



УДК 543.25

СЕНСОРНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ α -АМИНОКИСЛОТ (ОБЗОР)

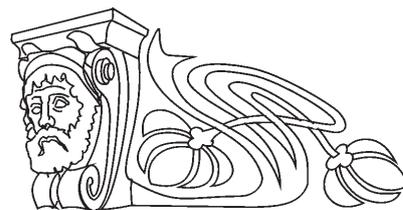
О. В. Варыгина, Е. И. Селифонова, Р. К. Чернова

Варыгина Ольга Владимировна, инженер кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, E-mail: varigini@mail.ru

Селифонова Екатерина Игоревна, старший научный сотрудник Образовательно-научного института наноструктур и биосистем, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, slief-ei@yandex.ru

Чернова Римма Кузьминична, доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, chernov-ia@yandex.ru.

Рассмотрены принципы создания ионоселективных электродов на α -аминокислоты в исторической ретроспективе. Показано, что до последнего времени при создании потенциометрических мембранных сенсоров основной акцент был сделан на формирование более селективных датчиков, способных избирательно определять концентрацию отдельного аналита в многокомпонентных системах. Материалом для таких сенсоров являлись ионоселективные мембраны, которые создавались специфичными для конкретного аналита, но не были специфичными для всего класса таких аналитов. В этом плане обобщены характеристики сенсоров, селективных к α -аминокислотам, разработанных на основе стеклянных, обратимых по однозарядным катионам электродов, путем нанесения на них тонкого слоя фермента. Ферменты (оксидаза, аспарагиназа и др.) катализируют разложение соответствующих аминокислот. Выделяющиеся газы определяются электродом, потенциал которого пропорционален концентрации аминокислоты. Новый этап в развитии сенсоров начался с открытия подандов (открытопочечных ионофоров с высокоосновными концевыми группами, краунэфиров, каликс [7]аренов и т.п.) примененных для создания сенсоров на гидрохлориды эфиров аминокислот. Обсужден механизм образования ионофоров, тип связи, аналитические характеристики сенсоров. Рассмотрен цикл работ по созданию сенсоров, основанных на регистрации потенциала Доннана на границе ионообменный полимер/исследуемый раствор. Показано, что наномодификация поверхности перфторированного сульфокатионитового полимера (поверхности мембраны) увеличивает чувствительность сенсора. Описаны пьезокварцевые резонаторы, сенсоры, основанные на цифровой регистрации эффектов набухания и контракции набора гранул сорбентов, хиральные аминокислотные электроды. Отмечено формирование в настоящее время нового направления в создании сенсоров на α -аминокислоты – потенциометрических мультисенсорных систем на основе ионообменных комбинированных мембран, аналитическим сигналом в которых является потенциал Доннана. Показаны возможности направленного варьирования химических свойств ПД-сенсоров с помощью модификации пер-



фторированных сульфокатионообменных мембран. Оценены перекрестная чувствительность в многокомпонентных средах и воспроизводимость аналитических характеристик в мультисенсорных ПД-системах.

Ключевые слова: ионоселективные электроды, α -аминокислоты, ионный ассоциат, ионофор.

DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-3-261-267

Под химическим сенсором обычно понимают устройство, избирательно реагирующее на соответствующий аналит путем химической реакции. Каждый химический сенсор включает в себя чувствительный элемент, в котором происходит химическая реакция, результатом которой и является аналитический сигнал (изменение электродного потенциала, оптической плотности, pH и др.), а также преобразователь химической энергии, «откликающийся» на этот сигнал и преобразующий его величину в данные о количестве определяемого аналита. По типу преобразователя все химические сенсоры подразделяют на электрохимические (потенциометрические, вольтамперметрические, полупроводниковые), оптические, масс-чувствительные и колориметрические [1].

В настоящей работе рассмотрены потенциометрические сенсоры для определения ряда α -аминокислот. Преимущества потенциометрических сенсоров, применяемых в анализе пищевых продуктов, технологических сред, физиологических жидкостей, природных объектов, связаны с их избирательностью, широким диапазоном определяемых концентраций, экспрессностью определений и простотой аппаратного оформления.

Проблема разработки сенсоров для определения различных биологически активных веществ (α -аминокислот, витаминов, лекарственных веществ) остается актуальной. Трудность определения в водных растворах связана с амфотерными свойствами, вследствие чего концентрации их ионных и цвиттерионных форм зависит как от величины pH раствора, так и от присутствия других электролитов.

В таблице обобщены сведения о типах сенсоров, применяемых для определения α -аминокислот.

Сенсоры на α -аминокислоты

№	Тип сенсора	Основные реакции и принцип действия	Определяемая аминокислота	Литература
1	Модифицированные стеклянные обратимые по катиону (однозарядному) электроды с нанесенным тонким слоем фермента	Фермент катализирует разложение α -аминокислоты $2R\text{CHNH}_3^+ \text{COO}^- + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{катализа}}$ $2\text{RCOCOO}^- + \text{NH}_4^+$	L- и D-аминокислоты (пролин, аланин, метионин, фенилаланин, лизин, лейцин и др.)	[1–13]
2	Электродно-активные вещества: антибиотик моненсин, каликсарены и др. поданды	Энантиомерная селективность к гидрохлоридам сложных эфиров α -аминокислот	Метионин, аланин, пролин, валин	[14–16]
3	ПД-сенсоры с мембраной, содержащей ионообменный полимер	Регистрация потенциала Доннана	Триптофан, аланин, валин, метионин, пролин, лизин	[17–20]
4	Пьезокварцевые резонаторы, модифицированные полимером с молекулярным отпечатком	Сдвиг частоты/резонатора сенсора в пробе по сравнению с холостым раствором	Глицин, фенилаланин	[21, 22]
5	Мультисенсорные системы с применением для обработки данных хемометрических алгоритмов	Цифровая регистрация эффектов набухания и контракции набора гранул сорбента	Аминокислоты	[23]
6	Хиральные аминокислотные электроды для определения L- и D-аминокислот	Комплексообразование хиральной фазы полимера с привитым оптически активным комплексом Cu (II) с L-пролином для разделения энантиомеров аминокислот	Разные α -аминокислоты	[24, 25]
7	Перекрестно-чувствительные ПД-сенсоры	Использованы гибридные материалы: перфторированные сульфокатионитные мембраны Nafion и МФ-4СК с наночастицами диоксидов циркония, кремния	Глицин, аланин, лейцин, лизин, цистеин	[26–30]
8	Пьезосенсоры, модифицированные полимерами с молекулярными отпечатками (ПМО-сенсоры)	Аналитический сигнал- потенциал Доннана на границе: полимер/ исследуемый раствор	Валин, аминокислоты в разных формах и неорганические ионы	[31]
9	Потенциометрическая мультисенсорная система	Массив сенсоров: перекрестно- чувствительный сенсор, набор ионселективных электродов; аналитический сигнал – потенциал Доннана	Лизин (в присутствии K^+ , Na^+)	[32]
10	Потенциометрические перекрестно-чувствительные сенсоры на основе перфторированных сульфокатионообменных мембран	Потенциал Доннана в щелочных растворах серосодержащей аминокислоты	Совместное определение цвиттерионов аминокислот, K^+ в щелочных средах	[33]
11	ПД-сенсоры на основе мембран Nafion с наночастицами диоксида циркония	Направленное изменение параметров ПД-сенсоров с помощью термообработки и механической деформации мембран	Аминокислоты с несколькими азотсодержащими группами	[34]
12	ПД-сенсоры на основе гибридных мембран МФ-4СК с наночастицами оксида кремния и гидрофобной поверхностью	Направленное изменение ионной проводимости, диффузионной проницаемости, стабильности отклика и чувствительности ПД-сенсоров	Катионы фенилаланина, валина, метионина	[35]
13	Автоматизация хронопотенциометрических измерений отклика массива ПД-сенсоров	Предложен новый программно-аппаратный комплекс	Катионы лизина в растворах солей Mg^{2+} , Na^+ , K^+	[36]
14	Потенциометрические датчики на основе перфторированных мембран с наночастицами кремнезема и поверхностью, модифицированной протоноакцепторными группами	Оценена возможность одновременного определения анионов аминокислот и K^+ при pH 4 – 9 в интервале концентраций от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $1,0 \cdot 10^{-2}$ м, погрешность определения < 14%	Одновременное определение анионов аспарагиновой, глутаминовой аминокислот и катионов калия	[37]



Окончание таблицы

№	Тип сенсора	Основные реакции и принцип действия	Определяемая аминокислота	Литература
15	Новые потенциометрические ПД-сенсоры для определения аминокислот, витаминов и лекарственных веществ в водных растворах	Выбраны оптимальные мембранные композиции для массивов кросс-чувствительных датчиков, разработанный сенсор включен в массив мультисенсорных систем для определения гидрохлоридов лизина тиамина, новокаина, лидокаина, K^+ , Na^+ , погрешность определения не превышает 10%	Лизин в присутствии K^+ , Na^+ , местных анестетиков	[38, 39]
16	Потенциометрические перекрестно-чувствительные ПД-сенсоры на основе гибридных мембран с ZrO_2	Получены перекрестно чувствительные сенсоры для создания мультисенсорной системы, проведена хемотрическая обработка полученных данных	Определение глицина, аланина, лейцина, K^+	[40, 41]

Принцип построения ионоселективных электродов (ИСЭ) для определения α -аминокислот стал активно обсуждаться в литературе в 70-х гг. прошлого столетия. Селективные к α -аминокислотам электроды разрабатывались на основе стеклянных, обратимых по катионам электродов чувствительных к однозарядным катионам, путем нанесения на них тонкого слоя фермента [2]. При этом соответствующие ферменты (оксидаза, аспарагиназа, глутаминаза и т.д.) катализируют разложение аминокислот с образованием, например NH_4^+ [см. таблицу, № 1]. Образовавшиеся ионы аммония определяются электродом, потенциал которого пропорционален активности ионов NH_4^+ в ферментном слое, следовательно, концентрации аминокислоты в пробе. Это были первые примеры «биосенсоров», поскольку в них использовались биохимические процессы, которые включали катализируемые ферментами реакции с аналитом для получения продуктов, регистрируемых модифицированными стеклянными электродами, обратимыми по однозарядному катиону [3–6]. В этих работах обсуждалась техника иммобилизации ферментов, возможность определения L- и D-аминокислот. Описан ряд других ферментных электродов на α -аминокислоты на базе модифицированных коммерческих ионоселективных электродов (аммоний-селективного [7, 8], иодидного [9], CO_2 -селективного [10–12], O_2 -селективного [13]). Можно заключить, что рассмотренные ферментные электроды не получили широкого применения на практике и не легли в основу стандартов вследствие малой доступности ферментов и высокой стоимости электродов, малого времени их стабильной работы, в ряде случаев низкой чувствительности и селективности.

Новым направлением в создании сенсоров на α -аминокислоты явилось установление в 90-х гг. XX в. того факта, что ациклический природный антибиотик полиэфирного типа монесин, кото-

рый содержит центры хиральности, в мембранах ионоселективных электродов обладает энантиомерной селективностью к оптически активным катионам – гидрохлоридам сложных эфиров аминокислот [14–16]. В результате началось более широкое исследование открытопочечных ионофоров – подандов, вследствие чего были открыты поданды с высокоосновными концевыми группами (фосфиноксидными) как активные компоненты мембран ИСЭ на эфиры α -аминокислот. Впоследствии в качестве активных компонентов пластифицированных мембран ИСЭ нашли применение новые макроциклические соединения с большими чашеобразными полостями – каликс[n]арены. Взаимодействие в таких системах происходит по типу «гость – хозяин». Их применяют в мембранах ионоселективных электродов на гидрохлориды эфиров аминокислот.

Так, в работе [16] описан макрогетероциклический лиганд бензо-15-краун-5 в составе поливинилхлоридной матрицы как электродноактивное вещество на метиловый эфир L-триптофана в интервале концентраций 1 М – 0,0001 М в присутствии метиловых эфиров других L-аминокислот (аланина, валина, метионина, пролина). Электрод использован для селективного определения триптофана в различных биопробах. Отмечается также, что применение хиральных краун-эфиров в мембране позволяет измерить концентрации L- и D-энантиомеров метиловых эфиров аминокислот.

К новому типу сенсоров следует отнести сенсор, основанный на регистрации потенциала Доннана на границе ионообменный полимер / исследуемый раствор [17, 19]. В работах показано, что наномодификация поверхности перфторированного сульфокатионитового полимера, применяемого при изготовлении ИСЭ, существенно увеличивает чувствительность сенсора, который используют для определения лизина в водных растворах в присутствии нейтральных аминокислот



и предложен в качестве перекрестно чувствительного сенсора в массиве мультисенсорных систем для определения лизина в технологических растворах [20].

Известны работы по применению нового типа сенсоров – пьезокварцевых резонаторов для определения α -аминокислот. Так, в работе [21, 22] представлена методика определения глицина в бинарных смесях с аланином и валином (водные среды) с пьезосенсором, модифицированным полимером с молекулярным отпечатком; рассмотрены вопросы синтеза модификатора, даны коэффициенты селективности и импринтинг-факторы. В работе [22] предложен пьезосенсор на базе пьезоэлектрических кварцевых резонаторов АТ-среза с серебряными электродами и частотой 4.6 МГц для определения фенилаланина в водных растворах и биологических жидкостях. Поверхность электродов модифицирована полимерами с молекулярными отпечатками фенилаланина. Определение аналита проводили, погружая пьезосенсор в пробу и раствор с холостой пробой, после получения аналитического сигнала сенсора вычисляли относительный сдвиг частоты f . Электрод селективен к фенилаланину, предел обнаружения 10–6 моль/л. Один сенсор позволяет произвести до 28 измерительных циклов.

Новая мультисенсорная система, основанная на цифровой регистрации эффектов набухания и контракции набора гранул сорбентов, исследована с применением хемометрических алгоритмов в работе [23]. Авторы данной работы показали, что объемные эффекты различных смол и сорбентов, взятых в виде сферических гранул, могут быть использованы в аналитических целях, в частности, для определения аминокислот.

Хиральные аминокислотные электроды разработаны для определения D-аланина [24]. В работе [25] описан амперометрический биосенсор для быстрого определения L- и D-аминокислот.

Как следует из вышеприведенных данных, до последних десятилетий минувшего столетия при исследовании потенциометрических мембранных сенсоров основные усилия были направлены на формирование более селективных датчиков, способных избирательно определять концентрацию одного из аналитов в многокомпонентных системах. Материалом для таких сенсоров являлись различные ионоселективные мембраны, обеспечивающие чувствительность к конкретному иону, но не являющиеся специфическими для данного типа ионов.

В конце XX в. сформировалось новое направление в создании потенциометрических сенсоров – мультисенсорные потенциометрические

системы. В 1990 г. был создан сенсор вкуса на основе липидных мембран, а в 1995 г. для мультисенсорных систем с набором низкоселективных потенциометрических сенсоров с перекрестной чувствительностью и использованием математических методов распознавания образов с целью качественного и количественного анализа многокомпонентных растворов различной природы был введен термин «электронный язык».

Преимуществом мультисенсорных потенциометрических систем, помимо учета влияния мешающих ионов на отклик сенсора, является прежде всего тот факт, что все параметры сенсоров определяются непосредственно в реальных многокомпонентных растворах. Уже в первых работах по применению массивов сенсоров было показано, что использование методов многомерной обработки данных для откликов сенсоров позволяет компенсировать недостаточную селективность ИСЭ и проводить определение ионов в многокомпонентных растворах. Помимо компенсации недостаточной селективности сенсоров, использование массивов сенсоров с перекрестной чувствительностью, т.е. с чувствительностью каждого сенсора ко всем (или некоторым) ионам в растворе, позволяет значительно понизить предел обнаружения и погрешности определения ионов. Возможность проводить потенциометрические измерения без электрода сравнения, измеряя разности потенциалов между всеми парами сенсоров в массиве, является одним из преимуществ мультисенсорных систем. Общие требования к характеристикам сенсоров в мультисенсорных системах – высокая перекрестная чувствительность в многокомпонентных средах и воспроизводимые аналитические характеристики. Отклик перекрестно чувствительного потенциометрического сенсора в многокомпонентном растворе содержит информацию о различных присутствующих компонентах. Для извлечения этой информации необходим совокупный анализ откликов всех сенсоров в массиве. Поэтому важен правильный выбор и применение адекватных методов обработки данных.

Мультисенсорный подход для анализа многокомпонентных сред может быть распространен на сенсоры с различным типом аналитического сигнала и природой взаимодействия с аналитом. Из таблицы следует, что основная тенденция в развитии сенсоров на α -аминокислоты в последнее время также связана с созданием мультисенсорных систем и применением комбинированных мембран. В цикле работ ученых воронежской школы аналитиков обобщены данные по изучению сенсоров, аналитическим сигналом которых яв-



ляется потенциал Доннана (см. таблицу, № 7–40); рассмотрено применение в анализе многокомпонентных растворов мультисенсорных систем на основе ионообменных мембран для определения α -аминокислот; приведены данные о наиболее перспективных мембранных наноматериалах в ПД-сенсорах; показаны также возможности направленного варьирования химических свойств ПД-сенсоров с помощью модификации перфторированных сульфокатионнообменных мембран различными подандами; показано, что повышение селективности мембран к катионам приводит к увеличению чувствительности сенсоров к катионам аминокислот и снижению чувствительности к мешающим ионам гидроксония. Важнейшим результатом является также то, что с помощью направленной модификации поверхности допандов удается получить высокую чувствительность сенсоров одновременно к катионам и анионам α -аминокислот в щелочных средах.

Таким образом, сенсорные системы на основе ионоселективных электродов для определения аминокислот можно отнести к числу перспективных, современных методов анализа, сочетающих высокую селективность, экспрессность, чувствительность, простоту и достаточную точность определения.

Список литературы

1. Катрлл Р. В. Химические сенсоры / пер. с англ. М.: Науч. мир, 2000. 143 с.
2. Байцлеску Г., Кошофреу В. Применение ион-селективных мембранных электродов в органическом анализе. М.: Мир, 1980. 231 с.
3. Guilbault G. G., Hrabankova E. An Electrode for determination of Amino Acids // *Anal. Chem.* 1970. № 42. P. 1779–1783.
4. Guilbault G. G., Hrabankova E. An L-amino acid electrode // *Anal. Lett.* 1970. № 3. P. 53–57.
5. Guilbault G. G., Hrabankova E. New enzyme electrode probes for d-amino acids and asparagine // *Anal. Chem. Acta.* 1971. № 56. P. 285–290.
6. Guilbault G. G., Shu F. R. An electrode for the determination of glutamine // *Anal. Chem.* 1971. № 56. P. 333–338.
7. Guilbault G. G., Nagy G. Enzyme electrodes for the determination of 1-phenylalanine // *Anal. Lett.* 1973. № 6. P. 301–312.
8. Ogoto K., Otteson M., Svendsen I. Preparation of water-insoluble, enzymatically active derivatives of subtilisin type Novo by cross-linking with glutaraldehyde // *Biochim. Biophys. Acta.* 1968. № 159. P. 403–405.
9. Guilbault G. G., Shu F. R. Enzyme Electrodes Based on the Use of a Carbon Dioxide Sensor. Urea and L-Tyrosine Electrodes // *Anal. Chem.* 1972. № 44. P. 2161–2165.
10. Stow R. W., Baer R. F., Randall B. F. Rapid measurement of the tension of carbon dioxide in blood // *Arch. Phys. Med.* 1957. № 38. P. 646–650.
11. Gambino S. R. Determination of Blood pCO₂ // *Clin. Chem.* 1961. Vol. 7, № 4. P. 236–242.
12. Calvot C., Bejonneau A. -M., Gell G., Thomas D. Magnetic enzyme membranes as active elements of electrochemical sensors. specific amino acid enzyme electrodes // *FEBS Lett.* 1975. № 59. P. 258.
13. Nanjo M., Guilbault G. G. Enzyme electrode for L-amino acids and glucose // *Anal. Chem. Acta.* 1973. № 73. P. 367–370.
14. Шведене Н. В. Селективные электроды на органические ионы // *Сорос. образоват. журн.* 2004. Т. 8, № 2. С. 37–43.
15. Leyzerovich N. N., Shvedene N. V., Blikova Yu. N. Comparative study of metall-phthalocyanates as active component in sal-selective electrodes // *Electroanalysis.* 2001. Vol. 13, № 3. P. 246–252.
16. Тимова Н. Ю. Потенциометрический биосенсор для анализа содержания метилового эфира L-триптофана // *Аналитические приборы : тез. докл. III Всерос. конф. СПб., 2008.* С. 115.
17. Агупова М. В., Паршина А. В., Бобрешова О. В., Кулинцов П. И. Новый способ определения доннановского потенциала в электромембранных процессах // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2008. Т. 8, вып. 2. С. 241–245.
18. Бобрешова О. В. Новые потенциометрические сенсоры для определения аминокислот, витаминов и лекарственных веществ в водных растворах // *Аналитическая химия – новые методы и возможности : материалы съезда аналитиков России, 26–30 апреля 2010 г. М., 2010.* С. 45–46.
19. Агупова М. В., Паршина А. В., Бобрешова О. В. Потенциометрическое определение лизина моногидрохлорида в индивидуальных и смешанных водных растворах // *Аналитическая химия – новые методы и возможности : материалы Съезда аналитиков России, 26–30 апреля 2010 г. М., 2010.* С. 22.
20. Бобрешова О. В., Паршина А. В., Тимофеев С. В., Полуместная К. А. Пат. 87260 РФ. № 2009115481; заявл. 23.04.2009; опубл. 27.09.2009; бюл. № 27.
21. Зяблов А. Н., Калач А. В., Жиброва Ю. А., Селеменов В. Ф., Дьяконова О. В. Определение глицина в водных растворах пьезосенсором, модифицированным полимером с молекулярным отпечатком // *Журн. аналит. химии.* 2010. Т. 65, № 1. С. 93–95.
22. Никитская Л. М., Никитский А. С., Зяблов А. Н., Калач А. В., Селеменов В. Ф. Определение фенилаланина в биологических жидкостях пьезокварцевым сенсором, модифицированным полимером с молекулярным отпечатком // *Аналитика России : материалы III Всерос. конф. Краснодар, 2009.* С. 409.
23. Рудакова Л. В., Байдичева О. В., Калач А. В., Рудаков О. Б., Селеменов В. Ф. Мультисенсорная система, основанная на цифровой регистрации эффектов набухания и контракции набора гранул сорбентов // *Аналитика России : материалы III Всерос. конф. Краснодар, 2009.* С. 151.



24. Jia-Xie Z., Jin-Rui X. Chiral amino-acid electrode for the determination of D-alanine // Chem. J. Chin. Univ. 1999. Vol. 20, № 20. P. 109–113.
25. Sarkar P., Tothill I. E., Setford S. J. Screen-printed amperometric biosensors for the rapid measurement of L- and D-amino acids // Analyst. 1999. Vol. 124, № 6. P. 865–870.
26. Титова Т. С., Паршина А. В., Бобрешова О. В. Определение глицина, альфа, бета-аланина, лейцина в кислых и щелочных водных растворах с использованием ПД-сенсоров // «ФАГРАН – 2012»: материалы VI Всерос. конф. Воронеж, 2012. С. 472–474.
27. Паршина А. В., Титова Т. С., Сафронова Е. Ю., Бобрешова О. В., Ярославцев А. Б. Определение глицина, аланина и лейцина при различных pH раствора с помощью ПД-сенсоров на основе гибридных мембран // Журн. аналит. химии. 2016. Т. 71, № 3. С. 272–281.
28. Титова Т. С., Паршина А. В., Бобрешова О. В. Потенциометрические мультисенсорные системы для определения глицина, аланина, лейцина в кислых растворах // Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья: материалы IV междунар. конф. Белгород, 2012. С. 383–384.
29. Bobreshova O. V., Parshina A. V., Polumestnaya K. A., Safronova E. Y., Yankina K. Y., Yaroslavtsev A. B. Sensors based on zirconia-modified perfluorinated sulfonic acid membranes sensitive to organic anions in multiionic aqueous solutions // Petrol. Chem. 2012. Vol. 52, № 7. P. 499–504.
30. Бобрешова О. В., Паршина А. В., Янкина К. Ю., Сафронова Е. Ю., Ярославцев А. Б. Гибридные перфторированные сульфосодержащие мембраны с наночастицами оксида циркония (IV) – электродно-активный материал потенциометрических сенсоров // Рос. нанотехнологии. 2013. Т. 8, № 11–12. С. 58–64.
31. Дуванова О. В., Зяблов А. Н. Проточно-инжекционное определение валина и олеиновой кислоты пьезосенсорами, модифицированными полимерами с молекулярными отпечатками // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15, вып. 4. С. 558–562.
32. Бобрешова О. В., Паршина А. В., Рыжкова Е. А. Потенциометрическая мультисенсорная система для определения лизина в водных растворах с хлоридами калия и натрия // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65, № 8. С. 885–891.
33. Паршина А. В., Сафронова Е. Ю., Титова Т. С., Сафронов Д. В., Лысова А. А., Бобрешова О. В., Ярославцева А. Б. Потенциометрические перекрестно-чувствительные сенсоры на основе перфторированных мембран, обработанных при различной относительной влажности, для совместного определения катионов и анионов в щелочных растворах аминокислот // Электрохимия. 2017. Т. 53, № 11. С. 1464–1470.
34. Сафронова Е. Ю., Паршина А. В., Рыжкова Е. А., Сафронов Д. В., Бобрешова О. В., Ярославцева А. Б. ПД-сенсоры для определения аминокислот с несколькими азотсодержащими группами на основе мембран NAFION с оксидом циркония, обработанных в различных условиях // Мембраны и мембранные технологии. 2017. Т. 7, № 6. С. 432–440.
35. Паршина А. В., Сафронова Е. Ю., Титова Т. С., Бобрешова О. В., Прихно И. А., Ярославцева А. Б. ПД-сенсоры на основе мембран МФ-4СК и оксида кремния с гидрофобной поверхностью для определения катионов фенилаланина, валина и метионина // Журн. общей химии. 2016. Т. 86, вып. 6. С. 1035–1045.
36. Бобрешова О. В., Паршина А. В., Рыжкова Е. А. Использование программно-аппаратного комплекса для определения ионов лизина, калия, натрия и магния в водных растворах // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14, вып. 1. С. 86–95.
37. Safronova E., Parshina A., Kolganova T., Bobreshova O., Pourcelly G., Yaroslavtsev A. Potentiometric sensors arrays based on perfluorinated membranes and silica nanoparticles with surface modified by proton-acceptor groups, for the determination of aspartic and glutamic amino acids anions and potassium cations // J. Electroanal. Chem. 2018. Vol. 816. P. 21–29.
38. Бобрешова О. В., Паршина А. В., Агунова М. В., Полуместная К. А. Определение аминокислот, витаминов и лекарственных веществ в водных растворах с использованием новых потенциометрических сенсоров, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана // Электрохимия. 2010. Т. 46, № 11. С. 1338–1349.
39. Бобрешова О. В., Паршина А. В., Полуместная К. А., Тимофеев С. В. Потенциометрические сенсоры нового типа на основе перфторированных сульфокатионитовых мембран для количественного анализа многокомпонентных водных сред // Мембраны и мембранные технологии. 2011. Т. 1, № 1. С. 27–36.
40. Бобрешова О. В., Паршина А. В., Сафронова Е. Ю., Титова Т. С., Ярославцев А. Б. Потенциометрическое определение анионов глицина, аланина, лейцина и катионов калия в щелочных растворах с использованием мембран NAFION и МФ-4ск, модифицированных ZrO_2 // Мембраны и мембранные технологии. 2015. Т. 5, № 2. С. 125–130.
41. Паршина А. В., Денисова Т. С., Бобрешова О. В. Сенсорные системы на основе ионообменных мембран для анализа многокомпонентных растворов // Мембраны и мембранные технологии. 2016. Т. 6, № 4. С. 329–350.

Sensor System for Determining α -Amino Acids

O. V. Varygina, E. I. Selifonova, R. K. Chernova

Olga V. Varygina, ORCID 0000-0003-3640-5299, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, varygini@mail.ru

Ekaterina I. Selifonova, ORCID 0000-0003-2497-5489, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, slief-ei@yandex.ru

Rimma K. Chernova, ORCID 0000-0002-1693-2836, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, chernov-ia@yandex.ru



The principles of creating ion-selective electrodes for α -amino acids in a historical retrospective are considered. It is shown that until recently, when the creation of potentiometric membrane sensors, the main emphasis was made on the formation of more selective sensors able to selectively determine the concentration of some analyte in multi-component systems. The material for such sensors were ion-selective membranes, which were created specific to a particular analyte, but were not specific to the entire class of such analyzers. In this respect, the characteristics of sensors, selective to α -amino acids, developed on the basis of glass, reversible single-loading cations electrodes, by applying a thin layer of the enzyme. Enzymes (oxidase, asparaginase, etc.) catalyze the decomposition of the corresponding amino acids. The released gases are determined by the electrode, whose potential is proportional to the concentration of the amino acid. A new stage in the development of the sensor began with the opening of pagandom (otricatelnyh of ionophores with highly basic terminal groups, the crown calix [n]arenes, etc.) used to create sensors on the hydrochlorides of esters of amino acids. Discussed

the mechanism of formation of ionophores, the type of communication, analytical characteristics of the sensors. A cycle of works on creation of sensors based on registration of donnan potential at the ion-exchange polymer/solution boundary is considered. It is shown that nanomodification of the perfluorinated sulfocationite polymer overhang (membrane surface) increases the sensitivity of the sensor. Piezo-quartz resonators, sensors based on the digital recording of the effects of swelling and Contracting a set of sorbent granules, chiral amino acid electrodes are described. The formation of a new direction in the creation of sensors for α -amino acids—potentiometric Multisensor systems based on ion exchange combined membranes, in which the analytical signal is the potential of Donnan, is noted. The possibilities of directional variation of the chemical properties of PD-sensors by modifying sulfatirovannah perfluorinated membranes. Estimated cross-sensitivity to multiple environments and reproducibility of the analytical characteristics of PD in multi-sensor systems. **Key words:** ion-selective electrodes, α -amino acids, ion association, ionophore.

Образец для цитирования:

Варыгина О. В., Селифонова Е. И., Чернова Р. К. Сенсорные системы для определения α -аминокислот (обзор) // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18, вып. 3. С. 261–267. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-3-261-267

Cite this article as:

Varygina O. V., Selifonova E. I., Chernova R. K. Sensor System for Determining α -Amino Acids. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 3, pp. 261–267 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-3-261-267
