.А., Катаев В.А.
ГБОУ ВПО БГМУ Минздрава России, г. Уфа, rambad47@mail.ru

В подавляющем большинстве случаев кулонометрическое титрование проводят с применением традиционных ячеек, в которых титрант генерируется в том же электролите, куда вводят и анализируемый раствор. Нахождение определяемого вещества в ячейке, где генерируется титрант, часто приводит к побочным явлениям, в виде окисления или восстановления на генераторном электроде с одновременной химической реакцией с генерированным титрантом. Различия в скоростях окисления на электроде и химической реакции также сказывается на результатах анализа.

Несмотря на определенные сложности при внешней генерации в виде создания проточной аппаратуры, регулирования скорости подачи электролита и наличия 2 ячеек, в ряде случаев она является необходимой.

Такой прием имеет ряд преимуществ перед внутренней генерацией. Генерирование титранта можно проводить при больших плотностях тока, исключается возникновение паразитных токов в индикаторной системе при биамперометрической индикации, возможен выбор оптимальных условий работы генераторной и индикаторной систем. Полное отделение католита и аналита исключает возможность помех для основной реакции.

Нами приведены сравнительные определения ряда лекарственных веществ с внешней и внутренней генерацией титрантов в водной, неводной (ацетонитрил, диметилформамид), а также водно-диметилформамидной средах. Титранты генерировали как из активных электродов (медь, серебро), так и из вспомогательных электролитов (бром) на фоне серной кислоты или перхлората натрия при постоянной силе тока или постоянном потенциале генераторного электрода.

В реакциях определения электрогенерированной медью (II) и серебром (I) в водной и неводной средах 50-250 мкг аскорбиновой, тиогликолевой кислот и меркаптанов различия во внешней и внутренней генерации титрантов не наблюдаются.

При титровании электрогенерированным бромом или ионами водорода внешняя генерация позволяет получать более точные и достоверные результаты, чем внутренняя генерация этих титрантов. Это показано на примерах определения витамина Е в средах ацетонитрила, аминокпроизводных ароматического ряда (анестезин, новокаинамид, сульфадимезин, сульгин, альбucid), салициловой, парааминосалициловой кислот, а также ацетилсалициловой кислоты после ее щелочного гидролиза в водной среде.

Показано, что определение димедрола, папаверина, новокаина с электрогенерированными ионами водорода в диметилформамиде на фоне перхлората натрия дает лучшие результаты при внешней генерации титранта.

Возможно, одной из причин расхождения в результатах определения являются различия в скоростях электродной и химической реакций при внутренней генерации титранта, которые можно регулировать при внешней генерации за счет скорости подачи электролита в генераторную ячейку.

При биамперометрическом определении бромизовала и бромкамфоры путем предэлектролиза брома в ячейке для внешней генерации анализ можно проводить ускоренно и непрерывно.

Следовательно, в ряде случаев, кулонометрическое титрование с внешней генерацией титранта является более предпочтительнее, чем с внутренней генерацией.

Исследование процесса восстановления нитро-группы в препарате «Триазавирин»® с использованием комбинированного метода (ЭПР спектроскопия / электрохимия).

Баушева А.В., Цмокалюк А.Н., Иванова А.В., Козицина А.Н.
ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург

В современной научной медицинской практике, существует большое количество лекарственных средств, которые содержат нитро-группу[1]. Механизм действия препаратов этого класса изучен не полностью. Предполагается, что нитросоединения в организме человека подвергаются окислительно-восстановительным превращениям, которые могут сопровождаться образованием промежуточных метаболитов радикальной природы[1,2]. Одним из таких препаратов является «Триазавирин»® - натриевая соль 2-метилтио-6-нитро-1,2,4-триазоло[5,1-с]-1,2,4-триазин-7-он. Для изучения процесса восстановления этого препарата применяли комбинированный метод – электрохимия/ЭПР-спектрометрия при pH 2,5,8.

В предлагаемом нами комбинированном методе проводили синхронизацию развертки потенциала (0,9В до – 0,9В) и магнитного поля (3400 – 3600 G) с регистрацией циклических вольтамперограмм и ЭПР-спектрограмм. Зафиксировано незначительное увеличение парамагнитной активности при потенциале близком к потенциалу пика восстановления нитро-группы. Предварительное электрохимическое генерирование метаболита при потенциале пика не привело к существенному увеличению парамагнитной активности продукта электрохимической реакции.

Для регистрации предполагаемого короткоживущего радикала использовали спиновую ловушку класса гидроксиламинов – N-(1-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-2-methylpropanamide (ТМТН hydrochloride), ТМТН стабильна во всем диапазоне pH, обладает высокой скоростью взаимодействия с короткоживущими радикалами.

На полученном ЭПР спектре раствора «Триазавирин»® (5мМ) в присутствии ловушки ТМТН (5мМ), после электрохимического восстановления нитро-группы в течение 60 минут при pH= 2; 5; 8, зарегистрирован интенсивный сигнал, соответствующий аддукту ловушки ТМТН с продуктом восстановления препарата «Триазавирин»® при всех исследуемых pH, что говорит о радикальной природе этого продукта. Интенсивность сигнала ЭПР-спектра увеличивается с ростом pH, по-видимому, это связано с коротким временем жизни анион – радикала в кислых средах. Количество парамагнитных частиц, зарегистрированных при всех pH, линейно возрастает от количества электричества, затраченного на электрохимическую генерацию продукта восстановления.

На основании вышеизложенных экспериментальных данных и изученной литературы, можно предположить, что восстановление действующего вещества препарата «Триазавирин»® сопровождается образованием интермедиатов радикальной природы, что может обуславливать высокую биологическую активность препарата в организме человека.

Литература:

1. J. A. Squella, S. Bollo, L. J. Núñez-Vergara, Recent Developments in the Electrochemistry of some Nitro Compounds of Biological Significance, Current Organic Chemistry 9 (2005) 565.
2. J. Grimshaw, Electrochemical Reactions and Mechanisms in Organic Chemistry, Elsevier, Amsterdam, 2000.

Исследование средств для профилактики гальваноза

Белоконова Н.А.¹, Неустроева Т.Г.², Жолудев С.Е.¹, Тарасов А.В.¹

1. ГБОУ ВПО «Уральский государственный медицинский университет»
Минздрава России, г.Екатеринбург, 89221503087@mail.ru

2. Медицинский центр «КЛУБ 32», г.Москва, tatjana.neus@yandex.ru

При наличии металлических зубных протезов в полости рта в ряде случаев возможно возникновение электрохимических процессов. За норму приняты показатели микротоков, возникающих между мостовидными протезами из сплава золота 900-й пробы у практически здоровых лиц: они составляют от 1 до 3 мкА (напряжение до 50 мВ) [1]. Один из методов диагностики гальванизма *in vivo* [2]: электрический потенциал зубного протеза измеряется платиновым электродом оригинальной конструкции с экранированным проводом относительно хлорсеребряного электрода сравнения ЭВЛ-1МЗ. В качестве измерительного прибора использовали универсальный иономер ЭВ-74. Для того чтобы снизить гальванизм в полости рта, созданы и выпускаются в специальные пенки для полости рта под торговой маркой «Профессор Персин». По результатам клинического исследования было установлено, что снижение разности потенциалов после обработки пенкой наблюдается лишь в отдельных случаях и вызывает затруднение подбор *in vivo* гигиенического средства, поэтому экспериментальные исследования проводили *in vitro* с использованием специально изготовленной модельной установки [3].

Таблица. Разность потенциалов, измеренная на модельной установке, для различных гальванопар, находящихся в модельном растворе слюны

Гальванопары	5-1	5-2	5-3	5-4	5-6	5-7
ΔU , мВ	90-142	165-140	28-2	30-70	55-5	25-0

Примечание: 1- Co/Cr для металлокерамики; 2- Co/Cr для бюгелей; 3- Co/Cr для бюгелей, напыление – нитрид титана; 4- Wiron: Ni — 64,5%; Cr — 22%; Mo — 10%; Si — 2,1%; Nb-Mn-V; 5- Титановый деформируемый сплав BT -14 ; 6- Нержавеющая сталь 20X25H20C2; Cr — 25%; Ni — 20%; Si — 2,5%; C — 0,2%; Mn — 1,5% ; 7- Нержавеющая сталь 20X25H20C2; Cr — 25%; Ni — 20%; Si — 2,5%; C — 0,2%; Mn — 1,5% с напылением – нитридом титана.

На основании анализа полученных данных были сделаны следующие выводы:

1. Кобальтохромовый сплав для металлокерамики нецелесообразно сочетать с конструкциями из сплава титана, так как он имеет высокое значение разности потенциалов (90 мВ и более), которое не снижается при обработке специальными пенками, предназначенными для снижения явлений гальванизма.
2. Кобальто-хромовый сплав для бюгелей можно сочетать с титановым сплавом при использовании для профилактики гальваноза пенки «Профессор Персин» (цитрус, мята) так как при обработке пенкой разность потенциалов снижается до 20 мВ.

Литература:

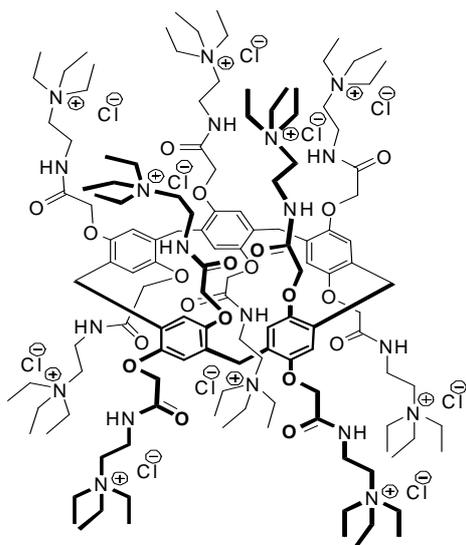
1. Лебедев К.А., Жирули Н.Б., Понякина И.Д. и др. Причины непереносимости стоматологических материалов. Стоматология для всех – 2007. — № 2. – С. 18–23.
2. Пырклов С.Т. Клинико-лабораторное обоснование диагностики и лечения непереносимости металлов в полости рта: Автореф. дис. канд. мед. наук: Спец. 14.00.21 / С.Т. Пырклов; Всесоюз. НПО «Стоматология». М., 1990. — 22 с.
3. Неустроева Т.Г., Жолудев С.Е., Белоконова Н.А. Устройство для потенциометрических исследований материалов металлических зубных протезов // Патент на полезную модель России № 151830. 2015. Бюл. № 11.

Потенциометрические твердоконтактные сенсоры на основе макроциклических лигандов для определения анионов

Белякова С.В., Асхадуллина Э.Г., Шурпик Д.Н., Стойков И.И., Евтюгин Г.А.
Химический институт им.А.М.Бутлерова Казанского (Приволжского)
федерального университета, Казань, 420008, ул.Кремлевская, 18,
belyakova_05@inbox.ru

Особый интерес для анализа реальных объектов представляют твердоконтактные потенциометрические сенсоры, отличающиеся миниатюрностью, простотой конструкции и отсутствием внутреннего раствора сравнения. Для их изготовления широко применяется технология трафаретной печати, а поверхностный чувствительный слой часто содержит ионофоры с различными функциональными группами, обеспечивающими селективность связывания «гостя». Распознавание анионов с высокой концентрацией электронной плотности – нетривиальная задача, требующая расширения перечня доступных рецепторных структур, обеспечивающих наличие как минимум три потенциальных центра связывания. Такая предорганизация характерна для нового класса рецепторов – пиллараренов.

Нами разработаны твердоконтактные потенциометрические сенсоры на основе печатных графитовых электродов, модифицированных углеродной сажей и производным пиллар[5]арена, несущими триалкиламмонийные группы (см. рисунок).



Чувствительный слой сенсора получали послойным капельным нанесением на рабочую часть печатного электрода дисперсии углеродной сажи в диметилформамиде и раствора пиллар[5]арена в органическом растворителе с последующим высушиванием.

Установлена обратимость окислительно-восстановительного потенциала сенсора в различных интервалах pH среды и его чувствительность к присутствию в растворе карбонат- и гидрофосфат-анионов. Сенсоры позволяют проводить определение указанных аналитов в диапазоне концентраций от 1.0×10^{-6} до 1.0×10^{-2} М. Проведена оптимизация состава и способа получения поверхностного слоя с целью повышения устойчивости отклика и его чувствительности к аналиту.

Охарактеризована селективность сигнала сенсора на ряд анионов методом отдельных растворов (измерения проводили в растворе нитрата натрия). Показана возможность определения карбонат- и фосфат-анионов в присутствии 1000-10000-кратных избытков галогенид-, ацетат- и сульфат-ионов. Разработанный сенсор был апробирован в определении карбонат-ионов в реальных образцах минеральной воды и в качестве индикаторного электрода в осадительном титровании.

Исследования проводили при поддержке Российского научного фонда (грант 14-13-00058).

Разработка иммунохимических методик совместного определения пестицидов различных классов в продуктах питания

Бородулева А.Ю., Еремин С.А.

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет, 119991 г. Москва, Ленинские горы, д. 1, boroduleva.anna@gmail.com

Пестициды – вещества, широко применяемые в сельском хозяйстве для борьбы с вредителями и предотвращения потерь урожая. Эти соединения обладают различными токсическими свойствами, и при высоком содержании в продовольственных культурах могут вызывать острые и хронические отравления, что делает необходимой разработку быстрых и надежных методов контроля их уровня в продуктах питания и объектах окружающей среды. Для анализа самой обширной группы пестицидов - органических соединений – применяются преимущественно хроматографические методы с различными способами детектирования. Однако, хроматографический анализ длительный, требует трудоемкой пробоподготовки и дорогостоящего оборудования, что ограничивает его применение для скрининга большого числа образцов. Альтернативой является использование скрининговых методов анализа для предварительного отбора образцов и хроматографических методов – для подтверждения содержания аналита в пробе и установления его концентрации. Благодаря скорости, высокой чувствительности, специфичности и производительности среди скрининговых методов наиболее предпочтительно использование иммунохимических методов, основанных на взаимодействии антиген-антитело и различных способах регистрации этого взаимодействия (по электрическому сигналу, радиоактивности, флуоресценции, люминесценции и др.).

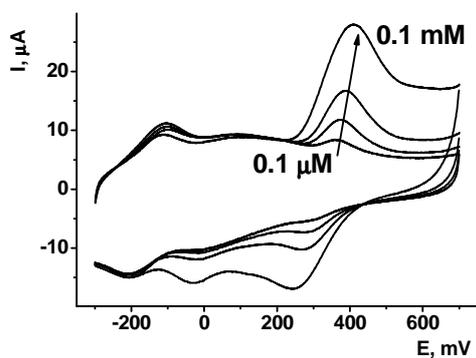
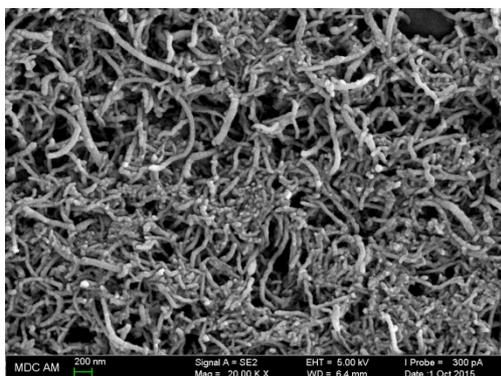
Целью данной работы является разработка скрининговых иммунохимических методик совместного определения пестицидов различной структуры в пищевых продуктах методом поляризационного флуоресцентного иммуноанализа (ПФИА). В качестве объекта анализа выбрали зерно, в качестве аналитов – 2,4-дихлорфеноксисукусную кислоту (2,4-Д), триазофос, паратион, карбарил и др. Синтезировали трейсеры (соединения, меченные флуоресцентной меткой) и осуществили подбор оптимальных пар трейсер-антитела. Структуры трейсеров подтвердили методом масс-спектрометрии. Оптимизированная методика позволяет детектировать 2,4-Д в диапазоне от 6,1 до 51 нг/мл ($IC_{50}=18$ нг/мл), триазофос в диапазоне от 1,5 до 11 нг/мл ($IC_{50} = 4,1$ нг/мл), а паратион в диапазоне от 66 до 500 нг/мл ($IC_{50} = 180$ нг/мл). Оптимизировали условия определения 2,4-Д в зерне хлебных злаков. Предел обнаружения составил 40 нг/г, а диапазон определяемых содержаний от 80 до 1000 нг/г. Процент открытия в среднем составил $85 \pm 7\%$ при коэффициентах вариации от 2 до 10%.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 15-53-46015 СТ_a

Электрохимический сенсор на кверцетин на основе стеклоуглеродного электрода, модифицированного углеродными нанотрубками и поли(метиленовым синим)

Асхарова Л.Р., Шамагсумова Р.В., Евтюгин Г.А., Будников Г.К.
Химический институт им.А.М.Бутлерова Казанского (Приволжского)
федерального университета, ул.Кремлевская, 18, 420008, г. Казань,
Herman.Budnikov@kpfu.ru

Электрохимические сенсоры активно используются для определения индивидуальных антиоксидантов и суммарного антиоксидантного действия объекта контроля. Недостатком электрохимической регистрации является ограниченная селективность определения легко окисляющихся соединений, которые образуют перекрывающиеся пики на вольтамперограммах. Модификация электродов является одним из способов обойти указанное ограничение. Нами предложен электрохимический сенсор на кверцетин, отличающийся высокой чувствительностью и селективностью и позволяющий проводить его определение в присутствии аскорбиновой и мочевой кислот, глюкозы и некоторых других антиоксидантов. Электрод готовили путем капельного нанесения на стеклоуглерод суспензии многостенных углеродных нанотрубок с последующим проведение электрополимеризации метиленового синего. С помощью сканирующей электронной микроскопии (рис.1) охарактеризована морфология поверхности электрода и установлено влияние числа циклов сканирования потенциала на полноту заполнения поверхности полимерной пленкой.



Наилучшие результаты определения кверцетина (интервал определяемых концентраций 0.5-30 мкМ, наклон градуировочной функции 1.62 мкА/мкМ, рис.2)) совпадают с достижением полного покрытия углеродных нанотрубок полимером. Селективность отклика в отношении аскорбиновой кислоты определяется в основном присутствием в слое поли(метиленового синего), поскольку на слое углеродных нанотрубок оба антиоксиданта определяются совместно. Определена стехиометрия окисления кверцетина, включающего перенос двух электронов и двух ионов водорода. Определены рабочие условия достижения максимального разделения пиков кверцетина и других антиоксидантов в модельных двухкомпонентных растворах и в образцах белого вина, содержащих известные количества кверцетина. Степень открытия кверцетина в экспериментах с шесть образцами вина и тремя сенсорами составила 95-110%. Результаты определения согласуются с кулонометрическим определением кверцетина в тех же пробах. Разработанный сенсор может найти применение в контроле качества пищевой продукции и биологически активных пищевых добавок.

Исследования проводили при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 15-03-03224-а).

Математическое моделирование процессов окисления биологически активных соединений на наночастицах золота

Бухаринова М.А.¹, Стожко Н.Ю.¹, Гальперин Л.Г.², Брайнина Х.З.^{1,2}

¹Уральский государственный экономический университет, г.Екатеринбург,
mbuharinova@mail.ru

²Уральский федеральный университет, г.Екатеринбург

Аскорбиновая и мочевая кислоты – биологически активные вещества с высоким уровнем антиоксидантной активности, которые являются важными объектами анализа. Их содержание в таких физиологических жидкостях как моча или сыворотка крови служит показателем клинической диагностики здоровья человека. Отклонения уровня этих веществ от допустимых значений является свидетельством наличия каких-либо заболеваний.

В качестве чувствительных и точных методов определения аскорбиновой и мочевой кислот широко используют электрохимические методы анализа. Окисление этих веществ происходит при очень близких потенциалах на макроэлектродах, поэтому в электроанализе для решения этой проблемы применяют модифицированные наночастицами золота электроды.

Здесь нами представлена математическая модель, описывающая электрохимические процессы окисления веществ, диффундирующих из объема раствора к поверхности немодифицированных и модифицированных наночастицами золота ($r = 5$ нм) электродах. Рассмотрены процессы электроокисления аскорбиновой и мочевой кислот. Сравнение теоретических и экспериментальных данных показало, что окисление аскорбиновой кислоты сопровождается проявлением наноэффектов, при которых потенциал максимального тока смещается в катодную сторону с уменьшением размера частиц золота. В случае электроокисления мочевой кислоты не отмечается сдвига вольтамперограмм, полученных с помощью электрода, модифицированного наночастицами золота ($r = 5$ нм), относительно объемного стеклоглеродного электрода. Таким образом, благодаря разному электрохимическому поведению аскорбиновой и мочевой кислот на электроде с золотыми наночастицами наблюдается четкое разделение сигналов.

Адекватность созданной математической модели и правомерность её использования для описания процессов электроокисления подтверждена хорошим совпадением рассчитанных и экспериментальных вольтамперограмм. Благодаря разработанной математической модели становится возможным прогнозировать особенности протекания электродного процесса и свойства наноструктурированного сенсора, осуществить выбор оптимального сенсора для определения конкретного вещества.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов РФФИ № 16-33-00587 мол_а, Министерства образования и науки РФ (проект №1458)

Амперометрические биосенсоры на основе щелочной фосфатазы, модифицированные наноструктурированными материалами для определения Т-2 токсина

Варламова Р.М., Медянцева Э.П., Хамидуллина Р.Р., Аюпова Н.Р.
Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. А.М. Бутлерова, г.Казань, Россия
E-mail: rvarlamo@mail.ru

Одну из наиболее опасных групп токсичных соединений, представляющих угрозу здоровью населения, в настоящее время составляют микотоксины. Поскольку эти соединения могут находиться во многих продуктах питания, обоснован интерес исследователей к разработке различных современных методов их определения.

Значительное внимание уделяется разработке сенсорных устройств, которые позволяют проводить экспрессное определение загрязнителей в полевых условиях и не требуют высококвалифицированного персонала.

Объект нашего анализа – Т-2 токсин – трихотеценовый микотоксин, продуцируемый плесневыми грибами рода *Fusarium*. Микотоксин высокотоксичен для живых организмов, встречается в зерновых культурах и комбикормах.

Согласно литературным данным, для определения Т-2 токсина на сегодняшний день существуют только единичные примеры биосенсоров.

Изучено действие Т-2 токсина на каталитическую активность иммобилизованной щелочной фосфатазы (ЩФ) с целью оценки возможности применения фермента в биосенсорах в качестве детектирующего компонента и разработки соответствующего биосенсора.

Основой разрабатываемого биосенсора служила планарная одноэлектродная система, состоящая из рабочего (платиносодержащая паста) электрода, на который иммобилизуется ЩФ и электрода сравнения, изготовленного из серебра.

Установлено, что Т-2 токсин является ингибитором ферментативного превращения субстрата ЩФ 1-нафтил фосфата в области концентраций 1×10^{-6} - 1×10^{-9} моль/л.

Для улучшения аналитических и операционных характеристик биосенсоров все чаще используют модификацию рабочей поверхности первичных преобразователей. Предложены новые амперометрические биосенсоры на основе ЩФ для определения Т-2 токсина на основе модифицированных углеродными нанотрубками (УНТ) и наночастицами серебра (НЧ Ag) в хитозане планарных платиновых электродов.

Установлено, что ингибирующее действие Т-2 токсина на данный фермент проявляется и для биосенсоров, модифицированных УНТ в области концентраций 1×10^{-6} - 1×10^{-10} моль/л.

Подобраны наилучшие условия получения НЧ Ag восстановлением нитрата серебра боргидридом. Наличие НЧ Ag подтверждено методами атомно - силовой микроскопии и спектрами оптического поглощения.

Использование нанокомпозитов УНТ/НЧ Ag в качестве модификатора позволило расширить диапазон определяемых концентраций по сравнению с немодифицированными аналогами, снизить нижнюю границу определяемых содержаний, улучшить коэффициент корреляции, получить более воспроизводимые результаты.

Разработанные биосенсоры были апробированы при определении содержания Т-2 токсина в гречневой крупе. Установлено, что в анализируемой крупе Т-2 токсин обнаружен не был, т.е. содержание микотоксина во всех случаях меньше его ПДК.

Избирательное рН-титриметрическое определение аргинина в смешанных растворах α -аминокислот

Варыгина О.В., Чернова Р.К., Петрович М.В.

Саратовский национальный исследовательский государственный университет
имени Н.Г.Чернышевского
varigini@mail.ru

Задача простого, быстрого, избирательного определения отдельных α -аминокислот (АК) в их смешанных растворах до настоящего времени актуальна, несмотря на достаточно большое количество работ в области аналитической химии этих соединений. Титриметрические методы одними из первых применялись для определения многих АК в вариантах «формольного» титрования (Зеренсен); в неводных средах (А.Бауэр, фармакопей), однако не были избирательными по отношению к отдельным АК.

В настоящей работе рассмотрена возможность избирательного рН-титриметрического определения аргинина со стандартным стеклянным электродом в ряде смешанных растворов моноаминокарбоновых и других АК разного состава. С позиций концепции Бренстеда–Лоури рассмотрен процесс протонного переноса от растворителя (воды) к молекуле аргинина, связанный с протонированием гуанидиновой группы ($pK=12,48$), вследствие чего выделяется эквивалентное количество гидроксильных ионов и раствор приобретает значение $pH=10,76$. Для моноаминокарбоновых АК такие процессы не характерны и рН их водных растворов близок к нейтральным значениям. На основании анализа построенных диаграмм распределения ионизированных форм аргинина и модельного соединения из группы моноаминокарбоновых аминокислот валина в зависимости от рН показано, что при титровании водных растворов аргинина и валина растворами HCl оттитровывается лишь преобладающий в этих условиях ($pH 10,76$) цвиттерион аргинина, протонированный по гуанидиновой группе и несущий отрицательный заряд по диссоциированной карбоксильной группе, переходя в цвиттерион с двумя протонированными положительно заряженными группами (α -амино-и гуанидиновой) и отрицательно заряженной карбоксильной группе. Проводились титрования аргинина (0,05М) в растворах 3-х смесей аминокислот: изолейцина и фенилаланина (смесь 1); аланина, валина, глицина, лейцина (смесь 2); смесь 3 состояла из суммы аминокислот 1-й и 2-й смесей, (концентрация каждой из аминокислот в смесях составляла 0,05 М). Линейность градуировочного графика наблюдалась в интервале концентраций 43,6 – 217,8 мг аргинина. *Ограничения:* При проведении определения аргинина в смесях других аминокислот должны отсутствовать: лизин, гистидин, аспарагиновая и глутаминовая кислоты. Правильность полученных результатов проверялась методом «введено»-«найдено». Погрешность определения не превышала 5,5%. При проведении микротитрований возможно снижение нижней границы определяемых содержаний аргинина до 1 мг, при этом погрешность определений возрастает до 10-14 %. Проведенные исследования показали, что аргинин может быть определен в смесях и других аминокислот, таких как: пролин, серин, тирозин, треонин, триптофан, фенилаланин, цистеин, причем в этих случаях начальные значения рН в смесях в присутствии аргинина могут варьировать от 9,60 до 9,09, точка эквивалентности соответственно изменяется, однако это не отражается на линейности градуировочных графиков аргинина, построенного на этих смесях.

Сереброселективные электроды на основе интеркалатных соединений дихалькогенидов титана

Великанова Т.В., Титов А.Н., Тихонова Н.О.*

Уральский федеральный университет, г.Екатеринбург, tat_vel@mail.ru

*ОАО «Уралмеханобр», г.Екатеринбург

Контроль содержания серебра в технологических растворах является важной аналитической задачей. Одним из наиболее экспрессных методов её решения является ионометрия. Интеркалатные соединения дихалькогенидов титана позволяют создавать целый комплекс электродноактивных материалов для её решения.

Изучены основные электродные характеристики новых плёночных электродов с твёрдым контактом (инертная матрица - полистирол) на основе $\text{Ag}_{0,25}\text{TiSe}_2$ (электрод 1), $\text{Ag}_{0,3}\text{TiTe}_2$ (электрод 2) и $\text{Ag}_{0,7}\text{TiTe}_2$ (электрод 3). Содержание интеркалированного серебра соответствует однородному состоянию ионов серебра однократно (электроды 1 и 2) или двукратно (электрод 3) координирующих атом титана.

Мембраны изученных электродов обратимы к ионам серебра в интервале рН 2,0 - 6,5. Электродная функция линейна в интервале концентраций серебра $1 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л, её крутизна близка к теоретической. Электрода (1) - (3) при концентрации серебра $> 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л демонстрируют катионный характер электродной функции.

Представленные электроды выгодно отличаются широкой областью линейности электродной функции. Это связано с тем обстоятельством, что в качестве активных материалов выбраны интеркалатные соединения, в которых атомы серебра одинаковым образом координируют атом титана решётки TiX_2 , $\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$. При составах, отвечающих смешанной координации, наблюдается несколько участков линейности электродной функции, соответствующих доминированию одно- и двукратной координации титана серебром и области смеси координаций. Такое поведение связано с наличием заметного ковалентного вклада в химическую связь $\text{Ag} - \text{TiX}_2$, приводящему к существенной зависимости состояния серебра в решётке от заполнения третьей координационной сферы.

Коэффициенты потенциометрической селективности, определённые методом постоянной концентрации мешающего иона, по отношению к ионам K^+ , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ba^{2+} и Y^{3+} составили $(1 \div 2) \times 10^{-2}$.

Показана возможность использования сереброселективных электродов, исследованных в настоящей работе, в качестве индикаторных при титриметрическом определении серебра методом осадительного титрования (титранты - роданид аммония и KI). Правильность результатов определения серебра в технологических растворах подтверждена методом добавок.

Работа поддержана грантом РФФИ № 14-03-00274

Взаимодействие ионов никеля и кобальта с природными полимерами при совместном присутствии

Дину М.И.

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

Некоторые авторы указывают на схожесть миграционных свойств ионов никеля и кобальта в природных водах (Линник, 1986). Но, в той же работе отражены результаты исследований взаимодействия ионов никеля и кобальта с природными высокомолекулярными кислотами электрохимическими методами и представлены значительные различия в константах устойчивости комплексов этих металлов в зависимости от используемых природных полимерных лигандов, что, возможно, связано с различиями в качественном составе сложных природных соединений.

Целью работы было вольтамперометрическое исследование процессов связывания ионов никеля и кобальта с фульвокислотами (ФК), выделенными из некоторых почв, в следующих системах: Co(II)-ФК, Ni(II)-ФК, Co(II)-ФК-Ni(II).

Выделение ФК проводили по классической методике Орлова Д.С. (1992) последовательной экстракцией с ионообменной очисткой. Были выбраны глееподзолистые почвы (ГП), ФК которых содержат в достаточном количестве карбоксильные и карбонильные группы. А также ФК чернозема (Ч), которые содержат в большем количестве азотсодержащие фрагменты и обогащены углеводородными группами (Линник, 1986; Дину, 2012). Определения констант устойчивости комплексных систем проводили на приборе вольтамперметр ТА-4 (МУ 31-17/06, Линник, 1986, Дину, 2012) с помощью ртутно-плёночных электродов в растворе 1 М KCl. Концентрации ФК от $1 \cdot 10^{-3}$ до $0,3 \cdot 10^{-2}$ ммоль/л. Концентрации ионов металлов составляли $1 \cdot 10^{-3}$ ммоль/л и $5 \cdot 10^{-2}$ ммоль/л. Расчет констант осуществляли по смещению потенциала полуволны (Выдра, 1980).

Результаты вольтамперометрического исследования индивидуальных систем показали, что логарифмы констант устойчивости комплексов ионов Ni(II) и Co(II) с ФК ГП равны 4,40 и 5,82 ($\pm 0,05$), соответственно, с ФК Ч: для ионов Ni(II) 4,90 и Co(II) 3,92 ($\pm 0,05$). При исследовании смешанных систем выявлены следующие особенности: в системе Co-ФК-Ni (ГП) логарифм константы устойчивости для Ni(II) снизился до 3,5 ($\pm 0,07$), а для Co(II) составил 6,03 ($\pm 0,05$). В случае изучения этой же системы с ФК чернозема, получены следующие данные: логарифм константы устойчивости для Ni(II) составил 6,05 ($\pm 0,03$) (для Ni(II)), а для Co(II) – 2,5 ($\pm 0,06$). Проведённые вольтамперометрические исследования указывают на, возможное, взаимное влияние, как ионов металлов, так и функциональных групп (и их расположения в структуре ФК) на пространственную симметрию природных комплексов и устойчивость в системе.

Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ для молодых ученых № МК-7485.2016.5

Литература

Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия. М.: Мир, 1980. 277 с.

Дину М.И. Влияние функциональных особенностей гумусовых веществ на формы нахождения металлов в природных водах. Тюмень: Издательство Тюменского государственного университета, 2012. 167 с.

Линник И.А., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометиздат, 1986. 272 с.

Орлов Д.С. Химия почв. Москва. Изд-во МГУ, 1992. 259 с.

Исследование объектов фармации потенциометрическим методом с использованием комплексов металлов

Газизуллина Е.Р., Попова К.Г., Герасимова Е.Л., Матерн А.И., Иванова А.В.
Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н.Ельцина, 620002, Екатеринбург, Мира 19, a.v.ivanova@urfu.ru

В настоящее время антиоксиданты - как природные, так и синтетические - находят все большее применение в профилактике и лечении широкого круга заболеваний, связанных с увеличением интенсивности свободнорадикальных процессов в организме. В частности, увеличивается потребность в потреблении витаминных средств с антиоксидантными свойствами в качестве источника экзогенных антиоксидантов для организма в целом. Также избыточному воздействию свободных радикалов подвергаются и глаза, как основной источник информации, в связи с этим в офтальмологии достаточно широкое распространение получило местное использование лекарственных форм с антиоксидантными свойствами для регуляции окислительно-восстановительных процессов и регенерации поврежденных тканей.

Разработан подход, основанный на использовании окисленной формы металла в составе комплексного соединения в качестве модели окислителя с потенциометрической регистрацией аналитического сигнала. Измерение потенциала проводится после прохождения химической реакции между антиоксидантами исследуемого образца и окислителем, и последующей добавки окислителя. В качестве окислителей использованы комплексы железа (III): $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Fe}(\text{III})\text{-EDTA}$. Изучены электрохимические свойства данных комплексов методом циклической вольтамперометрии. Определены критерии выбора оптимальной модели окислителя, а также рабочие условия для анализа в различных концентрационных интервалах. Исследованы модельные растворы антиоксидантов и их смеси: фенольной природы (пирокатехин, пирогаллол, флороглюцин, резорцин, кверцетин, галловая кислота, кофейная кислота); тиольных соединений (цистеин, глутатион); производные пурина (мочевая кислота); содержащие гидроксильные группы в гетероциклическом соединении (аскорбиновая кислота).

Разработанным методом исследованы лекарственные формы для офтальмологического применения с заявленными и потенциально возможными антиоксидантными свойствами. Определены отношения антиоксидантной активности к содержанию основного действующего вещества.

Исследована антиоксидантная активность витаминов и витаминных средств, содержащих в составе витамин С (аскорбиновую кислоту) в качестве основного вещества. Оценен эффект формы выпуска и действия вспомогательных веществ на величину антиоксидантной активности. Также исследованы поливитаминные препараты. Оптимизированы условия анализа с учетом растворимости препаратов, связанной с многокомпонентным составом. Таким образом, предложенный подход является достаточно информативным, экспрессным и перспективным для анализа объектов фармации.

Литература:

1. Патент РФ № 2532406 «Способ потенциометрического определения антиоксидантной/окислительной активности с использованием комплексов металлов». Авторы: Иванова А.В., Герасимова Е.Л., Кравец И.А., Матерн А.И. Дата приоритета 22.03.2013. Дата выдачи 05.09.2014.

2. Ivanova A. V., Gerasimova E. L., Kravets I. A., Matern A. I. Potentiometric Determination of WaterSoluble Antioxidants Using Metal Complexes // Journal of Analytical Chemistry, 2015, V. 70, No. 2, pp. 173–177.

Электрохимическое исследование глутатиона на углеродсодержащем золото ансамблевым электродом

Гашевская А.С., Дорошко Е.В., Короткова Е.И.

Национальный Томский политехнический университет, Томск, пр. Ленина, 30,
asg30@mail.ru

Биологически-активные серосодержащие соединения, такие как глутатион, содержащие тиоловые (SH-) группы, играют важную роль в физиологических и биохимических процессах в организме человека и животных. Глутатион (GSH) выступает в качестве антиоксиданта, предотвращает перекисное окисление липидов и фосфолипидов в клетках, тканях человека и животных. Его антиоксидантное действие заключается также в способности взаимодействия с органическими свободными радикалами, в том числе и с радикалами кислорода. Самой активной функциональной группой молекулы является тиоловая (сульфгидрильная) SH-группа, за счет которой GSH принимает активное участие во многих окислительно-восстановительных процессах в организме человека и животных. Поэтому, исследования по прогнозированию окислительно-восстановительного поведения GSH в модельных системах актуальны на сегодняшний день.

В работе исследовались электрохимические свойства GSH на углеродсодержащем золото ансамблевым электродом. На углеродсодержащий электрод была нанесена вольтамперометрически ($W = 5$ мВ/с, в диапазоне потенциалов от $-0,1$ В до $+0,05$ В) пленка золота из стандартного раствора HAuCl_4 100 мг/л. Перед исследованием катодных свойств GSH удаляли кислород путем внесения 0,25 мл 2н раствора сульфита натрия.

Было замечено, что при введении GSH в ячейку (концентрация $6,6 \cdot 10^{-6}$ М) увеличивается ток восстановления кислорода при потенциале $-0,6$ В, который увеличивался от времени эксперимента.

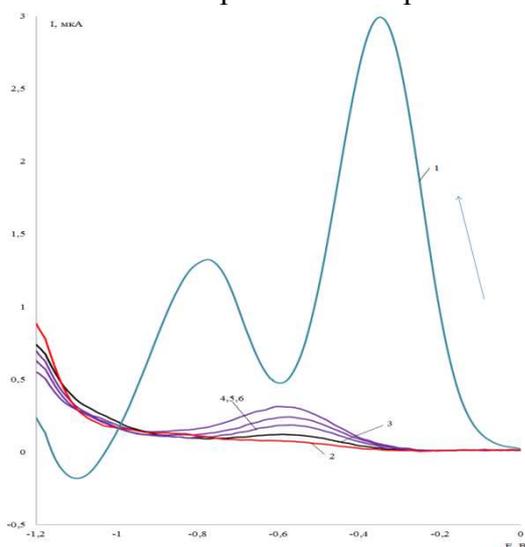
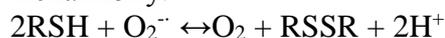


Рисунок 1. Катодная вольтамперограмма восстановления кислорода. Условия съемки: дифференциальный режим, диапазон потенциалов от 0 до $-1,2$ В, $W = 100$ мВ/с. 1- фон (боратный буфер, pH 9,18); 2- добавка 0,25 мл 2Н Na_2SO_3 , 3- добавка 0,05 мл раствора GSH ($6,6 \cdot 10^{-6}$ М), 4, 5, 6- от времени эксперимента. В качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения использовались хлоридсеребряные электроды

Известно, что GSH является антиоксидантом, который связывается с радикалами кислорода. Таким образом, при введении GSH в ячейку происходит связывание его с кислородными радикалами по механизму:



Что приводит к образованию O_2 , который восстанавливается при $E = -0,6$ В на углеродсодержащем золото ансамблевым электродом.

Селективное вольтамперометрическое определение никотинамидадениндинуклеотида и глутатиона на электроде, модифицированном пленкой из гексахлороплатината рутения

Шайдарова Л.Г., Гедмина А.В., Жалдак Э.Р., Демина В.Д.,
Челнокова И.А., Будников Г.К.

Казанский федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова,
г. Казань, anna.gedmina@mail.ru

В настоящее время актуальной задачей электроаналитической химии является одновременное селективное определение глутатиона и никотинамидадениндинуклеотида в биологических образцах. Восстановленная форма адениндинуклеотида (NADH) является необходимой для регенерации глутатиона после его окисления, поэтому при резком падении уровня NADH уровень глутатиона также падает, что приводит к нарушению тиол-дисульфидной системы организма человека. Контроль за этой системой можно осуществлять методом вольтамперометрии. Повышение селективности амперометрического отклика в вольтамперометрии достигается использованием химически модифицированных электродов (ХМЭ) с иммобилизованными металлокомплексами, на поверхности которых генерируются каталитические центры разной природы.

Были изучены электрокаталитические свойства неорганической пленки из гексахлороплатината рутения (RuPtCl_6), иммобилизованного на поверхности электрода из стеклоглерода (СУ), с целью разработки высокочувствительного и селективного способа вольтамперометрического определения NADH и глутатиона при совместном присутствии.

Установлено, что электроокисление NADH на электроде RuPtCl_6 -СУ не происходит, в рассматриваемых условиях анодная ветвь ЦВА повторяет форму фоновой кривой. Однако при сканировании потенциала в катодную область наблюдается значительное увеличение тока при $E_p -0.50$ В, зависящее от концентрации нуклеотида. При этом же потенциале на фоновой кривой ХМЭ наблюдается максимум тока, характерный для редокс-пары $\text{PtCl}_6^{2-}/\text{PtCl}_6^{4-}$, которая выступает в качестве медиаторной системы в этой электрохимической реакции. Предложена схема и рассчитаны кинетические параметры электрокаталитического восстановления рассматриваемого нуклеотида на этом ХМЭ.

Определено, что иммобилизованная пленка RuPtCl_6 проявляет электрокаталитическую активность и при электроокислении глутатиона. Электрокаталитическое окисление глутатиона протекает при потенциалах, соответствующих окислению оксо-форм рутения (III) (при $E_p +0.95$ В), катализатором в этом случае вероятно являются оксо-формы рутения (IV). Выявлены оптимальные условия получения иммобилизованной пленки RuPtCl_6 , при которых регистрируется наибольший каталитический эффект при восстановлении NADH и окислении глутатиона.

Разработан селективный способ вольтамперометрического определения никотинамидадениндинуклеотида и глутатиона при совместном присутствии в модельном растворе и в моче. Содержание NADH рассчитывали по току его восстановления, а глутатиона – по току его окисления на ХМЭ с пленкой из RuPtCl_6 . Зависимость каталитического тока от концентрации субстратов линейна в широком интервале. Нижняя граница определяемых содержаний NADH и глутатиона – 5×10^{-6} М.

Амперометрический сенсор для анализа горючих газов

Калякин А.С., Демин А.К., Волков А.Н., Горбова Е.В.
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г.Екатеринбург,
e.gorbova@ihte.uran.ru

Измерение содержания горючих газов в смеси с азотом представляет определенный интерес в сфере практического использования, так как наиболее распространенные терموкаталитические анализаторы в безкислородных средах анализировать горючие газы не могут.

Для измерения содержания водорода, монооксида углерода, метана и этана в смеси с азотом был использован сенсор на основе кислородпроводящего твердого электролита состава $0,91\text{ZrO}_2 + 0,09\text{Y}_2\text{O}_3$. Сенсор состоял из двух электрохимических ячеек с газовой полостью между ними и капилляра, соединяющим полость с анализируемой средой. Обе электрохимические ячейки работали в режиме накачки кислорода из анализируемой среды во внутреннюю полость сенсора.

Сенсор помещали в поток анализируемого газа. Приложение напряжения к электродам электрохимических ячеек обеспечивает накачку кислорода из анализируемого газа во внутреннюю полость сенсора. При достаточно большом токе концентрация горючего газа внутри полости становится равной нулю, что соответствует предельному току. Установлено, что с ростом напряжения ток увеличивается и при U равном $0,3\text{В}$ выходит на предельный ток для всех исследуемых газов (рисунок 1). Как видно из рисунка 2 с ростом концентрации горючего газа предельный ток увеличивается, и эта зависимость носит линейный характер.

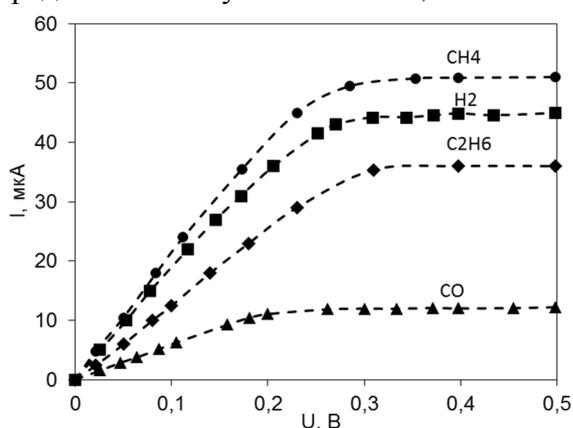


Рисунок 1 Вольтамперные характеристики сенсора при анализе различных газов в смеси с азотом. Концентрация горючих газов 6 % об., температура 450°C .

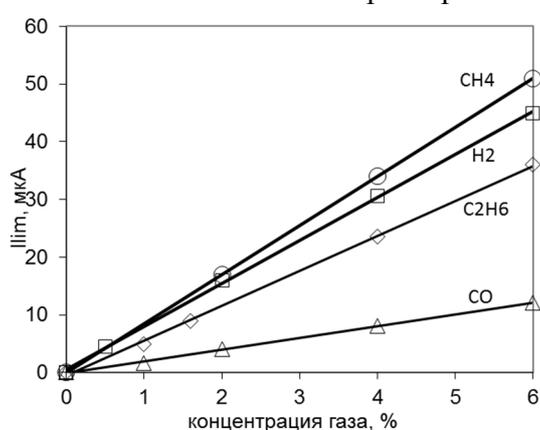


Рисунок 2 Зависимость предельного тока от концентрации горючих газов при температуре 450°C .

Величина предельного тока, как показали результаты настоящего исследования, пропорциональна концентрации горючего газа в анализируемой газовой среде. Эти результаты хорошо согласуются с литературными данными [см. например 1].

Проведенные исследования показали, что амперометрический сенсор на кислородпроводящем твердом электролите может быть использован для измерения концентрации горючих газов в смеси с азотом.

Литература:

1. T.Usui, A.Asada, K. Ishibashi, M. Nakazawa, H.Osanai. Cas Polarographic Hydrogen Sensor Using a Zirconia Electrolyte, Japanese Journal of Applied Physics, 28 (1989) 1654-1656.

Основы теории хронокулометрии Тонких пленок осадка

Гунцов А.В., Хлынова Н.М., Намруева К.С.

Тюменский государственный нефтегазовый университет, г. Тюмень,
guntsov@tsgu.ru

Метод хронокулометрии представляет собой один из электроаналитических методов. Этот метод тесно связан с хроноамперометрическим методом и имеет ряд преимуществ. Для метода хронокулометрии характерно более высокое соотношение сигнал – шум.

Основное уравнение хронокулометрии для количества электричества на электроде следует из уравнения Коттреля, которое описывает обратимый электродный процесс.

Нами получены уравнения, которые описывают процессы роста на твердом электроде тонкой пленки осадка для обратимого и квазиобратимого электродных процессов. Для обратимого электродного процесса выведены соотношения аналогичные уравнению Коттреля для тока и соответствующее уравнение для количества электричества, а также выражение для зависимости толщины пленки от времени и потенциала электролиза.

Для квазиобратимого электродного процесса соответствующие уравнения для тока $I(t)$ и количества электричества $Q(t)$:

$$I(t) = nFDS c_0 (1 - e^{-f\eta}) \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \left[1 - \frac{1}{1 + \frac{i_0 e^{\alpha f \eta} \sqrt{\pi D t}}{nF D c_0}} \right] \quad (1)$$

$$Q(t) = \frac{2}{\pi} nF D S c_0 (1 - e^{-f\eta}) \left[\sqrt{\pi D t} - \frac{nF D c_0}{i_0 e^{\alpha f \eta}} \ln \left(1 + \frac{i_0 e^{\alpha f \eta} \sqrt{\pi D t}}{nF D c_0} \right) \right] \quad (2)$$

В случае предельного тока диффузии

$$I(t) = nF D S c_0 \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \left[1 - \frac{1}{1 + \frac{i_0 e^{\alpha f \eta} \sqrt{\pi D t}}{nF D c_0}} \right] \quad (3)$$

$$Q(t) = \frac{2}{\pi} nF D S c_0 \left[\sqrt{\pi D t} - \frac{nF D c_0}{i_0 e^{\alpha f \eta}} \ln \left(1 + \frac{i_0 e^{\alpha f \eta} \sqrt{\pi D t}}{nF D c_0} \right) \right] \quad (4)$$

В случае предельного тока диффузии и обратимого электродного процесса, когда $i_0 \rightarrow \infty$, получаем известные соотношения для тока $I(t)$ и количества электричества $Q(t)$.

Соответствующие выражения для толщины пленки имеют вид

$$h(t) = \frac{2 c_0}{\pi c_T} (1 - e^{-f\eta}) \left[\sqrt{\pi D t} - \frac{nF D c_0}{i_0 e^{\alpha f \eta}} \ln \left(1 + \frac{i_0 e^{\alpha f \eta} \sqrt{\pi D t}}{nF D c_0} \right) \right] \quad (5)$$

$$h(t) = \frac{2 c_0}{\pi c_T} \left[\sqrt{\pi D t} - \frac{nF D c_0}{i_0 e^{\alpha f \eta}} \ln \left(1 + \frac{i_0 e^{\alpha f \eta} \sqrt{\pi D t}}{nF D c_0} \right) \right] \quad (4)$$

где $c_T = I/Vm$, Vm – молярная масса вещества осадка, все остальные обозначения общепринятые

Применение сложнооксидных материалов в хроноамперометрическом определении глюкозы и пероксида водорода

Глазырина Ю.А.¹, Мирошникова Е.Г.^{1,2}, Свалова Т.С.¹, Сунцов А.Ю.¹

¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, г. Екатеринбург,

²Уральский государственный экономический университет, г.Екатеринбург.
j.a.glazyrina@urfu.ru

Основные требования к методам современного анализа заключаются в высокой чувствительности, избирательности и экспрессности. При этом они должны быть относительно недорогими и простыми в использовании. Электрохимические методы в полной мере удовлетворяют указанным требованиям, а также позволяют осуществлять непрерывный контроль ключевых аналитов, что является важным для клинической диагностики, контроля промышленного производства и состояния окружающей среды.

В настоящей работе показана возможность использования сложных оксидов со слоистой перовскитоподобной структурой в качестве каталитических систем в электрохимическом окислении и создании сенсоров для определения пероксида водорода и глюкозы на их основе.

Сложные нестехиометрические оксиды на основе кобальтитов редкоземельных металлов с частичным замещением кобальта на железо и никель в виде водно-нафионовой суспензии наносили на поверхность стеклоуглеродного электрода («Metrohm», Швейцария). Полученный после высыхания дисперсионной среды сенсор использовали в качестве рабочего электрода; роль вспомогательного электрода выполнял стеклоуглеродный стержень, электрода сравнения – стандартный хлорид-серебряный электрод ЭВЛ-1М3.1. Фоновый электролит – 0,1 М раствор гидроксида натрия.

Были использованы режимы циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии. Регистрацию анодно-катодных циклических вольтамперограмм осуществляли в диапазоне потенциалов от 0 до 0,8 В со скоростью развертки 0,1 В/с. Показана активность материалов в отношении глюкозы и пероксида водорода.

По результатам вольтамперометрических исследований были выбраны потенциалы для выполнения хроноамперометрических измерений: 0,4 – 0,5 В при определении глюкозы, 0,3 – 0,4 В – при определении пероксида водорода. Полученные калибровочные графики имеют линейный характер, коэффициент корреляции равен 0,9965 для глюкозы и 0,9986 для пероксида водорода.

Показана перспективность применения сложных нестехиометрических оксидов d-элементов в качестве электродных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-33-00451.

Применение модифицированных электродов для определения холестерина

Дёрина К.В., Короткова Е.И., Чулкова И.В.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск, derinaksenia@yandex.ru

Холестерин является важным структурным компонентом клеточных мембран животных. Он регулирует проницаемость клеточных мембран и их текучесть. Является прекурсором ряда биологически-активных соединений: витамина D, желчных кислот и ряда стероидных гормонов (например, эстрогенов и прогестерона, а также тестостерона, альдостерона и кортизола). Тем не менее, известно наличие корреляции между повышенным содержанием общего холестерина в крови и риском развития сердечно-сосудистых заболеваний (ССЗ). В связи с чем, данный параметр включен Российским и Европейским кардиологическим обществами в шкалу SCORE (Systemic Coronary Risk Evaluation), применяющуюся для оценки риска развития ССЗ у пациента.

На данный момент разработано большое количество различных методик определения холестерина. Наиболее часто применяются ферментативные, спектрофотометрические и высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ). Все эти методики не лишены недостатков. Так, например, применение ферментов осложняется из-за их склонности к денатурации, использование спектрофотометрии осложнено для мутных растворов, применение хроматографии серьезно ограничивает дороговизна метода. Таким образом, разработка электрохимических методик, благодаря простоте оборудования, экспрессности и относительно низкой стоимости, представляется весьма перспективным направлением аналитической химии.

Холестерин, как и большинство органических соединений не способен к участию в реакциях электрохимического окисления-восстановления в доступной области потенциалов и требует наложения высоких перенапряжений для осуществления электрохимической реакции. Подобный сигнал характеризуется низкой воспроизводимостью и неустойчивостью характеристик. Поэтому электрохимическое определение холестерина затруднено. В связи с чем, одним из подходов к определению данного стерина является в использовании модификаторов электродной поверхности.

В данной работе применялась трехэлектродная ячейка. В качестве рабочего электрода использовались углеродсодержащие электроды, модифицированные 2,6-диацетил-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-дион-дифосфоновой кислотой. В качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода применялись насыщенные (заполненные раствором KCl с концентрацией 1 моль/дм³) хлорсеребряные электроды. Получен пик анодного окисления холестерина при потенциале +1,06 В. Подобраны рабочие условия определения холестерина. Изучено влияние на сигнал нецелевых аналитов, содержащихся в объектах различной природы (биологические жидкости человека и продукты питания). Проведено исследование влияния параметров электролиза (время и потенциал) и скорости развертки потенциала. Установлено, что электродный процесс носит квазиобратимый характер, что подтверждено характером зависимости $I = f(v^{1/2})$ и расчетным значением критерия Матсуда-Аябе. Зависимость тока от концентрации линейна в широкой области концентраций: от 1 моль/дм³ до 10 ммоль/дм³.

Данная работа выполнена при поддержке Госзадания «Наука» и гранта РФФИ «Мой первый грант» №16-33-00319 мол_а.

Получение и исследование электрохимических свойств биоконъюгатов на основе наночастиц серебра методом вольтамперометрии

Дорожко Е.В., Христунова Е.П.

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

Наночастицы серебра проявляют высокую антимикробную активность, что связано с их физико-химическими параметрами, такими как удельная поверхность, высокая адсорбционная способность и химическая активность. Высокая связывающая способность НЧ серебра с молекулами белка позволяет использовать их для исследований в химико-биологических науках. В настоящее время изучаются многие свойства металлических НЧ в том числе в создании биосенсоров, где НЧ металлов используются, как метки для обнаружения высокоспецифичных белков в раковой терапии. В работе НЧ серебра синтезировали химическим восстановлением из AgNO_3 . Использовали 30 мл, 0,0020М раствор NaBH_4 . В реакционный раствор добавляли по каплям 10 мл, 0,0010М раствор AgNO_3 . Реакцию проводили на холоду, при постоянном перемешивании. Полученные НЧ серебра (10мг/мл) инкубировали с различными концентрациями бычьего сывороточного альбумина (БСА) 0,5% -5% при $37\text{ }^\circ\text{C}$, в течение 1 часа. Растворы биоконъюгата и наночастиц серебра исследовали методом УФ спектроскопии и методом вольтамперометрии. На рис. 1 показаны катодные вольтамперограммы восстановления НЧ серебра и его биоконъюгата в одинаковых концентрациях серебра. Изучали катодное поведение НЧ на золото-ансамблевых электродах, который получали электрохимическим осаждением золота на поверхности углеродсодержащих электродов из раствора HAuCl_4 (1000 мг/л).

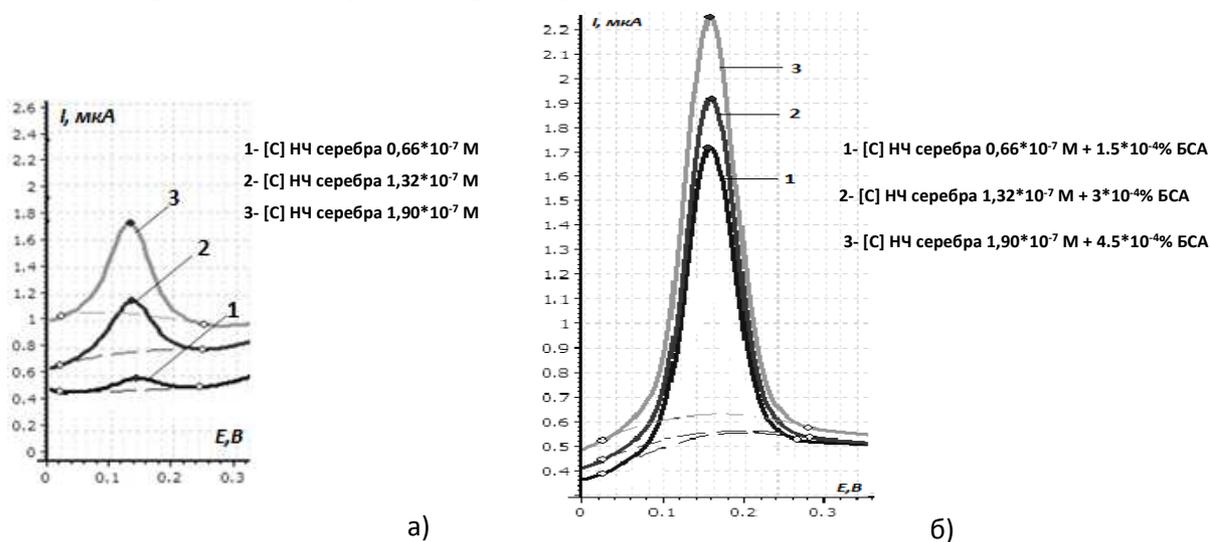


Рисунок 1. Вольтамперные кривые а) НЧ серебра б) НЧ серебра+БСА
Фон HNO_3 ($7,2 \cdot 10^{-2}$ М)+ KCl ($7,1 \cdot 10^{-5}$ М). Рабочий электрод – золото-ансамблевый углеродсодержащий электрод. Электрод сравнения – ХСЭ. Вспомогательный электрод – платиновый. $E_{\text{накоп.}} = -0,8\text{ В}$, $t_{\text{накоп.}} = 60$ сек, $W = 100\text{ мВ/с}$

Согласно данным видно, что ток восстановления от наночастиц биоконъюгата более чувствителен, чем ток восстановления от наночастиц серебра не стабилизированных БСА. Предположительно это связано с формированием биоконъюгата между НЧ серебра и БСА. БСА сорбирует на своей поверхности НЧ серебра.

Применение амперометрии для определения молочной кислоты в различных объектах

Дубова Н.М., Слепченко Г.Б., Максимчук И.О., Бойченко С.С.,
Орешина А.А.

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский Политехнический
Университет», г. Томск.
microlab@tpu.ru

Существуют различные методы определения молочной кислоты (МК), такие как: ферментно-флуоресцентный, жидкостной хроматографии и др. Одними из перспективных являются электрохимические методы анализа: вольтамперометрия, амперометрия, потенциометрическое титрование (ПТ). Сведения по определению МК указанными методами малочисленны.

Целью данного исследования является разработка условий и методики определения МК методами амперометрии.

Определение концентрации МК методами амперометрии проводилось на комплексе СТА (г. Томск). В качестве индикаторного электрода использован платиновый электрод; электродом сравнения служил хлоридсеребряный.

В основе определения МК методом амперометрии рассмотрено её влияние на предельный ток восстановления молибдена (VI) на платиновом электроде. Исследования проводили в различных фоновых электролитах (NaNO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_4$) при различном значении pH (1-9). Для выбора потенциала, при котором наблюдался диффузионный ток восстановления молибдена(VI), снималась поляризационная кривая: зависимость тока восстановления молибдена (VI) от потенциала ($E_{\text{диф.}} = -1,8\text{В}$). Выбран фоновый электролит – 0,1М NaNO_3 (pH = 1), на котором наблюдалась линейная зависимость предельного тока восстановления молибдена (VI) от его концентрации в растворе. Добавление МК хотя и сопровождалось ингибированием процесса электровосстановления молибдена и уменьшением диффузионного тока молибдена, однако наблюдалась низкая чувствительность градуировочного графика.

Проведены исследования по возможности определения МК методом амперометрического титрования (АТ) по диффузионному току восстановления МК на платиновом электроде. Выбраны условия, при которых МК способна восстанавливаться на платиновом электроде: фоновый электролит, потенциал предельного тока восстановления. Изучено влияние уксусной кислоты (УК) на определение МК и установлено, что УК не влияет на определение МК в соотношении 1:1. Предлагаемый способ определения МК методом АТ позволяет определять МК в диапазоне концентраций $2 \cdot 10^{-5} \dots 8 \cdot 10^{-1}$ моль / л. Предложен алгоритм методики количественного определения МК в объектах ветеринарии, который включает перевод МК из пробы в раствор с последующим разбавлением, титрование исследуемого раствора щелочью с одновременной регистрацией предельного тока восстановления МК, нахождение эквивалентного объема щелочи из кривой амперометрического титрования.

Проверка правильности методики проведена методом «введено - найдено», сравнением результатов АТ с результатами, полученными независимым методом. Погрешность не превышала 10-15 %.

Некоторые пути повышения эффективности вольтамперометрических методов

Зайцев Н.К., Осипова Е.А.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва
nk_zaytsev@mail.ru, osipova@newmail.ru

Вольтамперометрическим методам и, в частности, высокочувствительному методу инверсионной вольтамперометрии (ИВ), принадлежит важная роль в решении сложных задач аналитической химии. Это контроль объектов окружающей среды, пищевых продуктов, биомедицинских объектов и многих других.

Существует ряд проблем, сдерживающих развитие метода и ограничивающих его более широкое использование на практике. Регистрируемые сигналы чувствительны к солевому составу анализируемого раствора, присутствию в нем органических соединений природного и технического происхождения, особенно, поверхностно-активных веществ (ПАВ). ПАВ, адсорбируясь на поверхности электрода, блокируют ее и искажают форму вольтамперных кривых. ПАВ могут образовывать соединения с определяемыми компонентами в объеме раствора, что приводит к необходимости предварительной минерализации анализируемого материала путем кислотного или термического озоления. Дополнительная стадия пробоподготовки увеличивает время анализа, иногда ухудшает его метрологические характеристики.

С целью преодоления указанных трудностей и расширения возможностей метода вольтамперометрии разработан приборно-методический комплекс, включающий вольтамперометрические анализаторы «Экотест-ВА» и «Экотест-ВА 4» с пакетом программного обеспечения, автосамплер АК-3, предназначенный для работы с датчиком «3 в 1», позволяющим осуществлять высокоэффективную замену растворов на разных стадиях вольтамперометрического цикла без размыкания электрохимической цепи, результаты комплексного исследования состава вскрываемых растворов для маслорастворимых проб для сокращения времени проведения стадии пробоподготовки при их вольтамперометрическом анализе и способы определения ионов металлов, разработанные на их основе. Проведены исследования возможности использования модифицированных электродов для определения ряда неорганических и органических веществ, адсорбции ПАВ на поверхности электрода для концентрирования целевых компонентов и понижения их пределов обнаружения, влияния ПАВ разных классов и композиций на их основе на процессы разряда-ионизации ионов металлов в микродисперсных системах (набухшие мицеллы, микроэмульсии), влияния смешанных водно-органических сред как разбавителей маслорастворимых проб на электрохимическое поведение ионов металлов.

Предложены способы определения марганца, селена, иода, кадмия, свинца и меди, олова и свинца при совместном присутствии, формальдегида. Полученные результаты использованы при анализе образцов вин и растительных масел без предварительной минерализации пробы (кадмий, свинец, медь), бензина (свинец), пищевых продуктов (хлеба и молочных продуктов, иодид), морской воды (селен), морской соли (иодид, иодат при совместном присутствии).

Неферментативное определение лактата в поте безреагентным сенсором на основе боронат-замещенного полианилина

Зарянов Н.В., Никитина В.Н., Карякин А.А.

Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова,
Химический факультет, г. Москва, nzaryanov@yandex.ru

Одной из актуальных задач в клинической и неинвазивной диагностике в настоящее время является чувствительное и экспрессное определение моносахаридов и оксикислот. В частности, определение лактата в поте имеет большое значение в спортивной медицине для контроля степени тренированности спортсменов. Однако известные на сегодняшний день методы определения полиолов обладают рядом серьезных недостатков, таких как неспецифичность к субстрату, низкая операционная стабильность, необходимость использования медиаторов. В связи с этим, настоящая работа посвящена созданию безреагентного неферментативного сенсора для определения моносахаридов и оксикислот а также адаптации данного сенсора для определения лактата в поте.

В основе работы сенсора лежит способность борных групп связываться с соединениями, содержащими диольные фрагменты. Регистрация взаимодействия боронат-замещенного полимера, синтезированного на поверхности электродов, с полиолами осуществлялась методом спектроскопии электрохимического импеданса. При этом фиксировалось относительное изменение сопротивления полимерной пленки в присутствии определяемого соединения. Разработанный сенсор (чувствительность 48 ± 5 мМ^{-1} , ДОК $1 \div 35$ мМ , предел обнаружения $0,3$ мМ) по сравнению с другими известными устройствами на основе афинных взаимодействий демонстрирует высокую стабильность при хранении (2 месяца на воздухе без потери чувствительности) и высокую селективность за счет увеличения проводимости в результате специфических взаимодействий на фоне неспецифических.

Для увеличения чувствительности и селективности определения полиолов разработана методика электрохимического синтеза боронат-замещенного полианилина в присутствии темплатирующих агентов (фторид-ион, лактат-ион). Новые сенсорные материалы с молекулярными отпечатками (поли-3-АФБК) характеризуются повышенными константами связывания с моносахаридами и оксикислотами по сравнению с полимером, синтезированным в отсутствие темплата (поли-2-АФБК).

Таблица 1. Константы связывания (M^{-1}) полимеров с полиолами [1,2].

	Поли-2-АФБК	Поли-3-АФБК с темплатирующим агентом	
		Фторид-ион	Лактат-ион
глюкоза, pH 7	2.5 ± 1.5	15 ± 4	26 ± 6
фруктоза, pH 7	98 ± 10	220 ± 20	420 ± 40
лактат, pH 6	19 ± 4	32 ± 6	150 ± 20

Разработанный импедиметрический сенсор был также адаптирован для определения лактата в поте. Для этого разработана методика анализа малых количеств физиологических жидкостей (50-100 мкл). Полученные значения лактата в поте (в диапазоне $10 \div 50$ мМ) с учетом погрешности совпадают со значениями, полученными стандартным методом.

Авторы благодарят РНФ (грант №16-13-00010) за финансовую поддержку.

Литература:

1. Е.А. Andreyev, М.А. Komkova, V.N. Nikitina, N.V. Zaryanov, O.G. Voronin, E.E. Karyakina, A.K. Yatsimirsky, A.A. Karyakin. // Analytical Chemistry. 2014. V. 86. P. 11690-11695.
2. V.N. Nikitina, I.R. Kochetkov, E.E. Karyakina, A.K. Yatsimirsky, A.A. Karyakin. // Electrochemistry Communications. 2015. V. 51. P. 121-124.

Потенциометрический метод определения оксидантной активности воды.

Захаров А.С.

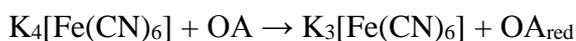
Уральский государственный экономический университет (УрГЭУ-СИНХ)
Научно-инновационный центр сенсорных технологий
620144 Екатеринбург, ул. 8 Марта, 62
anaksimandr@e1.ru

Проблемы загрязнения природных водоемов, дезинфекции воды перед подачей потребителю, в последнее время приобретают важное значение.

Самыми распространенными методами очистки питьевой воды в России являются: хлорирование, приводящее к образованию хлорорганических, галогенсодержащих соединений и т.д., обладающих канцерогенной, тератогенной активностью и т.п., вторым методом является озонирование, в результате которого образуются формальдегиды и ацетальдегиды и т. д., превышение ПДК этих веществ, оказывает токсическое воздействие на организм человека[1]. Это ведет к изменению оксидант/антиоксидантного статуса организма и, естественно, требует мониторинга оксидантной активности воды.

С нашей точки зрения наиболее доступными и экспрессными методами оценки оксидант/антиоксидантной активности (ОА/АО) являются электрохимические [2].

В настоящей работе предлагается подход, в основу которого положена сигналообразующая реакция взаимодействия ферроцианид-ионов с оксидантами :



где, ОА – оксидант (в рассматриваемом случае O_3 , Cl_2 , $HClO$ или другие активные формы, образующиеся при взаимодействии хлора с водой), OA_{red} – восстановленная форма оксиданта.

В качестве фона используется 1М KCl (рН 6). Модельной системой служит $K_3[Fe(CN)_6]$.

Данные анализа хлорированной и озонированной воды хорошо согласуются с результатами стандартизованных методик [3-4].

Литература:

1. S. Itoh, B. Gordon, P. Callan Regulations and perspectives on disinfection by-products: importance of estimating overall toxicity// Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua. -2011. -Vol.60. -№.5. -P. 261-274
2. Ivanova A. V.,Gerasimova E. L.,Brainina Kh. Z. Potentiometric Study of Antioxidant Activity: Development and Prospects // Critical reviews in analytical chemistry. - 2015. - V. 45, 1. 4. - P. 311-322.
3. Вода питьевая. Метод определения остаточного озона / [Текст]: ГОСТ 18301-72 Введ. 01.01.74 -М.: Стандартинформ, 2009 - 4 с.
4. Вода питьевая. Метод определения остаточного активного (общего) хлора на месте отбора проб [Текст]: ГОСТ Р 55683 – 2013. – Введ. 2013-10-31. – М.: Стандартинформ, 2014. – 15 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, в рамках проекта № 4.1458.2014/К

Экспресс анализ форм As(III) и As(V) в пробе методом ИВ

Захарова Э.А., Антонова С.Г.

Томский политехнический университет, г. Томск, elaz38@mail.ru

Повышенное содержание мышьяка в водах многих стран мира ставит перед аналитиками задачу разработки высокочувствительных и специфичных методов его определения (ПДК 10 мкг/л). Разработаны новые способы прямого определения микроколичеств As(III) и As(V) в растворах методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ) с использованием ансамбля золотых микроэлектродов (Au-МЭА) и анализатора ТА-Lab с встроенным фотореактором [1, 2]. В обоих способах для анализа смеси As(III) и As(V) сначала получают ИВ-сигнал специфичный для As(III) на фоне Na₂SO₃. В способе 1 для получения сигнала As(V) используют медиаторную систему Mn(II)/Mn(0). В способе 2 проводят фотовосстановление As(V) до As(III) в растворе. Недостатком способов является мешающее влияние некоторых анионов пробы. В способе 1 это анионы, связывающие ионы Mn(II) (фосфаты, ЭДТА, OH⁻), однако не мешают NO₃⁻, Cl⁻. В способе 2 фотовосстановление As(V) замедляют NO₃⁻ и NO₂⁻, но не мешают анионы, указанные для способа 1. Применение обоих способов к анализу растворов одной пробы повышает правильность выводов о содержании форм As.

Нами показано, что быстрый (10-15 мин) качественный анализ смеси As(III) и As(V) можно провести по следующему алгоритму. После получения сигнала от As(III) в пробе на фоне Na₂SO₃ в ячейку вносят добавку Mn(II) и наблюдают: увеличивается или нет пик As(III) E_п=-0,2...-0,25 В. (Табл. 1, столбец 2). Далее этот же или аналогичный раствор пробы облучают до постоянства сигнала и снова измеряют исходный сигнал As(III) (столбец 3). Делают вывод о наличии форм мышьяка, сопоставляя результат в строчках по двум методам.

Таблица 1. ИВ-анализ форм мышьяка. Метод ИВ на Au-МЭА с применением двух способов обнаружения As(V) по увеличению сигнала As(III) на фоне Na₂SO₃

№ пробы	Имеется ли увеличение пика As(III)?		Вывод	Содержание As(V)/As(III)*	Вывод о мешающих анионах
	Способ 1 (добавка Mn(II))	Способ 2 (УФО)			
1	Да	Да	As(V) присут.	>1	Нет
2	Да	Нет	As(V) присут.	>1	Есть**
3	Нет	Да	As(V) присут.	<1	Есть***
4	Нет	Нет	As(V) отсутствует	-	сложный состав

*Указанное соотношение концентраций влияет на вывод (столбец 4) из-за меньшей чувствительности сигналов As(V); **анионы, мешающие УФО в способе 2, ***анионы, маскирующие Mn(II) в способе 1.

Очевидно, можно сделать вывод не только о формах мышьяка и их соотношении, но также косвенно о составе анионов пробы. После выводов табл. 1 можно провести количественный ИВ-анализ проб вод методом стандартной добавки соответствующей формы мышьяка [1, 2].

Литература:

1. Zakharova E.A., Noskova G.N., Antonova S.G., Kabakaev A.S. // Int. J. Environ. Anal. Chem. 2014. V.94. № 14-15. P. 1478.
2. Zakharova E.A., Noskova G.N., Moskaleva M.L., Elesova E.E., Wildgoose G.G. // Electroanalysis. 2015. V. 27. № 4. P. 890.

Вольтамперометрический сенсор на основе наночастиц церия и поверхностно-активных веществ для определения эвгенола

Зиганшина Э.Р., Зиятдинова Г.К., Ромашкина С.А., Будников Г.К.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань,
Enzhe.Giniyatova@mail.ru

Одной из динамично развивающихся направлений в современном органическом электроанализе является создание химически модифицированных электродов для повышения аналитических и операционных характеристик определения аналитов. В качестве модификаторов электродной поверхности чаще всего применяют углеродные наноматериалы, наночастицы металлов и их оксидов, поверхностно-активные вещества (ПАВ), ионные жидкости, полимерные пленки и др., а также их сочетания. Эта идея является актуальной и для разработки новых, экспрессных, универсальных и доступных способов определения эвгенола, имеющей значение в контроле качества фармацевтической продукции.

Изучено вольтамперометрическое поведение эвгенола на стеклоуглеродном электроде (СУЭ) и модифицированном наночастицами церия и ПАВ различной природы. Установлено, что наилучшая форма вольтамперограмм и максимальное увеличение тока окисления эвгенола наблюдается на СУЭ, модифицированном CeO_2 в цетилпиридиний бромиде (ЦПБ). Поверхность модифицированного электрода охарактеризована методами сканирующей электронной микроскопией и электрохимического импеданса. Показано, что наночастицы CeO_2 равномерно распределены по поверхности электрода, в случае мицеллярной среды ЦПБ образуются более крупные агломераты частиц. Данные электрохимического импеданса показывают, что для CeO_2 -ЦПБ/СУЭ значительно уменьшается сопротивление переносу электрона по сравнению с СУЭ ($R_{\text{et}}=2.6\pm 0.5$ кОм и 144 ± 2 кОм, соответственно), а также в 2.8 раза увеличивается емкость. Показано, что эвгенол окисляется с участием двух электронов и двух протонов до соответствующего о-хинона, и процесс контролируется диффузией электроактивных частиц.

Для количественного определения эвгенола использован метод дифференциально-импульсной вольтамперометрии. Ток пика окисления эвгенола линейно связан с его концентрацией. Диапазон определяемых концентраций составляет 0.075-75 мкМ эвгенола. Предел обнаружения и нижняя граница определяемых содержаний эвгенола составили 19.1 и 63.8 нМ, соответственно. Проведено определение эвгенола в модельных растворах. Правильность результатов оценена по методу “введено” – “найдено”. Величина относительного стандартного отклонения не превышает 6 %.

Предложен способ прямого вольтамперометрического определения эвгенола в эфирных маслах и гвоздике. Для определения эвгенола в гвоздике использовали его предварительную экстракцию этанолом. Установлено, что максимальное извлечение эвгенола достигается при однократной экстракции в течение 15 мин при соотношении сырье/экстрагент 1:20. Степень открытия эвгенола в эфирных маслах и гвоздике составляет 97-103%. Результаты вольтамперометрического определения хорошо согласуются с данными стандартного фотометрического метода.

Таким образом, предложенный сенсор на основе композита наночастиц церия и цетилпиридиний бромида характеризуется достаточно высокой чувствительностью по отношению к эвгенолу.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 16-33-00150-мол_а).

ДФПГ/ CeO_2 -ПАВ-модифицированный электрод для оценки антиоксидантной активности природных фенольных соединений и лекарственного растительного сырья

Зиятдинова Г.К., Снегурева Ю.В., Будников Г.К.
Казанский федеральный университет, г.Казань
Ziyatdinovag@mail.ru

Фенольные антиоксиданты (АО) природного происхождения являются важнейшими компонентами пищевых продуктов, лекарственных препаратов и биологически активных добавок. Одним из общепринятых параметров, применяемых для оценки антиоксидантных свойств, является антиоксидантная активность, основанная на взаимодействии антиоксидантов с активными радикалами, в частности, 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом (ДФПГ). Учитывая радикальную природу ДФПГ, для контроля его концентрации используют спектральные методы, чаще всего спектрофотометрию как наиболее доступную и простую в исполнении. Однако ряд существенных недостатков может приводить к погрешностям при оценке антиоксидантной активности. Поэтому представляет интерес разработка вольтамперометрического способа оценки антиоксидантной активности по реакции с ДФПГ.

Изучено вольтамперометрическое поведение ДФПГ на различных электродах. Установлено, что на вольтамперограммах ДФПГ на фоне 0.1 М фосфатного буферного раствора (рН 7.4) на стеклоуглеродном электроде (СУЭ) наблюдается пара катодно-анодных ступеней при 0.29 и 0.34 В, соответственно, что свидетельствует об одноэлектронном восстановлении ДФПГ. Соотношение токов пиков не позволяет говорить о строгой обратимости системы. Кроме того, токи пиков невелики, хотя концентрация ДФПГ в растворе составляет 2.5 мМ. Поэтому для дальнейших исследований использовали электрод с иммобилизованным ДФПГ, что приводит к пятикратному увеличению токов пиков при сохранении разности потенциалов пиков, а также значительному улучшению формы кривой. Для дальнейшего повышения чувствительности системы предложен СУЭ с послойной модификацией наночастицами диоксида церия, диспергированными в цетилпиридиний бромиде, и ДФПГ. Оценено влияние концентрации наночастиц диоксида церия на аналитический сигнал ДФПГ. Поверхность электродов охарактеризована методом сканирующей электронной микроскопии.

Созданный амперометрический сенсор применен для определения антиоксидантной активности природных фенольных антиоксидантов различных классов и настоек лекарственного растительного сырья (9 образцов) в условиях дифференциально-импульсной вольтамперометрии. Антиоксидантную активность выражали как соотношение токов восстановления ДФПГ до и после реакции с антиоксидантами. Наибольшую антиоксидантную активность среди индивидуальных соединений показали кверцетин и танин ($IC_{50} = 28 \pm 2$ и 33 ± 3 мкМ, соответственно), а среди лекарственного растительного сырья – настойки аралии (60 ± 1 %) и лимонника (44.0 ± 0.9 %). Результаты вольтамперометрического определения антиоксидантной активности хорошо согласуются с данными спектрофотометрии. Рассчитанные величины t - и F -критериев свидетельствуют о равнозначности методов.

Предложенный способ оценки АОА, основанный на иммобилизации радикалов ДФПГ на модифицированном диоксидом церия электроде, характеризуется простотой и доступностью и исключает недостатки спектрофотометрического метода, связанного с неустойчивостью растворов реагента, что позволяет рекомендовать разработанный способ в качестве альтернативы спектрофотометрическому.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 15-03-03224-а).

Электрохимический плазмонный резонанс в присутствии новых макроциклических рецепторов и дендримерных структур в исследовании электрохимического восстановления ионов меди (II)

Иванов А.Н., Вавилова И.С., Евтюгин Г.А.

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

Разработаны сенсоры на основе чипов для поверхностного плазмонного резонанса (ППР) с золотым покрытием, модифицированным поликарбоксилированными пиллар[5]аренами (ПА) и дендримером полиамидоамина генерации 4.0 с терминальными аминогруппами (ПАМАМ), и установлено влияние модификаторов на электрохимическое восстановление ионов меди (II). Регистрацию ППР сигнала во время электрохимических измерений осуществляли с помощью сопряженных анализатора ППР Autolab ESPRIT и потенциостата-гальвностата AUTOLAB PGSTAT 302N (Metrohm Autolab). Измерения проводили в трехэлектродной специализированной электрохимической ячейке с платиновым вспомогательным электродом, Ag/AgCl электродом сравнения и золотой поверхностью ППР диска в качестве рабочего электрода.

Для иммобилизации макромолекул золотую поверхность сенсора модифицировали монослоями цистамина или 11-меркаптоундекановой кислоты (МУК), на которые посредством карбодиимидного связывания ковалентно иммобилизовали молекулы ПА и ПАМАМ, соответственно. Электрохимическое восстановление ионов меди (II) с концентрацией 1 - 30 мкМ на поверхности модифицированного ППР сенсора производили из ацетатного буферного раствора, pH 4.0, в потенциостатическом режиме при -300 мВ в течение 3 мин. При этом регистрировали ток и сигнал ППР. Аналитическим сигналом служило смещение отклика ППР, зарегистрированного до и после накопления металла в поверхностном слое. После потенциостатического накопления проводили сканирование потенциала в интервале от -300 мВ до +700 мВ со скоростью 50 мВ/с. Для последующего обсуждения использовали постояннотоковую вольтамперограмму и сенсограмму ППР, полученные для различных поверхностных покрытий.

Анализ ППР сигнала, регистрируемого при восстановлении ионов меди (II) и последующем окислении металлической меди, позволяет сделать вывод, что длинная алифатическая цепь МУК существенно ограничивает эффективную площадь электрода, и направляет рост частиц металла в направлении от поверхности золотого электрода, тогда как иммобилизация ПАМАМ на МУК усиливает этот эффект. Сигнал ППР, регистрируемый при электрохимическом восстановлении меди (II) выявляет различие в структуре модификаторов на платформе ПА. Введение дополнительной амидной группы в составе заместителей гидроксо-групп снижает сигнал ППР, особенно в области больших концентраций ионов меди.

Полученные покрытия ППР сенсоров и выявленные закономерности их влияния на редокс-реакции ионов меди (II) могут быть использованы при создании электрохимических сенсоров на основе полифункционализированных макроциклов.

Исследования проводили при поддержке Российского научного фонда (грант 14-13-00058).

Селективное вольтамперометрическое определение дофамина и тирозина на электроде, модифицированном самоорганизующимся монослоем цистеина с наночастицами золота

Шайдарова Л.Г., Челнокова И.А., Ильина М.А., Гедмина А.В., Будников Г.К.
Казанский федеральный университет, г.Казань, Degteva_marina@rambler.ru

Тирозин является предшественником катехоламинов, в том числе дофамина, а также большинства белково-пептидных гормонов. Нарушение обмена тирозина приводит к расстройству синтеза белков, катехоламинов и др. Дофамин играет значительную роль в деятельности нервной системы. От содержания дофамина косвенно зависят сердечная деятельность и двигательная активность. Поэтому необходимо контролировать содержание этих соединений для выявления патологии и проведения лекарственной терапии. Вольтамперометрия с химически модифицированными электродами (ХМЭ) является перспективным методом анализа, поскольку отличается высокой чувствительностью и селективностью определения органических соединений.

В настоящей работе изучена каталитическая активность наночастиц золота, иммобилизованных на электроде из стеклоглерода (СУ), модифицированного самоорганизующимся монослоем цистеина (Au-Цист-СУ), при электроокислении дофамина и тирозина.

На немодифицированном СУ дофамин и тирозин окисляются в одной области потенциалов, поэтому их определение при совместном присутствии затрудняется из-за перекрывания их пиков. Установлено, что иммобилизованные наночастицы золота проявляют каталитическую активность при окислении дофамина и тирозина, что проявляется в увеличении тока окисления модификатора в присутствии субстрата и уменьшении потенциала окисления субстрата по сравнению с немодифицированным электродом. Определены условия получения ХМЭ, при которых наблюдается наибольший каталитический эффект.

Установлена возможность селективного определения дофамина и тирозина с помощью ХМЭ. Окисление дофамина и тирозина на электроде Au-Цист-СУ происходит при разных потенциалах: при E 0.40 В и 0.90 В соответственно. Разность потенциалов пиков окисления этих соединений составляет 500 мВ. Поэтому с помощью этого ХМЭ возможно совместное определение дофамина и тирозина по токам пиков, регистрируемых на одной вольтамперограмме.

Предложен способ совместного вольтамперометрического определения дофамина и тирозина на электроде Au-Цист-СУ. Градуировочные графики линейны в диапазоне концентраций от 5×10^{-9} до 5×10^{-3} М для дофамина и от 5×10^{-6} до 5×10^{-3} М для тирозина. Количественное определение дофамина и тирозина проводили в модельной системе на основе физиологического буферного раствора, количественный состав которого соответствует неорганической составляющей сыворотки крови. Мешающего влияния неорганических ионов на определение дофамина и тирозина не наблюдали. Правильность методики оценена методом "введено-найдено". Установлено, что величина определяемых концентраций дофамина и тирозина в серии параллельных результатов практически не изменялась. Рассчитанные значения S_r не превышали 0.03 при $n = 10$. Стабильность каталитического отклика ХМЭ сохраняется в течение недели.

Вольтамперометрический и спектральный Анализ стандартных образцов почв

Каменев А.И., Витер И.П.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
г. Москва, Россия
kamenev_ai@mail.ru

Определение микропримесей тяжелых металлов в почвах является актуальной задачей. Для ее решения наиболее часто используют спектральные методы, в частности атомной абсорбции и рентгено-флюоресцентного анализа. Несмотря на высокие метрологические характеристики вольтамперометрические методы реже применяют в практической работе, хотя они являются полезными альтернативными методами определения микропримесей тяжелых металлов (меди, свинца, кадмия и др.). Задачей данного исследования было сопоставление метрологических характеристик спектральных и вольтамперометрических методов на примере определения содержания кислото-растворимых форм вышеуказанных тяжелых металлов в аттестованных образцах для контроля состава почв. Результаты анализа сопоставляли с аттестованными значениями содержаний металлов. Качество выполнения анализа по контролируемым показателям считали удовлетворительными при выполнении норматива $|X - X_{\text{ОК}}| \leq K$. Оценивали результаты анализа X и его погрешность ΔX , а также аттестованное значение содержания металла в образце $X_{\text{ОК}}$ и его погрешность $\Delta X_{\text{ОК}}$.

Пробоподготовку для вольтамперометрического определения проводили путем обработки при нагревании навески образца (2 г) 5М азотной кислотой. Так как определение этим методом нельзя выполнять в сильнокислотных растворах, избыток азотной кислоты удаляли выпариванием с последующим добавлением раствора гидроцитрата натрия, либо аммиачного буферного раствора. Вольтамперометрическое определение проводили на приборе ХАН-2. предварительно на примере модельной смеси, содержащей ионы меди, свинца и кадмия, были исследованы различные варианты инверсионной вольтамперометрии (I-IV), найдены оптимальные условия измерений и показано, что они могут быть использованы при определении этих металлов в контрольных образцах почв. Использовали следующие варианты инверсионной вольтамперометрии: I- со ступенчатой разверткой напряжения; II- дифференциально-импульсный вариант; III- квадратно-волновой вариант; IV- синусоидальный вариант.

Спектральные измерения проводили на рентгено-флюоресцентном приборе «Спектроскан» с Мо-анодом и кристалл-анализатором LiF 200 при напряжении источника питания 40 кВ и токе 0,5 мА.

Норматив контроля для каждого показателя и каждого компонента был рассчитан с учетом погрешностей результатов анализа и погрешностей аттестованных значений образцов контроля. Результаты анализ обоими методами были удовлетворительными по всем контролируемым показателям.

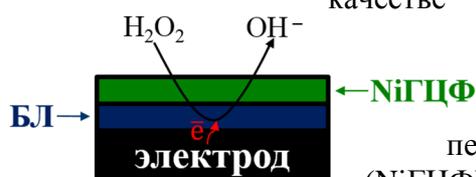
Высокоэффективные сенсоры на основе нано-структур гексацианоферратов железа и никеля

Карпова Е.В., Карякин А.А.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, г. Москва,
karpowa.ew@gmail.com

Определение пероксида водорода представляет собой важную аналитическую задачу, решение которой требуется в области контроля состояния окружающей среды и различных областях промышленности. Кроме того, современная медицина и биология рассматривают пероксид водорода как важнейший метаболит, являющийся медиатором развития апоптоза, маркером окислительного стресса и воспалительных процессов в организме, а также развития раковых заболеваний, атеросклероза и т.д. Электрохимические сенсоры обладают рядом преимуществ по сравнению с другими известными методами анализа H_2O_2 . На данный момент наилучшими аналитическими характеристиками обладает амперометрическое определение пероксида водорода с помощью электродов, модифицированных берлинской лазурью (БЛ) [1].

Берлинская лазурь является самым высокоэффективным электрокатализатором восстановления пероксида водорода, однако она имеет единственный, но весьма существенный недостаток, ограничивающий возможности её применения в электроанализе – низкая операционная стабильность каталитического покрытия. В качестве стабилизирующего покрытия может быть использовано более стабильное механически и химически соединение, изоструктурное БЛ, но не обладающее электроактивностью по отношению к пероксиду водорода – гексацианоферрат никеля (NiГЦФ). Наиболее стабильный сенсор был получен при послойном осаждении гексацианоферратов железа и никеля (несколько бислоев). Но стабилизированная БЛ значительно уступает по чувствительности немодифицированной [2]. Таким образом, к настоящему моменту существуют методы получения как высокочувствительных, так и высокостабильных покрытий БЛ.



В данной работе разработан высокостабильный и высокочувствительный сенсор для определения пероксида водорода на основе одного бислоя, состоящего из каталитического покрытия берлинской лазури и стабилизирующего покрытия гексацианоферрата никеля, нанесенных послойно. Была существенно улучшена воспроизводимость и снижена трудоемкость синтеза такого покрытия. Данный сенсор показывает такую же высокую операционную стабильность, как и разработанный ранее сенсор на основе нескольких бислоев: в режиме непрерывного мониторинга $1\text{ мМ } H_2O_2$ первоначальный отклик сохраняется в течение около 1 часа. Несмотря на то, что чувствительность анализа ($0,34 \pm 0,02\text{ А} \cdot \text{М}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$) в результате стабилизации электрокаталитического покрытия несколько понижается в сравнении с немодифицированной БЛ, диапазон определяемых концентраций остается прежним ($1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-3}\text{ М}$).

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 16-13-00010).

Литература:

1. Karyakin, A.A. Prussian blue and its analogues: electrochemistry and analytical applications // *Electroanalysis*, 2001, V. 13(10), p. 813-819.
2. Sitnikova, N.A., Borisova, A.V., Komkova, M.A., Karyakin, A.A. Superstable Advanced Hydrogen Peroxide Transducer Based on Transition Metal Hexacyanoferrates // *Analytical Chemistry*, 2011, V. 83(6), p. 2359–2363.

Вольтамперметрическое определение теллура в щелочных растворах на твердых обновляемых электродах

Карунина О.В.^{1,2}, Александрова Т.П.^{1,2}

¹Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,
г. Новосибирск, o.karunina@ya.ru

²Новосибирский государственный технический университет

С целью поиска экспрессного метода контроля концентрации теллура в щелочном электролите, используемом для получения теллура высокой чистоты, методом вольтамперметрии на обновляемых твердых индикаторных электродах (Au, Pt, Ni и графит) изучено катодное выделение теллура в широком диапазоне концентраций теллуриг-ионов. Обнаружено, что на всех изученных электродах при фиксированной концентрации KOH (4 М) и увеличении концентрации теллура выше 0,2–0,3 М наблюдается изменение формы катодной вольт-амперной кривой и появление дополнительных пиков в диапазоне потенциалов от –1,0 до –1,2 В относительно хлорсеребряного электрода. Установлено, что на металлических электродах положение первого катодного пика (около –0,97 В) сохраняется, и его величина пропорциональна концентрации теллура. Градуировочные зависимости на этих электродах выходят из нуля и линейны в интервале концентраций (0,001–1,0 М).

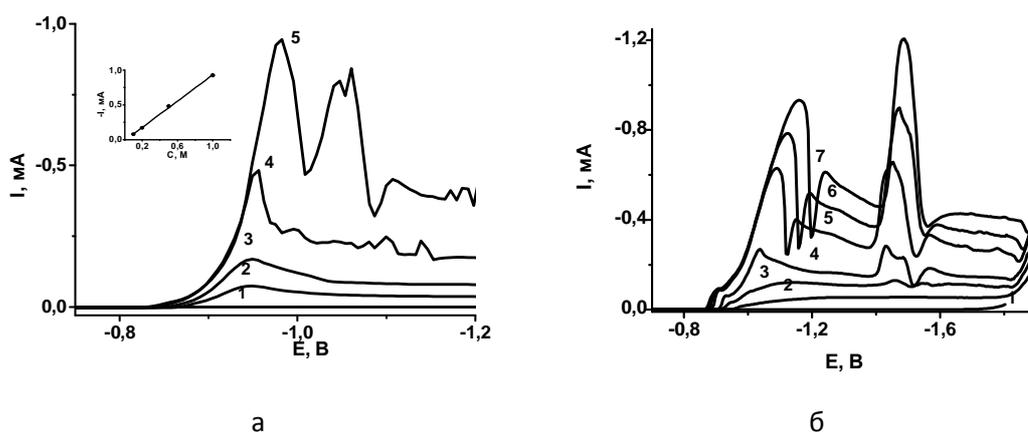


Рис.1. Вольтамперные кривые восстановления Te(IV) на платиновом (а) и графитовом (б) электродах. Фон – 4 М KOH, $c_{\text{Te(IV)}}$, М: (а) – 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,2; 4 – 0,5; 5 – 1,0; (б) – 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,2; 4 – 0,3; 5 – 0,6; 6 – 0,8; 7 – 1,0.

На обновляемом графитовом электроде при концентрации теллура около 0,2 М происходит более существенное изменение формы вольт-амперной кривой, вид и область потенциалов первичного аналитического сигнала не сохраняется. Установлено, что калибровочная кривая для графитового электрода состоит из двух линейных участков в диапазонах 0,01–0,2 М и 0,3–1,0 М с разными наклонами.

Показано, что одной из вероятных причин изменения формы катодных вольт-амперных кривых в концентрированных по теллуру щелочных растворах может быть изменение соотношения концентраций гидроксид- и теллуриг-ионов в растворе.

Показана возможность использования исследованных электродов для экспрессного контроля концентрации теллура в щелочном электролите, используемом для получения теллура высокой чистоты. Анализ проводился в пробах электролита (без разбавления и дополнительной пробоподготовки), отобранных в разное время электролиза. Правильность определения установлена сопоставлением полученных результатов с данными дихроматометрического титрования.

Поликверцетин-модифицированный электрод для определения фенольных антиоксидантов

Козлова Е.В., Зиятдинова Г.К.
Казанский федеральный университет, г. Казань
Kozlova.Ekaterina1992@mail.ru

В последнее время наблюдается устойчивая тенденция по использованию модифицированных электродов в органическом электрохимическом анализе. Такой подход расширяет круг объектов анализа и позволяет улучшить аналитические характеристики их определения, что, в свою очередь, открывает новые возможности в органической вольтамперометрии. Одним из способов модификации поверхности электрода является формирование полимерных пленок за счет электрополимеризации подходящих мономеров. Типичными примерами являются электроактивные пленки полианилина, полипиррола и политиофена. С другой стороны, есть примеры непроводящих покрытий, получаемых электрополимеризацией фенолов, аминафенолов и аминов, дающих амперометрический отклик на низкомолекулярные соединения (пероксид водорода, оксид азота и т.д.), однако примеров таких модификаций немного. Следует отметить, что среди фенольных соединений-мономеров, подвергающихся электрополимеризации, несколько особняком стоят фенольные антиоксиданты растительного происхождения. Поэтому электрополимеризованные природные фенольные антиоксиданты как модификаторы поверхности электродов представляют теоретический и практический интерес.

Создан новый модифицированный электрод на основе углеродных нанотрубок и электрополимеризованного кверцетина (ПК/МУНТ/СУЭ) для определения фенольных антиоксидантов. Электрополимеризацию кверцетина проводили циклированием потенциала в щелочной среде. Поверхность электродов охарактеризована методами сканирующей электронной микроскопии и электрохимического импеданса. Параметры последнего показывают, что для ПК/МУНТ/СУЭ значительно уменьшается сопротивление переносу заряда по сравнению с СУЭ ($R_{ct}=2.9\pm 0.2$ кОм и 7.2 ± 0.3 кОм, соответственно), а также в 6.3 раза увеличивается емкость. Найдено, что площадь поликверцетин-модифицированного электрода на 53% больше по сравнению с СУЭ.

Установлено, что поликверцетин-модифицированный электрод дает селективный отклик на природные фенольные антиоксиданты различных подклассов (флавоноиды, танины, фенольные кислоты и альдегиды). При этом наблюдается смещение пиков окисления в область меньших значений и значительное увеличение токов окисления по сравнению с не модифицированным электродом. Изучен механизм окисления галловой кислоты, катехина и эпигаллокатехин галлата на поликверцетин/МУНТ/СУЭ. Установлен адсорбционный характер лимитирующей стадии их электроокисления. Для количественного определения рассматриваемых антиоксидантов использована дифференциально-импульсная вольтамперометрия.

Показана возможность применения поликверцетин-модифицированного электрода для оценки антиоксидантной емкости (АОЕ) чая. В качестве аналитического сигнала использовали площадь ступеней окисления чая в области 0.08-0.19 В. АОЕ выражали в эквивалентах эпигаллокатехин галлата в пересчете на 100 мл напитка.

Таким образом, поликверцетин-модифицированный электрод селективен к фенольным антиоксидантам и может использоваться как для их определения, так и для оценки интегральных антиоксидантных показателей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-03-00507-а).

Определение некоторых цефалоспориновых антибиотиков в ротовой жидкости с применением потенциометрических сенсоров

Кулапина Е.Г., Кулапина О.И.*

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, г. Саратов, kularinaeg@mail.ru

*Саратовский государственный медицинский университет им. В.И. Разумовского, г. Саратов, olgakularina@mail.ru

Объектами настоящего исследования являются цефалоспориновые антибиотики различных поколений – цефалексин (I поколения), цефуроксим и цефуроксим аксетил (II поколения), цефиксим (III поколения), обладающие бактерицидным эффектом, широким спектром антибактериального действия. Потенциометрические сенсоры позволяют проводить экспрессное определение различных веществ, в т.ч. и в микрообъемах проб.

Для экспрессного определения цефалексина, цефуроксима, цефуроксим аксетила, цефиксима в водных средах и ротовой жидкости предложены потенциометрические сенсоры на основе органических ионообменников антибиотиков с катионами тетраалкиламмония (тетрадециламмонием – ТДА и диметилдистеарилламмонием – ДМДСА).

Электродные функции снимали при фиксированном значении $pH=6,00$ (цефуроксим, цефиксим), $pH=8,00$ (цефалексин) при постоянной ионной силе 0,1. Зависимости ЭДС от концентрации антибиотиков идентичны и выполняются в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-4}$ ($1 \cdot 10^{-5}$) – $1 \cdot 10^{-2}$ ($1 \cdot 10^{-1}$) М для различных электродноактивных компонентов; угловые коэффициенты электродных функций составляют 52-59 мВ/рС (цефалексин, цефуроксим, цефуроксим аксетил) и 28 ± 2 мВ/рС (цефиксим). Для сенсоров на основе цефуроским-ДМДСА характерен более широкий интервал линейности, угловой коэффициент практически приближен к теоретическому значению. Оптимальная концентрация электродноактивных компонентов в мембранах составляет 2-5%; дрейф потенциала сенсоров – 2-4 мВ/сутки. Сенсоры на основе различных электродноактивных компонентов обладают стабильными электрохимическими и операционными характеристиками в течение 3-4 мес. Коэффициенты потенциометрической селективности свидетельствуют о возможности определения индивидуальных цефалоспориновых антибиотиков или их суммарного содержания в присутствии значительных избытков неорганических ионов, что делает возможным применение сенсоров в анализе биологических сред.

Установлено уменьшение интервала линейности и углового коэффициента электродных функций сенсоров в ЖРП вследствие высокой ионной силы раствора и «белкового отравления» поверхности мембран. Так, в растворах цефиксима на фоне ЖРП электронная функция выполняется в интервале $1 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ М, угловой коэффициент электродных функций составляет 28 ± 2 мВ/рС. Для цефуроксима, цефуроксим аксетила и цефалексина интервала линейности электродных функций составляют $1 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-5}$ М. Для ионометрических определений антибиотиков нет необходимости проводить осаждение белков. Аналогичным образом готовили пробы ЖРП больных с различными инфекционно-соматическими патологиями.

Для исследуемой группы больных показано, что максимальное содержание цефуроксим аксетила при приеме 250 мг препарата составляет 26 мкг/мл при индивидуальных колебаниях от 10 до 20 мкг/мл ротовой жидкости; при пероральном приеме в 8:00 утра 500 мг цефалексина среднее значение концентрации в ЖРП через час составляет 60 ± 4 мкг/мл, через 4 часа снижается до 50 мкг/мл, к 14:00 часам цефалексина практически отсутствует.

Разработанные сенсоры позволяют проводить определение цефалоспориновых антибиотиков в водных и биологических средах.

Влияние диглицилглицина на электрофоретическое поведение комплексов Me-ЭДТА

Немчинова Д.А., Щукина Е.П., Лебедева Е.Л., Неудачина Л.К.
ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», г. Екатеринбург, swan-24@mail.ru

Определение содержания ионов тяжелых металлов является актуальной задачей современной аналитической химии. Капиллярный зонный электрофорез (КЗЭ) является одним из наиболее перспективных методов анализа благодаря своей простоте, доступности и высокой эффективности разделения аналитов, однако для определения ионов металлов данный метод пока не находит широкого применения.

Ранее нами были разработаны методики совместного определения ионов Cu(II), Fe(III), Bi(III) и Pb(II) в природных и промышленных объектах методом КЗЭ с использованием этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) и диглицилглицина (ГГГ) и показано, что данный трипептид способствует повышению селективности разделения комплексов Me-ЭДТА [1]. В то же время механизм действия комплекс-селектора остается неясным вследствие недостатка данных как о его взаимодействии с ионами металлов, так и об электрофоретическом поведении комплексов переходных и щелочноземельных металлов с ЭДТА в присутствии ГГГ в кислых растворах.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния ГГГ на электрофоретическую подвижность комплексов Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II), Mn(II), Fe(II), Fe(III), Ba(II), Ca(II), Bi(III), Pb(II) с ЭДТА в отдельных растворах.

Для исследований использовали фоновый электролит на основе 0,1 моль/дм³ фосфатного буферного раствора с добавлением 1·10⁻⁵ моль/дм³ гидроксида цетилтриметиламмония (рН 4,6). Пробы представляли собой растворы, содержащие 1·10⁻⁴ моль/дм³ ионов металла в присутствии 1·10⁻³ моль/дм³ ЭДТА и ГГГ. Измерения проводили на системе капиллярного электрофореза «Капель 105М». Параметры анализа: ввод пробы 300 мбар·с, $U = -20$ кВ, $\lambda = 190$ нм, $t = +25$ °С.

Установлено, что в присутствии в пробе ГГГ эффективные подвижности большинства исследуемых комплексов уменьшаются, что можно объяснить снижением эффективного отрицательного заряда комплекса Me-ЭДТА при взаимодействии ионов металлов с ГГГ. При этом происходит дифференцирование подвижностей комплексов Co(II) и Ni(II), Cd(II) и Mn(II), Cu(II) и Pb(II), которые в отсутствие в пробе ГГГ мигрируют совместно. Также наблюдается значительное изменение подвижности ионов Bi(III), что приводит к увеличению разницы времен миграции комплексов Fe-ЭДТА и Bi-ЭДТА. Наблюдаемый характер изменения подвижностей согласуется с результатами, полученными при исследовании поведения комплексов металлов при совместном присутствии и введении ГГГ в состав фонового электролита [1].

Кроме того, установлено, что введение ГГГ позволяет получать на ЭФГ хорошо воспроизводимые пики комплексов Ca(II) и Ba(II), чего не удавалось добиться в отсутствие ГГГ, по-видимому, из-за взаимодействия ионов этих металлов с компонентами фонового электролита. Также выявлена линейная зависимость подвижности комплексов Co(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II) от логарифма константы устойчивости соответствующих комплексов Me(ГГГ)₂, определенных нами методом потенциометрического титрования.

Литература:

1. Неудачина Л.К., Лебедева Е.Л. Совместное определение ионов тяжелых металлов методом капиллярного зонного электрофореза с использованием комплекс-селектора // Аналитика и контроль. – 2014. – Т. 18, № 4. – С. 458–468.

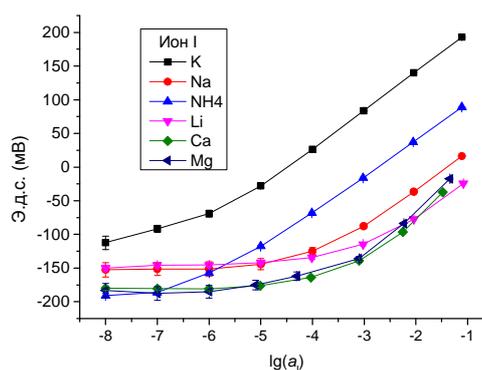
Полимерный пластификатор ПВХ в ионоселективных электродах: путь к увеличению срока жизни сенсора

Левин М.Б., Михельсон К.Н.

Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета
г. Санкт-Петербург
doom666er@gmail.com

Пластификаторы поливинилхлорида (ПВХ) играют двойную роль в работе ионоселективных электродов (ИСЭ). Они служат не только для обеспечения эластичности мембран и, соответственно, повышения коэффициентов диффузии частиц в сенсорной фазе, но также являются растворителями для ионофоров. Как правило, в качестве пластификаторов применяют низкомолекулярные соединения, которые сравнительно легко вымываются из мембраны, что ограничивает срок службы ИСЭ [1]. Полимерные пластификаторы ПВХ широко применяются в различных областях: от медицины до строительной индустрии, что позволяет значительно увеличить срок службы соответствующих изделий [2-5]. Однако их использование при создании мембран ИСЭ ограничивается единичными примерами [6].

В данной работе, на примере K^+ -ИСЭ на основе валиномимцина, как наиболее изученного из всех ИСЭ на основе ионофоров, исследована возможность применения в качестве пластификатора полимера Palamoll® 652 (BASF): полиэфира адипиновой кислоты. Полученные данные о функции и селективности K^+ -ИСЭ с таким пластификатором свидетельствуют об его перспективности для создания ионоселективных электродов.



Литература:

1. K.N. Mikhelson, Ion-selective Electrodes (Lecture Notes in Chemistry, Vol. 81) Springer, Heidelberg-New York-Dordrecht-London (2013).
2. L. Ascione, V. Ambrogi, M. Pannico, C. Carfagna and P. Persico, *Funct. Mater. Lett.* (2011) 4, 361.
3. B. Paczosa-Bator, R. Piech, A. Lewenstam, *Talanta* (2010) 81, 1003.
4. M.C. Sunny, P. Ramesh, K.E. George, *J. Elastomers Plast.* (2004) 36, 19.
5. И.А. Печенкина, К.Н. Михельсон, *Электрохимия* (2015) 51, 2, 115.
6. E.M. Zahran, A. New, V. Gavalas, L.G. Bachas, *Analyst* (2014) 139, 757.

Работа выполнена при поддержке Санкт-Петербургского государственного университета, грант 12.38.235.2014

Результаты потенциометрического анализа и спектрофотометрического изучения биомассы зеленных растений

Лукьянова Н.И., Смирнова Т.И., Никольский В. М.
Тверской государственный университет, г. Тверь.
small_light69@mail.ru

В связи с возникновением проблемы товарозамещения на рынке пищевых продуктов анализируется вопрос увеличения производства и повышения качества пищевой и растительной сельскохозяйственной продукции. В последние десятилетия особое внимание уделяют производству группы овощей, которых условно называют «зелено-желтые» (или «желто-зеленые»), а это большинство зеленных культур, которые поддерживают высокий жизненный тонус организма и снижение многих заболеваний. Это объясняется в значительной степени иммуномоделирующим действием зеленых пигментов хлорофилла α и хлорофилла β . Критерием включения овощных растений в зелено-желтую группу является уровень содержания в них β -каротина. Оно должно составлять не менее 600 мкг на 100 г сырого вещества. Этому требованию отвечают листовые овощи: шпинат, петрушка, укроп и др.

Разработан экологически безопасный способ увеличения биомассы культивируемых зеленных растений, основанный на применении борат-иминнодисукцинатного комплекса (В-ИДЯК) в качестве микроудобрения [1]. В процессе электрохимического анализа содержания бора в растениях и спектрофотометрического определения в них пигментов, установлено, что наибольшую биологическую активность показал боратный комплекс ИДЯК.

Таблица. Биомасса, пигментный состав и содержание β -каротина растений шпината (сорт «Матадор») и укропа (сорт «Грибовский»).

Растение	Состав раствора в опытах	Биомасса растений, % от контроля	Фотосинтетические пигменты, мг/100 г сырой массы листьев				Содержание каротина, мкг/100г
			Хлорофилл α	Хлорофилл β	Хлорофилл $\alpha+\beta$	Каротиноиды	
Шпинат	H ₂ O _{dest}	100±1	85±1	43±1	128±2	42±1	320
Шпинат	H ₃ BO ₃	117±1	88±1	40±3	128±3	46±1	730
Шпинат	ИДЯК	98±2	87±2	43±1	130±2	46±1	420
Шпинат	В-ИДЯК	184±1	98±1	51±2	149±2	49±1	740
Укроп	H ₂ O _{dest}	100±2	101±2	33±1	134±2	30±1	310
Укроп	H ₃ BO ₃	128±3	123±1	52±3	175±3	34±1	550
Укроп	ИДЯК	137±2	134±2	60±2	197±2	32±1	410
Укроп	В-ИДЯК	189±3	136±3	107±2	243±3	39±1	720

Литература:

1. Патент РФ №2567190, опубл. 10.11.2015 / Смирнова Т.И., Малахаев Е.Д., Никольский В.М. и др.

Методика определения восстановленного глутатиона на инверсионном вольтамперометрическом анализаторе марки «Экотест-ВА»

Лялина Е.И., Фокина А.И.
ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет», г. Киров,
lyalina.ekaterina@inbox.ru

Для определения глутатиона (GSH) в биологических объектах применяют различные методы. Классический метод основан на реакции образования окрашенных продуктов по реакции Элмана. Известны так же более современные методы определения GSH: хроматографические, масс-спектрометрические, электрохимические. Последние обладают рядом преимуществ: чувствительные, простые и экспрессные.

Известна методика количественного определения глутатиона, разработанная для инверсионного вольтамперметра (ИВА) марки ТА-2 с ртутнопленочным электродом. Существуют другие марки ИВА, стоимость которых несколько ниже, поэтому их приобретение будет доступнее для многих лабораторий. Таким является ИВА марки «Экотест-ВА», но аттестованной методики для этого анализатора еще нет.

Цель работы – апробация и корректировка методики определения GSH для прибора марки «Экотест-ВА» с вращающимся дисковым электродом с последующим подбором оптимальных условий проведения анализа.

За основу взяли методику, разработанную Е. В. Дорожкой для анализатора марки ТА-2. Принцип анализа по этой методике заключается в том, что молекулы GSH образуют комплексные соединения с ионами ртути двухвалентной, образованные соединения прикрепляются к ртутной пленке на электроде за счет иона двухвалентной ртути. При подаче напряжения происходит окисление GSH и прибор регистрирует катодный ток.

На первом этапе вращающийся дисковый электрод, входящий в комплект к прибору, модифицировали нанесением на него слоя металлической ртути электрохимическим восстановлением из раствора, а от добавления металла комплексообразователя в раствор отказались. Условия и параметры электрохимического определения взяли из методики разработанной Е. В. Дорожкой.

После отработки методики исследовали влияние pH на аналитический сигнал, и выбрали оптимальное для наших условий. Экспериментально определили диапазон рабочих концентраций, который оказался шире, чем у спектрофотометрического метода.

Таким образом, в результате проведения серии экспериментов, была адаптирована методика количественного определения глутатиона к ИВА марки «Экотест-ВА» с углесталловым электродом и откорректированы условия его успешного определения. Методика пригодна для применения в дальнейших экспериментах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-3964.2015.5.

Литература:

Дорожка Е. В., Короткова Е. И. Исследование электрохимических свойств глутатиона методом вольтамперометрии // Химия и химическая технология. 2010. Т. 53. С. 35–38.

Планарные потенциметрические сенсоры для определения анионных и неионных поверхностно-активных веществ

Макарова Н.М., Кулапина Е.Г., Погорелова Е.С.

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, г. Саратов, makarova2114@mail.ru

Оптимизация конструкций сенсоров наряду с их простотой, доступностью и дешевизной позволяют модернизировать современные сенсорные технологии. Известная технология трафаретной печати позволяет изготавливать так называемые планарные “screen-printed” электроды, обладающие такими преимуществами как миниатюризация, низкая стоимость, простота изготовления, возможность использования в режиме “online”, проводить количественное определение веществ в микрообъемах проб.

Для определения анионных и неионных поверхностно-активных веществ (АПАВ и НПАВ) – алкилсульфатов натрия и полиоксиэтилированных нонилфенолов предложены несколько типов планарных сенсоров на основе различных углеродных материалов и активных компонентов, модифицированные различными углеродсодержащими материалами. В состав сенсоров входили полимерная подложка (полиуретан, полиэфир, поливинилхлорид – ПВХ), поливинилхлоридные углеродсодержащие чернила и мембраны, токоотвод, изолятор. Исследовались также сенсоры, изготовленные на основе коммерческой подложки.

Проведена оптимизация конструкции сенсоров, состава углеродсодержащих чернил и мембран для получения планарных сенсоров со стабильными и воспроизводимыми характеристиками. Изучено влияние типа и содержания пластификатора (дибутилфталата, о-нитрофенилоктилового эфира, трикрезилфосфата, трибутилфосфата), углеродного материала (графита, углеродных нанотрубок - УНТ, сажи), содержания ПВХ, активных компонентов в композиции чернил и мембранах на электрохимические свойства планарных сенсоров (интервалы линейности электродных функций, угловые коэффициенты, предел обнаружения, время отклика, срок эксплуатации). В качестве активных компонентов использовались соединения додецилсульфата с цетилпиридинием (ЦП-ДДС) или катионным комплексом медь (II)-1,10-фенантролин ($\text{Cu(Phen)}_n\text{]ДДС}_2$) (АПАВ-сенсоры) и полиоксиэтилированного нонилфенола с барием (II) и тетрафенилборатом (НПАВ-сенсоры). Стабилизация потенциала сенсоров достигается, вероятно, благодаря проникновению пластификатора в поры углеродного материала, увеличению площади соприкосновения электронного и ионного проводников, образованию комплексов с переносом заряда между положительно заряженным углеродом и ионами пластификатора. В случае использования УНТ на стабильность электродного потенциала влияет большая удельная поверхность углеродного материала.

Наилучший отклик в растворах ДДС демонстрируют планарные сенсоры, содержащие в составе углеродсодержащих чернил 30-32% УНТ, 16-18% ПВХ, 48-50% пластификатора. Предел обнаружения ДДС с помощью сенсоров на основе графита и ЦП-ДДС несколько выше ($4 \cdot 10^{-6}$ М), чем для соответствующих сенсоров в трубчатом исполнении ($9 \cdot 10^{-7}$ М), но время отклика ниже ~ 10 с ($1 \cdot 10^{-4} \rightarrow 1 \cdot 10^{-3}$ М). Наименьший предел обнаружения ДДС ($3 \cdot 10^{-7}$ М) имеют сенсоры, содержащие УНТ и соединения $\text{Cu(Phen)}_n\text{]ДДС}_2$. Интервал линейности электродных функций НПАВ-сенсоров, содержащих УНТ, в растворах полиоксиэтилированного нонилфенола НФ-12 наблюдается в диапазоне $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2}$ М ($C_{\min} = 9 \cdot 10^{-6}$ М); время отклика сенсоров не более 3 мин.

Сенсоры применены для определения алкилсульфатов натрия и полиоксиэтилированных нонилфенолов в микрообъемах проб водных растворов, а также в потоке сточных вод промышленного предприятия.

Вольтамперометрическое определение ряда неорганических элементов на модифицированных арендиазоний тозилатами электродах

Максимчук И.О., Дерябина В.И., Слепченко Г.Б.
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский Политехнический
Университет», г. Томск
microlab@tpu.ru

Современные тенденции развития вольтамперометрического анализа направлены на разработку чувствительных электродов, при изготовлении которых применяются экологически безопасные материалы. С целью развития поверхности и повышения избирательности вольтамперометрических сенсоров используют разные приемы создания многослойных электродов и различные модификаторы. Многие испытательные аналитические лаборатории, работающие в сфере контроля товаров народного потребления и здравоохранения, ежедневно определяют токсичные металлы и микроэлементы методом вольтамперометрии. Методические указания по определению никеля, меди, кадмия, свинца, йода предусматривают использование ртутно-пленочных электродов, при изготовлении которых используют высокотоксичную металлическую ртуть.

Целью работы являлось разработка условий вольтамперометрического определения неорганических элементов: никеля, свинца, кадмия, железа, меди, селена и йода на различных, модифицированных солями арендиазоний тозилатов, электродах. Исследованы возможности вольтамперометрического определения никеля, кадмия и свинца на графитовых электродах, последовательно модифицированных солями арендиазоний тозилатов (с заместителем карбоксильной группой в пара-положении бензольного кольца) и солями Vi(III) . Исследованы условия совместного вольтамперометрического определения железа и меди на золото-графитовых электродах, модифицированных тозилатными солями арендиазония с заместителем – амино-группой, и селенит- и йодид-ионов на серебряных электродах, модифицированных этими же солями. Получены рабочие условия вольтамперометрического определения данных элементов на органо-модифицированных электродах и показана возможность разработки методик количественного химического анализа различных объектов. При вольтамперометрическом количественном химическом анализе пищевых продуктов на органо-модифицированных электродах нижний диапазон определяемых концентраций составляет соответственно: 0,02 мг/кг для никеля, 0,01 мг/кг для кадмия и свинца, 2 мг/кг для железа, 0,9 мг/кг для меди, для йодид- и селенит-ионов – 0,02 мг/кг.

Для достижения большей чувствительности использованы незамещенные соли арендиазоний тозилатов. Электроды, модифицированные в тех же условиях: концентрация модификатора 30 мг/дм³, время экспозиции графитовой или серебряной подложки (предварительно электрохимически обработанной) в модифицирующем растворе 10-15 с, позволили определять концентрации рассматриваемых элементов в среднем на порядок ниже. Проведена проверка правильности предложенного способа методом «введено-найдено». В результате проведенных исследований предложена методика вольтамперометрического определения элементов: никеля, свинца, кадмия, железа, меди, селена и йода в пищевых продуктах в достаточно широком диапазоне с погрешностью, не превышающая 20%.

Вольтамперометрический «электронный язык» для идентификации инсулиновых препаратов

Максютова Э.И., Яркаева Ю.А., Ахмадеева Г.Х., Зильберг Р.А.
Башкирский государственный университет, г. Уфа
elzsha@rambler.ru

В последние годы для установления различий между лекарственными формами стали использоваться методы хемометрики (нейронные сети, главных компонент и др.) [1]. Применение хемометрических методов расширяет возможности вольтамперометрии. Сочетание вольтамперометрии и методов хемометрики для идентификации состава и природы многокомпонентных растворов электроактивных и неэлектроактивных веществ, создание простых экспертных систем контроля качества фармацевтических препаратов представляет собой актуальную задачу.

Наиболее распространенным методом в решении задач качественного анализа является метод главных компонент (МГК), позволяющий эффективно сжать многомерные данные и представить полезную химическую информацию в более компактном виде, удобном для визуализации и интерпретации.

В настоящей работе рассмотрены возможности вольтамперометрии применительно к задачам идентификации инсулиновых препаратов (Лантус, Апидра, Новорапид Пенфил, Биосулин Р, Левемир, Новорапид Флекспен) с использованием «электронного языка» на основе модифицированных полиариленфталидами стеклоуглеродных электродов. Из рис. 1 видно, что инсулины определенным образом группируются на плоскости главных компонент, образуя, таким образом, подобие облаков. Доля объясненной дисперсии составляет более 80%. Предложенная мультисенсорная система чувствительна к составу лекарственных форм инсулина, что позволяет надежно их различить.

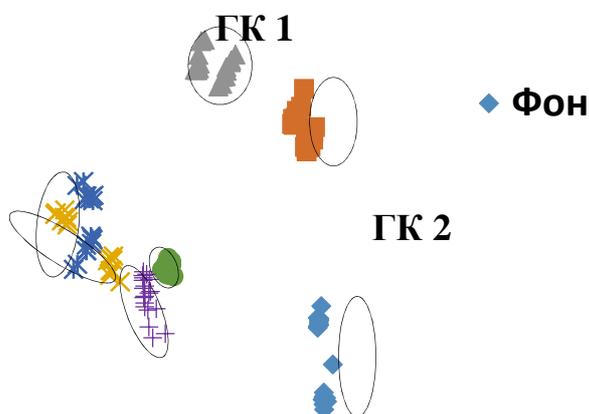


Рис. 1. График счетов МГК-моделирования линейных вольтамперограмм лекарственных форм инсулина.

Работа выполнена при поддержке РФФИ: грант № 15-03-01388-а.

Литература:

1. Brereton R. G. Chemometrics: data analysis for the laboratory and chemical plant. Chichester, West Sussex, England: John Wiley, 2003. 489 p.

Влияние концентрации углеродных нанотрубок в модифицирующей суспензии на аналитические характеристики толсто пленочных углеродсодержащих электродов

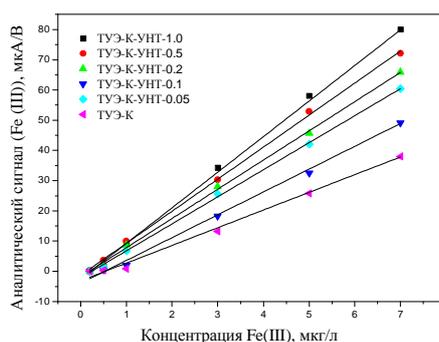
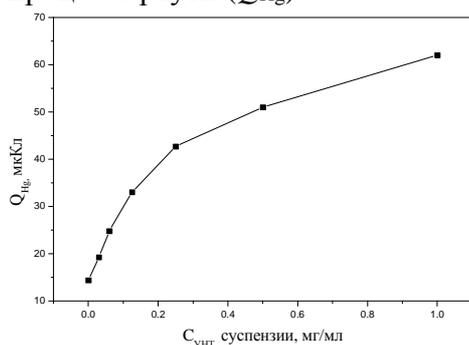
Косых А.С., Малахова Н.А., Сараева С.Ю., Колядина Л.И., Микшевич М.В.,
Вайнштейн И.А.

ФГАОУ ВПО «Уральский Федеральный Университет имени первого президента
России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург
n.a.malahova@urfu.ru

В настоящее время углеродные нанотрубки (УНТ) активно применяются в вольтамперометрии в качестве модификаторов поверхности индикаторных электродов, что позволяет повысить чувствительность сенсора и снизить пределы обнаружения аналита. При этом суспензии, содержащие определенную концентрацию УНТ в интервале от 0.2 до 2 мг/мл, наносят на поверхность электрода [1], либо используют для последующего формирования мелкодисперсного модификатора: ртути, висмута, меди [2]. Однако экспериментальные исследования по влиянию концентрации УНТ в суспензии на аналитические характеристики сенсора отсутствуют.

Цель работы заключалась в исследовании влияния концентрации многостенных УНТ ($C_{УНТ}$) от Sigma-Aldrich ($d_{ср} \approx 147$ нм) на чувствительность модифицированных каломелью по способу [3] толсто пленочных углеродсодержащих электродов (ТУЭ-К-УНТ) на основе чернил «Electrodag 407C», к ионам железа (III). Суспензия содержала 0.05 – 1.0 мг/мл УНТ, 0.2% спиртовой раствор нафiona и 1 мг/мл ртути (I).

Концентрацию ионов железа в модельном растворе определяли в присутствии пирокатехола. Перед использованием ТУЭ-К-УНТ каломель восстанавливали электрохимически для получения на поверхности электрода металлической ртути. Количество ртути, выделившейся на поверхности рабочих электродов, оценивали путем регистрации вольтамперограмм окисления ртути с поверхности электрода и определения количества электричества, эквивалентного количеству участвующей в анодном процессе ртути (Q_{Hg}).



Увеличение $C_{УНТ}$ приводит к существенному облегчению восстановления ртути на поверхности ТУЭ-К-УНТ, а также увеличению эффективной площади рабочей поверхности электродов и росту чувствительности исследуемых электродов.

Литература:

1. Gasniera A., Pedanoa M., Gutierrez F., Labbeb P. *Electrochimica Acta*, 2012, **71**, 73.
2. Song W., Zhang L., Shi L., Li D.W., Li Y., Long Y. *Microchim Acta*, 2010, **169**, 321.
3. Малахова Н.А., Иванова А.В., Козицина А.Н. и др. Патент РФ на изобретение № 2507512 от 20.02.2014 «Способ изготовления модифицированного электрода для электрохимического анализа (варианты)»

Конъюгаты наночастиц магнетита с антителами - потенциальная метка в иммуноанализе

Малышева Н.Н., Глазырина К.А., Алямовская И.С., Матерн А.И., Козицина А.Н.
ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»,
г. Екатеринбург
n.n.malysheva@urfu.ru

Для современной медицинской диагностики характерно применение самых различных методов обнаружения вирусных агентов. Определить возбудителя, особенно при тяжелых заболеваниях, важно как для прогноза дальнейшего течения болезни, так и для выбора правильного способа лечения. Экспрессная идентификация вируса на месте предполагаемого заражения, позволяющая неотложно провести противоэпидемические мероприятия, является особенно актуальной задачей.

Настоящая работа посвящена разработке подхода к определению антигенов вирусов, заключающегося в получении электрохимического сигнала от иммунного комплекса «определяемый аналит (антиген) - конъюгат антител и наночастиц Fe_3O_4 », локализованного на поверхности электрода. Для реализации подхода синтезированы конъюгаты антител к вирусу кори и аминированных наночастиц магнетита (рисунок 1).

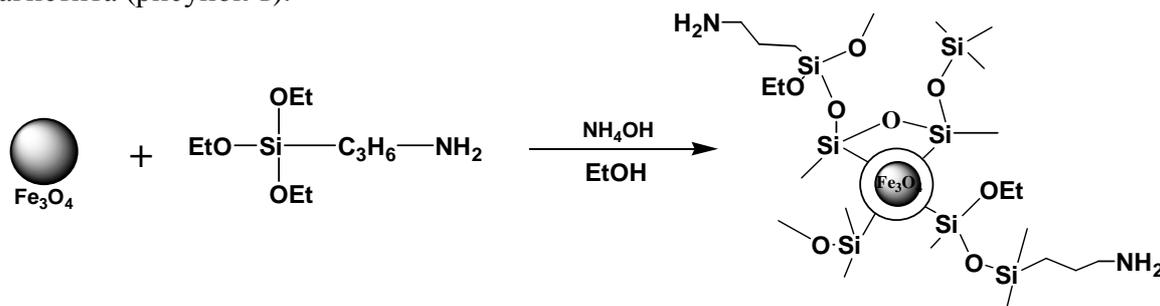


Рисунок 1. Схема получения конъюгатов антител с наночастицами магнетита.

Сочетание магнитных свойств Fe_3O_4 в составе конъюгата и специфических характеристик антител позволит использовать их в качестве прямой метки в электрохимическом методе иммуноанализа и разработать экспрессный способ определения вирусов/антигенов, не имеющий аналогов в медицинской практике.

Для синтезированных конъюгатов Fe_3O_4 -антитело в апротонной органической среде (раствор LiClO_4 в диметилформамиде) получена зависимость величины прямого электрохимического аналитического сигнала от содержания в исходной суспензии. Уравнение регрессии: $I = 3.158 \pm 0.008 \times \log C_{\text{конъюгата}} - 10.14 \pm 0.05$.

Работа выполнена при финансовой поддержке: РФФИ (проект 14-03-01017-А) и стипендии Президента Российской Федерации.

Потенциометрическое определение антиоксидантной активности кожи

Брайнина Х.З.* , Гальперин Л.Г.** , Куклин И.А.*** , Маркина М.Г.* , Стожко Н.Ю.*

*Уральский государственный экономический университет, г. Екатеринбург

**Уральский федеральный университет

имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

***Уральский НИИ дерматовенерологии и иммунопатологии, г. Екатеринбург

M.G.Markina@gmail.com

Кожа человека – уникальный орган, подвергающийся воздействию как внешних, так и внутренних стресс-факторов. Результатом их влияния может быть избыточное образование в клетках кожи активных форм кислорода (АФК), в частности, свободных радикалов. Разрушающему воздействию АФК на клеточные структуры противостоит антиоксидантная система. В случае нарушения ее работы развивается состояние окислительного стресса. В настоящее время проводятся многочисленные исследования состояния окислительного стресса в коже человека, его связи с различными заболеваниями.

Существующие методы анализа кожи, как правило, являются инвазивными (биопсия кожи, выскабливание и т.п.). Ранее предложен [1] оригинальный неинвазивный метод оценки антиоксидантной активности (АОА) кожи.

В настоящей работе предложена математическая модель процесса формирования аналитического сигнала, измеряемого потенциометрическим методом в системе “кожа – гель - электрод”. Сигнал возникает в результате взаимодействия антиоксидантов, диффундирующих из эпидермиса кожи в гель, и компонентов медиаторной системы, содержащихся в геле. Источником информации об АОА кожи служит сдвиг потенциала рабочего электрода, помещенного в гель с медиаторной системой.

Построены зависимости между некоторыми параметрами (толщина слоя геля с медиаторной системой, скорость взаимодействия антиоксидантов кожи с медиаторной системой, время) и концентрацией, эквивалентной антиоксидантной активности кожи. Теоретические данные хорошо согласуются с экспериментальными. Полученные результаты позволили оптимизировать условия анализа.

Потенциометрическим методом проведена оценка АОА кожи больных доброкачественными хроническими дерматозами (атопический дерматит, псориаз) и первичными кожными Т-клеточными лимфомами (грибовидный микоз IB-IIA ст.) на участках поврежденной и неповрежденной кожи (n=14), в сравнении с контрольной группой (n=10). АОА поврежденных участков кожи для каждого заболевания оказалась выше, чем АОА неповрежденных участков. Повышение уровня антиоксидантов в поврежденной коже может быть обусловлено необходимостью связывания избытка АФК. АОА поврежденной и неповрежденной кожи больных псориазом выше, чем АОА кожи контрольной группы и группы больных атопическим дерматитом. Это может быть связано с характерным для псориаза повышенным уровнем фермента хсантиноксидазы, катализирующего окисление гипоксантина в ксантин, затем ксантин – в антиоксидант мочевую кислоту. Результаты согласуются с литературными данными.

Литература:

1. Noninvasive potentiometric method of determination of skin oxidant/antioxidant activity/ Kh.Z. Brainina et al. // Sensors Journal, IEEE. 2012. V. 12. № 3. P. 527–532.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России (проект 1458).

Амперометрические моноаминоксидазные биосенсоры на основе электродов, модифицированных углеродными наноматериалами и наночастицами металлов в сочетании с гиперразветвленными полиэфирополиолами Boltorn

Медянцева Э.П., Брусницын Д.В., Варламова Р.М., Галявина А.Н., Будников Г.К.
Казанский (Приволжский) федеральный университет
г. Казань; 420008 г. Казань, ул. Кремлевская д. 18,
Elvina.Medyantseva@kpfu.ru

В последнее время все чаще исследователи обращаются к использованию в составе модификаторов биосенсоров различных наноструктурированных материалов, в частности углеродных нанотрубок, графена и наночастиц металлов, что объясняется возможностью увеличения площади поверхности и повышением электропроводности первичного преобразователя. Перспективным направлением исследований является применение углеродных наноматериалов в сочетании с наночастицами серебра в гиперразветвленных полимерах, в частности гиперразветвленных полиэфирополиолах Boltorn различного поколения.

Разработаны амперометрические моноаминоксидазные биосенсоры на основе печатных графитовых электродов, модифицированных углеродными наноматериалами и наночастицами серебра в гиперразветвленных полиэфирополиолах Boltorn различного поколения (второго, третьего и четвертого) для определения лекарственных веществ с антидепрессивным действием (тианептин, имипрамин). Наличие наночастиц серебра подтверждено спектрами оптического поглощения, а также методом атомно-силовой микроскопии. Характеристика наноструктурированных материалов проведена с использованием спектроскопии электрохимического импеданса. Результаты скрининга позволили выбрать определенные наномодификаторы и подобрать их оптимальное количество для последующего использования в биосенсорах.

Моноаминоксидаза – фермент класса оксидоредуктаз, который катализирует реакцию окислительного дезаминирования моноаминов. В ходе реакции выделяется пероксид водорода, который подвергается процессу электроокисления. При этом пик от пероксида водорода выбран в качестве аналитического сигнала. Циклическая вольтамперометрия в разных режимах использована для регистрации аналитического сигнала. Спектроскопия электрохимического импеданса позволила выбрать среди представленных наноструктурированных материалов те, которые могут использоваться для последующей разработки биосенсоров с улучшенными аналитическими характеристиками. Установлено, что для углеродных наноматериалов оптимальному количеству соответствует концентрация 1 мг/мл. Среди модифицированных биосенсоров выявлены наилучшие для определения антидепрессантов в искусственной моче. Аналитические возможности биосенсоров показали, что для изученных биосенсоров область рабочих концентраций изменяется от 1×10^{-4} до 5×10^{-9} моль/л, а нижняя граница определяемых концентраций на уровне 8×10^{-10} моль/л. Правильность полученных результатов подтверждена сопоставлением с титриметрией и спектрофотометрией. Для определения рассматриваемых антидепрессантов в реальных образцах мочи были разработаны методики, включающие разбавление исходного раствора для уменьшения влияния матричных эффектов. Разработанные методики высокочувствительного определения антидепрессантов моноаминоксидазными биосенсорами могут быть использованы для анализа биологических жидкостей.

Использование углеродсодержащих электродов для вольтамперометрического определения галонала

Мезенцева О.Л., Слепченко Г.Б., Арбит Г.А., Михеева Е.В.
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский Политехнический
Университет», город Томск
microlab@tpu.ru

В последнее время распространение получают вольтамперометрические методы анализа, достоинство которых заключается в возможности определения широкого спектра веществ, в том числе органических. Простота исполнения, возможность одновременного определения компонентов смеси, широта выбора электрохимической системы и экспрессность позволяет использовать данные методы для контроля содержания лекарственного вещества и метаболитов в фармацевтических субстанциях, лекарственных формах и биологических объектах.

На кафедре биотехнологии и органической химии было синтезировано отечественное лекарственное вещество о-фторбензонал (галонал), которое является противоэпилептическим средством. Детальное изучение фармакологических свойств показало возможность применения данного средства в качестве гепатопротекторного средства. Разработка экспрессной методики количественного определения субстанции о-фторбензонала и его метаболитов является актуальной задачей для проведения необходимых исследований для внедрения его в медицинскую практику.

Целью работы являлась оценка возможности количественного определения о-фторбензонала в субстанции и лекарственных формах методом вольтамперометрии с использованием стеклоуглеродного и графитового электродов.

Нами впервые предложено использование электрохимического восстановления о-фторбензонала для вольтамперометрического определения. В качестве индикаторных электродов были апробированы углеродсодержащие электроды. Электрод сравнения - насыщенный хлоридсеребряный электрод. Предварительными исследованиями установлены рабочие условия определения о-фторбензонала: фоновый электролит – 0,1М раствор дигидрофосфата натрия, потенциал накопления -0,8В, дифференциально-импульсная развертка поляризирующего напряжения, скорость развертки поляризирующего напряжения 50 мВ/с.

Оценка чувствительности разных типов углеродсодержащих электродов показала преимущество использования стеклоуглеродного электрода в качестве индикаторного.

Разработан алгоритм методики выполнения количественного определения о-фторбензонала методом инверсионной вольтамперометрии в лекарственных субстанциях и лекарственных формах, в широком диапазоне определяемых концентраций с погрешностью не более 10%. Дальнейшая работа связана с оценкой необходимости модифицирования поверхности стеклоуглеродного электрода для увеличения чувствительности аналитического сигнала.

Улучшение метрологических характеристик методики определения ионов ReO_4^- методом циклической вольтамперометрии на микроскопической границе раздела фаз электролит-электролит

Мельников П.В., Мартынов Л.Ю., Наумова А.О., Зайцев Н.К.
Московский технологический университет, г. Москва, melnikovsoft@mail.ru

Вольтамперометрия (ВА) на границе раздела двух несмешивающихся растворов электролитов (ГРДНРЭ) является одним из основных современных направлений развития электрохимии [1]. Данный метод основан на обратимом переносе ионов между несмешивающимися жидкими фазами, в результате чего на вольтамперограмме наблюдаются пики тока. Перренат-ионы являются классическими модельными объектами для метода ВА на ГРДНРЭ и представляют интерес для экологического мониторинга. Определение проводили в 4-х электродной ячейке в режиме переменноточковой циклической вольтамперометрии с накоплением на вольтамперометрическом анализаторе «Экотест-ВА-4» («Эконикс-Эксперт», Россия), управляемом с компьютера [2].

При обработке данных было обнаружено отклонение градуировочного графика от линейности с занижением площади пиков при высоких концентрациях. Это можно было бы объяснить достижением верхнего предела определяемых концентраций, но данное наблюдение оказалось устранимым артефактом. Площадь пика вычисляется относительно некоторой базовой линии фонового раствора. Как правило, её принимают линейной для простоты. Если пик находится в середине рабочего окна, такое предположение оправдано, но в случае пика на краю диапазона, наблюдается «зарезание» полезного сигнала тем большее, чем больше площадь самого пика. Именно это и наблюдалось на полученных градуировочных зависимостях.

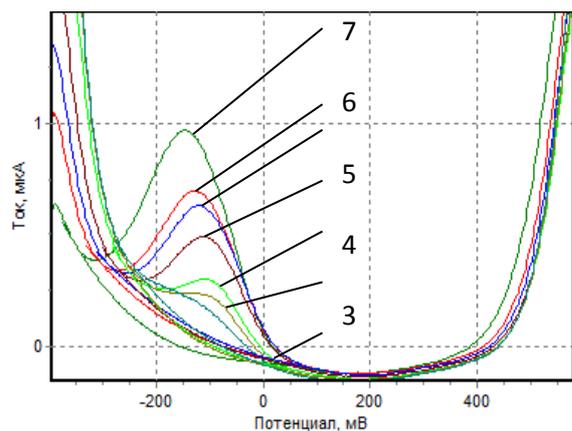


Рис. 1. Вольтамперные кривые 10^{-2}M раствора MgSO_4 (1), содержащего $1 \cdot 10^{-6}\text{M}$ (2), $2 \cdot 10^{-6}\text{M}$ (3), $5 \cdot 10^{-6}\text{M}$ (4), $8 \cdot 10^{-6}\text{M}$ (5), $1 \cdot 10^{-5}\text{M}$ (6), $2 \cdot 10^{-5}\text{M}$ (7) ионов ReO_4^- с реконструкциями базовых линий

Для устранения подобного эффекта можно использовать вычитание фонового тока, однако, в случае исследуемой системы форма базовой линии также менялась вслед за увеличением концентрации аналита, что делает данный приём неприменимым.

Мы модифицировали алгоритм вычисления площади пика, добавив функцию построения базовой линии в виде сплайн-интерполяции (рис. 1), определяемой на форме вольтамперной зависимости у границ пика. Градуировочный график, полученный на основе тех же

экспериментальных данных, показал значительно лучшую линейность ($R^2 = 0.998$ против 0.987).

Литература:

1. Зайцев Н.К., Шорин С.В., Дедов А.Г. Амперометрические ионоселективные электроды и вольтамперометрия на границе раздела фаз электролит-электролит. - М.: ЭкОонис, 2014. - 200 с.
2. Мартынов Л.Ю., Наумова А.О., Мельников П.В., Зайцев Н.К. Определение ионов ClO_4^- и ReO_4^- методом циклической вольтамперометрии на микроскопической границе раздела фаз электролит-электролит // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Межвуз. сборник науч. трудов X Всероссийской конференции молодых ученых с международным участием. Саратов: Издательство «Саратовский источник». 2015. с. 58-61.

Изучение устойчивости комплексов N-(2-пиридилметил)иминодитаурина с ионами металлов потенциометрическим методом

Неудачина Л.К., Петрова Ю.С., Багазеева Е.И., Пестов А.В.*

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Ludmila.Neudachina@urfu.ru

*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения РАН, Екатеринбург

Известно, что селективность хелатообразующих сорбентов в значительной степени определяется комплексообразующими свойствами их мономерных аналогов. Ранее [1] изучены селективные свойства сорбентов на основе N-2-сульфоэтилхитозана, содержащего донорные атомы азота, связанные с двумя сульфоэтильными группами. Целью настоящей работы является изучение комплексообразующих свойств мономерного аналога этих сорбентов - N-(2-пиридилметил)иминодитаурина. Для исследования устойчивости комплексов ионов металлов с данным соединением выбран наиболее простой и универсальный метод – метод потенциометрического титрования.

Потенциометрическое титрование водных растворов реагента в присутствии иона металла проводили в инертной атмосфере азота свободным от карбонатов раствором гидроксида калия при ионной силе 0.1 М КСl и температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Для титрования использовали иономер И-160МИ, оснащенный стеклянным (ЭС-10603) и насыщенным хлоридсеребряным (ЭСр-10103) электродами. Расчет констант устойчивости комплексов N-(2-пиридилметил)иминодитаурина с ионами металлов проводили по уравнению Ирвинга-Россотти. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1. Логарифмы констант устойчивости комплексов N-(2-пиридилметил)иминодитаурина и таурина [2] с ионами металлов состава 1:2

Ион металла	Cu(II)	Ni(II)	Co(II)	Zn(II)	Cd(II)	Mg(II)	Sr(II)
$\lg\beta_2$ N-(2-пиридилметил)иминодитаурин	6.00	5.86	4.59	5.87	5.42	4.65	5.19
Таурин [2]	6.52	5.52	5.37	5.00	5.28	6.28	6.18

Также установлено, что исследуемое соединение не образует устойчивых комплексов с ионами марганца. На основании полученных данных (табл. 1), можно сделать вывод о том, что наибольшей устойчивостью обладают комплексы N-(2-пиридилметил)иминодитаурина с ионами меди (II). Ионы переходных металлов по устойчивости комплексов с исследуемым соединением состава 1:2 (металл:реагент) можно расположить в следующей последовательности: $\text{Mn(II)} < \text{Co(II)} < \text{Ni(II)} < \text{Cu(II)} > \text{Zn(II)}$, что соответствует ряду Ирвинга-Вильямса. По сравнению с таурином (2-аминоэтансульфоновая кислотой) комплексы N-(2-пиридилметил)иминодитаурина с ионами металлов обладают значительно меньшей устойчивостью (исключение составляют цинк(II) и кобальт(II)). Это связано с меньшей основностью атома азота в исследуемом соединении по сравнению с таурином. Некоторое ослабление прочности связи функциональных групп с ионами металлов может быть причиной увеличения селективности сорбции на N-2-сульфоэтилхитозане с возрастанием степени его сульфоэтилирования [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке программы 211 Правительства Российской Федерации № 02.А03.21.0006.

1. Yu.S. Petrova; A.V. Pestov; M.K. Usoltseva; L.K. Neudachina. // J. Hazard. Mater. 2015, V. 299. P. 696-701.

2. Петрова Ю.С., Неудачина Л.К. // Журн. неорг. хим. 2013. Т. 58. № 5. С. 697-701.

Определение поверхности рыхлых осадков металлов методом импедансной спектроскопии

Никитин В.С., Останина Т.Н., Долматова Е.А.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н.Ельцина, г. Екатеринбург,
nikitin-viachieslav@mail.ru

Одним из перспективных электрохимических методов является метод импедансной спектроскопии. Несмотря на трудности, связанные с подбором эквивалентной схемы для моделирования импеданса исследуемой системы, этот метод позволяет решать многие задачи, в частности, позволяет определить поверхность пористых электродов и рыхлых осадков. Дендритные осадки металлов, полученные электролизом, отличаются разветвленной формой частиц и большой удельной поверхностью. В сравнении с другими методами (метод смачивания, БЭТ) импедансная спектроскопия, при выборе адекватной эквивалентной схемы, предоставляет большие возможности для оценки площади поверхности рыхлых осадков *in situ*, так как не требует операций по очистке осадка с электрода.

Цель работы состояла в определении площади поверхности рыхлых дендритных осадков цинка и меди с помощью метода импедансной спектроскопии.

Дендритные осадки цинка и меди получали в гальваностатических условиях из растворов, содержащих ионы этих металлов. После выключения тока электрод с рыхлым осадком промывали и переносили в ячейку с индифферентным электролитом (раствор 0,5 моль/л Na_2SO_4). Измерения импеданса проводили с помощью электрохимической станции ИМ-6 в условиях, когда вероятность фарадеевского процесса была ничтожно мала. Диапазон частот составлял 1–500 000 Гц, амплитуда входного сигнала - 10 мВ. Спектры импеданса снимали на исходном гладком электроде и на электроде с рыхлым осадком.

Для моделирования поведения электрода использовали эквивалентную схему (рис.), содержащую элемент постоянной фазы CPE для учета распределения емкости двойного слоя внутри рыхлого осадка, R2 – сопротивление рыхлого слоя, R1 – сопротивление раствора в ячейке; C – емкость двойного электрического слоя на фронтальной поверхности осадка.

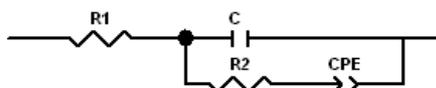


Рис. – Эквивалентная схема импеданса электрода с рыхлым осадком.

С помощью программы EC-Lab по экспериментальным спектрам находили значения параметров эквивалентной схемы. Анализ импеданса гладкого электрода позволил определить емкость двойного слоя электрода без осадка и с учетом его площади рассчитать удельную емкость. Площадь поверхности осадка определяли как отношение общей и удельной емкости двойного слоя.

Метод импедансной спектроскопии позволил оценить изменение удельной поверхности рыхлых осадков цинка в процессе длительного электролиза. С помощью предложенной методики была определена площадь поверхности дендритных осадков меди на начальных стадиях электроосаждения, что позволило исследовать закономерности электродных процессов в условиях интенсивного выделения газообразного водорода.

Определение кармуазина в безалкогольных напитках методом вольтамперометрии

Липских О.И., Николаева А.А., Короткова Е.И.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
lipskih-olga@yandex.ru

Цвет пищевых продуктов играет огромную роль для большинства потребителей, т.к. ассоциируется со степенью готовности продукта к употреблению и его вкусовыми качествами. Для придания привлекательного цвета различным продуктам питания очень часто используются красители. По своему происхождению они делятся на природные и синтетические. Азокрасители - самый большой класс органических синтетических красителей [1], одним из представителей которого является *Кармуазин* (Азорубин, Е122) – синтетический краситель красного цвета, широко используемый в пищевой промышленности для окрашивания различных продуктов питания и напитков.

В связи с негативным воздействием азокрасителей на организм человека, важность их определения в пищевых продуктах не представляет сомнения [2]. Для этих целей всё большее применение находят электрохимические методы.

Целью данной работы является разработка методики вольтамперометрического определения кармуазина в безалкогольных напитках с использованием стеклоуглеродного электрода (СУЭ).

Экспериментальные исследования проводили на вольтамперометрическом анализаторе ТА-2 (ООО «НПП «Томьаналит» г. Томск, Россия). Трехэлектродная ячейка представляла собой СУЭ в качестве индикаторного и хлоридсеребряные электроды – в качестве вспомогательного и электрода сравнения. В качестве фоновых электролитов использовали следующие буферные растворы: тетраоксалатный с рН 1,65 ($\text{KН}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), фосфатный с рН 6,86 ($\text{KН}_2\text{PО}_4$, Na_2HPO_4), тетраборатный с рН 9,18 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Для контроля рН применяли лабораторный рН-метр-150М (Россия).

Методика эксперимента для оценки содержания кармуазина в анализируемом образце заключалась в съемке вольтамперограмм катодного восстановления красителя на СУЭ в постоянноточковом режиме с дифференцированием при скорости развертки потенциала $W = 100$ мВ/с, рабочий диапазон потенциалов от 0,5 до -0,5 В, время накопления вещества на электроде 10 с, потенциал накопления -0,1 В, время успокоения 20 с. Для удаления мешающего влияния кислорода перед каждым экспериментом через раствор в течение 10 минут пропускали азот под давлением.

Полученный сигнал использовали в качестве аналитического для количественного определения кармуазина в напитках методом вольтамперометрии.

Для определения кармуазина строили градуировочный график зависимости высоты аналитического сигнала (тока) от концентрации красителя. Содержание кармуазина, определенное по градуировочному графику составило 12,2 мг/л, 36,4 мг/л, 4,1 мг/л в напитках «Приятный день», «Королевский пингвин» и «Шампусёнок» соответственно. Показано, что во всех трёх образцах содержание красителя не превышает допустимой нормы 50 мг/л в соответствии с п. 3.11.1. СанПиН 2.3.2.1293-03.

Литература:

1. Chandra U., Gilbert O., Kumara Swamy B.E., et. al. // Int. J. Electrochem. Sci. 2008. Vol. 3. P. 1044-1054.
2. Medeiros R.A., Lourencao B.C., Rocha-Filho R.C., et. al. // Talanta. 2012. V. 97. P. 291–297.

Применение метода математического моделирования для изучения процессов диффузии в фазе мембраны ионселективного электрода

Новаковский А.Д.¹, Здрачек Е.А.², Семёнов А.В.¹, Егоров В.В.¹

¹Белорусский государственный университет, г. Минск

²Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», г. Минск,
a.novakovsky@outlook.com

В связи с развитием цифровых технологий возникла возможность использования разработанного математического аппарата, описывающего динамику изменения различных систем, для имитации практических исследований в виртуальной среде. Метод численного моделирования позволяет во многих случаях получить информацию о поведении материальных систем в режиме реального пространства и времени гораздо быстрее и дешевле, чем экспериментальным путем. При этом степень соответствия результатов численного моделирования результатам эксперимента, а также время выполнения расчетов существенно зависит от выбранных параметров моделирования. Поэтому оптимизация параметров моделирования имеет важное значение.

Нами была изучена возможность применения метода математического моделирования для описания поведения мембраны ионселективного электрода в исследуемых растворах различного состава в условиях диффузионного контроля потенциала. Моделирование проводилось методом конечных разностей [1] в предположении наличия градиентов концентраций основного и постороннего ионов в фазах как мембраны, так и исследуемого раствора. В мембране, а также в примыкающем к ней диффузионном слое водного раствора выделялось некоторое число равноудаленных дистанционных элементов, расположенных достаточно близко друг к другу, так чтобы градиент концентраций между соседними элементами можно было считать линейным. Изменение концентраций в диффузионном слое раствора и в мембране рассчитывалось на основании законов диффузии Фика, с учетом равновесия на межфазной границе. Концентрации компонентов в поверхностном слое мембраны рассчитывались из констант межфазовых равновесий. Расчет концентраций компонентов в поверхностном слое раствора проводился путем экстраполяции, используя средние концентрации компонентов в двух соседних элементарных слоях, примыкающих к межфазной границе со стороны раствора.

В качестве оптимизируемых параметров исследовались: количество дистанционных элементов в фазах раствора и мембраны; расстояние между ними; величина временного интервала для расчета профилей концентраций и значений потенциала в каждый последующий момент времени. Критерием адекватности математической модели было соответствие рассчитанных значений коэффициентов селективности их экспериментально определенным значениям для пикрат-селективного электрода к бромиду и тетрабутиламмоний-селективного электрода к ионам натрия. Установлено, что ключевым параметром, определяющим возможность применения метода, является величина временного интервала, критическое значение которой определяется расстоянием между дистанционными элементами и значениями коэффициентов диффузии.

Литература:

1. Morf W.E., Pretsch E., Rooji N.F. //J.Electroanal.Chem. 2007. V.602. P.43.

Изучение процессов электроокисления осадков палладий - водород с поверхности графитового электрода

Панова С.М., Колпакова Н.А.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Россия, 634050, г. Томск, пр-т Ленина, дом 30, svetym@sibmail.com

Процесс взаимодействия палладия с водородом один из интереснейших вопросов современного металловедения и аналитической химии палладия.

Целью данной работы было исследовать процесс электровосстановления палладия совместно с электрогенерированным водородом на поверхность графитового электрода методом инверсионной вольтамперометрии.

В работе использовали вольтамперометрический анализатор ТА-4 (ООО «ТомьАналит», г. Томск), с трехэлектродной ячейкой. Рабочим служил графитовый электрод импрегнированный парафином и полиэтиленом низкого давления, электрод сравнения и вспомогательный электрод – насыщенный хлоридсеребряный (ХСЭ). Электровосстановление осадка палладий-водород на поверхности графитового электрода проводили при потенциале -0,8 В в течении 120 секунд из раствора 1 М HCl + 10⁻⁵ моль/дм³ PdCl₄²⁻. Регистрация анодных пиков осуществлялась при скорости развертки потенциала 0,05 В/с в диапазоне от 0,0 до 1,0 В.

При электроосаждении палладия на графитовый электрод из растворов соляной кислоты различной концентрации на анодной вольтамперограмме фиксируется кривая с двумя максимумами тока. Из литературных данных известно, что при электровосстановлении палладия при потенциалах электровосстановления водорода металлический палладий абсорбирует электрогенерируемый водород с образованием нестехиометрических гидридов палладия (PdH_x), представляющих собой твердые растворы палладия и водорода. Потенциал селективного электроокисления водорода из твердого раствора с палладием не постоянен. Он зависит от соотношения палладия и водорода в электролитическом осадке. При увеличении водорода в осадке он смещается от 0 В в область более положительных потенциалов и может перекрывать пик палладия (+0,4 В). Тогда на вольтамперной кривой наблюдается один общий пик равномерного электроокисления палладия и водорода. Ток селективного электроокисления водорода не пропорционален содержанию ионов PdCl₄²⁻ в растворе и не может быть использован для определения содержания палладия в растворе. Известно, что один объем палладия может абсорбировать до 800 объемов водорода. Наличие на вольтамперной кривой пика селективного электроокисления водорода сильно затрудняет определение ионов палладия (II) методом инверсионной вольтамперометрии.

Устранить мешающее влияние водорода можно, если проводить электроосаждение палладия из растворов, облучаемых УФ. На анодных вольтамперных кривых в этом случае наблюдается только пик электроокисления палладия и нет пика электроокисления водорода. Аналогичного эффекта можно добиться, если осаждать палладий в сплав с неблагородными компонентами (свинец, индий и др.), теплота адсорбции водорода на которых намного меньше, чем теплота адсорбции водорода на палладии.

Работа выполнена при поддержке Государственного задания «Наука» №3805 (1.1488.2015).

Использование ЭПР-спектроскопии для оценки антирадикальной активности новых антиоксидантов на модели 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила

Вежливцев Е.В.^а, Петров А.С.^а, Березин М.В.^б, Матерн А.И.^а, Иванова А.В.^а,
Русинов Г.Л.^{а,б}, Чарушин В.Н.^{а,б}.

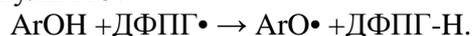
^а Уральский федеральный университет 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19.
veev39@gmail.com

^б Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, 620219,
г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 20.

Свободные радикалы (СР) и реакции с их участием играют важную роль в причинах возникновения многих заболеваний человека, а также в старении организма в целом. Антиоксиданты (АО) участвуют в регуляции свободно-радикальных превращений в организме, поэтому исследование антирадикальных свойств соединений в последнее время получили широкое распространение.

Недостатком существующих методов для исследования АРА является то, что результаты измерений представляются в относительных единицах, что не позволяет сравнивать результаты между собой. Преимуществом ЭПР спектроскопии является то, что метод позволяет установить количественное содержание веществ с антирадикальным действием в моль эквивалентах, что является универсальной единицей измерения.

ЭПР спектроскопия является прямым методом оценки интенсивности свободнорадикальных реакций, а также позволяет оценивать интенсивность реакций по мере их протекания, что является важным аспектом т.к. время жизни СР чрезвычайно мало. В качестве модели стабильного радикала часто используют 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил ДФПГ [1]. Взаимодействие АО с ДФПГ проходит по радикальному механизму НАТ (hydrogen atom transfer), который основан на непосредственном отрыве атома водорода от молекулы АО:



Целью данной работы является исследование антирадикальной активности (АРА) новых синтезированных антиоксидантов предложенным нами методом ЭПР-спектроскопии и сравнение с данными полученными известным методом потенциометрии [2].

Суть используемого метода заключается в измерении количества парамагнитных центров ДФПГ до и после взаимодействия с веществами, обладающими АРА [3].

Объектами настоящего исследования являлись производные 9-окса-1,2,4-триазафлуорена, синтезированные в ИОС УрО РАН. Наибольшую активность проявляют соединения, в структуре которых присутствует 1,3-диоксолан. Полученные результаты коррелируют с данными полученными потенциометрическим методом, с коэффициентом корреляции $r=0.91$. Данный подход может быть успешно применен для исследования АРА новых синтезированных образцов с целью выявления наиболее перспективных веществ с антирадикальным действием.

Литература:

1. Sanna D. et al. Determination of Free Radical Scavenging Activity of Plant Extracts Through DPPH Assay: An EPR and UV-Vis Study // Food Anal. Methods. 2012. Vol. 5. P. 759–766.
2. Брайнина Х.З., Иванова А.В. Патент РФ №2235998. Дата приоритета 14.11.2002.
3. Иванова А.В., Петров А.С., Вежливцев Е.А., Матерн А.И. Заявка на изобретение № 2015157391. Дата приоритета: 31.12.2015.

Потенциометрическое определение меди и серебра с использованием модифицированного угольно-пастового электрода

Петрова Ю.С., Неудачина Л.К., Раков Д.А.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, j.s.petrova@urfu.ru

Серебро и медь – металлы, широко используемые в различных отраслях промышленности. Высокая биологическая активность меди и серебра наряду с широким распространением данных элементов стимулирует разработку методик аналитического определения этих металлов в самых разнообразных объектах. Ранее [1] созданы угольно-пастовые электроды (УПЭ), модифицированные сорбентом на основе N-2-сульфоэтилхитозана (СЭХ), изучены их свойства как потенциометрических сенсоров для определения меди и серебра. Целью настоящей работы является применение созданных УПЭ для определения серебра и меди в различных объектах.

Для определения серебра в протарголе в качестве титранта выбран раствор иодида калия, ранее [1] успешно примененный для определения данного металла в припоях. При анализе пестицида и раствора аммиачного травления на содержание меди в качестве титранта использовался раствор диэтилдитиокарбамината натрия (НаДДТК). Выбор титранта в данном случае обусловлен значительным различием в устойчивости комплексов меди и различных ионов металлов с данным соединением. В качестве индикаторного электрода использовали УПЭ с 10% содержанием модификатора. Для всех исследуемых металлов и объектов изучено влияние рН и природы буферного раствора на вид кривых титрования. Оптимальные условия титрования и результаты определения содержания меди и серебра обобщены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты определения меди и серебра в различных объектах методом потенциометрического титрования с использованием в качестве индикаторного УПЭ с 10% содержанием СЭХ 0.5.

Определяемое вещество	Объект исследования	Титрант	Условия титрования	Результат определения
Ag	Препарат протаргол	KI	Аммиачно-ацетатный буферный раствор с рН=8.0)	56.25±0.45 мг/г
CuCl ₂ •3Cu(OH) ₂	Пестицид «Ордан»	НаДДТК	Аммиачно-ацетатный буферный раствор с рН=6.5	549.74±37.2 г/кг
Медь	Раствор аммиачного травления	НаДДТК	Разбавление исходного раствора в 100 раз	57.43±10.25 г/кг

Правильность определения меди и серебра в различных объектах подтверждена методом «введено-найдено». Разработанные методики обладают рядом преимуществ: экспрессностью, простотой анализа, не требуют использования дорогостоящего оборудования и токсичных реактивов.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы 211 Правительства Российской Федерации № 02.А03.21.0006.

Литература:

1. Ю.С. Петрова, Л.К. Неудачина, Д.А. Раков // Аналитика и контроль. 2014. Т. 18, № 3. С. 316-327.

Цинк-селективный электрод на основе пиридилазонафтола

Татаева С.Д., Рамазанова Н.Д., Магомедов К.Э.
Дагестанский государственный университет, 367000, Республика Дагестан,
г. Махачкала, ул. Гаджиева, д. 43-а (ректорат ДГУ),
54435nuriat@mail.ru

На основе пиридилазонафтола (ПАН, рис. 1) изготовлен потенциометрический сенсор на ионы цинка. Ранее нами в работе [1] была исследована мембрана на основе ПАН имеющая в составе в качестве пластификатора дибутилфталат. Мембрана состоит из ПВХ, пластифицированного 2-нитрофенилоктиловым эфиром с включением в качестве ионофора пиридилазонафтола.

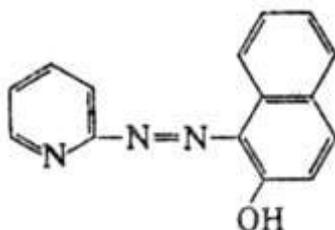


Рис. 1.: Структурная формула пиридилазонафтола.

Зависимость потенциала цинк-селективного электрода от активности ионов цинка представлена на рисунке 2, где в легенде указаны концентрации (мМоль/л) пиридилазонафтола в мембране по отношению к объему пластификатора (в скобках указаны соотношения ПВХ:Пластификатора)

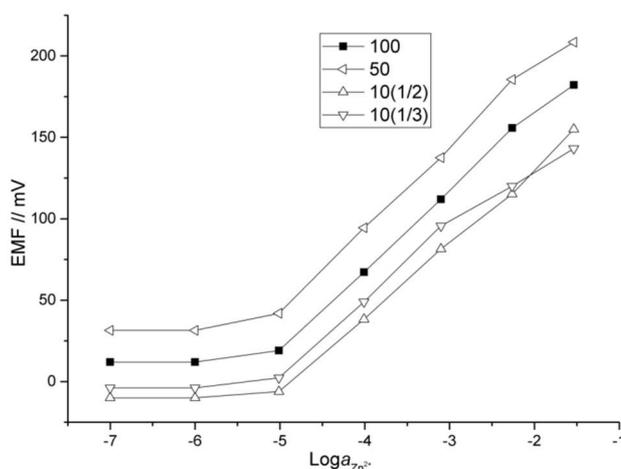


Рис. 2: Калибровочная функция цинк-селективного электрода.

Изучение влияния концентрации ПАН в мембране выявило лучшую мембранную композицию, содержащую 10 мМоль/л ПАН, с линейным рабочим диапазоном $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$ моль/л и крутизной электродной функции в 42 ± 3 мВ на декаду превышающей [2].

Литература:

1. Татаева С.Д., Рамазанов А.Ш., Магомедов К.Э., Горячая В.С. Потенциометрический сенсор, обратимый по ионам цинка, меди и кадмия, на основе пластифицированного 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2013. Т. 79. № 8. С. 16-19. <http://elibrary.ru/item.asp?id=20150830>
2. Татаева С.Д., Рамазанов А.Ш., Магомедов К.Э., Бахмудова А.Г. Мембранный электрод, обратимый по ионам цинка на основе полимерного хелатного сорбента. *Журнал аналитической химии*. 2014. Т. 69. № 1. С. 50. <http://elibrary.ru/item.asp?id=20884984>

Определение удельного сопротивления оксидной пленки на металле методом циклической локальной вольтамперометрии

Гукин А.Е.¹, Рублинецкая Ю.В.², Слепушкин В.В.², Ильиных Е.О.²
¹ ООО «ВНИИТнефтетрубы», ² ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», г. Самара, july_rub@mail.ru

Важной характеристикой оксидных нанопленок является их удельное сопротивление, которое определяет многие электрофизические свойства таких покрытий. Проблемой является контроль этого параметра в технологическом процессе. Удельное сопротивление нанопленок, получаемых на поверхности металла электрохимическим способом, можно контролировать потенциометрическим методом.

На примере процесса анодного растворения Pb в 0,1 М NaOH представлена возможность использования метода циклической локальной вольтамперометрии (ЦЛВА) для определения удельного сопротивления тонких оксидных слоев на металлах. Циклические вольтамперные кривые снимали в растворе 0,1 М NaOH, в прижимной ячейке специальной конструкции [1] в потенциодинамический режим поляризации ($E = E_H + vt$) при скорости развертки напряжения 20 мВ/с от потенциала $E_H = -1,5$ В.

Сопротивления оксидного слоя в процессе растворения можно представить следующим выражением:

$$R_{ox} = \frac{A \cdot \rho_{ox}}{nF \gamma S^2} (Q_m - Q_i) \quad (1)$$

где Q_m – количество электричества, пошедшее на растворение всего оксидного слоя, образовавшегося на поверхности электрода в анодной части циклической вольтамперограммы. С учетом выражения для катодного тока растворения оксида для катодного тока имеем:

$$i = i_o \exp \frac{\alpha n F}{RT} \left[vt - i \left\{ R_o + \frac{A \cdot \rho_{ox}}{nF \gamma S^2} (Q_m - Q_i) \right\} \right] \quad (2)$$

Корректность предложенного уравнения подтверждается расчетом удельного сопротивления оксидного слоя PbO₂ по преобразованному относительно ρ_{ox} уравнению (3).

$$\rho_{ox} = \frac{vt - iR_o - \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{i}{i_o}}{\frac{i \cdot A}{nF \gamma S^2} (Q_m - Q_i)} \quad (3)$$

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания в сфере научной деятельности в части проведения научно-исследовательских работ (фундаментальных научных исследований, прикладных научных исследований и экспериментальных разработок) и РФФИ (16-38-00816 мол_а).

Литература:

1. Слепушкин В.В., Рублинецкая Ю.В. Локальный электрохимический анализ // — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. — 312 с. — ISBN 978-5-9221-1251-2.

Методика определения глутатиона восстановленного методом инверсионной вольтамперометрии в присутствии ионов меди (II)

Лялина Е.И., Сивкова С.А., Козьминых В.В., Фокина А.И.
ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет», г. Киров,
sivkova-sveta@mail.ru

Глутатион – это уникальный трипептид, содержащийся в клетках не только всех эукариотических организмов, но и многих прокариотов. Одной из функций глутатиона является защита организма от действия тяжелых металлов (ТМ).

Для определения глутатиона применяются различные методы: хроматография, масс-спектрофотометрия, спектрофотометрия, амперометрическое и вольтамперометрическое определение с использованием различных электрохимических сенсоров. Предпочтение отдается чувствительным, простым и экспрессным методам анализа, поэтому разработка новых чувствительных, доступных и экспрессных методик для определения глутатиона в биологических объектах является актуальной задачей.

Ранее для инверсионного вольтамперометрического анализатора марки «Экотест-ВА» с вращающимся дисковым электродом была отработана и апробирована методика определения восстановленного глутатиона. Она обладает рядом преимуществ перед спектрофотометрическим методом определения восстановленного глутатиона, но у нее есть и ограничение. При анализе биологических объектов, контактирующих с солями ТМ, ионы металлов могут не полностью удаляться на этапе пробоподготовки и влиять на аналитический сигнал восстановленного глутатиона. Поэтому цель работы – отработка методики определения восстановленного глутатиона и проверка ее на правильность в присутствии ионов меди (II).

Использовали методы оценки показателей точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа представленные в РМГ 61-2003. Оценку правильности проводили согласно методу оценки показателей качества методики анализа с применением метода добавок в сочетании с методом разбавления.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-3964.2015.5.

Литература:

1. Гудина А.Н., Лялина Е.И., Фокина А.И. Методика определения восстановленного глутатиона методом инверсионной вольтамперометрии // Сборник материалов Всероссийской научной конференции «Механизмы устойчивости и адаптации биологических систем к природным и техногенным факторам» (22–25 апреля 2015 г.). – Киров: изд-во ООО «Веси», 2015. – С. 364–367.

рН-метрический анализ систем, содержащих гепарин, ион металла (железо (III)) и аминокислоту (аргинин, глицин)

Скобин М.И., Крюков Т.В.

ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет», г. Тверь,
roiuytrew246813@yandex.ru

Гепарин – биополимер класса гликозаминогликанов, синтезируется в печени и легких животных (рис. 1).

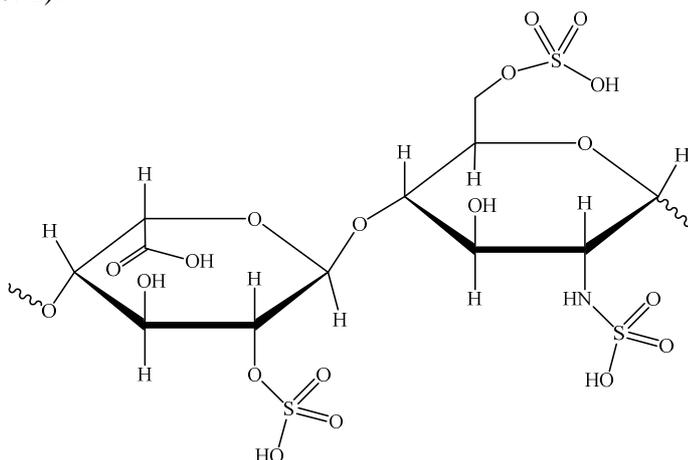


Рис.1. Структурная формула мономерного дисахаридного звена гепарина.

В форме натриевой или кальциевой соли гепарин широко используется в медицине как антикоагулянт прямого действия в составе различных лекарственных форм. Попадая в кровеносную систему гепарин способен образовывать устойчивые комплексы с катионами многих металлов, а также тройные комплексы с участием аминокислот. Связывание гепарина в комплексы с катионами металлов (Fe^{3+}) и аминокислотами, влияет на антикоагулянтную активность гепарина. Вследствие этого выделение в твердом состоянии в виде индивидуальных соединений и исследование двойных и тройных комплексов гепарина представляет значительный интерес.

Для определения значений рН, при которых доли тройных комплексов в растворах максимальны, и констант устойчивости проведено рН-метрическое титрование в модельных системах, соответствующих по значениям температуры (37°C), ионной силе (фоновый электролит $0,15 \text{ M NaCl}$) и интервалу изменения компонентов исследуемых растворов параметрам плазмы крови в соотношении компонентов $1 : 1 : 1$.

Для определения значений рН, при которых доли тройных комплексов в растворах максимальны, и констант устойчивости был применен метод математического моделирования химических равновесий (алгоритмы New DALSFЕК), использующий данные рН-метрии. Равновесия, формы, соответствующие им константы устойчивости и значения рН представлены в таблице:

Равновесие системы	$\lg\beta$	рН
$\text{Fe}^{3+} + \text{Hep}^{4-} + \text{Arg}^- \leftrightarrow \text{FeHepArg}^{2-}$	15.96 ± 0.19	3.1
$\text{Fe}^{3+} + \text{Hep}^{4-} + \text{Gly}^- \leftrightarrow \text{FeHepGly}^{2-}$	14.12 ± 0.26	2.4

Результаты исследования будут востребованы при создании баз данных экспертных систем, направленных на моделирование бионеорганических равновесий в плазме крови и других биологических жидкостях организма.

Разработка методики определения серебра в фармацевтической субстанции «аргамид» и оценка ее прецизионности

Скосырева Н.С.¹, Малахова Н.А.¹, Сараева С.Ю.¹, Полешко О.С.¹,
Мельникова О.А.², Петров А.Ю.²

1. ФГАОУ ВПО «Уральский Федеральный Университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург
skosyreva.nataly@mail.ru
2. ГБОУ ВПО «Уральский государственный медицинский университет»
г. Екатеринбург

Учитывая стратегию «ФАРМА-2020», основным направлением которой является импортозамещение, на базе кафедры фармации УГМУ были синтезированы серебряные соли сульфаниламидных препаратов, обладающие противомикробным и ранозаживляющим действием (Приоритетная справка на выдачу патента № 2015153574 от 14.12.2015 г.). В данных фармацевтических субстанциях регламентируется содержание серебра.

Целью настоящей работы является оптимизация пробоподготовки и оценка прецизионности методики определения серебра в субстанции «Аргамид» (серебряная соль сульфадимидина с содержанием серебра около 28 %) методом осадительного титрования с потенциометрической индикацией КТТ.

В результате исследования была подобрана минимально возможная навеска субстанции массой 0,05 г, которая полностью растворяется при кипячении в разбавленном 0,1 М растворе азотной кислоты в течение 5-7 мин. После охлаждения раствора, аликвоту 2,5 мл титруют потенциометрически 0,1 М раствором роданида калия (аммония). Используют двухключевой электрод сравнения, заполненный раствором нитрата калия, и серебряный толстопленочный индикаторный электрод, изготовленный нами на основе серебряносодержащей пасты ПСХП-1 (ООО НПП «Дельта-паста», г. Зеленоград, Россия), который сохраняет рабочие характеристики в течение 5 определений. Предложенный способ позволил в 10 раз уменьшить навеску дорогостоящей соли серебра и, тем самым, сократить время ее растворения в несколько раз по сравнению с известным способом [1]. Результаты оценки разработанной методики по показателю прецизионность согласно ОФС.1.1.0012.15 и ОФС.1.1.0013.15 [2] представлены в таблице. Относительная ошибка среднего результата ($\bar{\epsilon}$) не превысила диапазона референсных значений 0,5-1 %. Разработанная методика может быть рекомендована для включения в нормативно-техническую документацию для контроля качества разрабатываемой фармацевтической субстанции «Аргамид».

Сравнительная метрологическая характеристика результатов количественного определения серебра в различных сериях субстанции «Аргамид» (n = 5, P = 0.95)

Норматив	№ серии	s	$S_{\bar{x}}$, %	$\bar{x} \pm \Delta\bar{x}$	$\bar{\epsilon}$, %
Не менее 27,7 % и не более 28,2 %	1	0,01949	0,03106	28,066 ± 0,024	0,09
	2	0,02881	0,04627	27,850 ± 0,040	0,13
	3	0,01291	0,02308	27,965 ± 0,021	0,07

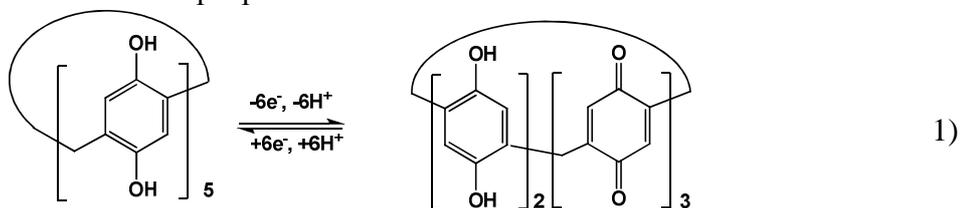
Литература:

4. Фармакопея США: USP 29; Национальный формуляр: NF 24: в 2 т.: [пер. с англ.]. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2009. – Т. 1. – 1720 с.: ил.
5. Государственная фармакопея Российской Федерации XIII издание. - М.: ФЭМБ, 2015. – Т. 1. – 1470 с.

Определение анионов органических кислот и ДНК с помощью вольтамперометрических сенсоров, включающих гибридные материалы ДНК - пиллар[5]арен

Смолко В.А., Шурпик Д.Н., Стойков И.И., Евтюгин Г.А.
Химический институт им.А.М.Бутлерова Казанского (Приволжского)
федерального университета, ул.Кремлевская, 18, 420008 г. Казань,
vas1993@yandex.ru

Разработан вольтамперометрический сенсор на анионы органических кислот и ДНК на основе стеклоуглеродного электрода, модифицированного углеродной сажей и пиллар[5]ареном. Имобилизацию проводили путем капельного нанесения суспензии компонентов слоя с последующим высушиванием на воздухе. Окисление-восстановление макроцикла (1) сопровождается образованием асимметричной пары пиков на циклической вольтамперограмме.



Инкубирование сенсора в растворе аналитов с последующим переносом в рабочий ГЕПЕС-буферный раствор приводило к закономерному изменению формы и высоты пиков за счет влияния анионов кислот на систему водородных связей агрегатов пиллар[5]арена и как следствие – на реакционную способность модификатора. Увеличение катодного тока пика было пропорционально концентрации органической кислоты в интервале концентраций 50 нМ – 10 мкМ (щавелевая кислота), 50 нМ – 5 мкМ (янтарная кислота), 50 нМ – 1 мкМ (глутаровая кислота), 0.5 мкМ – 0.1 мМ (гликолевая кислота) и 30 нМ – 0.1 мкМ (уксусная кислота). В аналогичных экспериментах с нативной ДНК предел обнаружения составил 0.1 – 0.5 пг/л в зависимости от источника. Сенсор позволяет проводить детектировать $(1 \div 5) \times 10^{-18}$ г ДНК в 10 мкл раствора. Взаимодействие ДНК с пиллар[5]ареном сопровождается образованием спиральных или циклических формирований субмикронного размера, установленных с помощью сканирующей электронной микроскопии (рисунок). Влияние ДНК на сигнал пиллар[5]арена закономерно меняется в присутствии агентов,



специфически взаимодействующих с ДНК. Так, реакция ДНК с сульфаметоксазолом, электростатически связывающимся с поверхностью ДНК, подавляет ее влияние на вольтамперные характеристики пиллар[5]арена, тогда как интеркалятор доксорубин, внедряющийся в спираль ДНК, снижает сигнал в случае низкомолекулярной ДНК из молока лосося и трески и увеличивает – в случае высокомолекулярной ДНК из эритроцитов цыпленка. Также показана возможность обнаружения окислительного повреждения ДНК, закономерно снижающего ток пика восстановления пиллар[5]арена с увеличением времени контакта.

Исследования проводили при поддержке Российского научного фонда (грант 14-13-00058).

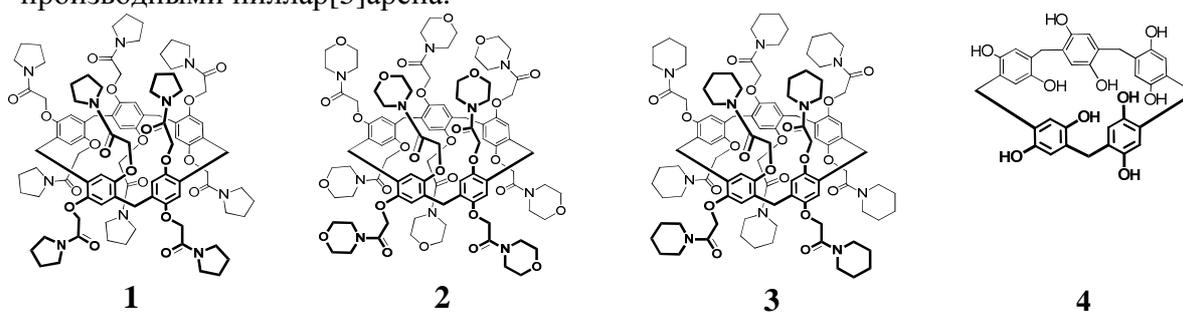
Потенциометрические твердоконтактные сенсоры на основе макроциклических лигандов

Сорвин М.И., Габидуллина И.И., Белякова С.В., Стойкова Е.Е., Шурпик Д.Н.,
Стойков И.И., Евтюгин Г.А.

Химический институт им.А.М.Бутлерова Казанского (Приволжского)
федерального университета, г. Казань, 420008, ул.Кремлевская, 18,
smi9999@mail.ru

Создание современных средств экспресс-анализа, предназначенных для определения состава объектов контроля вне лабораторной базы, является актуальным направлением развития современной аналитической химии. К числу таких средств относятся потенциометрические твердоконтактные сенсоры, перспективные в области биомедицинской химии, охраны окружающей среды, контроля производственных процессов, а также при определении состава продуктов питания, лекарственных препаратов и биодобавок.

Нами разработаны потенциометрические сенсоры на основе печатных графитовых электродов, модифицированных углеродной пастой и новыми рецепторами – производными пиллар[5]арена.



Чувствительный слой сенсора получали, диспергируя ультразвуком углеродную пасту, используемую для трафаретной печати планарных электродов, в диметилформамиде с последующим добавлением к получаемой дисперсии раствора рецептора в органическом растворителе. Смесь наносили на рабочую часть печатного электрода и высушивали. Аналогичным образом изготавливали электроды на основе стеклоуглерода с капельным нанесением дисперсии для контроля влияния вспомогательных компонентов пасты на сигнал сенсора.

Установлена возможность определения от 1.0×10^{-6} до 1.0×10^{-2} М катионов железа (III), серебра (I) и меди (II). Установлена обратимость изменения потенциала сенсора при проведении измерений в растворах аналитов разных концентраций, а также зависимость аналитических характеристик сенсоров от природы рецептора. Супернёрнстовский наклон градуировочной зависимости железа (III) и серебра (I) предполагает регистрацию окислительно-восстановительного потенциала системы. Проведена оптимизация состава и способа получения поверхностного слоя с целью повышения устойчивости отклика и его чувствительности к аналиту. Определена селективность отклика сенсоров на ионы меди (II) методом отдельных растворов. Установлена возможность определения ионов меди в присутствии 100-1000-кратных избытков ионов щелочных, щелочно-земельных и тяжелых металлов. Разработанный сенсор на основе пилларарена **3** был апробирован в определении ионов серебра в лекарственном препарате «Аргосульфам».

Исследования проводили при поддержке Российского научного фонда (грант 14-13-00058).

Использование органо-модифицированного электрода для определения сурьмы в продуктах выстрела методом инверсионной вольтамперометрии

Сорокин И.А., Квашенникова Н.А.

Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, nikel527@mail.ru

Сурьма входит в состав капсуля-воспламенителя и при производстве выстрела оседает на пораженном объекте, на руках и одежде стрелявшего. Данный элемент мало распространен в быту и поэтому определение сурьмы используется при решении криминалистических задач. Для определения сурьмы в криминалистике используются контактно-химические методы, рентгенофлуоресцентный анализ, методы атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии, в тоже время определение сурьмы возможно и электрохимически, в частности методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ) на ртутно-пленочном электроде, но использование ртути является недостатком.

Целью работы является разработка способа модифицирования серебряного электрода солями арендиазония и методики вольтамперометрического определения сурьмы в продуктах выстрела.

На основе литературных данных, в качестве модификатора выбрана соль арендиазония тозилата с $-NH_2$ – группой в качестве заместителя. Модифицирование электрода проводили путем опускания серебряного электрода в раствор модификатора концентрации 0,2мг/мл. Рабочие условия вольтамперометрического определения сурьмы подобраны экспериментально. Проверка правильности определения осуществлялась методом «введено-найдено». Содержание сурьмы определяли в трех фрагментах материала мишени после выстрела из пистолета Макарова с дистанции 50см (1 фрагмент - на расстоянии 0-10мм от центра пулевого повреждения, 2 фрагмент - на расстоянии 25-50мм от центра пулевого повреждения, 3 фрагмент - на расстоянии 100-150мм от центра пулевого повреждения). Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Распределение содержания сурьмы при удалении от центра пулевого повреждения

Расстояние от центра пулевого повреждения, мм	Концентрация, мг/кг
0-10	67,44
25-50	38,09
100-150	4,28
фон	0,10

Из таблицы видно, что распределение сурьмы на мишени по мере отдаления от центра повреждения концентрация сурьмы уменьшается и приближается к фоновому значению.

Нами показано что, электрод, модифицированный солью арилдиазония тозилата с $-NH_2$ – группой в качестве заместителя, обладает высокой чувствительностью к солям $Sb(+3)$ и характеризуется хорошей воспроизводимостью аналитического сигнала, и в дальнейшем может быть использован для определения сурьмы в продуктах выстрела.

Электрохимические характеристики новых гибридных материалов полианилина и ДНК

Степанова В.Б., Куликова Т.Н., Стойкова Е.Е., Евтюгин Г.А.
Химический институт им.А.М.Бутлерова Казанского (Приволжского)
федерального университета, ул.Кремлевская, 18, 420008 г. Казань,
vas1993@yandex.ru

Полианилин – перспективный материал для использования в составе электрохимических сенсоров и биосенсоров благодаря таким его качествам как электропроводность, электрооптические свойства, pH-чувствительность стационарного потенциала и возможности модификации полиионными компонентами. Функционирование сенсоров с включением полианилина ограничено областью допирования полианилина, в основном находящейся в кислой области. Ранее [1] нами были предложены условия электрохимического синтеза полианилина из сред с пониженной кислотностью и показаны возможности включения нативной ДНК в растущую пленку полимера на стадии электрополимеризации.

В данной работе нами изучены механизмы влияния ДНК и условий полимеризации на электрохимические свойства гибридных материалов методами хроноамперометрии, циклической вольтамперометрии и спектроскопии электрохимического импеданса.

Установлена возможность регистрации переходной области допирования при умеренных pH 4-6 по морфологии и величине скачка тока на хроноамперограммах (рисунок). Показано, что введение ДНК увеличивает степень допирования полимера и уменьшает pH образования формы эмералдина.

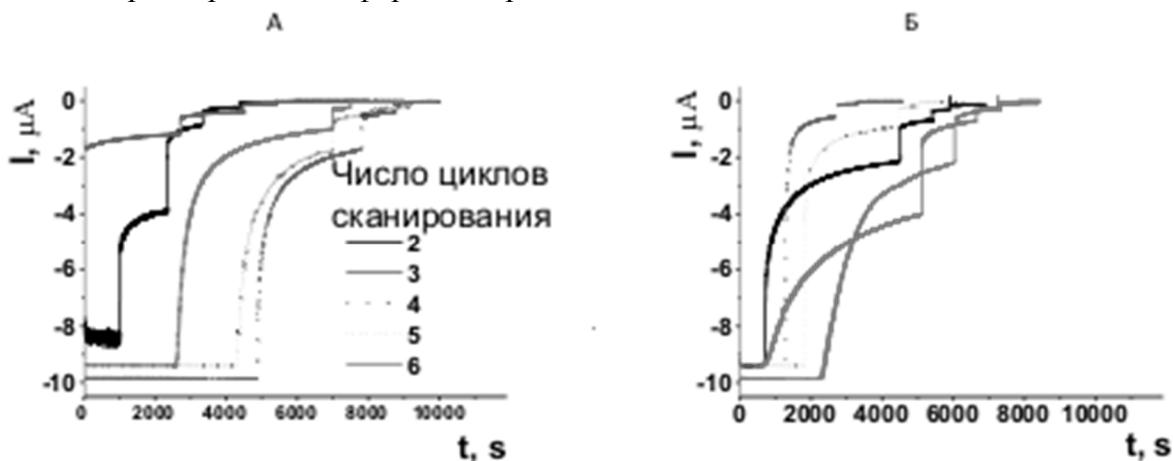


Рисунок. Влияние числа циклов сканирования потенциала и доксорцибина ($F = 0$, < -10 нМ) на переходную область допирования полианилина.

ДНК в составе гибридного покрытия сохраняет способность к взаимодействию с интеркаляторами, что открывает возможность определения до 1 нМ доксорубина в присутствии других лекарственных препаратов ионного механизма действия.

Исследования проводили при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 14-03-00409).

Литература:

1. R. Shamagsumova, A. Porfireva, V. Stepanova, Y. Osin, G. Evtugyn, T. Hianik, Sens. Actuators B 220 (2015) 573-582.

Потенциометрический сенсор для определения красителя E-133 в напитках

Чернова Р.К., Варыгина О.В., Стрелкова К.В.

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского
varigini@mail.ru

Одним из синтетических пищевых красителей, является «Синий блестящий», (международный код E-133) -триарилметановый краситель: динатрий -3(N-этил-N-(4-((N-этил-N-(3-сульфонатобензил)-амино) фенил)(2-сульфонато-фенил)метил)-2,5-цикло-гексадиен-1-илиден)аммониометил)-бензосульфат. Содержание красителя нормируется, т.к. его избыток может вызывать аллергию, приступы астмы. Для экспрессного определения E-133 без сложной пробоподготовки в продуктах питания перспективны потенциометрические сенсоры. В настоящей работе предложен и применен на практике твердоконтактный пленочный потенциометрический сенсор для определения содержания E-133 в продуктах питания. Ионофор - ионный ассоциат E-133 и цетилпиридиния хлорида (ЦП) (E-133:ЦП=1:3). Для получения поливинилхлоридной мембраны ионофор растворяли в дибутилфталате, добавляли циклогексанон и поливинилхлорид при 50⁰-80⁰С, непрерывно перемешивании до полной гомогенизации раствора. Варьированием концентрации компонентов устанавливали их оптимальное соотношение в мембране. Высушенная на воздухе полимерная мембрана наносилась на поверхность графитового электронного проводника и закреплялась. Толщина мембраны составляла 0,5 мм. Кондиционировали полученный сенсор в течение суток в 10⁻² М растворе E-133 с последующей промывкой деионизованной водой. В этих условиях получена суб-нернстовская зависимость отклика сенсора (-13,6±0,5 мВ) при теоретически возможной величине для трехзарядного аниона 19,7 мВ на порядок величины активности. Однако дополнительным предварительным кондиционированием сенсорной мембраны (1-2 часа) в растворе красителя перед измерением можно повысить значения до -17,8±0,2 мВ. Время установления стационарного потенциала электрода 2 мин. Область линейной зависимости потенциала от -lgC составляет 10⁻² - 10⁻⁷ М. Интервал измеряемых потенциалов варьирует от - 60 до +140 мВ. При построении калибровочных графиков электроды предварительно кондиционировали в 10⁻² М растворе красителя (1-2 часа) и в течение 30 мин в деионизованной воде. Измеряли потенциал ячейки начиная с наиболее разбавленных растворов. При работе электрода в течение недели заметного дрейфа потенциала не наблюдалось. Рабочий интервал рН=2-10. Отмечена высокая стабильность работы сенсора в интервале температур 20⁰-60⁰С. Дрейф потенциала составлял 2-3 мВ/сут. Срок жизни электрода до 3-х месяцев. Методом бионных потенциалов исследована селективность сенсора по отношению к 15 неорганическим и 5 органическим ионам. Отмечена высокая селективность сенсора: коэффициент селективности (КС) для неорганических ионов составляет 10⁻⁴,10⁻⁵, из органических ионов наиболее сильное мешающее действие оказывают СПК E-122 (азорубин С), для которого КС=4,8.10⁻¹ и E-110 (блестящий желтый), имеющий КС = 3,7.10⁻². Электрод применен для определения E-133 в напитке «Poweride» разных партий. Содержание красителя составляло от 20,3 до 29,7 мг/л. Правильность результатов проверена экстракционно-фотометрическим методом. Погрешность определения не превышала 5%.

Хроноамперометрический метод определения оксидантной активности хлорированной воды.

Тарасов А.В.

Уральский государственный экономический университет

г. Екатеринбург

tarasov_a.v@bk.ru

Проблема химического загрязнения воды и ее последствия для организма человека относятся к вопросам санэпидблагополучия и социально-гигиенического мониторинга (СГМ). Эти вопросы занимают особое место в Законе РФ «О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения» (30 марта 1999 г. № 52-ФЗ) и в Концепции национальной безопасности России.

Одним из основных требований, предъявляемых к питьевой воде, является отсутствие патогенных бактерий, вирусов и микроорганизмов. В связи с этим, независимо от схемы водоподготовки, стадия дезинфекции воды перед подачей потребителю обязательна.

Самым распространенным методом дезинфекции воды было и остается хлорирование, сопровождающееся обогащением воды галогенсодержащими соединениями (ГСС), которые являются основными источниками поступления оксидантов в организм человека. Это ведет к изменению оксидант/антиоксидантного статуса организма и, естественно, требует мониторинга оксидантной активности воды. Поскольку оксидантные свойства хлорированной воды определяются суммой веществ, интегральный параметр является максимально информативным. В качестве такого параметра мы использовали интегральную оксидантную активность, для определения которой предложили новый вариант хроноамперометрического метода.

В качестве источника информации использовали ток, протекающий в процессе восстановления гексацианоферрата (III) калия, возникшего в результате взаимодействия гексацианоферрата (II) калия с оксидантами пробы. Определение оксидантной активности воды проведено с использованием золотого индикаторного электрода в трехэлектродной электрохимической ячейке в присутствии индифферентного электролита 1М КСl. Результаты анализа предложенным в настоящей работе хроноамперометрическим методом хорошо согласуются с данными стандартизированных методик титриметрии [1, 2]. Минимальная определяемая концентрация оксидантов (окислителей) в воде предложенным методом составляет $2 \cdot 10^{-6}$ М, что ниже предельно допустимых концентраций [3].

Литература:

1. Вода питьевая. Методы определения содержания остаточного активного хлора [Текст]: ГОСТ 18190 – 72. – Введ. 1972-10-25. – М.: Стандартиформ, 2009. – 6 с.
2. Вода питьевая. Метод определения остаточного активного (общего) хлора на месте отбора проб [Текст]: ГОСТ Р 55683 – 2013. – Введ. 2013-10-31. – М.: Стандартиформ, 2014. – 15 с.
3. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы [Текст]: СанПиН 2.1.4.1074-01: утв. Глав. гос. санитарным врачом РФ Онищенко Г. Г. 26.09 2001. – М., 2002. – 62 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках проекта №1458.

Электрохимическая аттестация новых исэ на основе сложных оксидов

Ширяева Л.Н., Плехов Е.И., Тимофеев А.Л., Мальцева В.О., Подкорытов А.Л., Штин С.А.

Уральский Федеральный университет, г. Екатеринбург,
Anatoliy.Podkorytov@urfu.ru

Особенности кристаллической структуры, в сочетании с ионно-электронной проводимостью и устойчивостью к кислым средам, не исключают возможности практического применения некоторых ниобатов в качестве электрохимических сенсоров, в частности, для количественного определения ионов тяжелых металлов в объектах окружающей среды и технологических растворах. Разработка новых ионоселективных электродов (ИСЭ) является одним из приоритетных направлений современной потенциометрии, а поиск нетрадиционных электродноактивных материалов для создания мембран ИСЭ приобретает все большее значение [1].

В работе изучено электрохимическое поведение новых сложных оксидов на основе ниобатов и танталатов двухвалентных металлов, содержащих катионы тяжелых металлов. В работе изучены структуры перовскита, слоистого перовскита, криолита, пирохлора и $\text{II-Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$. Проведен синтез следующих соединений: $\text{Pb}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ta}_2\text{O}_{11}$, $\text{Ni}_{4-x}\text{Me}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{Pb}_{4-x}\text{Me}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{Sr}_{6-x}\text{Me}_x\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ (Me – Ni, Cu, Zn), $\text{Pb}_{2-x}\text{M}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$ (M – Ca, Sr), $\text{Sr}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$ и $\text{Ni}_4\text{Nb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_9$.

На основе указанных соединений изготовлены ионоселективные электроды двух типов: пленочные и угольно-пастовые. Пленочные электроды изготовлены с использованием различных полимеров в качестве связующего: полистирола, полиметилметакрилата, поливинилхлорида. Содержание электродноактивного вещества в угольно-пастовых электродах варьировалось от 10 до 30 масс. %. В качестве связующего использовалось вазелиновое масло.

Изучены основные характеристики электродов: область линейности, крутизна основной электродной функции ИСЭ, время отклика. Было определено влияние кислотности на отклик изготовленных электродов. Также установлены допустимые содержания мешающих компонентов (K^+ , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+}) методом смешанных растворов с постоянным содержанием мешающих ионов.

Показана принципиальная возможность применения созданных свинец-, цинк- и медьселективных электродов в ионометрии. ИСЭ на основе ниобатов $\text{Pb}_{1.9}\text{Ca}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Pb}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_7$ и $\text{Sr}_{1.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_7$ рекомендованы как индикаторные для определения ионов свинца (II) и меди (II) методом прямой потенциометрии и потенциометрического титрования. В качестве титранта в осадительном титровании свинецсодержащих растворов пригоден раствор сульфата калия, для медьсодержащих растворов – раствор гексацианоферрата (II) калия.

Сконструированные ИСЭ рекомендованы для дальнейшей апробации и последующего внедрения в аналитическую практику.

Литература:

1. Подкорытов А.Л., Штин С.А., Кудакеева С.Р. Сложные оксиды на основе ниобатов двухвалентных металлов. - Saarbrücken: LAP Lambert Academic Publishing. 2012. – 163 с.

Определение констант ионизации пиридилалкилированных аминополимеров методом потенциометрического титрования отдельных навесок

Тиссен О.И., Лукинских В.А., Лакиза Н.В., Неудачина Л.К., Пестов А.В.⁽¹⁾

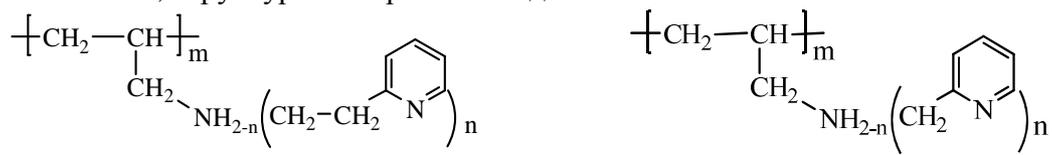
Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

⁽¹⁾Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН, г. Екатеринбург,
ул. С.Ковалевской/Академическая, 22/20

tissen@k66.ru

Для мониторинга содержаний различных токсикантов при анализе загрязнения окружающей среды в течение последних десятилетий широко применяются органические и неорганические хелатообразующие сорбенты, обеспечивающие более быстрый, точный и дешевый метод анализа, что делает возможным их использование в аналитических лабораториях. Кислотно-основные свойства хелатообразующих сорбентов являются их важной характеристикой и в значительной мере определяют селективность полимеров. Поэтому данная работа направлена на исследование протолитических свойств новых хелатных полимеров на основе полиаллиламина.

Объекты исследования настоящей работы – полимерные хелатные сорбенты: пиридилэтилированные (ПЭПАА) и пиридилметиловые (ПМПАА) полиаллиламины, структуры которых выглядят соответственно:



где n – степень функционализации.

Для определения кислотно-основных свойств полимерных сорбентов был использован метод потенциометрического титрования. Этот метод позволяет установить наличие определенных групп в полимерном сорбенте, рассчитать их константы диссоциации. Вследствие слишком медленного установления равновесия в системе для выполнения титрования в данной работе был использован метод отдельных навесок.

Таблица 1 – Константы ионизации ФАГ полиаллиламинов

Сорбент (степень функционализации)	pK _b аминогруппы	pK _b пиридилэтильной группы
ПЭПАА-1 (0,88)	6,82	7,13
ПЭПАА-2 (0,40)	6,80	7,22
ПМПАА-1 (0,95)	7,55	8,13
ПМПАА-2 (0,30)	7,58	8,22

Сравнение констант ионизации мономерного органического реагента – пиридина (pK_b=8.82) с аналогичными величинами соответствующих ФАГ сорбентов позволяет сделать вывод, что введение алкильных заместителей в пиридиновое кольцо увеличивает его основность вследствие положительного индуктивного эффекта алкила.

Работа выполнена при финансовой поддержке: гранта Президента РФ МК МК-5745.2013.3; РФФИ, проект 14-03-31849 мол_а.

Влияние состава сольватирующих минерально-органических сред на электрохимические характеристики аналитов

Трубачев А.В., Трубачева Л.В.*

Удмуртский научный центр УрО РАН, г.Ижевск, udnc@udman.ru

*Удмуртский государственный университет, г.Ижевск, trub12@mail.ru

Исследование влияния минерально-органических растворителей с высокой сольватирующей способностью (МОРС) на стандартные электродные потенциалы и ЭДС имеет важное значение для электроаналитической химии в связи с определением параметров, позволяющих прогнозировать протекание электрохимических процессов, ответственных за формирование аналитического сигнала. На основе анализа уравнения, связывающего свойства электродов и энергетические характеристики взаимодействия ионов металлов с растворителем, с величиной ЭДС, зависимости E^0 от свойств растворителя, а также изменения ЭДС при переходе от воды к органическому растворителю можно сделать вывод, что стандартные электродные потенциалы описываются теми же зависимостями, что и значения E^0 . Минерально-органические растворители оказывают существенное влияние на вольтамперометрические характеристики веществ, а применение органических растворителей как составной части МОРС расширяет возможности электрохимических методов анализа. В вольтамперометрии используют преимущественно дипольные апротонные растворители, отличающиеся хорошей растворяющей способностью в отношении органических и неорганических соединений, а также более широким диапазоном рабочих потенциалов. Влияние МОРС на потенциалы пиков вольтамперных кривых обуславливается изменением стандартного электродного потенциала электровосстанавливающегося (электро-окисляющегося) вещества, механизма восстановления, образованием электрохимически-активных комплексных сольватов и нанокластерных структур различного состава в зависимости от соотношения компонентов МОРС, другими факторами. При прочих равных условиях, увеличение донорного числа растворителя приводит к сдвигу потенциала электровосстановления в область более отрицательных значений. Изменение предельных токов аналитов в зависимости от состава МОРС является результатом комплексного сочетания разных факторов. Так, значение коэффициента диффузии зависит от степени сольватации и вязкости среды, число электронов, участвующих в электродном процессе, может изменяться при замене протонных растворителей на апротонные, в среде которых которых отдельные элементарные стадии электродного процесса разделяются по отношению друг к другу, а на вольтамперограмме образуется несколько сигналов. Изменение значения предельного тока может быть вызвано также химическим взаимодействием аналита с растворителем, изменением pH среды, степени адсорбируемости деполяризатора на электроде. Растворитель может оказывать каталитическое действие на электровосстановление (окисление) некоторых соединений. В целом, в зависимости от природы предельного тока его значение будет определяться влиянием качественного и количественного состава МОРС на те или иные стадии электрохимического процесса. Специфические свойства МОРС, связанные с высокой сольватирующей способностью, дифференцирующим действием, координационными возможностями и сравнительно высокой электрохимической устойчивостью, определяют дальнейшие перспективы их использования в ЭМА.

Оценка возможности реализации процесса локального «растворения-осаждения» медных покрытий в инверсионных методиках ЛЭА

Черепанов И.С., Трубачев А.В.*

Удмуртский государственный университет, г.Ижевск, cherchem@mail.ru

*Удмуртский научный центр УрО РАН, г.Ижевск, udnc@udman.ru

Локальный электрохимический анализ медных покрытий в инверсионном варианте требует в ряде случаев «восстановления» растворенного участка. Экспериментально реализовано и изучено «растворение-осаждение» медных покрытий с использованием двухзондовой ячейки с плоскопараллельными электродами в составе автоматизированной системы управления движением зонда. Осаждение проводилось в трех вариантах: на базовую поверхность, на поверхность подложки после анодного снятия покрытия и на поверхность подложки, подготовленной после электрорастворения (вытравленное «окно»). Операции подготовки включали механическую обработку, активирование и промывку. Основное требование к восстановленному микроучастку – надежное сцепление с основой. Сцепление гальванического осадка с поверхностью подложки через анодные слои достигается за счет возникновения химических связей между металлом и составными частями слоев. Покрытия более высокого качества на подготовленной поверхности осаждались из электролитов с добавками ПАВ. Прочность сцепления покрытий с подложкой проверяли стандартным методом нагрева. Образец с медным покрытием на стальной подложке анодно растворяли в заданном количестве точек поверхности, часть участков подвергали обработке под покрытие, после чего проводили катодное осаждение при описанных выше условиях и затем помещали в сушильный шкаф при температуре 200⁰С на 1 час. Для покрытий, осажденных на неподготовленную поверхность, фиксировали наличие признаков отслоения. Изучение процесса осаждения меди в нестационарном режиме не выявило существенных преимуществ по сравнению с постоянно-токовым режимом. Работа в реверсивном режиме осложнялась малой площадью рабочего электрода: во время анодных импульсов через электрод течет существенный ток, что вызывает быструю пассивацию электрода и ячейка начинает «запирать» обратное направление. Осаждение пульсирующим током (однополупериодное выпрямление) оказалось эффективнее для осаждения на неподготовленную после анодного снятия поверхность. Реализация проточной схемы процесса осаждения позволяет интенсифицировать процесс, при этом электролит подается в зону реакции через стеклянный капилляр, введенный в верхнюю часть ячейки на расстоянии 3 мм от рабочего электрода, с помощью пневмонасоса. Качество покрытий (до 9 мкм), полученных в проточной системе, практически не отличается от такового для перемешиваемого электролита, причем в последнем случае шероховатость покрытий несколько ниже, а размерность выше. Для толстых покрытий необходимость принудительного обмена электролита становится все более существенной с ростом толщины покрытия. В системах без протока осаждение также возможно, но в связи с необходимостью работы при невысоких плотностях тока, интенсивность осаждения несколько снижается. Сформулированы основные требования к процессам осаждения медных покрытий в условиях восстанавливающего варианта интегрального электрохимического контроля.

Прямое вольтамперометрическое определение индия в сплавах галлия с применением диметилформамидсодержащих фоновых электролитов

Трубачев А.В., Трубачева Л.В.*

Удмуртский научный центр УрО РАН, г.Ижевск, udnc@udman.ru

*Удмуртский государственный университет, г.Ижевск, trub12@mail.ru

Индий содержится в сплавах галлия, имеющих практическое значение в технике и технологии, на уровне целочисленных процентных количеств. Как правило, существующие способы определения индия в таких объектах предусматривают процедуры отделения основы, либо дополнительной маскировки компонентов матрицы. Эффективным подходом в решении данной аналитической задачи является использование вольтамперометрии с применением сольватирующих минерально-органических сред, содержащих диметилформамид (ДМФ), в качестве фоновых электролитов [1]. Установлено, что индий (Ш) восстанавливается на электроде в хлорноокислых (рН 3,0) 1-6 М растворах ДМФ с образованием хорошо выраженного катодного пика тока в области потенциалов от -1,28 до -1,35 В (нас.к.э., $v=0,2\text{В/с}$). В исследованном интервале концентраций ДМФ электро-восстановление индия (Ш) протекает необратимо. Изучение зависимостей плотности катодного тока индия (Ш) от скорости сканирования потенциала в растворах с различной концентрацией органического растворителя показало, что ток электро-восстановления индия (Ш) носит диффузионно-кинетический характер и линейно зависит от его содержания в анализируемом растворе в области концентраций $C_{\text{In(Ш)}} = 2,0 \cdot 10^{-5} - 1,2 \cdot 10^{-3}$ М. Оценено влияние добавок в анализируемый раствор других сильно сольватирующих органических растворителей, в частности диметилсульфоксида (ДМС), на вольтамперометрическое поведение индия (Ш). Найдено, что увеличение концентрации добавки ДМС от 1 до 3 М приводит к сдвигу потенциала электровосстановления индия (Ш) в область более положительных значений, при этом значение предельного тока практически не изменяется. Изучено влияние галлия (Ш) и компонентов матрицы (олово, сурьма, висмут, цинк, свинец и других) на вольтамперометрическое поведение индия (Ш) в диметил-формамидсодержащих хлорноокислых электролитах. Галлий (Ш) в указанных условиях восстанавливается на электроде в области потенциалов -1,8 – -1,9 В и при разности потенциалов электровосстановления $\Delta E_{\text{Ga/In}} = 500$ мВ не оказывает влияния на пик тока индия (Ш). При введении добавки ДМС в электролит величина этой разности возрастает до 600 мВ, что создает условия для определения индия при 100- и более кратном избытке в растворе галлия (Ш). Ионы олова (IV), сурьмы (V), висмута (Ш), цинка (II), свинца (II), меди (II), кадмия (II), селена (IV) и теллура (IV) также не оказывают влияния на определение индия (Ш). Установленные закономерности электрохимического поведения индия (Ш) в диметил-формамидсодержащих фоновых электролитах позволили предложить методику прямого вольтамперометрического определения индия (Ш) в сплавах галлия, заключающуюся в растворении навески сплава в 1 М хлорной кислоте, доведении объема аликвоты полученного раствора до необходимых соотношений ДМФ и ДМС и съемке вольтамперограммы в соответствующей области потенциалов. Содержание индия в сплаве устанавливается по методу добавок с использованием стандартного раствора индия (Ш).

Литература:

1.Шумилова М.А., Трубачев А.В. Журн.аналит химии, 2015. Т.70. № 7. С.754-757.

Химико-аналитическое использование неводных растворителей для потенциометрического титрования с использованием металлических электродов

Утепкалиева Г.И., Кунашева З.Х., Маханова Н.К.
Западно-Казахстанский государственный университет им. М. Утемисова,
г.Уральск.
Kunasheva@mail.ru, gulnura_west@mail.ru

Возможности использования неводных растворов для анализа широкие. Из литературных данных известно, что по сравнению с водными растворами исследование неводных растворов имеет свои особенности и специфические трудности, исключающие возможность непосредственного использования экспериментальных методов и приемов, разработанных при исследовании водных растворов. Ранее нами были проведены потенциометрические измерения электроаналитических характеристик в водных растворах электролитов ряда электродов, изготовленных из металлических свинца, олова и их сплавов, титана, молибдена и вольфрама.

Целью настоящей работы являлась определение электродной функции вольфрамового, молибденового и титанового электродов в неводных растворах.

Анализ источников литературы в области применения индикаторных металлических электродов в неводных растворителях показал, что они часто используются в инверсионно-вольтамперометрическом методе. Все реже используются в потенциометрии с неводными растворителями и перечень этих работ невелик.

В работе использованы неводные растворы, содержащие ионы меди (II) и свинца (II) в растворителях (этанол, ацетон, уксусная кислота) для определения электроаналитических характеристик вольфрамового, молибденового, титанового металлических электродов.

Определены электроаналитические характеристики вольфрамового, молибденового, титанового электродов в неводных растворах, содержащих ионы меди (II) и свинца (II). На основе экспериментальных исследований приведены сравнительные данные по функционированию индикаторных электродов по отношению к ионам Cu(II) в растворе этилового спирта, ацетона, уксусной кислоты и результаты тангенса угла наклона расположены в ряду: этанол - $W > Ti > Mo$, ацетон - $W > Mo > Ti$, уксусная кислота - $W > Mo > Ti$. Анализ экспериментальных данных показал, что вольфрамовый электрод проявляет наибольшую чувствительность к ионам Cu^{2+} , затем по чувствительности располагается титановый электрод и наименьшей чувствительностью обладает молибденовый электрод. Однако во всех случаях тангенс угла наклона индикаторных электродов выше, чем нернстовская зависимость.

На основании полученных экспериментальных данных по выбору неводных растворителей для потенциометрического титрования определены наиболее подходящие органические растворители. Результаты, полученные с исследуемыми электродами, хорошо воспроизводимы в растворах ионов солей свинца и меди в неводных растворах по истечению времени. При использовании органических растворителей, таких как: ацетон, этанол, уксусная кислота можно описать характер протекания электрохимических процессов с участием ионов меди (II) и свинца (II), протекающих на поверхности электродов.

Показана возможность определения ионов меди в модельных растворах с комплексонометрическим титрованием в неводной среде с электродами, которая позволяет расширить область применения металлических электродов, и могут быть рекомендованы при титровании тяжелых металлов в объектах окружающей среды.

Определение истинной поверхности электрода методом инверсионной вольтамперометрии

Шашков А.Б., Оськина Ю.А., Колпакова Н.А.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Россия, г. Томск, msmtolya@yandex.ru

Токи как катодных, так и анодных процессов в электрохимических методах анализа зависят от площади поверхности электрода. Введение на поверхность электрода модификаторов увеличивает истинную поверхность электрода. В литературе описаны несколько способов оценки истинной поверхности электрода: по адсорбционным пикам водорода и кислорода при использовании в качестве модификаторов таких элементов, как платина, родий, золото и др.

Целью данной работы было оценить истинную поверхность электрода по анодным пикам окисления бинарных систем ртуть - платина и ртуть-родий с поверхности графитового электрода.

Все измерения проводились на вольтамперометрическом анализаторе ТА-4 производства НПП «Томьаналит» (г. Томск) в комплекте с ПК. Для измерения тока использовали трехэлектродную ячейку, в которой рабочим электродом служил импрегнированный полиэтиленом низкого давления графитовый электрод (ГЭ), электрод сравнения и вспомогательный электрод – насыщенный хлоридсеребряный (ХСЭ). Перемешивания растворов осуществлялось путем вибрирования индикаторного электрода. Деаэрирование растворов не проводилось. Электроосаждение компонентов бинарных сплавов ртуть – платина и ртуть-родий проводилось из растворов 1М HCl, содержащих ионы двухвалентной ртути и ионы $PtCl_4^{2-}$ или $RhCl_6^{3-}$. Электроосаждение бинарных сплавов проводилось при потенциале предельного тока ртути -1,0 В. Анодное растворение бинарного сплава осуществлялось при линейно меняющемся потенциале со скоростью развертки 0,05 В/с в диапазоне потенциалов от минус 0,2 до плюс 0,7 В.

Из литературных данных известно, что при электроокислении осадков ртуть-платина и ртуть-родий на вольтамперной кривой наблюдается пик электроокисления фазовой ртути и пики селективного электроокисления ртути из ИМС с платиной или родием. Характер изменения тока электроокисления фазовой ртути представляет собой кривую с максимумом тока. При введении платины или родия в электрохимический осадок, ток ртути в начале увеличивается, а затем он экспоненциально уменьшается. Увеличение тока фазовой ртути обусловлено увеличением поверхности электрода за счет наноструктурированного осадка платины или родия. При более положительных потенциалах на анодной вольтамперной кривой наблюдаются анодные пики, обусловленные селективным электроокислением ртути из ИМС с платиной или родием. Площадь под этими пиками тоже зависит от поверхности осажденных платины и родия. В работе разработана методика оценки истинной поверхности электрода путем сравнения площадей под анодными пиками электроокисления фазовой ртути и пиками селективного электроокисления ртути из ИМС с платиной или родием.

Правильность проводимых расчетов оценивалась путем сравнения полученных данных с данными по оценке истинной поверхности электрода по адсорбционным пикам водорода или кислорода на осадке платины или родия.

Работа выполнена в рамках Государственного задания «Наука» № 3805 (1.1488.2015).

Инверсионно-вольтамперометрическое определение микроколичеств витамина В₁₂

Щеглова Н.В., Ефимова А.С., Медовиков Д.В.
Сибирский федеральный университет, г. Красноярск,
nat42315274@yandex.ru

Одним из главных направлений развития современной аналитической химии является разработка эффективных методов исследования и анализа органических соединений, имеющих фармацевтическое значение. Это актуально в настоящее время, когда на рынке все чаще появляются некачественные фармпрепараты. Применение метода инверсионной вольтамперометрии благодаря таким характеристикам, как низкий предел обнаружения веществ, селективность и точность, является актуальным при исследовании содержания витамина В₁₂, что позволяет успешно решать проблемы качества препаратов.

Как и все витамины, витамин В₁₂ является регулятором обмена веществ в организме человека, обладает липотропным действием, стимулирует рост у детей и помогает бороться с анемией (способствует синтезу гемоглобина). Основной структуры молекулы витамина В₁₂ является корриновое кольцо. В центре этой структуры располагается ион кобальта. Суточная потребность человека в витамине В₁₂ составляет около 3 мкг. Благодаря низкой стоимости оборудования, простоте, экспрессности и селективности, вольтамперометрические методы анализа способны конкурировать со стандартными фармакопейными методами.

Предлагаемая нами методика инверсионно-вольтамперометрического определения витамина В₁₂ включает в себя предварительную подготовку пробы путем минерализации (разрушение витамина В₁₂ под действием УФ-облучения) с последующим анализом водного раствора на Со²⁺. Для деструкции молекул цианокобаламина использовали встроенный в анализатор ТА-4 УФ – облучатель, который позволяет проводить разрушение веществ непосредственно в процессе анализа. Предварительно установили минимальное время облучения, необходимое для полного разрушения витамина В₁₂ с концентрацией 1 мг/л (240 сек).

Принцип инверсионно-вольтамперометрического определения кобальта основан на предварительной адсорбции диметилглиоксимата кобальта на индикаторном ртутно-пленочном электроде с последующим катодным восстановлением. Потенциал максимума катодного пика – минус 1,2 В. Массовая концентрация элемента в пробе определялась по методу добавок аттестованной смеси элемента. В качестве фона использовали аммиачно-хлоридный раствор. Потенциал начала развертки минус 0,95 В. Потенциал конца развертки минус 1,35 В. Скорость развертки 60 мВ/с.

Разработана методика определения цианокобаламина методом инверсионной вольтамперометрии. Диапазон определяемых концентраций 0,1 – 1,0 мг/л. S_r = 2%.

Характеристики вольтамперометрического определения бисопролола на модифицированном полиариленфталидами стеклоуглеродном электроде

Яркаева Ю.А., Хаблетдинова А.И., Зильберг Р.А., Сидельников А.В.,
Майстренко В.Н.

Башкирский государственный университет, химический факультет
450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32,
julijajarkaeva05@gmail.com

Анализ лекарственных препаратов является актуальным вопросом в связи с увеличением производства контрафактной продукции. Наряду с использованием хроматографических, колориметрических, титриметрических методов определения лекарственных препаратов широко используются электрохимические методы анализа, в частности вольтамперометрия, так как многие лекарственные средства электроактивны в доступной области потенциалов. Электрохимические методы отличаются экспрессностью, простотой эксперимента, относительно низкой стоимостью приборов и, как следствие, анализа в целом. Перспективным направлением в вольтамперометрии является создание и практическое применение химически модифицированных электродов. Наиболее удобными модификаторами и эффективными в регулировании чувствительности являются полимерные пленки, которые существенным образом изменяют способность электрода к вольтамперометрическому отклику в результате появления специфических свойств. Полимеры позволяют накапливать исследуемые препараты на электроде при разомкнутой цепи и регистрировать вольтамперограммы.

В данной работе изучено электрохимическое поведение бисопролола на модифицированных полиариленфталидами (ПАФ) стеклоуглеродных (СУЭ) электродах в условиях вольтамперометрии. Применяемые для модифицирования электродов ПАФ состоят из дифенилентио- и дифениленоксидных фрагментов и отличаются друг от друга их соотношением.

На модифицированных ПАФ стеклоуглеродных электродах в условиях анодной вольтамперометрии на фоне 0.1 М H_2SO_4 бисопролол окисляется необратимо в диапазоне потенциалов 1 ÷ 2 В с переносом двух электронов.

Оценено влияние скорости развертки потенциалов, времени накопления на электроде, рН фонового электролита, концентрации на токи электроокисления бисопролола. Из зависимостей максимальных токов пиков окисления бисопролола (ΔI_{gp}) от скорости наложения потенциала (ΔI_{gv}) следует, что лимитирующей стадией электродного процесса является скорость диффузии бисопролола к электроду.

Разработана методика вольтамперометрического определения бисопролола на стеклоуглеродных электродах модифицированных полиариленфталидами. Зависимость аналитического сигнала от концентрации бисопролола линейна в диапазоне (10^{-6} ÷ 10^{-5} М) с пределами обнаружения $(3.4 \div 9.8) \times 10^{-8}$ М.

Именной указатель

A

Arduini F. 25

B

Barek J. 29

Beinrohr E. 19

Beinrohr P. 19

C

Cacho F. 19

D

Dejmkova H. 29

E

Eriksson M. 34

G

Guz N. 33

H

Håkansson A. 34

K

Katz E. 33

L

Lundström I. 34

M

Machynak L. 19

Magomedov K.E. 78

Mika J. 29

Mourzina Yu. 68

N

Nemecek M. 19

P

Prokesova E. 29

R

Rabadanova Z.M. 78

S

Sekretaryova A. N. 34

Syväjärve M. 34

T

Tataeva S.D. 78

V

Vagin M. Yu. 34

Y

Yakimova R. 34

Z

Zima J. 29

A

Абдуллаева И.Р. 82

Агафонова Л.Е. 22

Александрова Т.П. 115

Алямовская И.С. 126

Андреев Е.А. 37

Антонова С.Г. 80, 108

Арбит Г.А. 129

Арефьева О.Д. 44

Арчаков А.И. 22, 51, 53

Асхадуллина Э.Г. 88

Асхарова Л.Р. 90

Ахмадеева Г.Х. 124

Аюпова Н.Р. 92

Б

Бабинцева М.В. 83, 84
Бабкова Т.А. 45
Багазеева Е.И. 131
Бадакшанов Р.М. 85
Баушева А.В. 86
Белоконова Н.А. 87
Беляева Е.В. 67
Белякова С.В. 88, 144
Березин М.В. 136
Бойченко С.С. 104
Борисова Н.С. 52
Бородулева А.Ю. 89
Брайнина Х.З. 13, 32, 50, 60, 91, 127
Брусницын Д.В. 49, 128
Будников Г.К. 11, 42, 48, 49, 90, 98, 109, 110, 112, 128
Булгакова О.Н. 38
Булко Т.В. 22
Бухаринова М.А. 91

В

Вавилова И.С. 111
Вайнштейн И.А. 125
Варламова Р.М. 92, 128
Варыгина О.В. 93, 147
Васильева М.С. 44
Васильченко И.А. 83, 84
Вежливцев Е.В. 136
Великанова Т.В. 94
Вершинин В.И. 57
Веселова К.А. 67
Видревич М.Б. 60
Витер И.П. 113
Вишенкова Д.А. 73
Волков А.Н. 69, 99
Волкова Н.Е. 83, 84
Вохмянина Д.В. 56

Г

Габидуллина И.И. 144
Газизуллина Е.Р. 74, 96
Гальперин Л.Г. 32, 91, 127
Галявина А.Н. 128
Гашевская А.С. 16, 97
Гедмина А.В. 98, 112
Герасимова Е.Л. 74, 96
Гианик Т. 79
Гиндуллина Т.М. 31
Глазырина К.А. 126
Глазырина Ю.А. 40, 101
Голынец О.С. 63
Горбова Е.В. 99

Гукин А.Е. 35, 139
Гунцов А.В. 100

Д

Давлетчурина А.Г. 74
Дариенко Н.Е. 40
Демин А.К. 69, 99
Демина В.Д. 98
Дёрина К.В. 102
Дерябина В.И. 123
Дину М.И. 95
Долматова Е.А. 132
Дорожко Е.В. 16, 97, 103
Дремлева О.Ю. 64
Дубова Н.М. 104
Дьяченко Е.Н. 55

Е

Евтюгин Г.А. 24, 79, 88, 90, 111, 143, 144, 146
Егоров В.В. 134
Елисеева С.Н. 45
Еремин С.А. 39, 89
Ермаков С.С. 14, 68, 71, 72
Ефимова А.С. 156

Ж

Жалдак Э.Р. 98
Жолудев С.Е. 87
Жужельский Д.В. 28

З

Зайцев Н.К. 54, 105, 130
Занозин И.Ю. 83, 84
Занозина И.И. 83, 84
Зарянов Н.В. 46, 106
Захаров А.С. 50, 60, 107
Захарова Э.А. 80, 108
Здрачек Е.А. 134
Зиганшина Э.Р. 109
Зильберг Р.А. 41, 124, 157
Зиятдинова Г.К. 48, 109, 110, 116
Золотов Ю.А. 10
Зыскин В.М. 61, 62

И

Иванов А.Н. 111
Иванова А.В. 21, 74, 86, 96, 136
Иванова Н.В. 38, 65
Ильина М.А. 42, 112
Ильиных Е.О. 35, 139

К

Казаков Я.Е.	50
Калиничев А.В.	70
Калякин А.С.	69, 99
Каменев А.И.	113
Кантор Г.Я.	77
Кантор Е.В.	77
Карпова Е.В.	114
Карунина О.В.	115
Карякин А.А.	17, 37, 46, 56, 75, 106, 114
Карякина Е.Е.	17, 56
Катаев В.А.	85
Квашенникова Н.А.	145
Кирьяков В.С.	28
Козицина А.Н.	15, 40, 47, 86, 126
Козлова Е.В.	116
Козьминых В.В.	140
Колпакова Н.А.	18, 55, 66, 135, 155
Колядина Л.И.	125
Комкова М.А.	37, 75
Кондратьев В.В.	28, 45
Кондриков Н.Б.	44
Короткова Е.И.	16, 73, 97, 102, 133
Косых А.С.	125
Кочемировский В.А.	71
Крашенинина М.П.	59, 63
Крюков Т.В.	141
Кубылинская А.А.	65
Кузиков А.В.	22, 53
Кузин Ю.И.	79
Куклин И.А.	127
Кулапина Е.Г.	20, 43, 117, 122
Кулапина О.И.	20, 117
Куликова Т.Н.	146
Кунашева З.Х.	154

Л

Лакиза Н.В.	150
Лапина А.С.	44
Лебедев Д.В.	36
Лебедева Е.Л.	59, 118
Левин М.Б.	119
Лексина Ю.А.	42
Липских О.И.	133
Логинова Е.С.	76
Лукинских В.А.	150
Лукьянова Н.И.	120
Лягаева Ю.Г.	69
Ляпина Е.И.	121, 140

М

Магомедов К.Э.	138
Магомедова В.С.	82
Майстренко В.Н.	11, 41, 157
Макарова Н.М.	43, 122
Максимчук И.О.	104, 123

Максютова Э.И.	124
Малахова Н.А.	125, 142
Мальшева Н.Н.	126
Мальцева В.О.	149
Маринина Г.И.	44
Маркина М.Г.	127
Мартынов Л.Ю.	54, 130
Масамрех Р.А.	53
Матерн А.И.	40, 47, 96, 126, 136
Маханова Н.К.	154
Медведев Д.А.	69
Медовиков Д.В.	156
Медянцова Э.П.	49, 92, 128
Мезенцева О.Л.	129
Мельников П.В.	54, 130
Мельникова О.А.	142
Мещерякова С.А.	85
Мигаль П.В.	59
Микшевич М.В.	125
Мирошникова Е.Г.	101
Михеева Е.В.	129
Михельсон К.Н.	23, 70, 119
Мишарин А.Ю.	53
Мошкин В.В.	58

Н

Намруева К.С.	100
Наумова А.О.	54, 130
Немчинова Д.А.	118
Неудачина Л.К.	118, 131, 137, 150
Неустроева Т.Г.	87
Нехорошев С.В.	31
Никитин В.С.	132
Никитина В.Н.	46, 106
Николаев К.Г.	68
Николаева А.А.	133
Никольский В.М.	64, 67, 76, 120
Никулина С.В.	56
Новаковский А.Д.	134
Носкова Г.Н.	80

О

Окулова Я.А.	74
Орешина А.А.	104
Осадчук А.В.	52
Осипова Е.А.	105
Останина Т.Н.	132
Оськина Ю.А.	66, 155
Охохонин А.В.	47

П

Панова С.М.	135
Пестов А.В.	131, 150
Петров А.С.	136
Петров А.Ю.	142

Петрова Ю.С.	131, 137
Петрович М.В.	93
Пешкова М.А.	23, 70
Плехов Е.И.	149
Погорелова Е.С.	43, 122
Подкорытов А.Л.	149
Полешко О.С.	142
Попова К.Г.	96
Порфирьева А.В.	79

Р

Радько С.П.	51
Раков Д.А.	137
Рамазанова Н.Д.	138
Ромашкина С.А.	109
Рублинецкая Ю.В.	35, 139
Русинов Г.Л.	136
Рыжков И.И.	36

С

Самкова И.А.	40
Сараева С.Ю.	125, 142
Свалова Т.С.	40, 101
Селезнев Р.В.	77
Семёнов А.В.	134
Семенова Е.А.	72
Сивкова С.А.	140
Сиголаева Л.В.	22
Сидельников А.В.	27, 41, 157
Симунин М.М.	36
Скворцова Л.Н.	80
Скиба Т.В.	52
Скобин М.И.	141
Скосырева Н.С.	142
Слепушкин В.В.	35, 139
Слепченко Г.Б.	31, 104, 123, 129
Смирнова Т.И.	64, 120
Смиховская А.В.	71
Смолин А.М.	45
Смолко В.А.	143
Снегурева Ю.В.	48, 110
Собина А.В.	61, 62
Собина Е.П.	59
Сорвин М.И.	144
Сорокин И.А.	31, 145
Спиридонов В.Н.	28
Сташкова А.Э.	70
Степанова В.Б.	79, 146
Стифатов Б.М.	35
Стожко Н.Ю.	32, 91, 127
Стойков И.И.	24, 88, 143, 144
Стойкова Е.Е.	144, 146
Стрелкова К.В.	147
Сунцов А.Ю.	101
Супрун Е.В.	22, 51

Т

Табатчикова Т.Н.	59
Тарасов А.В.	87, 148
Татаева С.Д.	82, 138
Тё А.В.	80
Терентьев Г.И.	61, 62
Тимофеев А.Л.	149
Тиссен О.И.	150
Титов А.Н.	94
Тихонова Н.О.	94
Ткаченко Т.Б.	38
Толкачева Л.Н.	64
Толстомятова Е.Г.	45
Трубачев А.В.	151, 152, 153
Трубачева Л.В.	151, 153
Тумкин И.И.	71

У

Урчукова М.М.	28
Ускова И.К.	38
Утепкалиева Г.И.	154

Ф

Фадеев Ю.В.	36
Фокина А.И.	121, 140

Х

Хаблетдинова А.И.	157
Хайруллина Е.М.	71
Хамидуллина Р.Р.	92
Хартов С.В.	36
Хлынова Н.М.	100
Хмельёва С.А.	51
Ходос М.Я.	50, 60
Христунова Е. П.	16
Христунова Е.П.	103
Хустенко Л.А.	58

Ц

Цмокалюк А.Н.	86
--------------------	----

Ч

Чарушин В.Н.	136
Челнокова И.А.	42, 98, 112
Черепанов И.С.	152
Чернова Р.К.	93, 147
Чулкова И.В.	102

Ш

Шайдарова Л.Г.	42, 98, 112
Шалыгина Ж.В.	47
Шамагсумова Р.В.	90
Шашков А.Б.	155
Шиверский А.В.	36
Шимолин А.Ю.	61, 62
Широкова В.И.	11
Ширяева Л.Н.	149
Штин С.А.	149
Шумянцева В.В.	22, 51, 53

Шурпик Д.Н.	88, 143, 144
------------------	--------------

Щ

Щеглова Н.В.	156
Щукина Е.П.	118

Я

Яркаева Ю.А.	41, 124, 157
-------------------	--------------



ЛАБЦЕНТР

ЗАО «ЛАБЦЕНТР»
Адрес: 620144, Екатеринбург,
ул. Куйбышева, 55 оф. 501
Тел.: +7 (343) 359-29-70
E-mail: info@labcenter.ru
Web: www.labcenter.ru

ЗАО "Лабцентр" – российская компания, осуществляет свою деятельность с 2004 года. Мы предлагаем индивидуальные системные решения. Путем проведения комплексных профессиональных консультаций в течении всего процесса, начиная с определения, анализа необходимой конфигурации до проведения пуско-наладочных работ, мы хотим быть уверены, что вы получите соответствующий продукт.

- Аналитические приборы и оборудование (**Agilent, Rigaku, Metrohm, Tescan, Horiba**);
- Системы пробоподготовки (**Retsch, Milestone, Rocklabs**);
- Микроволновые системы синтеза **Milestone**;
- Электронные просвечивающие микроскопы **JEOL**;
- Сканирующие электронные микроскопы **Tescan**;
- Химические реакторы;
- Лабораторная мебель.



✓ **Metrohm** – Мировой лидер в ионном анализе, который предлагает полный спектр оборудования для ионного анализа: титраторы, хроматографы, вольтамперметры и другое оборудование.



✓ **HORIBA Scientific** – мировой лидер в Рамановской (КР) спектроскопии, предлагает полный спектр решений для научных, аналитических и производственных задач.



✓ **Rigaku** – мировой лидер в области спектрометрии, порошковой и тонкопленочной дифракции, малоуглового рассеяния, белковой и низкомолекулярной кристаллографии, автоматизации, рентгеновских источников, компьютерной томографии, неразрушающего контроля и термического анализа.



- ✓ **Agilent Technologies** – один из наиболее успешных производителей современных спектрофотометров, ИК-спектрометров, атомно-абсорбционных спектрометров, спектрометров с индуктивно-связанной плазмой, масс-спектрометров и хроматографов различного типа;



- ✓ **Milestone** - лидер в производстве лабораторных систем микроволновой пробоподготовки предлагает максимальные возможности и для ускорения реакций органического синтеза. Они реализованы на разных по своим задачам и возможностям системах на базе платформ MicroSYNTH, MultiSYNTH

MicroSYNTH - Универсальная и наиболее популярная система микроволнового синтеза камерного типа с многомодовым режимом подачи излучения.

- 2 магнетрона и патентованный гомогенизатор излучения обеспечивают уникальную равномерность излучения по камере, что важно, как для работы с большими объёмами реакционных смесей, так и при проведении параллельных и комбинаторных синтезов;
- Максимальные возможности контроля протекания реакций: измерения температуры оптоволоконным датчиком внутри синтезируемой смеси, ИК-датчиком во всех автоклавах, давления внутри автоклава;
- Плавное регулируемое перемешивание реакционных сред;
- Библиотека поведения органических соединений в микроволновом поле;
- Возможность достройки до реактора BatchSynth и системы полупромышленного микроволнового синтеза в потоке FlowSynth (до 10 л продукта за день).



ЛАБЦЕНТР

620144, Екатеринбург, Куйбышева 55 офис 501
тел/факс: (343) 359-29-70, 379-35-15 e-mail: info@labcenter.ru www.labcenter.ru



ВОЛЬТА

**РАЗРАБОТКА, ПРОИЗВОДСТВО И ПРОДАЖА
ОБОРУДОВАНИЯ И ПРИБОРОВ
ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И АНАЛИЗА**

Направления деятельности ООО «НТФ»Вольта»

- Разработка и производство приборов для химического анализа
- Системы пробоподготовки
- Разработка методического обеспечения
- Комплексные решения аналитических задач клиента
- Поставка электрохимического оборудования ведущих зарубежных производителей: Hach, HANNA, Kern, Sartorius и др.
- Участие в научно-технических и экологических проектах
- Оснащение лабораторий под ключ



Оборудование, выпускаемое фирмой, успешно эксплуатируется в научно-исследовательских лабораториях НИИ и университетов, в промышленных, экологических и химико-технологических лабораториях крупных промышленных предприятий, в лабораториях водоканалов и ЦГиЭ.

VOLTALAB - 01 компактный универсальный **потенциостат-гальваностат** серии ИПС для электрохимических исследований жидкостных и твердотельных систем с максимальным током ± 1 А и максимальным выходным напряжением ± 12 В. Прибор позволяет использовать основные электрохимические методы.

УСТАНОВКА С ВРАЩАЮЩИМСЯ ДИСКОВЫМ ЭЛЕКТРОДОМ ВЭД-06 для проведения научных исследований и испытаний материалов, требующих постоянства гидродинамических условий вблизи поверхности рабочего электрода (коррозионные исследования, осаждение металлов, испытания материалов).

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗАТОР АВС-1.1 – универсальный компьютерный комплекс для определения содержания Cu, Pb, Cd, Zn, Bi, Ni, Hg, I, As, Sb, Se в различных объектах.

МС-6 (МС-10) микроволновые **системы пробоподготовки** для разложения проб пищевых продуктов, продовольственного сырья, почв, экологических материалов, биологических жидкостей и т.п. при проведении анализа химического состава проб различными методами.



ОБОРУДОВАНИЕ

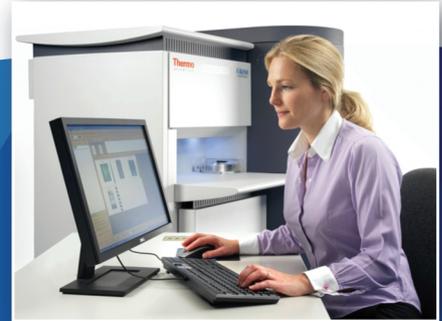
ДЛЯ ЛАБОРАТОРНОГО АНАЛИЗА
И ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ



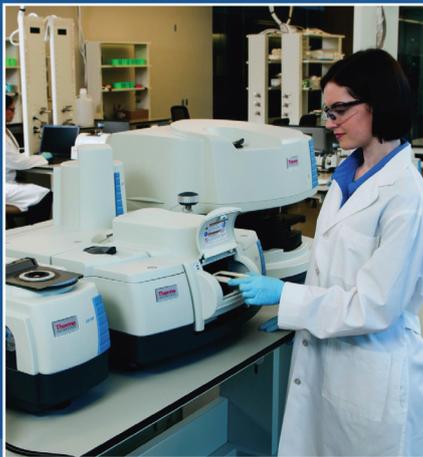
ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ



ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
И РЕОЛОГИЯ



ИССЛЕДОВАНИЕ
ПОВЕРХНОСТИ
И НАНОСТРУКТУР



МОЛЕКУЛЯРНЫЙ АНАЛИЗ



МОНИТОРИНГ ЗАГРЯЗНЕНИЯ
ВОЗДУХА



УПРАВЛЕНИЕ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ
ПРОЦЕССАМИ

● ПОСТАВКА ОБОРУДОВАНИЯ ● ПОСТАНОВКА МЕТОДИК ● СЕРВИСНОЕ ОБСЛУЖИВАНИЕ

Россия: 8-800-200-4225 (звонок бесплатный по РФ)
г. Москва (495) 232-4225
г. Екатеринбург (343) 217-3546
г. Красноярск (391) 258-0923
г. Новосибирск (383) 335-9635

Украина:

г. Донецк +38 (050) 347-8910

г. Киев +38 (044) 230-2373

Беларусь:

г. Минск +375 (29) 650-5657

Центральная Азия:

г. Алматы +7 (727) 255-8626

г. Астана (7172) 53-9235

Азербайджан:

г. Баку (99 412) 489-5079





ОФИЦИАЛЬНЫЙ ДИСТРИБЬЮТОР
ПОТЕНЦИОСТАТОВ СЕРИИ AUTOLAB
В РОССИИ
www.autolab.spb.ru



ИНСТРУМЕНТЫ И АКСЕССУАРЫ
ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
www.ecochemie.nl

Компания **Metrohm Autolab B.V.** (Нидерланды) – один из ведущих европейских производителей научного электрохимического оборудования. Глубокие знания в области электрохимии и ориентирование на широкий ряд исследователей позволяют компании создавать инструменты высокого качества.

Главным направлением является производство потенциостатов-гальваностатов и дополнительных аксессуаров к ним.



Современные прецизионные потенциостаты

обеспечивают высокую точность и качество измерений

Компактные потенциостаты

незаменимы в условиях дефицита рабочего пространства

Мощные многоканальные системы

могут заменить до 12 независимых потенциостатов

Модульная конфигурация – отличительная черта приборов Autolab

более 10 дополнительных модулей, значительно расширяющих функциональность приборов

Гибкое программное обеспечение

управляет всеми приборами и аксессуарами, совместимыми с оборудованием Autolab

Аксессуары

классические и коррозионные ячейки, электроды, установка с вращающимся электродом, установка для исследования фотоэлементов и многое другое

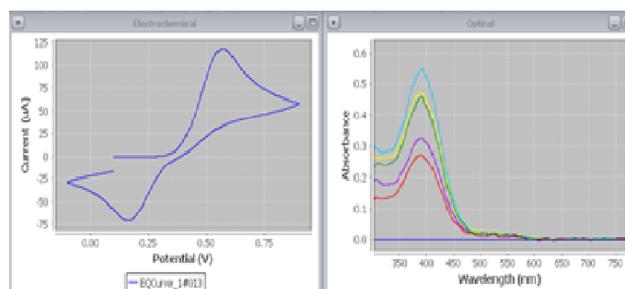
ООО «ХимЛаб» представляет продукцию фирмы **DropSens Co.Ltd** (Испания).



Инновационная компания **DropSens** разрабатывает и производит планарные системы методом трафаретной печати (screen-printed). Эти системы являются мощным инструментом для создания электрохимических сенсоров различной природы для биохимического анализа, экологического мониторинга, контроля пищевых продуктов. В своих разработках компания использует последние технологические достижения и новейшие материалы.

Портативные потенциостаты DropSens позволяют работать с трафаретными и обычными электродами различных форматов, применяя основные электрохимические методы и сохраняя при этом точность больших потенциостатов.

Одна из последних разработок компании – **SPELEC** – уникальный инструмент для спектроскопических исследований, объединяющий в себе источник света (UV-VIS-NIR), спектрометр и потенциостат/гальваностат.



SPELEC

Программное обеспечение DropView SPELEC

Источник света

215-400 нм – дейтериевая лампа
360-2500 нм – вольфрамовая лампа

Синхронизация спектрометра и
потенциостата/гальваностата

Потенциостат/гальваностат

диапазон потенциала ± 4 В
максимальный ток ± 40 мА

Фотометрические режимы:
поглощение, пропускание, отражение

Спектрометр

200-900 нм (SPELEC)
350-1050 нм (SPELEC1050)

Усовершенствованная обработка файлов и
обработка данных

arium® mini plus UV

Я люблю свою систему лабораторной водоподготовки, поскольку благодаря ей у меня остается больше времени на исследования.



Единственная компактная система с технологией хранения воды в мешке.

Система ультрачистой воды arium® mini

Воспользуйтесь преимуществом самой передовой, компактной системы, обеспечивающей потребность в ультрачистой воде до 10 л в день. Избавьтесь от отнимающих время циклов дезинфекции бака с использованием опасных реагентов. Наполните систему предварительно очищенной водой или подключите ее к водопроводу для получения воды типа 1.



Применение	mini plus	mini plus UV	mini	mini UV
Подготовка буферов и носителей	•	•	•	•
Подготовка реагентов	•	•	•	•
ИХ (ионная хроматография)		•		•
ГХ/МС (газовая хромато – масспектрометрия)		•		•
ВЭЖХ (высокоэффективная жидкостная хроматография)		•		•

Поделитесь своей страстью к науке #passionforscience



Компания ЭЛЕМЕНТ:

- оснащение лабораторий высококачественным аналитическим оборудованием
- пуско-наладочные работы и сервисное обслуживание квалифицированными специалистами
- проведение обучающих тренингов, мастер-классов, курсов повышения квалификации с выдачей сертификата государственного образца

Спектральное оборудование:
УФ/вид. спектрофотометры,
АА-спектрофотометры,
ИСП-спектрометры



UV-1280
UV-1800
UV-2600
UV-2700
AA-7000
ICPE-9800

Жидкостные и газовые
хроматографы



GC - 2014
GC - 2010 Plus
LC-20 Prominence
LC-30 Nexera
LC-2030/2040

Аппараты
для рентгеновской спектроскопии



EDX-7000
EDX-8000

XRF-1800

Анализаторы размеров частиц



SALD-201V
SALD-301V
SALD-2300
SALD-3101
SALD-7500nano
IG-1000

СОПУТСТВУЮЩЕЕ ОБОРУДОВАНИЕ И АКСЕССУАРЫ

колонки для
газовой и жидкостной
хроматографии



оптоволоконные
зонды, кюветы и
стандарты для
спектрометрии



приставки и
аксессуары для
ИК-спектрометрии,
лабораторные
прессы



генераторы
газов и
компрессоры
воздуха



системы
ультратонкой
очистки воды

117105, **Москва**, Варшавское шоссе,
д.1, стр.6, БЦ "W Plaza 2"
тел/факс: (495) 514-00-48
e-mail: msc@element.utk.ru

620075, **Екатеринбург**,
ул. Бажова 68,
тел/факс: (343) 278-34-64 (65)
e-mail: element@usp.ru

630007, **Новосибирск**,
ул. Октябрьская 42, оф. 225/3
тел/факс: (383) 202-07-26
e-mail: shim_ns@element.utk.ru

634028, **Томск**,
пр-кт Ленина, 1, оф. 404
тел/факс: (3822)41-11-04
e-mail: tomsk@element.utk.ru

Французская компания Bio-Logic SAS (www.bio-logic.info) является одним из ведущих мировых производителей лабораторного оборудования для электрохимических исследований, изучения процессов коррозии, тестирования химических источников тока, топливных ячеек и солнечных батарей, проверки различных датчиков и сенсоров и для многих других видов исследований. Компанией производятся как одноканальные, так и многоканальные приборы.



SP-200 - современный модульный потенциостат /гальваностат/FRA (анализатор частотного отклика) исследовательского класса с отличными возможностями. Одноканальный прибор, обладающий всеми техническими характеристиками старших моделей линейки. Обеспечивает доступ к контролю эксперимента по локальной сети и несколькими пользователями. Может работать с внешним усилителем тока HCV-3048 (30 А, 48В). Минимальный диапазон тока – 1 пА, EIS до 7 МГц, генератор линейной развертки до 1 МВ/с.



VMP-300 является одним из самых мощных потенциостатов исследовательского класса на рынке. Модульная конструкция позволяет сконфигурировать изделие под свои конкретные эксперименты. Можно установить до 16 плат потенциостата, что в комплекте с возможностью подключения прибора в локальную сеть превращает его в многопользовательскую электрохимическую рабочую станцию с одновременным проведением до 16 независимых экспериментов. Платы потенциостата могут быть заменены на платы усилителей тока, что позволяет получить многоканальный для экспериментов с высокими токами и/или высоким напряжением. При установке платы усилителя уменьшается количество каналов потенциостатов/гальваностатов. Для данного прибора производятся 4 типа усилителей - 1 А/ 48 В, 2 А/ 30 В, 4 А/ [-3; 14] В, 10 А/ [0; 5] В. Минимальный диапазон тока – 1 пА, EIS до 7 МГц, генератор линейной развертки до 1 МВ/с.

станции с одновременным проведением до 16 независимых экспериментов. Платы потенциостата могут быть заменены на платы усилителей тока, что позволяет получить многоканальный для экспериментов с высокими токами и/или высоким напряжением. При установке платы усилителя уменьшается количество каналов потенциостатов/гальваностатов. Для данного прибора производятся 4 типа усилителей - 1 А/ 48 В, 2 А/ 30 В, 4 А/ [-3; 14] В, 10 А/ [0; 5] В. Минимальный диапазон тока – 1 пА, EIS до 7 МГц, генератор линейной развертки до 1 МВ/с.



Среди новинок стоит отметить усилитель **HCV-3048** (30А, 48В). Теперь не нужно искать компромиссов между высоким напряжением и большим током. 4 HCV-3048 могут быть соединены вместе и позволяют получить ток **120 А** при напряжении **48В**.

Также Bio-Logic SAS предлагает широкую номенклатуру вспомогательного

оборудования для электрохимических исследований (электроды в широком спектре типоразмеров, комплекты ячеек, и т.д.), которое может применяться с потенциостатами других производителей.

Официальный представитель Bio-Logic на территории РФ и РБ
ЧТУП "ИлПа Тех"

Республика Беларусь, 220089 г. Минск, ул. Уманская, 54, 4 этаж, пом.26

Тел./факс: +375 17 328-18-02; Моб. тел.: +375 29 626 19 06

E-mail: info@ilpa-tech.ru; www.ilpa-tech.ru



ООО НПП «ЭкоБиоТест»



Приоритет НПП «ЭкоБиоТест» – разработка аналитических комплексов «Элсенс», которые основаны на современной электронной базе и включают уникальные электрохимические сенсоры, а также соответствующее программное и методическое обеспечение. Созданные на основе патентов УрФУ и Уральского отделения РАН комплексы «Элсенс» позволяют проводить высококвалифицированные интегрированные исследования по широкому кругу направлений:

- мониторинг среды обитания и контроль технологических растворов;
- экспресс-определение бактериологического загрязнения водоемов;
- контроль микроэлементного баланса организма человека;
- экспресс-оценка антиоксидантной активности пищевых продуктов и биологических объектов;
- контроль качества фармацевтических препаратов;
- определение инфекционных патогенных агентов, антигенов, антител, диагностически важных параметров (мочевины, креатинина, холестерина, глюкозы и т.д.).

В области экологического мониторинга НПП «ЭкоБиоТест» предлагает:

- аналитический комплекс (АК) «Элсенс Эко», предназначенный для определения содержания токсичных элементов в природных, питьевых и сточных водах, почвах, пищевых продуктах и продовольственном сырье;
- обучение пользованию АК «Элсенс Эко»;
- профилактическое обслуживание АК «Элсенс Эко»;
- метрологическую поверку АК «Элсенс Эко»;
- соответствующее обеспечение химическими реагентами.

Кроме того, НПП «ЭкоБиоТест» предоставляет:

- консультации по деятельности аналитической лаборатории (проведение семинаров по комплектации аналитической лаборатории, стандартизации, сертификации и метрологии и др. аспектам деятельности в области анализа);
- полный цикл услуг по комплектации аналитической лаборатории «под ключ»;

Аналитический комплекс «Элсенс Эко»



АК «Элсенс Эко» по целому ряду показателей превосходит отечественные и зарубежные аналоги, сочетая высокую чувствительность, селективность, широкий круг определяемых элементов и возможность использования дешевого и простого в эксплуатации портативного оборудования.

АК «Элсенс Эко» включает:

- высокочувствительные планарные экологически безопасные сенсоры
- вольтамперметрический анализатор, управляемый от внешнего персонального компьютера;
- соответствующее программное и методическое обеспечение.

АК «Элсенс Эко» позволяет определять содержание Cu, Pb, Cd, Zn, Sn, Ni, Mn, Cr, Hg, As, Co, Fe, Se, W, Mo и других тяжелых металлов:

- в природных, питьевых и сточных водах;
- в пищевых продуктах и продовольственном сырье;
- в почвах и биологических объектах.

ООО НПП «ЭкоБиоТест:

Козицина Алиса Николаевна, к.х.н., директор

г. Екатеринбург, ул. Мира, 28, X-15,

тел./факс: (343) 375-97-56/375-48-95

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

Сайт: www.inno.urfu.ru

Инновационная инфраструктура УрФУ:

Терлыга Надежда Геннадьевна, к.э.н.,

начальник управления инновационного маркетинга

Россия, г. Екатеринбург, ул. Комсомольская, д. 61,

тел: +7 (343) 375-48-24

e-mail: n.g.terlyga@urfu.ru

Научное издание

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

IX всероссийская конференция по электрохимическим
методам анализа с международным участием и молодежной
научной школой «ЭМА 2016»

29 мая – 3 июня 2016 г.

Екатеринбург – Леневка

Подписано в печать 16.05.2016. Формат 60x84/1/8
Тираж 100 экз. Заказ № 1598

Отпечатано ООО «Издательство УМЦ УПИ»
620002, Екатеринбург, Гагарина 35а

