

УДК 543.4/543.5/543.6/544.7:620.3

DOI: 10.18799/24131830/2025/1/4763

Шифр специальности ВАК: 02.00.02, 02.00.05, 02.00.11

Аспекты улучшения метрологических характеристик сенсора на основе наночастиц палладия для определения метионина

Э.В. Горчаков^{1✉}, Д.О. Перевезенцева², Е.А. Вайтулевич², О.В. Дубинина²

¹ *Ставропольский краевой институт развития образования, повышения квалификации и переподготовки работников образования, Россия, г. Ставрополь*

² *Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск*

✉ gorchakovedvard@mail.ru

Аннотация. *Актуальность* исследования связана с необходимостью количественного определения метионина в биогеохимических объектах, являющегося исходным веществом для синтеза белков, пептидов, донором метильных групп, участвует в биохимических процессах, в частности синтеза цистеина, содержится в козеине. Метионин находит широкое применение как фармакологический препарат, оказывая липотропное действие, положительно действует на функцию печени, усиливает синтез фосфолипида, холина, лецитина, обладает антидепрессивным действием через s-аденозил метионина, является радиопротектором и используется в диагностике рака. Метионин используется в качестве аминокислотной добавки к кормам в птицеводстве, скотоводстве, спортивном питании и медицине. **Цель:** установить зависимости метрологических характеристик электрохимических сенсоров при определении метионина от морфологических свойств наночастиц палладия и состава низкомолекулярных восстановителей, используемых для их синтеза. **Методы:** просвечивающая электронная микроскопия, циклическая вольтамперометрия. **Результаты и выводы.** Установлено влияние природы восстановителя на морфологические характеристики наночастиц палладия и состав их мицелл. В качестве восстановителей использовали боргидрид натрия, цитрат натрия и смесь боргидрида и цитрата натрия. Все синтезированные наночастицы имеют кубическую гранецентрированную кристаллическую решетку. Мицеллярный состав зависит от восстановительных свойств использованных реагентов. Установлены причины улучшения метрологических характеристик определения метионина на электрохимическом сенсоре на основе наночастиц палладия, полученных с использованием цитрата натрия, связанного с ростом оболочки на материале ядра наночастицы с образованием гетероструктуры.

Ключевые слова: наночастицы палладия, тетрахлорпалладиевая кислота, химическое восстановление, просвечивающая электронная микроскопия, электрохимические сенсоры

Для цитирования: Аспекты улучшения метрологических характеристик сенсора на основе наночастиц палладия для определения метионина / Э.В. Горчаков, Д.О. Перевезенцева, Е.А. Вайтулевич, О.В. Дубинина // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2025. – Т. 336. – № 1. – С. 70–79. DOI: 10.18799/24131830/2025/1/4763

UDC 543.4/543.5/543.6/544.7:620.3

DOI: 10.18799/24131830/2025/1/4763

Aspects of improving metrological characteristics of a sensor based on palladium nanoparticles for methionine determination

E.V. Gorchakov^{1✉}, D.O. Perevezentseva², E.A. Vaitulevich², O.V. Dubinina²

¹ *Stavropol Regional Institute for the Development of Education, Advanced Training and Retraining of Educational Workers, Stavropol, Russian Federation*

² *National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation*

✉ gorchakovedvard@mail.ru

Abstract. Relevance. The need to accurately determine the concentration of methionine in various biogeochemical samples. This amino acid serves as a precursor for the biosynthesis of proteins and peptides, as well as a donor of methyl groups, making it an essential participant in numerous biochemical processes, including cysteine synthesis. Additionally, methionine can be found in certain proteins, such as casein. Methionine is a widely used pharmacological drug that has a lipotropic effect and a positive impact on liver function. It enhances the synthesis of phospholipids, choline, and lecithin, as well as having an antidepressant effect due to its *s*-adenosylmethionine content. It is also a radioprotector and can be used in cancer diagnosis. Methionine is commonly used as an amino acid supplement in poultry and cattle feed, as well as in sports nutrition and medicine. **Aim.** To investigate the dependence of the metrological characteristics of electrochemical sensors for methionine on the morphological properties of palladium nanoparticles and the composition of the low-molecular reducing agents used for their synthesis. **Methods.** Transmission electron microscopy, cyclic voltammetry. **Results and conclusions.** The paper considers the effect of the reducing agent nature on the morphological characteristics of palladium nanoparticles and the composition of their micelles. Sodium borohydride, sodium citrate, and a mixture of borohydride and sodium citrate were used as reducing agents. All the synthesized nanoparticles have a cubic face-centered crystal cell. The composition of the micelles depends on the reducing properties of the reagents used. The reasons for the improved metrological characteristics of methionine determination on an electrochemical sensor based on palladium nanoparticles obtained using sodium citrate are associated with the growth of a shell on the nanoparticle core material, forming a heterostructure.

Keywords: palladium nanoparticles, tetrachloropalladic acid, chemical reduction, transmission electron microscopy, electrochemical sensors

For citation: Gorchakov E.V., Perevezentseva D.O., Vaitulevich E.A., Dubinina O.V. Aspects of improving metrological characteristics of a sensor based on palladium nanoparticles for methionine determination. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2025, vol. 336, no. 1, pp. 70–79. DOI: 10.18799/24131830/2025/1/4763

Введение

Метионин (Met) – серосодержащая незаменимая аминокислота, являющийся важнейшей структурной единицей белков и пептидов, донором метильных групп, необходим во многих биохимических процессах [1]. Как фармакологический препарат используется для обмена липидов и фосфолипидов, усиливает синтез холина и лецитина в организме [2]. Met широко используется в качестве аминокислотной добавки к кормам в птицеводстве и скотоводстве, а также в спортивном питании и медицине [3, 4], поэтому необходимо контролировать его содержания в биогеохимических объектах [5].

В настоящее время для повышения чувствительности определения различных веществ широко используют наночастицы металлов, имеющих высокую каталитическую активность. Однако в большинстве исследований приводится только подбор различных составляющих компонентов для формирования сенсоров, чувствительных к определенным соединениям [6]. В литературе имеются разрозненные данные, в которых проводят выбор материалов для создания аналитических систем. При этом не проводят сравнение используемых материалов с уже описанными ранее в литературе, нет четкой систематизации зависимости чувствительных сенсоров для определения Met от природы наночастиц металлов.

Изменения в электронных и структурных свойствах наночастицы палладия (PdНЧ) по сравнению со свойствами массивных пленок на основе палладия приводят к большему соотношению площади поверхности PdНЧ к их объему и большой поверх-

ностной энергии [7], что повышает их каталитическую и электрохимическую активность. Поэтому PdНЧ широко используются для расширения возможностей электрохимических методов определения различных биопататов [8, 9].

Традиционными методами определения веществ в биохимии являются оптические, хроматографические и гибридные методы [10, 11]. Между тем электрохимические методы обладают рядом достоинств по сравнению с большинством других физико-химических методов, используемых в биохимии, молекулярной биологии и медицинской диагностике. К таким достоинствам применения электрохимических сенсоров в анализе относятся их универсальность, высокая чувствительность определения, низкая стоимость оборудования и его доступность, простота и компактность, селективность и экспрессность определения [12, 13]. Использование твердых электродов в качестве электрохимических сенсоров в сложных реальных биологических системах для определения Met затруднено из-за высокого перенапряжения, приводящего к низкой селективности и перекрыванию вольтамперометрических сигналов [12, 13].

В качестве детектора при создании электрохимических сенсоров для определения Met широкое применение получили нанотрубки в сочетании с низкомолекулярными органическими веществами, например, витаминами [14, 15], полимерные комплексы с переносом заряда [16, 17], квантовые точки [18], наночастицы благородных металлов [19, 20].

Краткий обзор метрологических характеристик сенсоров при определении Met представлен в табл. 1.

Таблица 1. Метрологические характеристики электрохимических сенсоров при определении Мет

Table 1. Metrological characteristics of electrochemical sensors for methionine determination

Сенсор/метод Sensor/method	Аналит Analyte	ПО, моль/л PO, mol/l	Диапазон, моль/л Range, mol/l	Ссылка Reference
Ртутно-пленочный электрод/катодная вольтамперометрия Mercury film electrode/Cathode voltammetry	Комбикорм Compound feed	$2 \cdot 10^{-4}$	–	[14]
Углеродсодержащий электрод, модифицированный углеродными нанотрубками и пленкой витамина B ₁₂ /постоянно-токовая вольтамперометрия Carbon-containing electrode modified with carbon nanotubes and vitamin B ₁₂ film/direct current voltammetry	Лекарственные препараты Medications	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-5}$	[15]
Стеклоуглеродный электрод, модифицированный пленкой политетрасульфоталлоцианина никеля (II)/вольтамперометрия и амперометрия в условиях проточно-инжекционного анализа Glassy carbon electrode modified with nickel (II) polytetrasulfophthalocyanine film/voltammetry and amperometry under flow injection analysis conditions	Модельный водный раствор Model aqueous solution	$1 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-9} - 10^{-6}$	[16]
Стеклоуглеродный электрод, модифицированный полиарилефталидом/дифференциально-импульсная вольтамперометрия Glassy carbon electrode modified with polyarylene phthalide/differential pulse voltammetry		$6,7 \cdot 10^{-2}$	–	[17]
Нанокompозит (угольнопастовый электрод) на основе ZnS/ZnAl ₂ S и 2-хорбензоилферроцен/квадратно-волновая вольтамперометрия Nanocomposite (carbon paste electrode) based on ZnS/ZnAl ₂ S and 2-horbenzoilferrocene/square wave voltammetry	Моча, плазма крови Urine, blood plasma	$10 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-8} - 8 \cdot 10^{-4}$	[18]
Графитовый электрод, модифицированный коллоидными частицами золота/циклическая вольтамперометрия Graphite electrode modified with colloidal gold particles/cyclic voltammetry	Модельный водный раствор Model aqueous solution	$1 \cdot 10^{-13}$	–	[19]
Графитовый электрод, модифицированный коллоидными частицами палладия/циклическая вольтамперометрия Graphite electrode modified with colloidal palladium particles/cyclic voltammetry		$1 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-12} - 1 \cdot 10^{-10}$	[20]

Как видно из таблицы, широкое практическое применение нанотрубок ограничивается низкой чувствительностью, узким диапазоном определяемых концентраций, составляющим 1–1,5 порядка, трудоемкостью изготовления рабочей поверхности сенсора, использованием импортных компонентов (графитовых нанотрубок), имеющих высокую стоимость, применением критического тока для процесса синтеза в режиме реального времени или модифицирования поверхности, приводящих к снижению количества рабочих циклов индикаторного электрода [15].

Использование полимерных комплексов с переносом заряда ограничено низкой чувствительностью, трудоемкостью изготовления сенсора на основе сложных по составу веществ и многостадийностью процесса модифицирования [16, 17].

Использование квантовых точек в сочетании с органическим комплексным соединением 2-хлорбензоилферроцена ZnS/ZnAl₂S с переносом заряда позволяет понизить чувствительность определения Мет до $1 \cdot 10^{-9}$ М в присутствии триптофана в реальных биологических объектах. Ограничениями использования данного сенсора являются длительность и трудоемкость операций получения нанокompозита и модифицирования электрохимического сенсора [18].

Из представленных табличных данных видно, что лучшей чувствительностью обладают электрохимические сенсоры на основе наночастиц благородных металлов. В работах [19, 20] предложены сенсоры на основе наночастиц золота, полученных с использованием восстановителя цитрата натрия (AuНЧ-Ц), и наночастиц палладия с тем же восстановителем (PdНЧ-Ц), которые имеют интервалы определяемых концентраций Мет от $1 \cdot 10^{-12}$ до $1 \cdot 10^{-10}$ моль/л, в то время как на электрохимических сенсорах на основе наночастиц золота, полученных с использованием боргидрида натрия и смеси восстановителей боргидрида и цитрата натрия, наблюдается одноразовый отклик аналитического сигнала при добавлении Мет. Для выяснения причин линейного увеличения аналитического сигнала Мет в интервале концентраций двух порядков от 10^{-12} до 10^{-10} моль/л на электрохимическом сенсоре на основе PdНЧ-Ц исследована зависимость морфологических характеристик PdНЧ и состава мицеллы от природы восстановителя и их влияние на метрологические характеристики электрохимических сенсоров при определении Мет.

Целью работы является установление зависимости метрологических характеристик электрохимических сенсоров при определении метионина от морфологических свойств наночастиц палладия и от состава низкомолекулярных восстановителей, используемых для их синтеза.

Материалы и методы исследования

Материалы. Все использованные химические реагенты соответствовали стандарту аналитической чистоты Merck (Darmstadt, Germany). Все растворы готовили на бидистиллированной воде.

Синтез PdНЧ

PdНЧ различных размеров были синтезированы с использованием трех методов получения. Во всех случаях тетрахлорпалладиевую кислоту ($H_2[PdCl_4]$) использовали в качестве прекурсора.

1 метод (Боргидридная методика (БГ))

В колбу помещали 10 мл $1 \cdot 10^{-4}$ М $H_2[PdCl_4]$, добавляли 85 мл бидистиллированной воды, смесь перемешивали. Затем к полученному раствору по каплям (0,03 мл) добавляли 0,015 М $NaBH_4$ до появления светло-коричневой окраски золя.

2 метод (Цитратная методика (Ц))

В колбу помещали 10 мл $1 \cdot 10^{-4}$ М $H_2[PdCl_4]$, добавляли 30 мл 10^{-4} М $Na_3C_6H_5O_7$ и 60 мл бидистиллированной воды, полученную смесь нагревали и кипятили до получения золя светло-коричневого цвета.

3 метод (Боргидридцитратная методика (БГЦ))

В колбу помещали 10 мл $1 \cdot 10^{-4}$ М $H_2[PdCl_4]$, добавляли 30 мл 10^{-4} М $Na_3C_6H_5O_7$ и 60 мл бидистиллированной воды, после чего по каплям

(0,03 мл) добавляли 0,015 М $NaBH_4$ до получения золя светло-коричневого цвета.

Характеризация PdНЧ

Все синтезированные PdНЧ были охарактеризованы с использованием нескольких аналитических методов.

Форму и размер PdНЧ (обозначенных далее PdНЧ–БГ, PdНЧ–Ц, PdНЧ–БГЦ) определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (JEM–2100F, Япония, JEOL Ltd). Образцы готовили нанесением капли реакционной системы на медные сетки с углеродной подложкой с последующей сушкой на воздухе. После получения ПЭМ-изображений проводили построение диаграмм распределения частиц по размерам согласно статистическим данным не менее чем для 1000 частиц с применением программы iTEM-Olympus (Япония).

Элементный анализ проводили с помощью энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС).

Обсуждение результатов

Получены вольтамперные зависимости синтезированных PdНЧ с использованием различных восстановителей представлены на рис. 1, а. Как видно из анодных кривых 1'–3', аналитические сигналы PdНЧ находятся в интервале потенциалов от 0,2 до 0,6 В.

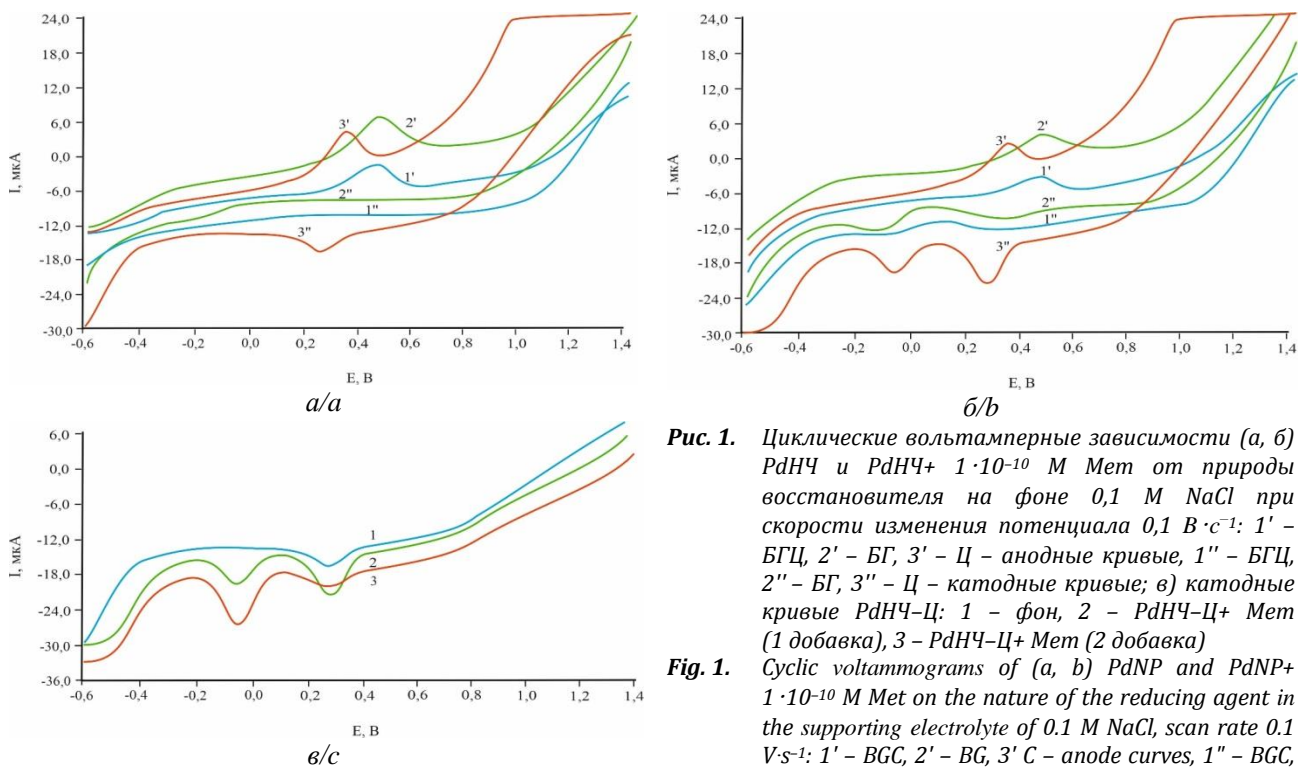


Рис. 1. Циклические вольтамперные зависимости (а, б) PdНЧ и PdНЧ+ $1 \cdot 10^{-10}$ М Met от природы восстановителя на фоне 0,1 М NaCl при скорости изменения потенциала $0,1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$: 1' – БГЦ, 2' – БГ, 3' – Ц – анодные кривые, 1'' – БГЦ, 2'' – БГ, 3'' – Ц – катодные кривые; в) катодные кривые PdНЧ–Ц: 1 – фон, 2 – PdНЧ–Ц+ Met (1 добавка), 3 – PdНЧ–Ц+ Met (2 добавка)

Fig. 1. Cyclic voltammograms of (a, b) PdNP and PdNP+ $1 \cdot 10^{-10}$ M Met on the nature of the reducing agent in the supporting electrolyte of 0.1 M NaCl, scan rate 0.1 $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$: 1' – BGC, 2' – BG, 3' – C – anode curves, 1'' – BGC, 2'' – BG, 3'' – C – cathode curves; (c) Cathode curves for PdNPs – C: 1 – background, 2 – PdNPs – C+ methionine (1 additive), 3 – PdNPs–C+ methionine (2 additive)

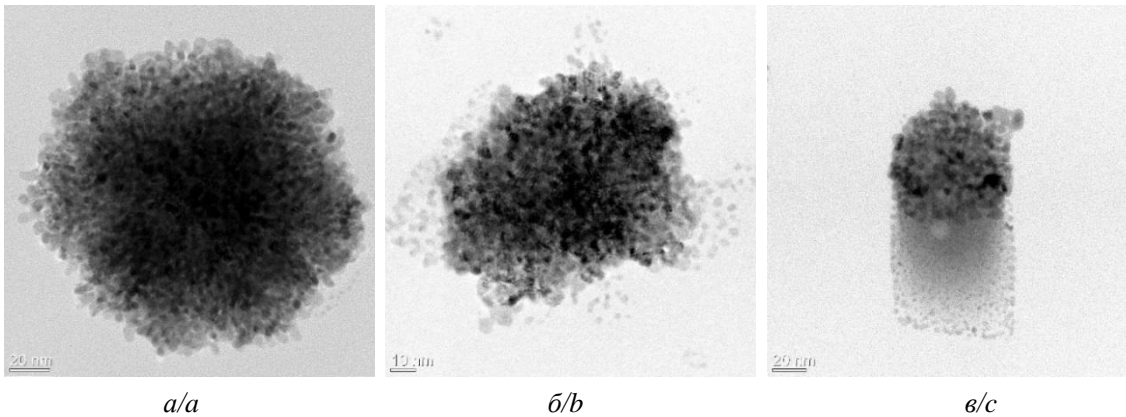


Рис. 2. ПЭМ-изображения: а) PdНЧ–БГ; б) PdНЧ–БГЦ; в) PdНЧ–Ц
Fig. 2. TEM images: a) PdNPs–BG; b) PdNPs–BGC; c) PdNPs–C

На катодных кривых 1" и 2" аналитические сигналы не наблюдаются, в то время как аналитический сигнал PdНЧ–Ц наблюдается при потенциале равном 0,26 В (кривая 3"). Далее изучена электрохимическая активность Met на электрохимических сенсорах на основе PdНЧ в зависимости от природы восстановителя, используемого при их получении (рис. 1, б). Как видно из рис. 1, б, кривые 1'–3', при добавлении первой добавки Met аналитические сигналы PdНЧ, независимо от природы восстановителя, снижаются без смещения их потенциалов. В свою очередь на катодных кривых 1"–3" появляются по два дополнительных аналитических сигнала в интервале потенциалов от 0,6 до 0,0 В. Наибольший аналитический сигнал Met был получен для сенсора на основе PdНЧ–Ц (рис. 1, б, кривая 3"), тогда как на сенсорах на основе PdНЧ–БГ и PdНЧ–БГЦ аналитические сигналы минимальны и менее выражены (рис. 1, б, кривая 1" и 2"). Добавление второй добавки Met не приводит к увеличению аналитических сигналов на сенсорах на основе PdНЧ–БГ и PdНЧ–БГЦ, что свидетельствует о быстром истощении активных центров сенсоров и разовом отклике. Пропорциональное увеличение аналитического сигнала Met было обнаружено с помощью сенсора на основе PdНЧ–Ц (рис. 1, в).

Для выяснения причин улучшения чувствительности сенсоров на основе PdНЧ были проведены исследования морфологии полученных частиц.

Морфология, размер и кристаллическая структура полученных PdНЧ были исследованы с использованием ПЭМ. На рис. 2 показаны ПЭМ-изображения PdНЧ, полученных по трем методикам: PdНЧ–БГ (а), PdНЧ–БГЦ (б), PdНЧ–Ц (в).

Изображения ПЭМ показали, что способ восстановления оказывает значительное влияние на размер частиц, их распределение по размерам и форму.

Для изучения распределения частиц по размерам были получены диаграммы распределения

PdНЧ по размерам в зависимости от природы восстановителя (рис. 3).

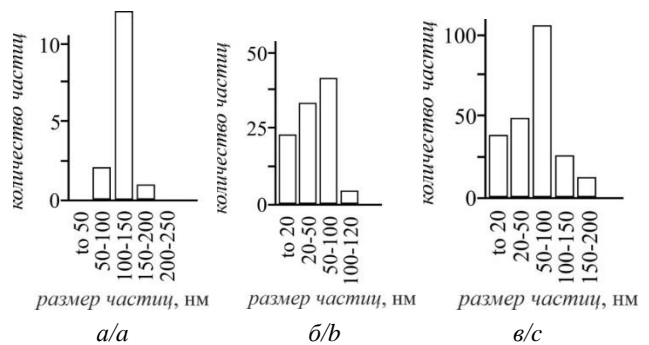


Рис. 3. Диаграммы распределения частиц по размерам: а) PdНЧ–БГ; б) PdНЧ–БГЦ; в) PdНЧ–Ц
Fig. 3. Particle size distribution diagrams: a) PdNPs–BG; b) PdNPs–BGC; c) PdNPs–C

Как видно из диаграмм распределения частиц по размерам, частицы палладия, синтезируемые по трем методикам, получают достаточно массивные (рис. 2). Они состоят из множества маленьких зерен сферической и эллипсоидной формы размером 2–5 нм, агломерированные в крупные частицы сферической формы, размер которых определяется силой восстановителя.

Средний размер PdНЧ–БГ составляет 111 нм. Как видно из рис. 2, а, по краям агломерата PdНЧ–БГ наблюдаются светло-контрастированные частицы, что обусловлено наличием мицеллярной оболочки только снаружи наночастицы, тогда как в центре агломерата наблюдается затемненная внутренняя структура без мицеллярной оболочки, согласующаяся с данными табл. 2. Размер частиц находится в диапазоне от 55 до 150 нм. Причиной этого являются сильные восстановительные свойства боргидрида натрия по сравнению с цитратом натрия, согласно данным, приведенным в табл. 3.

Таблица 2. Концентрация элементов в PdНЧ с использованием метода ЭДС на основе ПЭМ

Table 2. Concentration of elements in PdNPs using the EDS method based on TEM

Центральная часть частицы, мас. % Central part of the particle, wt %				
Восстановитель Reducing agent	Pd	Cl	O	C
БГ/BG	94,83 (17671)	1,9 (1174)	0,56 (219)	1,38 (229)
БГЦ/BGC	80,56 (16135)	4,29 (2858)	3,55 (1498)	7,7 (1377)
Ц/С	83,47 (4831)	5,6 (1100)	1,58 (189)	3,9 (200)
Край частицы (светлая часть), мас. % Particle edge (light part), wt %				
Восстановитель Reducing agent	Pd	Cl	O	C
БГ/BG	93,05 (14123)	1,4 (708)	1,02 (325)	3,14 (426)
БГЦ (~)/BGC	76,30 (13479)	10,1 (6728)	10,65 (4494)	15,14 (2747)
Ц/С	70,60 (31755)	12,38 (18521)	4,87 (4611)	7,07 (2841)

Таблица 3. Окислительно-восстановительные потенциалы полуреакций

Table 3. Redox potentials of half-reactions

Уравнение полуреакции Half-reaction equation	Потенциал E^0 , В E^0 potential, V
$H_2BO_3 + 5H_2O + 8e^- \rightarrow BH_4^- + 8OH^-$	-1,24
$OH-C-(CH_2COO^-)_2 \rightarrow$ COO^- $\rightarrow O=C-(CH_2-COO^-)_2 + CO_2 + e^- + H_2O$	-0,5

При использовании боргидрида натрия с потенциалом восстановления, равным минус 1,24 В, происходит стремительное восстановление ионов металла, сопровождающееся их моментальной агрегацией без образования мицеллярной структуры (жесткие условия). Согласно результатам количе-

ственного анализа методом ЭДС в составе PdНЧ–БГ наблюдается самое большое содержание палладия и самое маленькое содержание остаточных элементов, таких как кислород, углерод и хлор (табл. 2), по сравнению с частицами, полученными с использованием восстановителей органической природы PdНЧ–БГЦ, PdНЧ–Ц.

Размер PdНЧ–БГЦ варьируется в диапазоне от 15 до 115 нм, средний размер составляет 60 нм. Все агломераты имеют форму близкую к сферической. У агломератов наблюдается небольшой ореол, светлая контрастированная область вокруг всей частицы (рис. 3, б), состоящая из углерода, кислорода, хлора (табл. 2) и остаточного органического соединения, образуя плотную мицеллярную оболочку.

PdНЧ–Ц четко сформированы, имеют диапазон размера частиц 15–160 нм и средний размер 65 нм. Частицы, полученные по цитратной методике, имеют дополнительную светло-контрастированную область в виде шлейфа (рис. 2, в). В комбинации с ПЭМ количественный элементный анализ с использованием ЭДС (табл. 2) показал, что в шлейфе содержится меньше палладия и больше углерода, по сравнению с PdНЧ–БГ, что свидетельствует о присутствии остаточных органических соединений в мицелле.

Таким образом, во всех случаях, где для синтеза PdНЧ использовали органический восстановитель, наблюдается светло-контрастированная оболочка в виде «ореола» или участки в виде «шлейфа», связанные с формированием наночастиц по мицеллярному типу [13], что подтверждается результатами количественного анализа образцов, полученных методом ЭДС на основе ПЭМ (табл. 2).

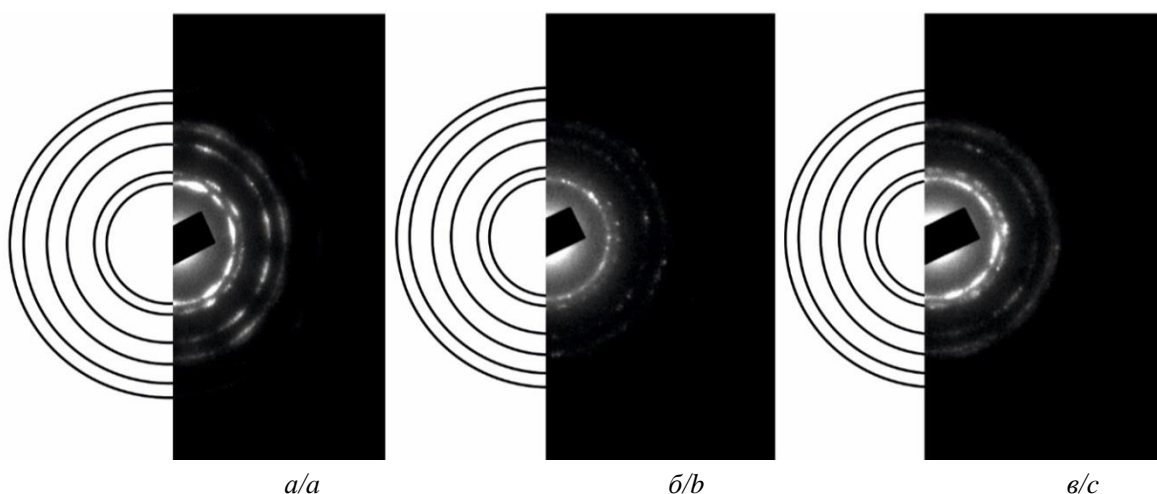


Рис. 4. Микродифракционные картины PdНЧ: а) PdНЧ–БГ; б) PdНЧ–Ц; в) PdНЧ–БГЦ
Fig. 4. Microdiffraction patterns of PdNPs: a) PdNPs–BG; b) PdNPs–C; c) PdNPs–BGC

Исследуя внутреннее строение синтезированных наночастиц рентгенографическим методом с использованием электронного микроскопа, были получены дифракционные картины, представленные на рис. 4.

Кристаллические решетки всех синтезированных PdНЧ сравнивали со стандартом базы (PowderCell) [21]. Установили, что все дифракционные пики точно отнесены к структурам Pd(0), кристаллические решетки синтезированных PdНЧ являются правильными кубическими гранецентрированными. Структура палладия может способствовать образованию шарообразных формирований за счет межмолекулярных взаимодействий, подобных Ван-дер-Ваальсовым, через палладий и поверхностный кислород соседних структур или через водородные связи с молекулами растворителя [22].

Данные табл. 2 показывают, что металлического палладия в ядре PdНЧ–Ц (рис. 2, б) меньше, чем в PdНЧ–БГ (рис. 2, а), следовательно, часть Pd²⁺ в растворе с органическими соединениями стабилизатора образует мицеллярную оболочку. Это подтверждается данными, представленными табл. 2, где содержание элементов неметаллов, таких как углерод, кислород, хлор, у PdНЧ–Ц (Схема 1) больше, чем у PdНЧ–БГ. Мицеллы, состоящие из лигандов остаточных органических соединений стабилизаторов, соответствуют шлейфу на микрофотографии (рис. 2, в). PdНЧ–БГЦ (рис. 2, б) (Схема 2) покрыты плотной оболочкой, состоящей из Pd²⁺ в растворе с остаточными органическими соединениями смеси стабилизаторов, в которой содержание элементов неметаллов кислорода, углерода больше, чем у PdНЧ–Ц, что также подтверждается данными табл. 2. Полученные мицеллы сглаживают неровности поверхности. На микрофотографиях это соответствует ореолу у PdНЧ–БГЦ (рис. 2, б).

Схема 1/Scheme 1

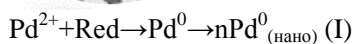
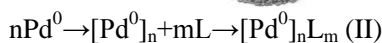
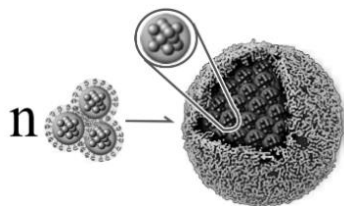


Схема 2/Scheme 2



Выводы

1. Показано, что сенсор на основе наночастиц палладия, полученных с использованием цитрата натрия, обладает наибольшей чувствительностью к метионину по сравнению с сенсорами на основе наночастиц палладия, полученных с использованием боргидрида натрия и смеси боргидрида и цитрата натрия.
2. Установлено, что форма и тип кристаллической решетки наночастиц палладия, полученных в водной среде методом химического восстановления, не зависит от природы восстановителя. Показано, что все синтезированные наночастицы палладия имеют правильные кубические гранецентрированные кристаллические структуры Pd(0). Наночастицы палладия имеют сферическую форму размером ~2–5 нм, агрегированы в более крупные частицы сферической формы. Размер агрегата определяется природой восстановителя. Средний размер наночастиц палладия, полученных с использованием боргидрида натрия, составляет 111 нм, средний размер наночастиц палладия, полученных с использованием смеси боргидрида и цитрата натрия, равен 60 нм, средний размер наночастиц палладия, полученных с использованием цитрата натрия, соответствует 65 нм.
3. Выявлено, что состав мицеллярной оболочки наночастицы палладия зависит от природы восстановителя. У наночастиц палладия, полученных с использованием боргидрида натрия, отсутствует мицеллярная оболочка в свете лавинообразного или стремительного процесса восстановления палладия с образованием крупных частиц. У наночастиц палладия, полученных с использованием смеси боргидрида и цитрата натрия, наблюдается ореол, так как происходит постепенный рост ядра частицы с образованием плотной мицеллярной оболочки. У наночастиц палладия, полученных с использованием цитрата натрия, происходит ступенчатый процесс восстановления палладия с постепенным ростом ядра наночастицы Pd(0) и формирования шлейфа.
4. Показано, что чувствительность к метионину сенсора на основе наночастиц палладия зависит от состава мицеллярной оболочки, который определяется природой используемого восстановителя. Наибольшую чувствительность к метионину проявляет сенсор на основе наночастиц палладия, полученных с использованием цитрата натрия. При использовании этого мягкого восстановителя образуются наночастицы с меньшим содержанием палладия в ядре и большим количеством элементов неметаллов: углерода, кислорода, хлора, входящих в состав мицеллярной структуры на поверхности наночастиц палладия. Уве-

личение объема мицеллярной оболочки наночастиц палладия на основе цитрата по сравнению с наночастицами на основе боргидрида или боргидридцитрата способствует образованию на ма-

териале ядра Pd(0) гетероструктуры, приводящей к дополнительному взаимодействию с метионином с равномерным ростом его аналитического сигнала при увеличении концентрации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Effects of DL-methionine and a methionine hydroxy analogue (МНА-Ca) on growth, amino acid profiles and the expression of genes related to taurine and protein synthesis in common carp (*Cyprinus carpio*) / Zhou Yuanyuan, He Juyun, Su Ningning, Masagounder Karthik, Xu Minglei, Chen Leling, Liu Qingying, Ye Huaqun, Sun Zhenzhu, Ye Chaoxia // *Aquaculture*. – 2021. – Vol. 532. – № 15. – P. 735962. DOI: 10.1016/j.aquaculture.2020.735962
2. Biomedical applications of methionine-based systems / Jie Liu, Jun Huang, Peikun Xin, Guiting Liu, Jun Wu // *Biomater. Sci.* – 2021. – Vol. 9. – P. 1961–1973. DOI: 10.1039/D0BM02180F
3. Babazadeh D., Ahmadi Simab P. Methionine in poultry nutrition: a review // *Journal of World's Poultry – Science*. – 2022. – Vol. 1. – № 1. – P. 1–11. DOI: 10.58803/jwps.v1i1.1.
4. Miles M.P. Probiotics in sports nutrition // *Probiotics*. – 2022. – Ch. 14. – P. 277–295. DOI: 10.1016/B978-0-323-85170-1.00024-5.
5. Peter G. Toxicity of methionine in humans // *The Journal of Nutrition*. – 2006. – Vol. 136 – № 6. – P. 1722–1725. DOI: 10.1093/jn/136.6.1722S
6. Золотые наночастицы. Синтез, свойства, биомедицинское применение / Л.А. Дыкман, В.А. Богатырев, С.Ю. Щеголев, Н.Г. Хлебцов. – М.: Наука, 2008. – 319 с.
7. Ершов Б.Г. Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитические свойства // *Журнал Рос. Хим. общества им Д.И. Менделеева*. – 2001. – Т. XLV. – № 3. – С. 20–30. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/nanochastitsy-metallov-v-vodnyh-rastvorah-elektronnye-opticheskie-i-kataliticheskie-svoystva-1> (дата обращения 20.06.2024).
8. Tavakkoli N., Soltani N. Preparation of Ru–Pt bimetallic monolayer on nanoporous gold film electrode and its application as an ultrasensitive sensor for determination of methionine // *RSC Adv.* – 2017. – Vol. 7. – P. 21827–21836. DOI: 10.1039/C7RA01192J
9. Kannan P., Maduraiveeran G. Bimetallic nanomaterials-based electrochemical biosensor platforms for clinical applications // *Micromachines*. – 2022. – Vol. 13. – P. 76. DOI: 10.3390/mi13010076.
10. New multilayer coating using quaternary ammonium chitosan and κ-carrageenan in capillary electrophoresis: application in fast analysis of betaine and methionine / L. Vitali, B.F. Della, A.C. Costa, F.A. Vaz, M.A. Oliveira, J.P. Vistuba, V.T. Favere, G.A. Micke // *Talanta*. – 2014. – Vol. 123. – P. 45–53. DOI: 10.1016/j.talanta.2014.01.047.
11. Weber P. Determination of amino acids in food and feed by microwave hydrolysis and UHPLC-MS/MS // *Journal of Chromatography B*. – 2022. – Vol. 1209. – № 10. – P. 123429. DOI: 10.1016/j.jchromb.2022.123429/
12. Майстренко В.Н., Зильберг Р.А. Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры на основе хиральных материалов // *Журнал аналит. химии*. – 2020. – Т. 75. – № 12. – С. 1080–1096. DOI: 10.31857/S0044450220120105
13. Зиятдинова Г.К., Жупанова А.С., Будников Г.К. Электрохимические сенсоры для одновременного определения фенольных антиоксидантов // *Журнал аналит. химии*. – 2022. – Т. 77. – № 2. – С. 129–149. DOI: 10.31857/S004445022202013X
14. Способ определения метионина в комбикормах методом катодной вольтамперометрии: патент № 2554280, Российская Федерация, опубл. 27.06.15, Бюл. № 18. – 8 с.
15. Шелковников В.В., Алтыев А.М., Виноградов М.Е. Определение метионина в лекарственных препаратах методом инверсионной вольтамперометрии // *Журнал аналит. химии*. – 2019. – Т. 74. – № 12. – С. 934–940. DOI: 10.1134/S0044450219120119.
16. Электрокаталитическое окисление и проточно-инжекционное определение серосодержащих аминокислот на стеклоглеродном электроде, модифицированном пленкой политетрасульфоталлоцианина никеля (II) / Л.Г. Шайдарова, А.В. Гедмина, И.А. Челнокова, М.Л. Артамонова, Г.К. Будников // *Журнал аналит. химии*. – 2013. – Т. 68. – № 6. – С. 596–604. DOI: 10.7868/s0044450213040130.
17. Файзуллина Ю.Г., Яркаяева Ю.А., Зильберг Р.А. Вольтамперометрическое определение метионина на модифицированном полиарилефталидом стеклоглеродном электроде // *Доклады Башкирского университета*. – 2017. – Т. 2. – № 5. – С. 707–717. URL: <http://dokbsu.ru/ru/archive/2017/5/1> (дата обращения 20.06.2024).
18. Preparation, characterization and electrochemical application of ZnS/ZnAl₂S₄ nanocomposite for voltammetric determination of methionine and tryptophan using modified carbon paste electrode / Tajik Somayeh, Taher Mohammad Ali, Beitollahi Hadi, Hosseinzadeh Rahman, Ranjbar Mehdi // *Electroanalysis*. – 2016. – Vol. 28. – P. 656–662. DOI: 10.1002/elan.201500423.
19. Electrochemical activity of methionine at graphite electrode modified with gold nanoparticles / D.O. Perevezentseva, K.V. Skirdin, E.V. Gorchakov, V.I. Bimatrov // *Key Engineering*. – 2016. – Vol. 685. – P. 563–568. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.685.563>.
20. Способ определения метионина в модельных водных растворах методом циклической вольтамперометрии на графитовом электроде, модифицированном коллоидными частицами палладия: пат. № 2022131497, Российская Федерация, опубл. 04.04.2023, Бюл. № 10. – 10 с.
21. Aerobic synthesis of palladium nanoparticles / R. Redón, S.K. Rendón-Lara, A. Fernandez, V. Ugalde-Saldivar // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2011. – Vol. 27. – P. 31–42. URL: https://www.researchgate.net/publication/275334810_AEROBIC_SYNTHESIS_OF_PALLADIUM_NANOPARTICLES (дата обращения 20.06.2024).
22. PowderCell. URL: <https://ru.freownloadmanager.org/Windows-PC/PowderCell-for-Windows-FREE.html> (дата обращения 20.06.2024).

Информация об авторах

Эдуард Владимирович Горчаков, кандидат химических наук, доцент, методист центра непрерывного повышения профессионального мастерства педагогических работников, Ставропольский краевой институт развития образования, повышения квалификации и переподготовки работников образования, Россия, 355002, г. Ставрополь, ул. Лермонтова, 189а. gorchakovedvard@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-2223-5199>

Дарья Олеговна Перевезенцева, кандидат химических наук, доцент отделения химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. dop@tpu.ru; <https://orcid.org/0000-0002-0115-7515>

Елена Анатольевна Вайтулевич, кандидат химических наук, доцент отделения химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. rhodamine@tpu.ru; <https://orcid.org/0000-0002-6900-0784>

Оксана Валерьевна Дубинина, кандидат химических наук доцент отделения материаловедения Инженерной школы новых производственных технологий, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. dubininaov@tpu.ru

Поступила в редакцию: 03.07.2024

Поступила после рецензирования: 01.11.2024

Принята к публикации: 28.11.2024

REFERENCES

1. Zhou Yuanyuan, He Juyun, Su Ningning, Masagounder Karthik, Xu Minglei, Chen Leling, Liu Qingying, Ye Huaqun, Sun Zhenzhu, Ye Chaoxia. Effects of DL-methionine and a methionine hydroxy analogue (MHA-Ca) on growth, amino acid profiles and the expression of genes related to taurine and protein synthesis in common carp (*Cyprinus carpio*). *Aquaculture*, 2021, vol. 532, no. 15, pp. 735962. DOI: 10.1016/j.aquaculture.2020.735962
2. Jie Liu, Jun Huang, Peikun Xin, Guiting Liu, Jun Wu. Biomedical applications of methionine-based systems. *Biomater. Sci.*, 2021, vol. 9, pp. 1961–1973. DOI: 10.1039/D0BM02180F
3. Babazadeh D., Ahmadi Simab P. Methionine in poultry nutrition: a review. *Journal of World's Poultry – Science*, 2022, vol. 1, no. 1, pp. 1–11. DOI: 10.58803/jwps.v1i1.1.
4. Miles M.P. Probiotics in sports nutrition. *Probiotics*, 2022, Ch. 14, pp. 277–295. DOI: 10.1016/B978-0-323-85170-1.00024-5.
5. Peter G. Toxicity of methionine in humans. *The Journal of Nutrition*, 2006, vol. 136, no. 6, pp. 1722–1725. DOI: 10.1093/jn/136.6.1722S
6. Dykman L.A., Bogatyrev V.A., Shcheglov S.Yu., Khlebtsov N.G. *Gold nanoparticles: synthesis, properties, biomedical applications*. Moscow, Nauka Publ., 2008. 319 p. (In Russ.)
7. Ershov B.G. Metal nanoparticles in aqueous solutions: electronic, optical and catalytic properties. *Journal of the Russian Chemical Society named after D.I. Mendeleev*, 2001, vol. XLV, no. 3, pp. 20–30. (In Russ.) Available at: <https://cyberleninka.ru/article/n/nanochastitsy-metallov-v-vodnyh-rastvorah-elektronnye-opticheskie-i-kataliticheskie-svoystva-1> (accessed 20 June 2024).
8. Tavakkoli N., Soltani N. Preparation of Ru–Pt bimetallic monolayer on nanoporous gold film electrode and its application as an ultrasensitive sensor for determination of methionine. *RSC Adv*, 2017, vol. 7, pp. 21827–21836. DOI: 10.1039/C7RA01192J
9. Kannan P., Maduraiveeran G. Bimetallic nanomaterials-based electrochemical biosensor platforms for clinical applications. *Micromachines*, 2022, vol. 13, pp. 76. DOI: 10.3390/mi13010076
10. Vitali L., Della Betta F., Costa A.C., Vaz F.A., Oliveira M.A., Vistuba J.P., Fávere V.T., Micke G.A. New multilayer coating using quaternary ammonium chitosan and κ-carrageenan in capillary electrophoresis: application in fast analysis of betaine and methionine. *Talanta*, 2014, vol. 123, pp. 45–53. DOI: 10.1016/j.talanta.2014.01.047.
11. Weber P. Determination of amino acids in food and feed by microwave hydrolysis and UHPLC-MS/MS. *Journal of Chromatography B*, 2022, vol. 1209, no. 10, pp. 123429. DOI: 10.1016/j.jchromb.2022.123429/
12. Maystrenko V.N., Zilberg R.A. Enantioselective voltammetric sensors based on chiral materials. *Journal of Analytical Chemistry*, 2020, vol. 75, no. 12, pp. 1080–1096. (In Russ.) DOI: 10.31857/S0044450220120105
13. Ziyatdinova G.K., Zhupanova A.S., Budnikov G.K. Electrochemical sensors for simultaneous detection of phenolic antioxidants. *Journal of Analytical Chemistry*, 2022, vol. 77, no. 2, pp. 129–149. (In Russ.) DOI: 10.31857/S00444502202013X
14. Dorozhko E.V., Voronova O.A., Korotkova E.B., Plotnikov E.V., Bylychyeva E.V., Petrova E.V. *Method for determination of methionine in compound feeds by cathodic voltammetry*. Patent RF, no. 2554280, 2015. (In Russ.)
15. Shelkovnikov V.V., Altyev A.M., Vinogradov M.E. Determination of methionine in medicinal products by inversion voltammetry. *Journal of Analytical Chemistry*, 2019, vol. 74, no. 12, pp. 934–940. (In Russ.) DOI: 10.1134/S0044450219120119
16. Shaydarova L.G., Gedmina A.V., Chelnokova I.A., Artamonova M.L., Budnikov G.K. Electrocatalytic oxidation and flow-injection determination of sulfur-containing amino acids on a glass-carbon electrode modified with a nickel (II) polytetrasulfophthalocyanine film. *Journal of Analytical Chemistry*, 2013, vol. 68, no. 6, pp. 596–604. DOI: 10.7868/s0044450213040130
17. Fayzullina Yu.G., Yarkaeva Yu.A., Zilberg R.A. Voltammetric determination of methionine on a modified polyarylene phthalides glass-carbon electrode. *Reports of Bashkir University*, 2017, vol. 2, no. 5, pp. 707–717. (In Russ.) Available at: <http://dokbsu.ru/ru/archive/2017/5/1> (accessed 20 June 2024).

18. Tajik Somayeh, Taher Mohammad Ali, Beitollahi Hadi, Hosseinzadeh Rahman, Ranjbar Mehdi. Preparation, characterization and electrochemical application of ZnS/ZnAl₂S₄ nanocomposite for voltammetric determination of methionine and tryptophan using modified carbon paste electrode. *Electroanalysis*, 2016, vol. 28, pp. 656–662. DOI: 10.1002/elan.201500423
19. Perevezentseva D.O., Skirdin K.V., Gorchakov E.V., Bimatov V.I. Electrochemical activity of methionine at graphite electrode modified with gold nanoparticles. *Key Engineering*, 2016, vol. 685, pp. 563–568. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.685.563>
20. Perevezentseva D.O., Gorchakov E.V., Vaitulevich E.A. *Method for the determination of methionine in model aqueous solutions by cyclic voltammetry on a graphite electrode modified with colloidal palladium particles*. Patent RF, no. 2022131497, 2023. (In Russ.)
21. Redón R., Rendón-Lara S.K., Fernandez A., Ugalde-Saldívar V. Aerobic synthesis of palladium nanoparticles. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2011, vol. 27, pp. 31–42. Available at: https://www.researchgate.net/publication/275334810_AEROBIC_SYNTHESIS_OF_PALLADIUM_NANOPARTICLES (accessed 20 June 2024).
22. *PowderCell*. Available at: <https://ru.freownloadmanager.org/Windows-PC/PowderCell-for-Windows-FREE.html> (accessed 20 June 2024).

Information about the authors

Eduard V. Gorchakov, Cand. Sc., Associate Professor, Stavropol Regional Institute for the Development of Education, Advanced Training and Retraining of Educational Workers, 189a, Lermontov street, Stavropol, 355002, Russian Federation. gorchakovedvard@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-2223-5199>

Darya O. Perevezentseva, Cand. Sc., Associate Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. dop@tpu.ru; <https://orcid.org/0000-0002-0115-7515>

Elena A. Vaitulevich, Cand. Sc., Associate Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. rhodamine@tpu.ru; <https://orcid.org/0000-0002-6900-0784>

Oksana V. Dubinina, Cand. Sc., Associate Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. dubininaov@tpu.ru

Received: 03.07.2024

Revised: 01.11.2024

Accepted: 28.11.2024