

НОВЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЯДА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ.

Слепченко Г.Б., Остапенко М.С., Нурпейис Е., Крюковский В.П.
Национальный Исследовательский Томский Политехнический университет

Анализ биологических объектов во все времена использовал широкий спектр химических и инструментальных методов исследования. Среди физико-химических методов достаточно значимое место занимают электрохимические методы контроля, широко известные при анализе объектов окружающей среды, ветеринарии, пищевых продуктов, технологических сред и т.д. За счет своих высоких метрологических показателей эти методы в последнее десятилетие достаточно часто используются для анализа биологических жидкостей (кровь и ее сыворотка, моча, слюна и т. д.).

Электрохимические методы расширяют свою область определения неорганических элементов (иод, ртуть, мышьяк, селен, медь, цинк и т.д.) и органических веществ (класс антибиотиков, витаминов, флавоноидов и др. лекарственных соединений), благодаря использованию новых сенсоров с применением наночастиц металлов и углерода, металлических и органических модификаторов, в том числе и на основе диазониевых солей. В связи с этим, перед нами встала задача разработки новых электрохимических сенсоров на основе композитных материалов для определения ряда неорганических элементов и органических веществ в биологических объектах, которые в дальнейшем будут широко использоваться в медицине и пищевой промышленности для контроля показателей безопасности и пищевой ценности. Арендиазоний тозилаты в последнее время стали широко использоваться, как новый класс ароматических солей диазония за счет своих уникальных свойств: стабильности и хорошей растворимости в воде и органических растворителях, что играет немаловажную роль в процессе модификации поверхности. Для дальнейшего исследования и разработки методов определения неорганических элементов – селена, ртути и меди, органических веществ – бетулина и мельдония нами разработан новый тип органо-модифицированного электрода на основе тозилатных солей арендиазония.

В работе предложена технология получения электрохимического сенсора на композитном материале, состоящем из полимерной, химически устойчивой матрицы (полистирол), мезопористого углерода и углеродных нанотрубок растворённых в бензоле и наносимых методом Drop-casting [1], т.е. капельное нанесение материала с последующем его осаждением на поверхности сенсора для формирования большей удельной поверхности и активных центров на ней. Поверхностная модификация осуществлялась двумя способами: путем помещения графитового и стеклоуглеродного электродов в водные растворы

диазониевых солей и электрохимическое нанесение модификатора на поверхность электрода при потенциале $-2,0\text{В}$.

При помещении стеклоуглеродного и графитового электродов в водные растворы диазониевых солей с разными заместителями (COOH – I, NH_2 – II, NO_2 – III) происходит спонтанное выделение азота и генерирование свободных радикалов $\text{Ar}\cdot$, ковалентно связывающихся с поверхностью электродов. Нами изучена поверхность органо-модифицированных электродов с помощью бинокулярного оптического МБИ–15–У4.2 и электронного растрового JSM – 7500 FA микроскопа, на снимках возможно было разглядеть ячеистую структуру графита и осадок модификатора в виде точечных вкраплений.

При увеличении разрешения электронной микроскопии не удалось получить четкое изображение поверхности неоднородности графитового электрода, дефекты которого проявляются в виде ступеней, обнажающих края графитовых слоев (боковые плоскости). Для дальнейшего изучения, в связи с большими дефектами графита, использовалась поверхность стеклоуглеродного электрода. Установлено, что модификатор неравномерно распределен по поверхности электрода и неоднородность поверхности стеклоуглеродного электрода выражена в энергетической неравноценности активных центров.

В результате выполнения исследований впервые предложен способ вольтамперометрического определения селена на новом электрохимическом сенсоре на фоне $\text{HCl } 0,6\text{М} + \text{Cu}^{2+} (100 \text{ мг/дм}^3) + \text{Hg}^{2+} (100 \text{ мг/дм}^3)$. Полученные результаты показали высокую чувствительность и селективность по сравнению с ртутно-графитовым электродом.

На основании литературных данных установлено, что для определения мельдония и бетулина применяются физико-химические методы определения, такие, как титриметрические, хроматографические и электрохимические. Ацидиметрическое титрование в неводной среде с индикатором кристаллическим фиолетовым, приведенное в Государственной Фармакопее XIII издания, неприменимо для определения мельдония в биологических объектах ввиду низкой чувствительности. Хроматографические методы, применяемые для определения мельдония, характеризуются пределом обнаружения на уровне 1 нг/мл . По метрологическим параметрам методы удовлетворяют аналитическим требованиям, однако, применение хроматографических методов требует применения специфического оборудования – тандемного квадрупольного масс-селективного детектора, что обусловлено специфической структурой: отсутствие у мельдония хромофорных групп, поэтому детектирование иным способом (например, УФ-детекцией) без предварительной дериватизации невозможно. Применение и работа с данным типом оборудования требует обслуживания высококлассным специалистом, которые проводят измерения и верно интерпретируют получаемые результаты.

Принципиальная новизна нашего подхода в вольтамперометрическом определении мельдония состоит также в упрощенном алгоритме

пробоподготовки и определения: выделение мельдония из сложных биологических матриц путем проведения реакций гидролиза, денатурации, экстракции и высаливания белков при строго контролируемых рН, что позволит значительно сократить время анализа. При этих способах пробоподготовки количество используемых реактивов практически уменьшается в пять раз и не требуется использования дорогостоящих препаратов. Предварительно нами впервые подобраны осадители, позволяющие селективно осаждать белки и электрохимически определять в получающихся растворах многие типы органических веществ.

Таким образом, нами предложен новый электрохимический сенсор на основе композитных материалов для определения ряда неорганических элементов (селена, меди и ртути) и органических веществ (бетулина и мельдония) в биологических объектах на уровне 0.01 мкг/дм^3 , что позволяет определять данные компоненты с достаточной разрешающей способностью.

Проведено сравнение предлагаемого модифицированного электрохимического сенсора с ранее известными для совместного определения Hg^{2+} и Cu^{2+} . Проанализировав полученные данные, установлено, что линейный диапазон определения элементов намного шире и предел обнаружения существенно ниже с использованием сенсора, чем у ранее применяемых электродов, о которых сообщалось в работах [2-4]. Проведенное исследование также позволило разработать высоко чувствительный электрохимический датчик для обнаружения мельдония в моче и бетулина в биологически активных добавках. Золото–графитовый электрод успешно модифицирован тозилатом арендиазония и продемонстрировал высокую чувствительность и селективность по сравнению с золото–графитовым электродом.

Литература

1. Pashazadeh S., Habibi B. Determination of isoniazid by a copper-based metal-organic frameworks/carbon nitride quantum dots modified pencil graphite electrode as a highly sensitive and selective sensor // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2020. – V. 876. – P. 114493.
2. Grujicic D., D. Grujicic, B. Pesic. Electrodeposition of copper: the nucleation mechanisms // *Electrochimica Acta*. – 2002. – V. 47. – № 18. – P. 2901-2912.
3. McCord C.P., Ozerac T., Henry Ch.S. Synthesis and grafting of diazonium tosylates for thermoplastic electrode // *Analytical Methods*. – 2021. – V.13. – P. 5056 - 50641.
4. Abbasi S., Bahiraei A., Abbasai F. A highly sensitive method for simultaneous determination of ultra trace levels of copper and cadmium in food and water samples with luminol as a chelating agent by adsorptive stripping voltammetry // *Analytical Methods*. – 2011. – V. 129. – P. 1274-1280.