Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи

Бухаринова Мария Александровна

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ НА НАНОЧАСТИЦАХ ЗОЛОТА И СЕНСОРЫ НА ИХ ОСНОВЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АСКОРБИНОВОЙ И МОЧЕВОЙ КИСЛОТ

02.00.02 – Аналитическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2020

Работа выполнена на кафедре физики и химии Института торговли, пищевых технологий и сервиса ФГБОУ ВО «Уральский государственный экономический университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
СТОЖКО Наталия Юрьевна

Официальные оппоненты: **МАЙСТРЕНКО Валерий Николаевич**,
доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет», г. Уфа, заведующий кафедрой аналитической химии;
ПЕРВОВА Инна Геннадьевна,
доктор химических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет», г. Екатеринбург, директор Химико-технологического института;
НЕУДАЧИНА Людмила Константиновна,
кандидат химических наук, доцент, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», заведующий кафедрой аналитической химии и химии окружающей среды Института естественных наук и математики

Защита состоится «08» декабря 2020 г. в 14:00 ч на заседании диссертационного совета УрФУ 05.06.17 по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=1621

Автореферат разослан «___» _____ 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Семенищев Владимир Сергеевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Наноматериалы, в том числе металлические наночастицы, широко используются в современной химической сенсорике для повышения чувствительности и селективности электроанализа. При создании высокоэффективных сенсоров и прогнозировании их характеристик важно учитывать не только электрохимические свойства наночастиц, но и особенности электропревращений аналитов на наночастицах. В настоящее время сформированы определенные теоретические представления об электрохимии собственно наночастиц металлов, в рамках которых обосновано проявление размерного эффекта, сопровождающегося возрастанием электрохимической активности частиц металлов с уменьшением их размера. Однако теоретические подходы к описанию процессов электропревращения веществ на наночастицах, иммобилизированных на индифферентной подложке, до сих пор не предложены. В связи с этим представляет научный и практический интерес теоретическое обоснование особенностей электрохимических процессов в таких системах. Полученные новые знания будут способствовать пониманию механизмов протекания электродных процессов на наночастицах металлов, а также прогнозированию аналитических характеристик наноструктурированных электродов.

Не теряет актуальности разработка бесферментных сенсоров для определения физиологически значимых соединений антиоксидантной природы, таких как аскорбиновая (АК) и мочевая кислоты (МК). Содержание этих веществ в биологических жидкостях является диагностическим критерием. Кроме того, количественный анализ АК и МК необходим для оценки качества пищевых продуктов, поэтому создание высокочувствительных и селективных сенсоров для in-situ и on site определения АК и МК с использованием новых материалов и методов «зеленой» химии является важной задачей химической сенсорики.

Степень разработанности темы исследования. В единичных научных публикациях показано влияние размера металлических наночастиц-модификаторов на электропревращение аналита на наноструктурированной поверхности. Однако системные знания, касающиеся взаимосвязи размерных, энергетических характеристик наночастиц с особенностями электродных процессов, протекающих на их поверхности, и формой регистрируемых вольтамперных кривых, отсутствуют в электроаналитике. Эта информация представляет научный интерес и составляет практическую значимость при разработке новых высокочувствительных и селективных наноструктурированных

сенсоров, в частности, для определения АК и МК в различных объектах. Многие из существующих сенсоров для определения этих кислот не обладают достаточной чувствительностью и селективностью, а процедура их изготовления представляет собой сложный, многостадийный и длительный процесс с применением не всегда безвредных реагентов и растворителей. Современные тенденции в разработке электрохимических сенсоров связаны с альтернативными безопасными «зелеными» технологиями и методами синтеза модификаторов электродов. При этом попытки использования в электроанализе сенсоров на основе наночастиц, полученных в соответствии с принципами «зеленой» химии, немногочисленны.

Целью работы является математическое моделирование электрохимических процессов на электродах, модифицированных наночастицами золота разного размера, и разработка сенсоров на их основе для определения АК и МК в биологических и пищевых объектах.

Для достижения поставленной цели работы необходимо было решить следующие **задачи**:

– разработать математическую модель, описывающую особенности электропревращения вещества на наноповерхности;

– получить и сравнить теоретические и экспериментальные данные о процессе электроокисления нитрит-ионов, АК и МК на макроэлектродах и электродах, модифицированных наночастицами золота разного размера;

– разработать вольтамперометрический сенсор на основе наночастиц золота и методику определения МК в биологических объектах и пищевых образцах;

– разработать вольтамперометрический сенсор на основе наночастиц золота и методику определения АК в образцах соков.

Научная новизна:

1. Впервые предложена математическая модель для теоретического описания процессов электропревращения вещества, диффундирующего из объема раствора к поверхности макро- и наноструктурированного электрода с учетом её энергетических особенностей. Работоспособность и адекватность предложенной модели доказана на примере рассмотрения процессов электроокисления нитрит-ионов, АК и МК.

2. На основании сопоставления экспериментальных и рассчитанных по математической модели вольтамперограмм установлено, что процесс электроокисления нитрит-ионов на макро- и наноструктурированной поверхности сопровождается

пассивацией электрода продуктом электроокисления, но исключает химические стадии и наноэффекты; процесс электроокисления АК и МК является чисто электрохимическим без каталитической стадии и сопровождается проявлением размерных эффектов на наноструктрированном электроде.

3. Впервые получены теоретические зависимости сдвига потенциала максимума тока и полуволны окисления АК и МК от размера наночастиц, иммобилизованных на твердую подложку, и их поверхностной энергии Гиббса, отражающие проявление наноэффектов при электропревращении вещества на наноструктурированной поверхности. Установлено, что сдвиг вольтамперной кривой в катодную область потенциалов тем больше, чем меньше размер наночастиц и выше их поверхностная энергия.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Разработана математическая модель физико-химических процессов электропревращения вещества на макро- и наноструктурированной поверхности с учетом трех возможных механизмов: чисто электрохимического, электрохимического с каталитической стадией и электрохимического со стадией пассивации.

2. С использованием разработанной математической модели установлены особенности процесса окисления нитрит-ионов, АК и МК на различных твердофазных электродах, в том числе наноструктурированных. Показано, что процесс электроокисления нитрит-ионов включает пассивацию электрода адсорбированным продуктом электрохимической реакции, при этом каталитические стадии и наноэффекты не наблюдаются, а процесс окисления АК и МК происходит по электрохимическому механизму с проявлением размерных эффектов в случае использования наноструктурированных электродов.

3. Получены теоретические зависимости сдвига потенциала максимума и полуволны окисления АК и МК от размера наночастиц и их поверхностной энергии Гиббса. Показано, что электрохимические методы в совокупности с методами математического моделирования способны прогнозировать сенсорные свойства наноструктурированных электродов.

4. Разработан чувствительный бесферментный планарный сенсор на основе наночастиц золота, покрытых 2.5% раствором нафиона, для определения МК методом линейной вольтамперометрии в диапазоне 0.5–600 мкМ. Предел обнаружения составил 0.25 мкМ. Высокая селективность определения МК в присутствии избытка АК была

достигнута благодаря выбору оптимального pH 5 фонового электролита и катионообменной мембраны – нафион. Разработана методика определения МК в образцах сыворотки крови и молока с использованием предложенного сенсора.

5. Разработан простой вольтамперометрический сенсор для определения АК на основе перспективного углеволоконного материала и золотых наночастиц, полученных по «зеленой» технологии. Фитосинтез золей золота выполнен с использованием экстракта из листьев земляники, обладающего высокой редуцирующей и стабилизирующей способностью. Линейность отклика АК наблюдается в диапазонах: 1–10, 10–5730 мкМ. Пределы обнаружения АК для двух диапазонов составили 0.05 и 0.26 мкМ соответственно. Разработана методика определения АК во фруктовых соках и нектарах без их предварительной пробоподготовки с использованием разработанного сенсора.

Методология и методы исследования. При решении поставленных задач использован комплекс современных физико-химических методов. Для характеристики наночастиц золота, синтезированных различными способами, использованы оптические методы: просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия (ПЭМ и СЭМ), спектрофотометрия и метод динамического рассеяния света (ДРС). При изготовлении сенсора на основе нового перспективного материала (углеродной вуали) для определения АК применен метод горячего ламинирования. Исследования углеродной вуали проведены с помощью ИК-Фурье спектроскопии и СЭМ. Основные исследования и анализ реальных образцов выполнены с помощью электрохимических методов. Антиоксидантная активность (АОА) образцов соков оценена потенциометрическим методом. Определение МК в сыворотке крови проведено с помощью ферментативного спектрофотометрического метода. Референтным методом определения АК в соках служил метод потенциометрического титрования.

Положения, выносимые на защиту:

– результаты математического моделирования процессов электроокисления нитрит-ионов, АК и МК на макроэлектродах и электродах, модифицированных наночастицами золота разного размера;

– результаты сравнительного анализа экспериментально полученных и рассчитанных в соответствии с предложенной физико-математической моделью данных;

– электрохимический сенсор на основе наночастиц золота, покрытых пленкой нафиона, и методика определения МК в сыворотке крови и молоке;

– электрохимический сенсор на основе углеволоконного материала и фитосинтезированных наночастиц золота и методика определения АК во фруктовых соках.

Степень достоверности полученных результатов. Достоверность полученных результатов обеспечена применением современных методов исследования и высокотехнологичного оборудования, согласованностью теоретических и экспериментальных данных, получением статистически значимого объема экспериментальных данных и сравнением с независимыми методами, публикацией основных результатов в высокорейтинговых международных изданиях и докладах на научных конференциях.

Апробация работы. Результаты исследований, проведенных в рамках диссертационной работы, были представлены в виде устных и стендовых докладов на всероссийских и международных конференциях: XXV, XXVII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2015, 2017), X Всероссийской конференции «Химия и медицина» (Уфа, 2015), «Euroanalysis» XVIII (Бордо, 2015), IX Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа с международным участием «ЭМА» (Екатеринбург, 2016), XIX, XXI, XXII Всероссийской экономической конференции молодых ученых и студентов с международным участием «Конкурентоспособность территорий» (Екатеринбург, 2016, 2018, 2019), XX Всероссийской конференции молодых ученых-химиков с международным участием (Н. Новгород, 2017), Третьем съезде аналитиков России (Москва, 2017), II Всероссийской молодёжной научно-практической конференции с международным участием «Ломоносовские чтения-2017» (Екатеринбург, 2017), V Всероссийском симпозиуме с международным участием «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, 2018), II Всероссийской межвузовской научно-практической конференции «Экологическая безопасность в техносферном пространстве» (Екатеринбург, 2019), XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019).

Диссертационная работа является частью исследований в рамках проекта Министерства образования и науки РФ № 1458 (2014–2016 гг.), проектов РФФИ 13-03-00285_А (2014–2015 гг.), 16-33-00587_мол_а (2016–2017 гг.), 17-03-00679_А (2017–2019 гг.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 18 работ, в том числе 5 статей в рецензируемых журналах и изданиях, рекомендованных ВАК и Аттестационным советом УрФУ (входящих в базы цитирования Scopus и Web of Science), 1 глава в коллективной монографии, цитируемая в базе Web of Science, и тезисы 12 докладов всероссийских и международных конференций.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 128 страницах, состоит из введения, пяти глав, основных выводов по работе и списка литературы (186 источников). Работа содержит 16 таблиц и 45 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во ***Введении*** раскрыта актуальность темы исследования, определены цели и задачи, сформулирована научная новизна, практическая значимость и положения, выносимые на защиту.

В ***Литературном обзоре*** (Глава 1) рассмотрены методы синтеза наночастиц золота, их уникальные свойства, отличные от объемного металла, и размерные эффекты. Проанализированы теоретические подходы к изучению металлических наночастиц и особенностей процессов электропревращения с их участием. Уделено внимание физиологической роли АК и МК и важности определения этих соединений в различных объектах. Представлена информация о различных методах, используемых для определения АК и МК. Рассмотрены характеристики разнообразных модифицированных электродов, применяемых при электрохимическом определении АК и МК, их преимущества и недостатки. На основании проведенного обзора литературы сделано заключение об актуальности создания математической модели для описания процессов электропревращения веществ на электродной поверхности с учетом её энергетических особенностей, разработки высокочувствительных и селективных электрохимических сенсоров для определения МК и АК.

Во ***второй главе*** приведены данные об используемых химических реактивах и рабочих растворах, оборудовании и электродах, методах исследований. Представлены способы синтеза наночастиц золота: традиционный, так называемый, цитратный метод Туркевича (цит-Au) и «зеленый» синтез (фито-Au), в котором используется экстракт из листьев земляники с высокой АОА в качестве восстанавливающего и стабилизирующего агента. Описаны процедуры приготовления модифицированных электродов и измерения аналитического сигнала. Представлены характеристики

синтезированных наночастиц золота, полученных с использованием различных физико-химических методов: спектрофотометрии, ПЭМ, СЭМ, ДРС.

В ***третьей главе*** представлены основные уравнения математической модели, основанной на термодинамическом подходе, предложенном проф. Х.З. Брайниной[1]. Математическая модель описывает процессы электропревращения вещества, диффундирующего из объема раствора к макро- и наноструктурированной поверхности с учетом её энергетических особенностей. В рамках предложенной модели рассмотрены три возможных случая протекания процесса: чисто электрохимический (Е); электрохимический, включающий каталитическую стадию (ЕС) и электрохимический, осложненный пассивацией поверхности электрода продуктом реакции (ЕР). Для каждого случая получены отличающиеся по форме теоретические анодные вольтамперограммы.

Вольтамперограмма является отражением суперпозиции диффузионного подвода электроактивного вещества (**А**) к поверхности электрода из объема раствора и химических превращений с участием продукта электродной реакции (**В**). Таким образом, измеряемый ток (i) представляет собой сумму диффузионной ($i_{диф}$) и химической ($i_{хим}$) составляющих:

$$i=i_{диф}+i_{хим} \qquad (1).$$

При рассмотрении неосложненного процесса (Е), когда реализуется диффузионный отвод продукта электродной реакции **В** от поверхности макроэлектрода, ток вычисляется по уравнению (2)

$$i_{диф} = nFk_sSC_{пов}\exp\left\{\frac{\beta nF(E_{нач}+vt-E^\circ)}{RT}\right\} \qquad (2),$$

где n–число электронов, участвующих в процессе; F–число Фарадея, Кл/моль k_s–константа скорости электродного процесса, см/с; S–площадь электрода, см^2; $C_{пов}$–концентрация вещества **А**, доставляемого диффузией к поверхности электрода, моль/см^3; β–коэффициент переноса, $E_{нач}$–начальный потенциал, В; v–скорость развертки потенциала, В/с; t–время, с; $E°$–стандартный окислительно-восстановительный потенциал электроактивного вещества, R–универсальная газовая постоянная, Дж×моль/К; T–температура, К.

[1] Брайнина, Х.З. Инверсионные электроаналитические методы / Х.З. Брайнина, Е.Я. Нейман, В.В. Слепушкин. – Москва : Химия, 1988. – 240 с.

При этом концентрация вещества **A**, доставляемого диффузией к поверхности электрода ($C_{пов}$), рассчитывается по формуле (3)

$$C_{пов} = \frac{C_{раств}}{1 + k_s \frac{\sqrt{t}}{\sqrt{D}} \exp\left\{\frac{\beta nF(E_{нач} + vt - E^\circ)}{RT}\right\}} \quad (3),$$

где $C_{раств}$–концентрация электроактивного вещества в растворе, моль/см^3; D–коэффициент диффузии, см^2/с.

В случае EC процесса, при котором продукт реакции **B** вступает в химическую реакцию, в том числе электрокаталитическую, и превращается в электроактивное вещество **A** (**B**→**A**), величина химической составляющей тока определяется выражением (4)

$$i_{хим} = nFk_{хим}m_B^2 = nFk_{хим}\left[\int_0^t \varphi(t)dt\right]^2 \quad (4),$$

где $k_{хим}$–константа скорости химической реакции, 1/с×моль; m_B–количество вещества **B**, моль.

В случае EP процесса, при котором продукт электрохимической реакции **B** адсорбируется на поверхности электрода и пассивирует её, учитывается площадь молекулы **B**, которая может быть выражена как площадь круга с радиусом r_B. Тогда общая площадь N_B молекул, образованных в результате электрохимической реакции в течение времени t,может быть оценена с использованием уравнения (5)

$$S_B = N_B \pi r_B^2 \quad (5)$$

Величина непассивированной электродной поверхности рассчитывается по уравнению (6)

$$S(t) = S - \frac{\int_0^t i_{диф}(t)dt}{nF} N_A \pi r_B^2 \quad (6)$$

(N_A=6.023·10^{23}(моль$^{-1}$)–число Авогадро).

Для отражения особенностей процесса на наноструктурированном электроде в уравнение диффузионного тока (7) включен параметр ΔG°–свободная поверхностная энергия Гиббса наночастиц, Дж/моль (ΔG°=0 для макроэлектрода):

$$i_{диф} = nFk_s S_\Sigma C_{пов} \exp\left\{\frac{\beta\Delta G^\circ + \beta nF(E_{нач} + vt - E^\circ)}{RT}\right\} \quad (7),$$

где S_Σ–площадь ансамбля наноэлектродов, в качестве которого рассматривается монодисперсная смесь наночастиц, равномерно распределенная на плоской подложке, см^2. Если отсутствует перекрывание диффузионных зон наночастиц, каждую из них можно рассматривать как независимый сток вещества, доставляемого диффузией из полуограниченного пространства. В противном случае, при перекрывании диффузионных зон, поверхность принимается равной геометрической площади электрода S.

Адекватность предложенной физико-математической модели и правомерность ее использования была подтверждена на примере рассмотрения процессов электроокисления нитрит-ионов, АК и МК на макро- и наноструктурированных электродах. Все расчеты производили на основе справочных и литературных данных. В результате проведенного сравнительного анализа теоретических и экспериментальных данных установлено, что процесс электроокисления нитрит-ионов сопровождается пассивацией поверхности электрода продуктами электродной реакции. На анодной вольтамперограмме это отражено в резком спаде тока после достижения его максимума (рис. 1).

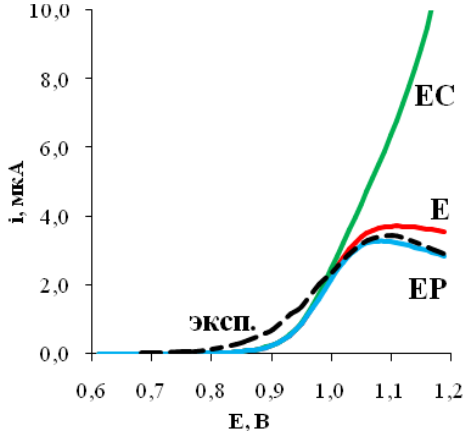

Рисунок 1 – Рассчитанные и экспериментальная вольтамперограммы электроокисления NO_2^- на ТУЭ[2]. Фон: 0.002 М Na_2SO_4,ν=0.05 В/с. $k_{хим}=10^9$, $r_{NO2}=0$ (EC), $k_{хим}=0$, $r_{NO2}=0$ (E), $k_{хим}=0$, $r_{NO2}=149$ пм (EP)

Величина максимального тока зависит от размера пассивирующей молекулы: чем больше пассивирующая молекула, тем меньше максимальный ток (рис. 2).

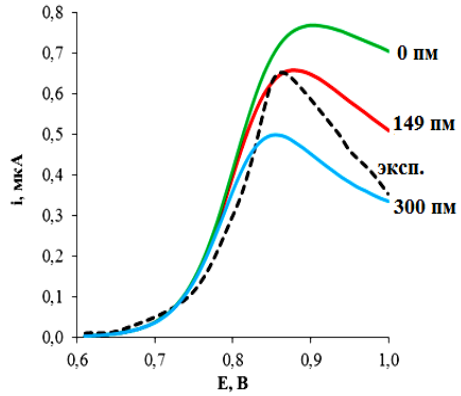

Рисунок 2 – Экспериментальная вольтамперограмма электроокисления NO_2^-, на Au-диск и рассчитанные для EP случая с учетом разного размера пассивирующей молекулы r_{NO_2}. Фон: 0.002 М Na_2SO_4,ν=0.05 В/с

[2] ТУЭ – толстопленочный углеродсодержащий электрод

В случае нитрит-ионов эта величина равна 149 пм, что соответствует сумме радиусов атомов азота и кислорода в молекуле NO_2.

В ряду Au-диск–СУЭ[3]–ТУЭ наблюдается сдвиг полуволны окисления ($E_{1/2}$) нитритов в сторону положительных потенциалов и уменьшение констант скорости электродного процесса – 1.5×10^{-3}, 5.0×10^{-4}, 4.75×10^{-6} см/с, соответственно. Проведенные исследования процессов электроокисления нитрит-ионов на макро- и наноструктурированом электроде показали, что наноэффекты отсутствуют в рассматриваемом случае.

Наноэффекты нашли проявление при электрохимическом окислении АК. Как видно из рис. 3, с уменьшением размера наночастиц и, следовательно, возрастанием их свободной поверхностной энергии, увеличивается сдвиг вольтамперограмм в сторону отрицательных потенциалов относительно объемного СУЭ.

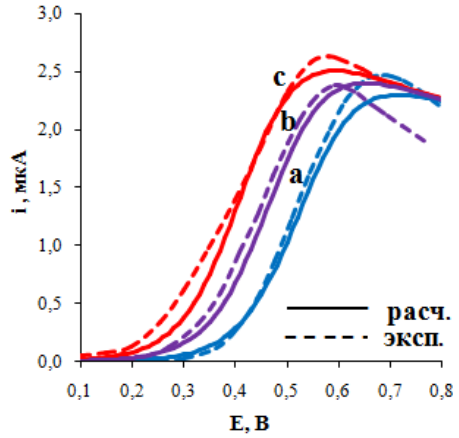

Рисунок 3 – Рассчитанные и эксперименталные вольтамперограммы электроокисления АК на СУЭ (**a**) и СУЭ, модифицированном наночастицами разного размера: $r(Au_{нч})$=20нм (**b**), $r(Au_{нч})$=5нм (**c**). Фон: 0.001 М H_2SO_4, ν=0.05 В/с

На рис. 4 представлены теоретические и экспериментальные вольтамперные кривые окисления МК на макро- и наноструктурированном электродах с учетом разных механизмов протекания электродного процесса.

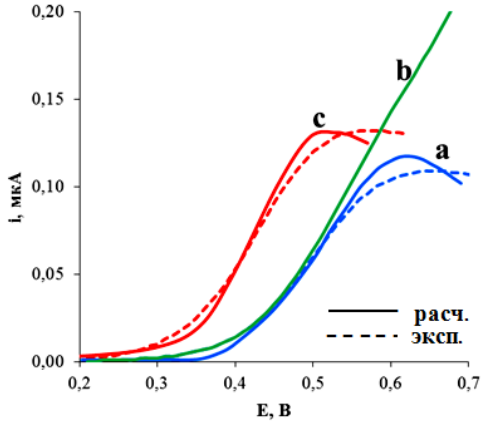

Рисунок 4 – Рассчитанные и экспериментальные вольтамперограммы окисления 2×10^{-5} М МК на СУЭ (**a**–E-механизм, **b**–EC-механизм) и цит-Au(5нм)/СУЭ (**c**–E-механизм). Фон: ФБР[4] pH 7, ν=0.05 В/с

Сравнение вольтамперограмм, указывает на то, что окисление МК на всех типах электродов протекает по электрохимическому механизму, неосложненному

[3] СУЭ – стеклоуглеродный электрод
[4] ФБР – фосфатный буферный раствор

каталитической стадией. Стоит отметить, что наноэффекты в рассматриваемом процессе также проявляются.

На рис. 5 представлены рассчитанные зависимости сдвига потенциалов максимума тока и полуволны окисления АК и МК от размера наночастиц золота, иммобилизованных на твердую подложку, которые показывают, что размерные эффекты более выражены для АК, чем для МК. Особенно ярко эти эффекты проявляются при малом радиусе наночастиц золота (r≤5 нм). Этот факт может быть весьма полезен при разработке высокоселективных сенсоров для определения АК или МК при их совместном присутствии. Полученные данные могут быть использованы с целью выбора оптимального размера наночастиц золота для повышения разрешающей способности сенсора.

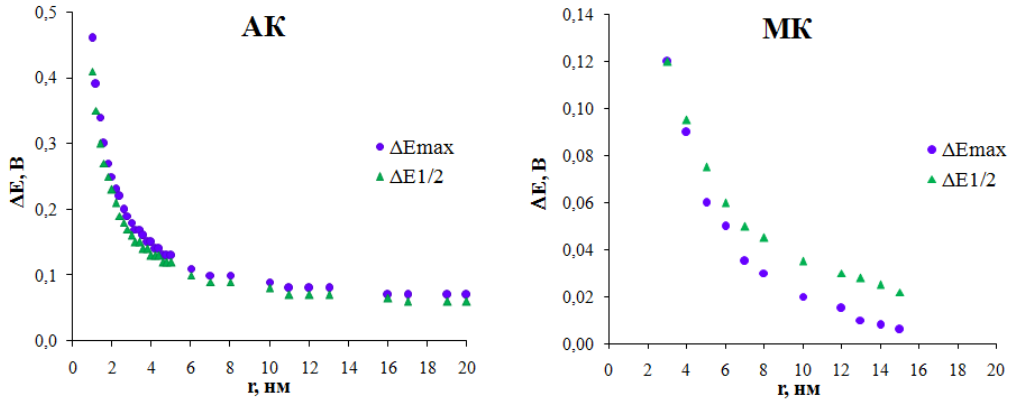

Рисунок 5 – Рассчитанные зависимости сдвига потенциалов максимума тока (ΔE_{max}) и полуволны ($\Delta E_{1/2}$) электроокисления АК на $Au_{нч}$/СУЭ и немодифицированном СУЭ, МК на $Au_{нч}$/Au-диск и немодифицированном Au-диск от радиуса $Au_{нч}$

Глава 4 посвящена разработке селективного вольтамперометрического сенсора на основе наночастиц золота для определения МК. Основной проблемой при разработке электрохимических сенсоров на МК является мешающее влияние веществ с близкими потенциалами окисления на макроэлектродах. К таким веществам относится, прежде всего, АК, которая, наряду с МК, содержится в биологических жидкостях. Для решения этой проблемы провели модифицирование ТУЭ. Основываясь на теоретических исследованиях, проведенных с использованием предложенной математической модели, разумно было выбрать в качестве модификатора наночастицы золота (цит-Au) с радиусом 5 нм. При использовании таких наночастиц происходит достаточно хорошее разделение сигналов МК и АК.

Влияние АК на процесс электроокисления МК на различных электродах представлено на рис. 6. Анодные сигналы АК и МК при использовании их

индивидуальных растворов регистрируются при потенциалах 0.62 и 0.69 В соответственно, с разностью потенциалов (ΔE) 0.07 В. При совместном присутствии МК и АК и использовании немодифицированного ТУЭ сигналы кислот перекрываются и регистрируется один широкий сигнал в диапазоне потенциалов 0.5–0.8 В, который растет при увеличении как концентрации АК, так и концентрации МК. Использование цит-Au/ТУЭ позволило разделить сигналы АК и МК, соответствующие эквимолярному отношению их концентраций. ΔE между сигналами при этом составила 0.22 В. Однако при пятикратном избытке АК сигналы начинают перекрываться.

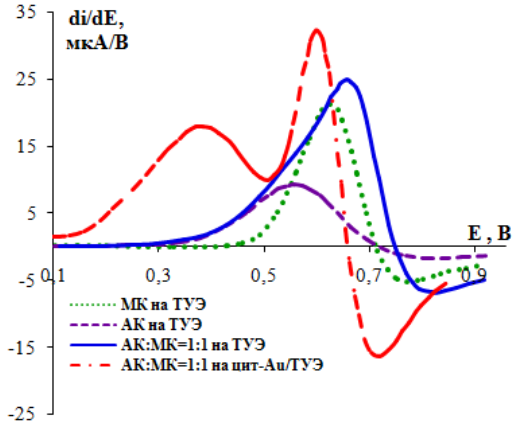

Рисунок 6 – Производные анодные вольтамперограммы 0.1 мМ МК, 0.1 мМ АК на ТУЭ и их смеси на ТУЭ и цит-Au/ТУЭ. Фон: ФБР pH 5, ν=0.05 В/с

Для устранения влияния АК поверхность цит-Au/ТУЭ покрывали 2.5% раствором нафиона (Nf) и использовали pH 5. При этих условиях наблюдается максимальная разность потенциалов окисления АК и МК (ΔE=0.34 В). При pH 5 проницаемость пленки Nf максимальна для МК и минимальна для АК за счет разной степени диссоциации кислот. Так, значение показателя кислотности (pKa) для АК равно 4.17 (25 °C), а для МК – 5.4.

Линейность зависимости максимального тока окисления (I_m) МК от корня квадратного из скорости развертки ($\nu^{1/2}$) и наклон зависимости $\ln I_m = f(\ln \nu)$, равный 0.48, что близко к теоретическому (0.5), свидетельствуют о том, что процесс электроокисления МК на предлагаемом модифицированном (2.5%Nf/цит-Au/ТУЭ) электроде является диффузионно-контролируемым.

Величина сигнала МК линейно зависит от её концентрации в диапазоне от 0.5 до 600.0 мкМ и описывается уравнением регрессии (8)

$$di/dE(\text{мкА/В}) = 0.0294 C_{МК}(\text{мкМ}) + 0.0359 \quad (8)$$

Предел обнаружения (ПО) для разработанного сенсора 2.5%Nf/цит-Au/ТУЭ составляет 0.25 мкМ. Относительное стандартное отклонение (S_r) для сигнала 5 мкМ МК составляет 1.9%. Определению МК не мешают избытки глюкозы, мочевины,

креатинина, триптофана и АК. Аналитические характеристики 2.5%Nf/цит-Au/ТУЭ не изменяются в течение месяца в условиях хранения при комнатной температуре.

В табл. 1 приведены результаты анализа образцов сыворотки крови. Правильность определения оценивали по методу «введено-найдено». Величина степени извлечения (R) не превышает 110%, что подтверждает правильность и хорошую воспроизводимость полученных с помощью 2.5%Nf/цит-Au/ТУЭ результатов определения МК в образцах сыворотки крови. Найденное содержание МК во всех образцах сыворотки крови соответствует норме (0.15–0.42 мМ).

Таблица 1 – Определение МК в образцах сыворотки крови с использованием 2.5%Nf/цит-Au/ТУЭ в ФБР pH 5, (n=3, P=0.95)

Образец	Найдено в образце, мМ	Введено, мМ	Найдено в образце с добавкой, мМ	R, %
Образец 1	0.36±0.02	0.50	0.91±0.05	109
Образец 2	0.24±0.02	0.30	0.57±0.12	110
Образец 3	0.58±0.05	0.25	0.84±0.09	103
Образец 4	0.21±0.02	0.30	0.54±0.06	110
Образец 5	0.16±0.02	0.30	0.49±0.07	107

Результаты анализа сыворотки крови вольтамперометрическим методом с использованием предлагаемого бесферментного сенсора 2.5%Nf/цит-Au/ТУЭ и референтным ферментативным спектрофотометрическим методом представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Результаты определения МК в образцах сыворотки крови вольтамперометрическим методом с помощью 2.5%Nf/цит-Au/ТУЭ и ферментативным спектрофотометрическим методом (n=3, P=0.95)

Образец	Вольтамперометрия с использованием 2.5%Nf/цит-Au/ТУЭ, мМ	S_r, %	Спектро-фотометрия, мМ	S_r, %	*F*-тест	*t*-тест
Образец 1	0.198±0.006	3.0	0.204±0.005	2.3	1.63	0.90
Образец 2	0.304±0.004	1.4	0.308±0.008	2.5	3.07	0.48
Образец 3	0.336±0.002	0.5	0.333±0.004	1.1	5.29	1.10
Образец 4	0.370±0.006	1.6	0.37±0.01	2.9	3.39	0.25
Образец 5	0.47±0.02	3.2	0.48±0.01	2.7	1.33	0.52

$F_{крит.}$=19.00 при P=0.95 и df_1=2, df_2=2; $t_{крит.}$=2.78, P=0.95 и df=4

Как видно из табл. 2 величина S_r для 2.5%Nf/цит-Au/ТУЭ не превышает 3.2%. Результаты определения МК двумя рассматриваемыми методами хорошо согласуются. Значения *F*- и *t*-критериев меньше критических при P=0.95, что подтверждает отсутствие систематических ошибок и точность определения.

Предложенный сенсор использован для определения МК в образцах молока без предварительной пробоподготовки при 50-кратном разбавлении (табл. 3). Величины степени извлечения (R) и S_r не превышают 102% и 2.5% соответственно, что подтверждает правильность и хорошую воспроизводимость полученных с помощью 2.5%Nf/цит-Au/ТУЭ результатов определения МК в образцах молока.

Таблица 3 – Результаты анализа образцов молока с использованием 2.5%Nf/цит-Au/ТУЭ (n=3, P=0.95)

Образец	Введено, мкМ	Найдено, мкМ	R, %	S_r, %
Образец 1	20.0	20.3	101.5	2.5
Образец 2	20.0	19.9	99.5	1.6
Образец 3	20.0	19.3	96.5	1.9

В ***главе 5*** предложен вольтамперометрический сенсор на основе наночастиц золота, синтезированных с помощью «зеленой» технологии (фито-Au), для определения АК. В качестве подложки при разработке сенсора была выбрана углеродная вуаль (УВ), которая представляет собой доступный, недорогой, гибкий и электропроводный материал. Как видно из результатов микроскопических исследований (рис. 7a, b), материал представляет собой хаотично переплетенные между собой волокна (диаметром от 5 до 10 мкм) на отдельных участках которого присутствует связующее.

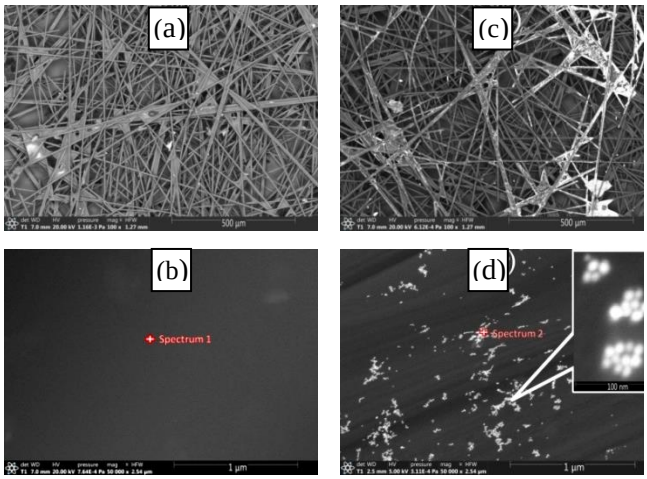

Рисунок 7 – Микрофотографии поверхности УВ (a, b) и фито-Au/УВ (c, d)

Поверхность фито-Au/УВ представляет собой волокна, со светлым покрытием, которое при большем увеличении идентифицируется в виде отдельных мелких ярких точек размером 10-15 нм и их ассоциаты размером 30-40 нм (рис. 7c, d).

Проведенные электрохимические исследования позволили сделать вывод об инертности УВ, поскольку на циклических вольтамперограммах, зарегистрированных в широком диапазоне потенциалов от -0.1 до 1.2 В отсутствуют катодные и анодные сигналы (рис. 8).

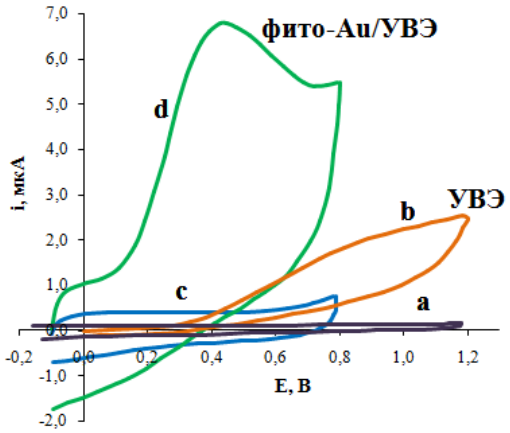

Рисунок 8 – Циклические вольтамперограммы, зарегистрированные с использованием УВЭ (a, b) и фито-Au/УВЭ (c, d) в ФБР, pH 7, в отсутствии (a, c) и присутствии 0.1 мМ АК (b, d)

Введение в фоновый электролит АК приводит к появлению плохо выраженного, небольшого анодного сигнала АК при использовании УВЭ и в три раза большего по величине, четкого сигнала при использовании фито-Au/УВЭ. При этом потенциал тока окисления АК на фито-Au/УВЭ сдвинут более, чем на 0.4 В в катодную область, по сравнению с УВЭ. Наибольший сигнал АК получен при модифицировании УВЭ двумя слоями фито-Au. Очевидно, один слой фито-Au недостаточен для получения максимального тока окисления АК, а последовательное нанесение более двух слоев фито-Au приводит к формированию макрозолотого покрытия и уменьшению активной золотой поверхности, что вызывает уменьшение анодного сигнала АК.

Активная площадь поверхности фито-Au/УВЭ была оценена с использованием хроноамперометрических данных и уравнения Коттерела. Площадь рабочей поверхности УВЭ составила 15.6 мм^2, а фито-Au/УВЭ – 32 мм^2. Полученные результаты показывают, что модифицирование УВЭ фитосинтезированными наночастицами золота приводит к увеличению рабочей площади поверхности. С помощью кинетических исследований установлено, что процесс электроокисления АК на фито-Au/УВЭ является диффузионно-контролируемым. Это подтверждает линейность зависимости $I_m=f(\nu^{1/2})$ и наклон зависимости $\ln I_m=f(\ln\nu)$, равный 0.54, что близко к теоретическому (0.5). Найденная величина коэффициента диффузии АК составила 3.39×10^{-6} см^2/с.

Разработанный фито-Au/УВЭ имеет два линейных диапазона (ЛД): 1–10 мкМ и 10–5730 мкМ (уравнения (9) и (10) соответственно). Пределы обнаружения (ПО) составляют 0.05 и 0.26 мкМ, соответственно.

$$I_m(\text{мкА})=(0.0075\pm0.0007)+(0.1300\pm0.0091)C(\text{мкМ}),\ R^2=0.9982 \quad (9)$$

$$I_m(\text{мкА})=(1.2266\pm0.0613)+(0.0505\pm0.0030)C(\text{мкМ}),\ R^2=0.9987 \quad (10)$$

Результаты сравнительной оценки аналитических характеристик разработанного сенсора фито-Au/УВЭ с электродом цит-Au/УВЭ, модифицированным наночастицами золота, синтезированных по методу Туркевича, представлены в табл. 4. Фито-Au/УВЭ обладает в 4 раза более низкими ПО и ПКО и в полтора раза более высокой чувствительностью, но меньшим линейным диапазоном по сравнению с цит-Au/УВЭ. Кроме того, фито-Au/УВЭ обладает более хорошей воспроизводимостью сигнала при минимальной концентрации АК (1 мкМ) по сравнению с цит-Au/УВЭ. Эти различия, по-видимому, связаны с более высокой электрохимической активностью фито-Au по сравнению с цит-Au.

Таблица 4 – Сравнение аналитических характеристик фито-Au/УВЭ и цит-Au/УВЭ

Параметр	фито-Au/УВЭ	цит-Au/УВЭ
ЛД, мкМ	1–10, 10–5750	1–10, 10–11700
ПО, мкМ	0.05, 0.26	0.20, 0.71
ПКО, мкМ	0.15, 0.79	0.60, 2.16
Чувствительность, мкА/мкМ	0.130, 0.050	0.077, 0.025
S_r сигнала 1 мкМ АК, %	1.4	3.6

Сигнал 0.1 мМ АК на предлагаемом сенсоре фито-Au/УВЭ стабилен в течение 6 недель. К 7-й неделе ток окисления 0.1 мМ АК на фито-Au/УВЭ уменьшается на 8%. На цит-Au/УВЭ величина сигнала 0.1 мМ АК стабильна в течение 3.5 недель и снижается почти на 50% к 6-й неделе. Установлено, что на сигнал АК существенного влияния не оказывает избыток глюкозы, сахарозы, фруктозы, лимонной, винной и яблочной кислот.

Апробация разработанного сенсора цит-Au/УВЭ была проведена на примере образцов соков (табл. 5). Как видно из табл. 5 степень извлечения (R) находится в диапазоне от 99 до 111%, что подтверждает корректность полученных результатов определения АК.

Таблица 5 – Результаты определения содержания АК в напитках с использованием фито-Au/УВЭ в ФБР pH 6.0 (n=3, P=0.95)

Образец	Найдено в образце, мМ	Введено, мМ	Найдено в образце с добавкой, мМ	Найдено, мМ	R, %
Сок вишня-яблоко	0.81±0.06	1.94	2.96±0.21	2.15±0.23	111
Сок детский яблочный	0.47±0.01	0.97	1.43±0.03	0.96±0.02	99
Сок яблочный	0.16±0.01	0.25	0.418±0.003	0.26±0.01	104
Нектар яблочный осветленный	0.09±0.01	0.12	0.21±0.02	0.120±0.003	100

Результаты анализа соков вольтамперометрическим методом с использованием предлагаемого сенсора фито-Au/УВЭ и референтным методом потенциометрического титрования (ГОСТ 24556-89) представлены в табл. 6. Как видно из табл. 6 величина S_r для фито-Au/УВЭ не превышает 6.8%. Результаты определения АК двумя рассматриваемыми методами достаточно близки. Значения *F*- и *t*-критериев меньше критических при P=0.95, что подтверждает отсутствие систематических ошибок и точность определения.

Таблица 6 – Результаты определения АК во фруктовых соках вольтамперометрическим методом с использованием фито-Au/УВЭ и методом потенциометрического титрования (n=3, P=0.95)

Образец	Вольтамперометрия с использованием фито-Au/УВЭ, мМ	S_r, %	Потенцио-метрическое титрование, мМ	S_r, %	*F*-тест	*t*-тест
Сок вишня-яблоко	0.81±0.06	6.8	0.76±0.07	8.7	1.43	0.67
Сок детский яблочный	0.47±0.01	2.2	0.42±0.03	7.6	9.00	1.82
Сок яблочный	0.16±0.01	5.0	0.16±0.01	4.5	1.18	0.49
Нектар яблочный осветленный	0.09±0.01	6.5	0.09±0.01	9.0	1.97	0.19

$F_{крит.}$=19.00 при P=0.95 и df_1=2, df_2=2; $t_{крит.}$=2.78, P=0.95 и df=4

Наблюдается хорошая корреляция между результатами определения АК вольтамперометрическим методом с использованием фито-Au/УВЭ и величиной АОА

образцов, которую оценивали с помощью потенциометрического метода. Коэффициент корреляции составил 0.9867.

Описанный сенсор на основе углеродной вуали, модифицированной фитосинтезированными наночастицами золота обладает достаточно высокой проводимостью, большой активной поверхностью и характеризуется высокими аналитическим характеристиками: низким пределом обнаружения, широким линейным диапазоном и хорошей воспроизводимостью сигнала АК. Правильность результатов анализа соков вольтамперометрическим методом с использованием разработанного сенсора подтверждается хорошим согласием с данными потенциометрического титрования. Высокая селективность сенсора обеспечила его успешное применение при анализе фруктовых соков без дополнительной пробоподготовки. Простота и меньшая трудоемкость определения АК вольтамперометрическим методом с использованием фито-Au/УВЭ являются существенными преимуществами по сравнению с методом потенциометрического титрования.

Перспективы разработки темы исследования заключаются в использовании предложенной универсальной математической модели для установления особенностей электропревращения аналитов на наноструктурированной поверхности и прогнозирования сенсорных свойств модифицированных электродов, в создании нового поколения электрохимических сенсоров на основе перспективных углеволоконных материалов и «зеленых» технологий с улучшенными аналитическими и эксплуатационными характеристиками для in-situ и on site анализа широкого круга объектов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Предложена математическая модель для теоретического описания особенностей процессов электроокисления вещества, диффундирующего из объема раствора к поверхности макро- и наноструктурированного электрода, основанная на термодинамическом подходе, предложенном Х.З. Брайниной. Адекватность предложенной модели и обоснованность ее использования в практике аналитической химии подтверждена хорошим соответствием между рассчитанными и экспериментальными данными.
2. В результате сопоставления рассчитанных в соответствии с предложенной моделью и экспериментальных вольтамперограмм установлено, что процесс электроокисления нитрит-ионов на макро- и наноструктурированной поверхности

включает пассивацию электрода адсорбированным продуктом электроокисления, при этом химические стадии и наноэффекты не наблюдаются; окисление АК и МК протекает по чисто электрохимическому механизму без каталитической стадии и с наноэффектами.

3. На основании теоретических и экспериментальных исследований установлено влияние размера наночастиц золота, иммобилизованных на индифферентной подложке, на процессы электроокисления АК и МК, которое нашло отражение в сдвиге потенциала максимума тока и полуволны окисления вещества в катодную область тем большем, чем меньше размер наночастиц. Наноэффекты наиболее выражены для АК по сравнению с МК (особенно при $r_{Au_{нч}} \leq 5$ нм).

4. Разработан бесферментный сенсор на основе наночастиц золота и нафиона для определения МК. Предел обнаружения составил 0.25 мкМ, диапазон линейности – 0.5–600 мкМ. Селективность сенсора достигнута с помощью модифицирования электрода наночастицами золота цит-Au и 2.5% раствором нафиона и использования фонового раствора с pH 5, при котором проницаемость пленки нафиона максимальна для МК и минимальна для АК. Разработана методика определения МК в сыворотке крови и молоке с использованием разработанного сенсора. Степень извлечения (R) в образцах сыворотки крови находится в диапазоне 103–110%, а в молоке 96.5–101.5%. Корректность результатов определения МК в сыворотке крови с использованием бесферментного сенсора подтверждена соответствием с результатами ферментативного спектрофотометрического метода. Величины *F* и *t*-критериев меньше критических значений, что подтверждает отсутствие систематических ошибок определения и равноточность обоих методов.

5. Предложен сенсор на основе перспективного углеволоконного материала и наночастиц золота, полученных методом «зеленого» синтеза для определения АК, работающий в двух диапазонах линейности 1–10, 10–5750 мкМ с пределами обнаружения 0.05 и 0.26 мкМ. Разработана методика определения АК в образцах фруктовых соков без их предварительной пробоподготовки. Валидация методики проведена путем сравнения полученных результатов с данными определения АК в образцах соков референтным методом потенциометрического титрования в соответствии с ГОСТ 24556-89 с использованием *F* и *t*-критериев. Найденные значения *F* и *t*-критериев не превышают критических, что говорит об отсутствии систематических

ошибок и точности определения. Показана хорошая корреляция (r=0.9867) между содержанием АК в исследуемых образцах соков и их АОА.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Статьи в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК и Аттестационным советом УрФУ:

1. Brainina, K.Z. Mathematical modeling and experimental study of electrode processes / K.Z. Brainina, L.G. Galperin, **M.A. Bukharinova**, N.Y. Stozhko // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2015. – V. 19. – № 2. – P. 599–606. (0.66 п.л. / 0.16 п.л.) (Scopus, WoS)
2. Brainina, K.Z. Mathematical modeling and experimental data of the oxidation of ascorbic acid on electrodes modified by nanoparticles / K.Z. Brainina, N.Y. Stozhko, **M.A. Bukharinova**, L.G. Galperin, M.B. Vidrevich, A.M. Murzakaev // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2016. – V. 20. – № 8. – P. 2323–2330. (0.71 п.л. / 0.12 п.л.) (Scopus, WoS)
3. Stozhko, N. A nanostructured sensor based on gold nanoparticles and nafion for determination of uric acid / N. Stozhko, **M. Bukharinova**, L. Galperin, Kh. Brainina // Biosensors. – 2018. – V. 8. – № 1. – 21. (1.04 п.л. / 0.26 п.л.) (Scopus, WoS)
4. Stozhko, N.Yu. The effect of the antioxidant activity of plant extracts on the properties of gold nanoparticles / N.Yu. Stozhko, **M.A. Bukharinova**, E.I. Khamzina, A.V. Tarasov, M.B. Vidrevich, Kh.Z. Brainina // Nanomaterials. –2019. – V. 9. – № 12. – 1655. (1.08 п.л. / 0.2 п.л.) (Scopus, WoS)
5. Brainina, K.Z. Electrochemical Sensor Based on Carbon Veil Modified by Phytosynthesized Gold Nanoparticles for Determination of Ascorbic Acid / K.Z. Brainina, **M.A. Bukharinova**, N.Y. Stozhko, S.V. Sokolkov, A.V. Tarasov, M.B. Vidrevich // Sensors. – 2020. – V. 20. – 1800. (1.125 п.л. / 0.4 п.л.) (Scopus, WoS)

Глава в коллективной монографии

6. Brainina Kh. Ch.6 Nanomaterials: Electrochemical Properties and Application in Sensors / Kh. Brainina, N. Stozhko, **M. Bukharinova**, E. Vikulova // Nanoanalytics. Nanoobjects and Nanotechnologies in Analytical Chemistry: Monograph. / De Gruyter; Shtykov, S. (Ed.). – Berlin, Boston, 2018. – P. 165–223. (4.71 п.л. / 0.94 п.л.) (WoS)

Материалы научных конференций:

7. **Бухаринова, М.А.** Математическое моделирование электроокисления нитрит-ионов / **М.А. Бухаринова**, Х.З. Брайнина, Л.Г. Гальперин, Н.Ю. Стожко // Тезисы XXV

Всероссийской студенческой научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург, 2015. – С. 126–127. (0.125 п.л. / 0.06 п.л.)

8. **Бухаринова, М.А.** Математическое моделирование электродных процессов биологически важных соединений / **М.А. Бухаринова**, Х.З. Брайнина, Л.Г. Гальперин, Н.Ю. Стожко // Тезисы докладов X Всероссийской конференции «Химия и медицина». – Абзаково, 2015. – С. 100. (0.06 п.л. / 0.015 п.л.)

9. Brainina, Khiena Z. Electrochemistry of nanoparticles and sensors on their basis for environmental monitoring / Khiena Z. Brainina, Natalia Yu. Stozhko, Leonid G. Galperin, **Maria A. Bukharinova** // Book of abstracts Euroanalysis XVIII. – Bordeaux, France, 2015. – P. 217. (0.06 п.л. / 0.015 п.л.)

10. **Бухаринова, М.А.** Математическое моделирование процессов окисления биологически активных соединений на наночастицах золота / **М.А. Бухаринова,** Н.Ю. Стожко, Л.Г. Гальперин, Х.З. Брайнина // Тезисы докладов IX Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа с международным участием и Молодежной научной школой «ЭМА-2016». – Екатеринбург, 2016. – С. 94. (0.06 п.л. / 0.015 п.л.)

11. **Бухаринова, М.А.** Исследование размерных эффектов при электроокислении мочевой кислоты на золотых наночастицах / **М.А. Бухаринова**, Н.Ю. Стожко, Х.З. Брайнина // Тезисы докладов XX Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием). – Нижний Новгород, 2017. – С. 295–296. (0.06 п.л. / 0.02 п.л.)

12. Хамзина, Е.И. Электрохимические превращения мочевой кислоты на наноструктурированном электроде / Е.И. Хамзина, **М.А. Бухаринова**, Н.Ю. Стожко, Х.З. Брайнина // Тезисы докладов XXVII Российской молодёжной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург, 2017 – С. 153–154. (0.125 п.л. / 0.06 п.л.)

13. **Бухаринова, М.А.** Наноструктурированный толстопленочный углеродсодержащий электрод для определения мочевой кислоты / **М.А. Бухаринова**, Н.Ю. Стожко, Х.З. Брайнина // Тезисы докладов Третьего съезда аналитиков России. – Москва, 2017 – С. 442. (0.06 п.л. / 0.02 п.л.)

14. Брайнина, Х.З. Электрохимические методы в исследовании особенностей и сенсорных свойств наночастиц / Х.З. Брайнина, Н.Ю. Стожко, Л.Г. Гальперин, **М.А.**

Бухаринова // Тезисы докладов Третьего съезда аналитиков России. – Москва, 2017 – С. 463. (0.06 п.л. / 0.015 п.л.)

15. **Бухаринова, М.А.** «Зеленые» технологии при синтезе наночастиц / **М.А. Бухаринова**, Е.И. Хамзина // Материалы II Всероссийской молодёжной научно-практической конференции (с международным участием) «Ломоносовские чтения-2017». – Екатеринбург, 2017 – С. 39–41. (0.187 п.л. / 0.1 п.л.)

16. Стожко Н.Ю. Зеленый» синтез наночастиц золота и их свойства / Н.Ю. Стожко, **М.А. Бухаринова**, Е.И. Хамзина, Х.З. Брайнина // Материалы V Всероссийского симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (с международным участием). – Краснодар, 2018 – С. 195. (0.06 п.л. / 0.015 п.л.)

17. **Бухаринова, М.А.** Управляемый фитосинтезнаночастиц золота / М.А. Бухаринова, Н.Ю. Стожко, Е.И. Хамзина // Сборник тезисов докладов XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Санкт-Петербург, 2019. – Т. 4, С. 245. (0.06 п.л. / 0.02 п.л.)

18. **Бухаринова, М.А.** Особенности электрохимических процессов с участием металлических наночастиц / М.А. Бухаринова, Н.Ю. Стожко, Х.З. Брайнина // Сборник научных трудов региональной конференции по фундаментальной и прикладной химии «Химия-XXI век». – Ижевск, 2019. – С. 19–20. (0.18 п.л. / 0.06 п.л.)