

УДК 543.552.054.1

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТОВ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОГО КОМПЛЕКСА ХИТОЗАНА И  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И РАСПОЗНАВАНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ МЕТИОНИНА****© Д. И. Дубровский, Л. Р. Кабирова\*, А. И. Хаблетдинова,  
Р. А. Зильберг, В. Н. Майстренко***Башкирский государственный университет  
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.**Тел.: +7 (347) 229 97 12.**\*Email: kabirova.lian@yandex.ru*

*Предложены вольтамперометрические сенсоры на основе стеклоуглеродных электродов, модифицированных композитами полиэлектrolитных комплексов хитозана с производными циклодекстринов для электрохимического определения энантиомеров метионина, подобраны оптимальные условия регистрации вольтамперограмм и получены их электроаналитические характеристики. С использованием мультисенсорного подхода и хемометрических методов разработан вольтамперометрический способ распознавания энантиомеров метионина.*

**Ключевые слова:** *вольтамперометрия, модифицированные электроды, энантиомеры метионина, полиэлектrolитный комплекс, циклодекстрины, хемометрика.*

**Введение**

Метионин (2-амино-4- (метилглю) бутановая кислота) является незаменимой аминокислотой, играющей важную роль в реакции метилирования. Данная аминокислота является предшественником других серосодержащих биологически-активных соединений, таких как цистеин, таурин и глутатион. Метионин играет важную роль при образовании белков крови, глобулинов и альбуминов, а также способен связывать тяжелые металлы в хелатные комплексы. Недостаток метионина в организме человека может привести к токсикозу, мышечному параличу, выпадению волос, депрессии, шизофрении, болезни Паркинсона, ухудшению состояния печени и нарушению роста [1]. Поскольку метионин не может быть синтезирован в организме, он должен поступать с продуктами питания или фармацевтическими добавками, при этом биологической активностью обладает только L-энантиомер метионина. Следовательно, распознавание и определение энантиомеров метионина является важной задачей с клинической точки зрения, для решения которой наряду с хроматографическими методами [2–4], все чаще применяют электрохимические методы анализа, в частности вольтамперометрию с энантиоселективными сенсорами [5–6].

В данной работе предложены вольтамперометрические сенсоры и сенсорная система на основе стеклоуглеродных электродов, модифицированных композитами полиэлектrolитных комплексов (ПЭК) хитозана (ХЗ) и его сукциамида с производными циклодекстринов для распознавания и определения энантиомеров метионина. Хитозан представляет особый интерес в качестве модификатора электрода, пленки которого используются для энантиоселективного распознавания из-за хиральных свойств его поверхности [7–8]. Однако растворимость и недос-

точная стабильность ХЗ-пленок в водных растворах ограничивают их использование для изготовления энантиоселективных вольтамперометрических сенсоров, для устранения подобной проблемы используют различные производные хитозана. В растворе молекула хитозана присутствует в катионной полиэлектrolитной форме, и одним из полианионов, способных к комплексообразованию с хитозаном, является натриевая соль сукциамида хитозана. Полиэлектrolиты особым образом совмещают в себе свойства полимеров и низкомолекулярных электrolитов [7]. В работах [9–10] авторы сообщают об оптически активных полиэлектrolитных комплексах хитозана с натрий-карбоксиметилцеллюлозой и нанокристаллами целлюлозы и их способности выступать в качестве хиральных селекторов. Эффективность хирального распознавания ХЗ-пленок заметно повышается при внедрении популярных хиральных селекторов, например, циклодекстринов (ЦД), которые хорошо известны своей способностью образовывать стабильные комплексы включения «хозяин-гость» или наноструктурные надмолекулярные ассоциаты с различными молекулами [11–12].

Таким образом, сам хитозан и его комплексы с другими хиральными селекторами проявляют высокую энантиоселективность, что позволяет использовать их в качестве эффективных хиральных модификаторов вольтамперометрических сенсоров.

**Методика измерений**

В работе использовалась классическая трехэлектродная система. В качестве рабочего электрода использовался стеклоуглеродный электрод  $d = 2$  мм (SIGRADURG, HTWGmb, Германия), хлорид-серебряный электрод сравнения Ag/AgCl

и вспомогательный электрод представляющий платиновую пластинку площадью 200 мм<sup>2</sup>. Дифференциально-импульсные вольтамперограммы регистрировали на потенциостат-гальваностате AUTOLAB PGSTAT 204 (Metrohm Autolab Ins, Utrecht, Нидерланды) с программным обеспечением Nova в диапазоне потенциалов 0–1.8 В, со скоростью развёртки 20 мВ/с.

Во всех экспериментах перед регистрацией вольтамперограмм, рабочий электрод выдерживали в анализируемом растворе в течение 30 с. при интенсивном перемешивании для стабилизации поверхности при потенциале 0 В.

Импедансные измерения проводились на импедансметре Элинс Z500Pro (ООО «ЭЛИНС», Москва, Россия) в стандартной трехэлектродной ячейке. Спектры импеданса регистрировались в диапазоне частот переменного тока от 50 КГц до 0.1 Гц с амплитудой 5 мВ и потенциалом индикаторного электрода 240 мВ.

Все расчеты токов и потенциалов пиков окисления и расчет эквивалентных электрических схем выполнялись в программном обеспечении AUTOLAB NOVA 2.1

В качестве фонового электролита использовали фосфатный буферный раствор (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) pH 6.86 (Sigma – Aldrich, Германия). D- и L- энантимеры метионина с чистотой основного компонента ≥98% были приобретены у Sigma Chemical Co. (St. Louis, MO, США). Все остальные реагенты, используемые в работе, относятся к классу ч.д.а. и приобретены у Sigma – Aldrich.

Модификатор рабочего электрода состоял из однородной смеси 1 мл полиэлектролитного комплекса хитозана и 1 мл 5 г/л раствора α-, β-, γ-циклодекстринов в деионизированной воде.

Для приготовления ПЭК, предварительно необходимо было провести реакцию получения водорастворимой формы хитозана. Для этого его растворяли в 1% соляной кислоте, выдерживая при постоянном перемешивании в течение 24 ч при температуре 25±0.1°C. Натриевую соль сукцинамида хитозана и хлорида хитозана растворяли в деионизированной воде в мольном соотношении 0.6 и выдерживали при интенсивном перемешивании при температуре 25°C в течение 5 мин.

Процесс модифицирования стеклоуглеродного электрода заключался в нанесении 9 мкл раствора ПЭК хитозана на тщательно отполированную и очищенную поверхность электрода с последующим испарением растворителя под инфракрасной лампой в течении 10 мин.

## Результаты и их обсуждение

На величины токов и форму вольтамперограмм значительное влияние оказывает pH фонового электролита, скорость развёртки потенциала, время выдерживания электродов в растворе метионина, концентрация электроактивных веществ.

Согласно литературным данным [13–15] электроокисление метионина преимущественно проводится в нейтральной среде. В работе использовался фосфатный буферный раствор (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) с pH 6.86 в качестве фонового электролита.

Для выбора оптимальных условий регистрации вольтамперограмм изучили влияние времени выдерживания рабочего электрода в анализируемом растворе при интенсивном перемешивании. На *рис. 1* представлена зависимость тока пиков окисления метионина от времени выдерживания электрода, модифицированного ХЗ-СХЗ в растворе. Для других модификаторов указанные зависимости имеют аналогичный характер. Установлено, что оптимальное время выдерживания электрода в анализе составляет 30 с.

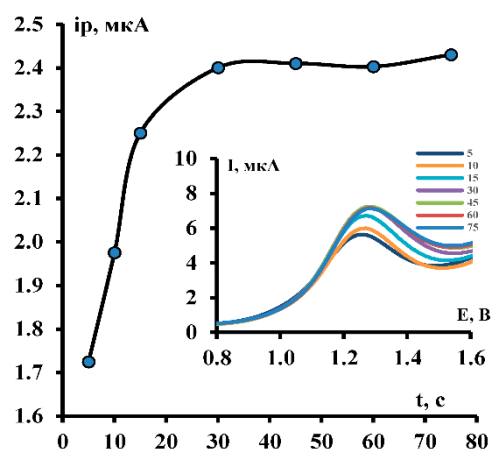


Рис. 1. Зависимость максимального тока пика окисления 1.5 мМ метионина от времени выдерживания электрода в анализируемом растворе при интенсивном перемешивании. Вставка: Дифференциально-импульсные вольтамперограммы 1.5 мМ метионина на СУЭ/ХЗ-СХЗ при разном времени выдерживания электрода. Фоновый электролит фосфатный буфер pH 6.86. Скорость развёртки потенциала 20 мВ/с.

Влияние скорости развёртки на электрохимическое окисление энантимеров метионина было изучено в диапазоне от 10 до 1000 мВ/с. Для установления природы протекающих процессов на электроде была построена зависимость логарифма высоты пика от логарифма скорости развёртки потенциалов циклических вольтамперограмм окисления метионина (*рис. 2*).

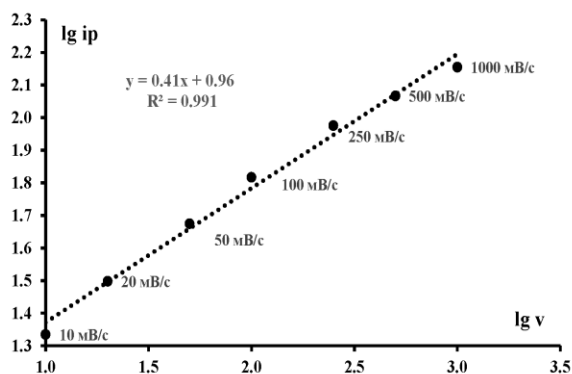


Рис. 2. Линейная зависимость логарифма тока пиков окисления 1.5 мМ метионина от логарифма скорости развертки потенциала на СУЭ/ХЗ-СХЗ.

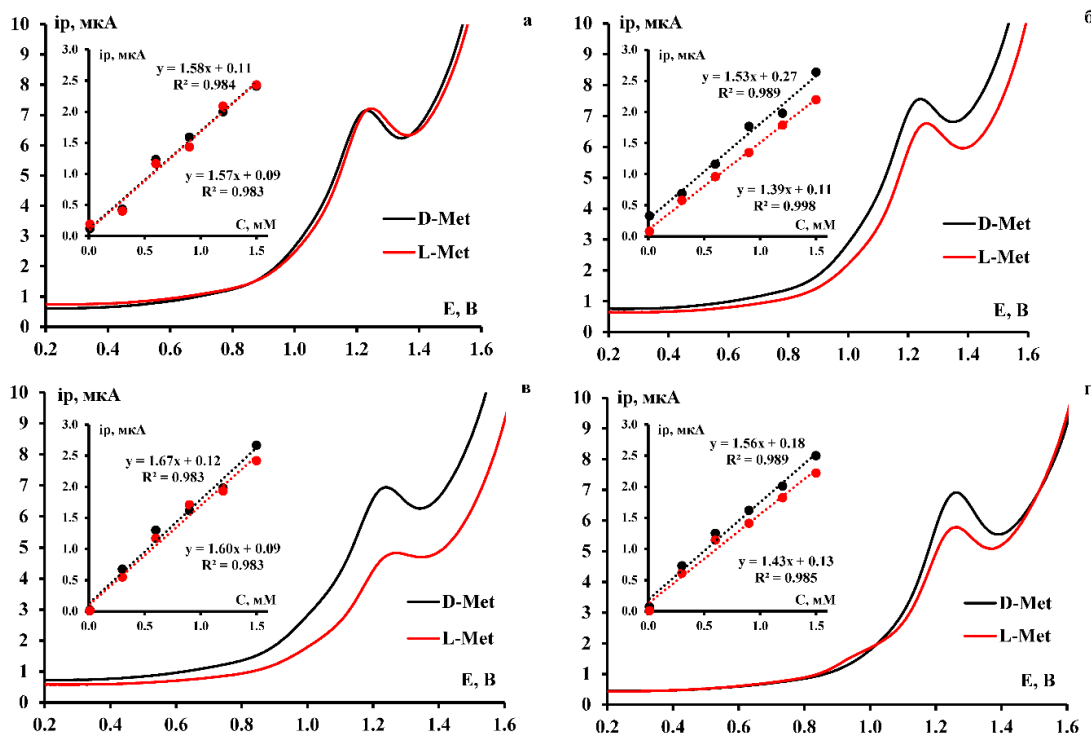


Рис. 3. Дифференциально-импульсные вольтамперограммы окисления 1.5 мМ энантимеров метионина на СУЭ модифицированном: а) ХЗ-СХЗ; б) ХЗ-СХЗ- $\alpha$ -ЦД; в) ХЗ-СХЗ- $\beta$ -ЦД; г) ХЗ-СХЗ- $\gamma$ -ЦД.

Вставки: линейные графики зависимости токов пиков от концентрации.

Фоновый электролит фосфатный буфер рН 6.86. Скорость развёртки потенциала 20 мВ/с.

Изучение логарифмической зависимости величины тока от скорости наложения потенциала ( $\text{tg } \alpha = \Delta \lg i_p / \Delta \lg v$ ) в соответствии с критерием Семерано [16], показало, что тангенс угла наклона прямой равен 0.41, это указывает на диффузионно-кинетическую природу предельного тока в данных условиях.

Окисление метионина происходит при потенциале 1.2 В с образованием одного четкого пика на вольтамперной кривой. На рис. 3 представлены дифференциально-импульсные вольтамперограммы окисления энантимеров метионина на СУЭ модифицированных ХЗ-СХЗ и его композитами с  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -циклодекстринами. Токи пика увеличиваются линейно с увеличением

концентрации метионина в диапазоне от 0.1 до 1.5 мМ (рис. 3). Для оценки возможности распознавания энантимеров исследовали чувствительность предложенных сенсоров к энантиомерам метионина. Для изучения чувствительности разработанных сенсоров проводились измерения в серии растворов энантимеров метионина с известной концентрацией в диапазоне 0.1 до 1.5 мМ. Проводилось минимум по пять повторных измерения в серии растворов для каждого энантиомера.

На электроде, модифицированном только ПЭК хитозана (рис. 3а), различий между энантиомерами практически нет, однако включение в полимерную подложку циклодекстринов дает

существенный вклад в распознавание энантиомеров (рис. 3б, 3в, 3г). Наибольшие различия между энантиомерами наблюдаются на электроде, модифицированном  $\beta$ -циклодекстринами.

В табл. 1 приведены электроаналитические характеристики представленных выше дифференциально-импульсных вольтамперограмм.

Из табл. 1 видно, что различия между энантиомерами в основном наблюдаются только по значениям мгновенных токов, нежели по потенциалам окисления. Чувствительность СУЭ модифицированного ХЗ–СХЗ для *L* и *D*-метионина практически одинакова. Использование в качестве

модификаторов композитов очевидным образом приводит к различным величинам электродной чувствительности. Наибольшую чувствительность сенсоры проявляют к *L*-метионину. Предел обнаружения составил 26.1–36.5 мкМ.

Для оценки аналитических возможностей сенсоров использовали метод «введено-найдено». Все сенсоры правильно определили концентрации модельных растворов энантиомеров метионина (табл. 2), относительное стандартное отклонение не превышает 7% ( $n = 5$ ,  $P = 0.95$ ), что свидетельствует о хорошей воспроизводимости вольтамперометрических данных.

Таблица 1

Электроаналитические характеристики дифференциально-импульсных вольтамперограмм 1.5 мМ растворов энантиомеров метионина. Фоновый электролит фосфатный буфер рН 6.86. Скорость развёртки потенциала 20 мВ/с.

Модификатор	$I_p$ , мкА		$E_p$ , В		$\Delta I_p/\Delta C$ , мкА/мМ		$C_{min}$ , мкМ	
	<i>L</i>	<i>D</i>	<i>L</i>	<i>D</i>	<i>L</i>	<i>D</i>	<i>L</i>	<i>D</i>
ХЗ–СХЗ	2.43	2.41	1.23	1.21	1.57	1.58	31.3	30.4
ХЗ–СХЗ– $\alpha$ -ЦД	2.20	2.64	1.22	1.24	1.53	1.39	36.5	27.2
ХЗ–СХЗ– $\beta$ -ЦД	2.42	2.67	1.23	1.22	1.67	1.60	29.6	26.1
ХЗ–СХЗ– $\gamma$ -ЦД	2.22	2.50	1.24	1.25	1.56	1.43	35.1	29.5

Таблица 2

Определение энантиомеров метионина на СУЭ/ХЗ–СХЗ/ $\alpha$ -ЦД, СУЭ/ХЗ–СХЗ/ $\beta$ -ЦД, СУЭ/ХЗ–СХЗ/ $\gamma$ -ЦД. Фоновый электролит фосфатный буфер рН 6.86. Скорость развёртки потенциала 20 мВ/с,  $n = 5$ ,  $P = 0.95$ .

Электроды	Введено, мМ		Найдено, мМ		Sr, %	
	<i>L</i>	<i>D</i>	<i>L</i>	<i>D</i>	<i>L</i>	<i>D</i>
СУЭ/ХЗ–СХЗ– $\alpha$ -ЦД	0.20	0.20	0.20±0.01	0.21±0.01	1.41	1.55
	0.70	0.70	0.71±0.01	0.70±0.02	2.06	4.50
СУЭ/ХЗ–СХЗ– $\beta$ -ЦД	0.20	0.20	0.22±0.01	0.21±0.01	2.45	2.40
	0.70	0.70	0.69±0.03	0.67±0.05	6.18	7.08
СУЭ/ХЗ–СХЗ– $\gamma$ -ЦД	0.20	0.20	0.22±0.01	0.21±0.01	3.39	1.53
	0.70	0.70	0.71±0.02	0.72±0.02	3.82	4.11

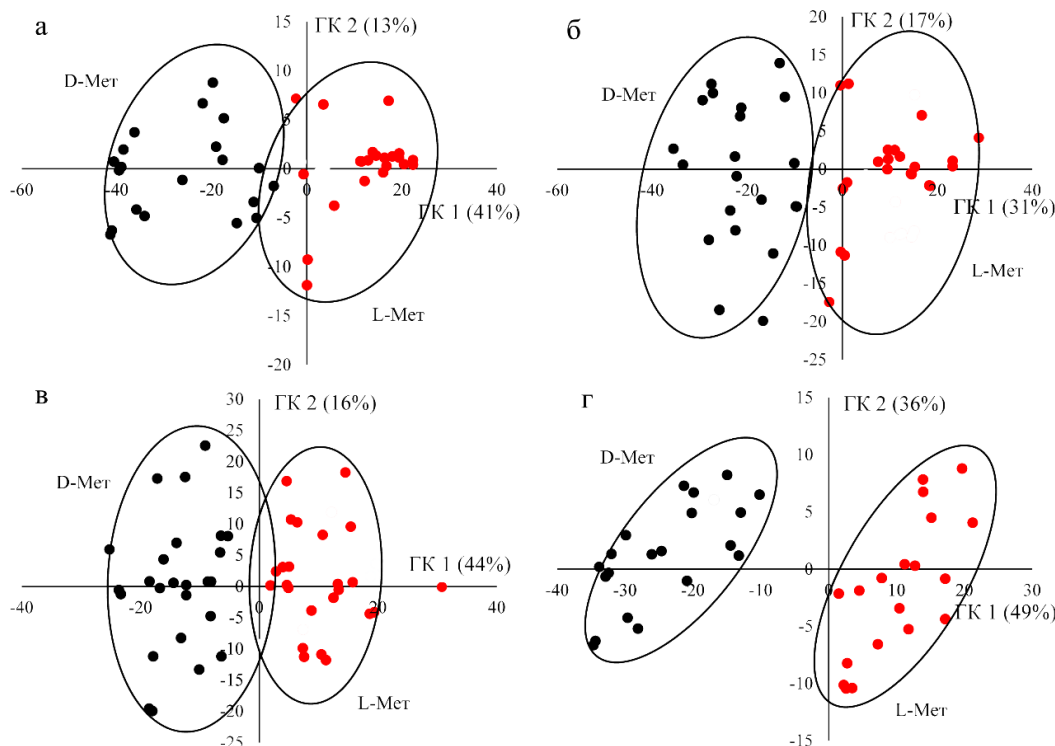


Рис. 4. График счетов МГК-моделирования дифференциально-импульсных вольтамперограмм окисления 1.5 мМ *D*- и *L*-метионина на СУЭ модифицированных композитами ХЗ–СХЗ с α-ЦД (а), β-ЦД (б), γ-ЦД (в) и трехсенсорной системы (г).

Потенциалы анодных пиков энантиомеров метионина и значения мгновенных токов отличаются друг от друга, но незначительно, по ним невозможно однозначно распознать стереоизомеры. Для более точной оценки схожести и различий вольтамперограмм энантиомеров метионина проводили их хемометрическую обработку методом главных компонент (МГК).

На графиках счетов МГК-моделей наблюдается образование двух кластеров, соответствующих вольтамперограммам *L*- и *D*-метионина (рис. 4). В случае одиночных сенсоров (рис. 4а-4в) кластеры энантиомеров пересекаются в пространстве, что свидетельствует о погрешностях в

распознавании. Но с применением трехсенсорной системы (одновременно обрабатываются вольтамперометрические данные снятые на трех модифицированных СУЭ), наблюдается разделение кластеров в пространстве (рис. 4г). При этом доля объясненной дисперсией составляет 85%, что свидетельствует о достоверном распознавании энантиомеров метионина.

Для проверки, построенной МГК-модели использовали метод проекций на латентные структуры с дискриминантным анализом (ПЛС-ДА). Для этого был приготовлен тестовый набор растворов энантиомеров метионина той же концентрации. Результаты распознавания представлены в табл. 3.

Таблица 3

Дискриминантные отклики (%) ПЛС-ДА модели распознавания энантиомеров метионина на СУЭ модифицированных полиэлектролитным комплексом ХЗ–СХЗ с α-ЦД, β-ЦД, γ-ЦД и трехсенсорной системы.

Электрод	СУЭ/ХЗ–СХЗ–α-ЦД		СУЭ/ХЗ–СХЗ–β-ЦД		СУЭ/ХЗ–СХЗ–γ-ЦД		Трехсенсорная система	
	<i>D</i>	<i>L</i>	<i>D</i>	<i>L</i>	<i>D</i>	<i>L</i>	<i>D</i>	<i>L</i>
<i>D</i>	84	3	76	17	60	40	99	1
<i>L</i>	18	62	11	79	17	59	1	99

ТО\* – тестовые образцы, ОС\*\* – образцы сравнения.

Из *табл. 3* видно, что на одиночных сенсорах погрешность распознавания доходит до 40%, однако с применением трехсенсорной системы ошибки первого и второго рода сводятся к минимуму. Применение мультисенсорного подхода позволяет изящно обходить трудности, связанные с близостью аналитических сигналов энантиомеров и создавать массивы сенсоров с высокой перекрестной чувствительностью, которые в сочетании с многомерной обработкой данных дают возможность надежного распознавания энантиомеров.

### Заключение

Таким образом, предложены новые сенсоры на основе ПЭК хитозана и циклодекстринов для определения и распознавания энантиомеров метионина. Сенсоры были успешно апробированы методом введено-найденно на модельных растворах энантиомеров метионина. Методами хеометрики МГК и ПЛС-ДА было показано, что с применением трехсенсорной системы можно достоверно распознавать энантиомеры с минимальными ошибками первого и второго рода.

*Работа выполнена при поддержке РФФ: грант №16-13-10257.*

### ЛИТЕРАТУРА

- Hoshi T., Heinemann S. H. Regulation of cell function by methionine oxidation and reduction // *J. Physiol.* 2001. Vol. 531. No. 1. P. 1–11.
- Hrobonova K., Moravcik J., Lehotay J., Armstrong D. Determination of methionine enantiomers by HPLC on the cyclofructan chiral stationary phase // *Analytical methods.* 2015. Vol. 7. No. 11. P. 4577–4582.
- Visser W. F., Verhoeven-Duif N. M., Ophoff R., Bakker S., Klomp L. W., Berger R., de Koning T. J. A sensitive and simple ultra-high-performance-liquid chromatography–tandem mass spectrometry based method for the quantification of d-amino acids in body fluids // *J. Chromatogr A.* 2011. Vol. 1218. No. 40. P. 7130–7136.
- Menestrina F., Osorio G. J., Castells C. B. Chiral analysis of derivatized amino acids from kefir by gas chromatography // *Microchemical journal.* 2016. Vol. 128. P. 267–273.
- Jeevagan A. J., John S. A. Electrochemical determination of L-methionine using the electropolymerized film of non-peripheral amine substituted Cu(II) phthalocyanine on glassy carbon electrode // *Bioelectrochemistry.* 2012. Vol. 85. P. 50–55.
- Prasad, B. B., Pandey I., Srivastava A., Kumar D., Tiwari M. P. Multiwalled carbon nanotubes based pencil graphite electrode modified with anelectrosynthesized molecularly imprinted nanofilm for electrochemical sensing of methionine enantiomers // *Sensors and actuators b-chemical.* 2013. Vol. 176. P. 863–874.
- Krayukhina M. A., Samoilova N. A., Yamskov I. A. Polyelectrolyte complexes of chitosan: formation, properties, and applications // *Uspekhi Khimii.* 2008. Vol. 77. No. 9. P. 854–869.
- Maloy S. F., Martin G. L., Atanassov P., Cooney M. J. Controlled deposition of structured polymer films: chemical and rheological factors in chitosan film formation // *Langmuir.* 2012. Vol. 28. No. 5. P. 2589–2595.
- Bao L. P., Chen X. H., Yang B. X., Tao Y. X., Kong Y. Construction of electrochemical chiral interfaces with integrated polysaccharides via amidation // *ASC Appl. Mater. Interfaces.* 2016. Vol. 8. No. 33. P. 21710–21720.
- Bi Q., Dong S. Q., Sun Y. M., Lu X. Q., Zhao L. An electrochemical sensor based on cellulose nanocrystal for the enantioselective discrimination of chiral amino acids // *Anal. Biochem.* 2016. Vol. 508. P. 50–57.
- Яркаева Ю. А., Кабирова Л. Р., Проворова Ю. Р., Зильберг Р. А., Гилева Н. Г. Энантиоселективное распознавание пропранолола на стеклоглеродном электроде, модифицированном циклодекстринами // *Доклады Башкирского университета.* 2017. Т. 2. №3, С. 376–379.
- Shahgaldian P., Pielec U. Cyclodextrin derivatives as chiral supramolecular receptors for enantioselective sensing // *Sensors.* 2006. Vol. 6. No. 6. P. 593–615.
- Beitollahi H., Mohadesi A., Ghorbani F., Karimi Maleh H., Baghayeri M., Hosseinzadeh R. Electrocatalytic measurement of methionine concentration with a carbon nanotube paste electrode modified with benzoilferrocene // *Chinese Journal of Catalysis.* 2013. Vol. 34. P. 1333–1338.
- Cheemalapati S., Devadas B., Chen Shen-Ming. Highly sensitive and selective determination of pyrazinamide at poly-L-methionine/reduced graphene oxide modified electrode by differential pulse voltammetry in human blood plasma and urine samples // *Journal of Colloid and Interface Science.* 2014. Vol. 418. P. 132–139.
- Molaakbari E., Mostafavi A., Beitollahi H. Simultaneous electrochemical determination of dopamine, melatonin, methionine and caffeine // *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2015. Vol. 208. P. 195–203.
- Будников Г. К., Майстренко В. Н., Вяселев М. Р. Основы современного электрохимического анализа. М.: Мир: Бином ЛЗ, 2003. С. 592.

*Поступила в редакцию 19.07.2018 г.*

**VOLTAMPEROMETRIC SENSORS BASED ON THE COMPOSITES  
OF POLYELECTROLYTE COMPLEX OF CHITOSAN AND A-, B-,  
AND  $\Gamma$ -CYCLODEXTRINS FOR THE DETERMINATION  
AND RECOGNITION OF METHIONINE ENANTIOMERS**

© **D. I. Dubrovsky, L. R. Kabirova\***, A. I. Khabletdinova,  
R. A. Zilberg, V. N. Maistrenko

*Bashkir State University  
32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

*\*Email: kabirova.lian@yandex.ru*

Novel voltammetric sensors based on glassy carbon electrodes (GCEs) modified by polyelectrolyte complexes of chitosan (CS) and cyclodextrins (CDs) were developed for the electrochemical determination of methionine (Met) enantiomers. The analytical characteristics of the sensors, the conditions of voltammogram registration, and the capabilities for the recognition and determination of Met enantiomers were studied. It was shown that the optimal conditions for carrying out the electrochemical analysis of methionine on the proposed sensors are pH of the background electrolyte 6.86 (phosphate buffer solution  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  and  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ). The aging time in the analyzed solution is 30 s. The rate limiting the stage of electrode processes is mainly the diffusion of the electroactive substance to the surface of the electrode. The linear range of concentrations is 0.1–1.5 mM. The analysis of spiked samples showed that the proposed sensors correctly determined the concentrations of methionine enantiomers in model solutions at a relative standard deviation less than 7%. Reliable recognition of methionine enantiomers using a three-sensor system was achieved, and the recognition accuracy of D- and L-methionine by the projection to latent structures discriminant analysis was close to 100%. The proposed sensor system can be realized in a practical approach for the determination of Met enantiomers in biological liquids and pharmaceuticals.

**Keywords:** voltammetry, modified electrodes, methionine enantiomers, polyelectrolyte complex, cyclodextrins, chemometrics.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at [bulletin\\_bsu@mail.ru](mailto:bulletin_bsu@mail.ru) if you need translation of the article.

## REFERENCES

1. Hoshi T., Heinemann S. H. J. *Physiol.* 2001. Vol. 531. No. 1. Pp. 1–11.
2. Hrobonova K., Moravcik J., Lehotay J., Armstrong D. *Analytical methods.* 2015. Vol. 7.No. 11. Pp. 4577–4582.
3. Visser W. F. J. *Chromatogr A.* 2011. Vol. 1218. No. 40. Pp. 7130–7136.
4. Menestrina F., Osorio G. J., Castells C. B. *Microchemical journal.* 2016. Vol. 128. Pp. 267–273.
5. Jeevagan A. J., John S. A. *Bioelectrochemistry.* 2012. Vol. 85. Pp. 50–55.
6. Prasad, B. B., Pandey I., Srivastava A., Kumar D., Tiwari M. P. *Sensors and actuators b-chemical.* 2013. Vol. 176. Pp. 863–874.
7. Krayukhina M. A., Samoilova N. A., Yamskov I. A. *Uspekhi Khimii.* 2008. Vol. 77. No. 9. Pp. 854–869.
8. Maloy S. F., Martin G. L., Atanassov P., Cooney M. J. *Langmuir.* 2012. Vol. 28. No. 5. Pp. 2589–2595.
9. Bao L. P., Chen X. H., Yang B. Z., Tao Y. X., Kong Y. *ASC Appl. Mater. Interfaces.* 2016. Vol. 8. No. 33. Pp. 21710–21720.
10. Bi Q., Dong S. Q., Sun Y. M., Lu X. Q., Zhao L. *Anal. Biochem.* 2016. Vol. 508. Pp. 50–57.
11. Yarkaeva Yu. A., Kabirova L. R., Provorova Yu. R., Zil'berg R. A., Gileva N. G. *Doklady Bashkirskogo universiteta.* 2017. Vol. 2. No. 3, Pp. 376–379.
12. Shahgaldian P., Pieleles U. *Sensors.* 2006. Vol. 6. No. 6. Pp. 593–615.
13. Beitollahi H., Mohadesi A., Ghorbani F., Karimi Maleh H., Baghayeri M., Hosseinzadeh R. *Chinese Journal of Catalysis.* 2013. Vol. 34. Pp. 1333–1338.
14. Cheemalapati S., Devadas B., Chen Shen-Ming. *Journal of Colloid and Interface Science.* 2014. Vol. 418. Pp. 132–139.
15. Molaakbari E., Mostafavi A., Beitollahi H. *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2015. Vol. 208. Pp. 195–203.
16. Budnikov G. K., Maistrenko V. N., Vyaselev M. R. *Osnovy sovremennoy elektrokhimicheskogo analiza [Fundamentals of modern electrochemical analysis].* Moscow: Mir: Binom LZ, 2003. Pp. 592.

*Received 19.07.2018.*