

На правах рукописи

**Зиганшина Эндже Ришатовна**

**ЭЛЕКТРОАНАЛИЗ АНТИОКСИДАНТОВ В  
ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

02.00.02 - аналитическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Казань-2014

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет"

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
**Будников Герман Константинович**

Официальные оппоненты **Стожко Наталья Юрьевна**  
доктор химических наук, профессор,  
заведующий кафедрой физики и химии ФГБОУ ВПО  
"Уральский государственный экономический  
университет", г. Екатеринбург

**Фицев Игорь Михайлович,**  
кандидат химических наук, заместитель начальника  
отдела Экспертно-криминалистического центра  
Министерства внутренних дел РФ по Республике  
Татарстан, г. Казань

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО "Башкирский государственный  
университет", г. Уфа

Защита состоится « 24 » июня 2014 г. в 10<sup>00</sup> ч. на заседании диссертационного совета Д 212.081.30 при Казанском (Приволжском) федеральном университете по адресу: ул. Кремлевская, 18, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Бутлеровская аудитория.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в Научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского Казанского (Приволжского) федерального университета и на сайте КФУ ([www.krfu.ru](http://www.krfu.ru)).

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, КФУ, Научная часть.

Автореферат разослан «        » 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного Совета,  
кандидат химических наук, доцент

М.А. Казымова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

*Актуальность темы.* В сложных объектах электрохимического анализа наряду с определяемыми компонентами могут присутствовать вещества, которые по своим свойствам близки к поверхностно-активным веществам (ПАВ) и способны влиять на конечные результаты. Для неорганических аналитов проблема решается кардинально – сопутствующие органические соединения, в том числе и ПАВ, разрушают до простых веществ с помощью химических реагентов или УФ-облучения. В случаях, когда определяют органические деполяризаторы, такой подход неприменим. Поэтому исследование электрохимического отклика органического аналита в присутствии ПАВ приобретает большое значение, особенно для систем сложного состава.

Многие биологически активные соединения, в том числе и некоторые антиоксиданты, малорастворимы в воде. Поэтому, их определение, как правило, проводят в органических средах, чаще всего неполярных растворителях (гексане, бензоле, толуоле, дихлорметане), которые имеют высокую токсичность и летучесть. Поэтому, исходя из принципов концепции «зеленой химии», является актуальной замена органических растворителей на менее токсичные или совсем нетоксичные среды, что имеет значение в органическом анализе. Такой подход особенно интересен применительно к системам с биологически активными соединениями, поскольку он позволяет приблизиться к условиям их функционирования в организмах.

Одним из путей его реализации является использование систем на основе ПАВ. Последние способны ассоциироваться в растворах с образованием мицелл, что с одной стороны, изменяет растворимость органических соединений в водной среде, а с другой – влияет на скорость и направление реакций, в частности, на электродах, то есть позволяет управлять аналитическим сигналом, а, следовательно, повышать чувствительность и селективность отклика на тот или иной аналит.

Известно, что антиоксиданты (АО), в частности, каротиноиды, токоферолы и фенольные соединения играют одну из ключевых ролей в системе антиоксидантной защиты живых организмов и широко представлены в составе продуктов питания и лекарственных средств. Реакции с участием АО включают перенос электронов, что позволяет использовать для их определения методы электроанализа. Так, с одной стороны, АО способны окисляться на поверхности электродов в условиях вольтамперометрии, а с другой – вступать в реакции с возникающими на электроде окислителями в растворе, в частности, с кулонометрическими титрантами.

С учетом вышесказанного, перспективными являются подходы, основанные на применении вольтамперометрии и гальваностатической кулонометрии в

---

*Автор выражает искреннюю благодарность к.х.н., доценту кафедры аналитической химии Казанского (Приволжского) федерального университета Г.К. Зиятдиновой за помощь и консультации при постановке задач и обсуждении результатов исследований.*

самоорганизующихся средах на основе ПАВ для определения индивидуальных АО в различных объектах.

**Цель работы:** применение ПАВ различной природы в электроанализе АО и разработка новых способов их кулонометрического и вольтамперометрического определения в лекарственных формах и продуктах питания.

В соответствии с целью исследования в работе поставлены следующие **задачи**:

- найти условия электрохимической генерации кулонометрических титрантов в присутствии ПАВ различной природы и разработать способы кулонометрического определения липофильных АО в лекарственных формах;
- получить характеристики электрохимического окисления индивидуальных АО в ПАВ-содержащих средах и разработать способы их экстракционно-вольтамперометрического определения в лекарственных формах и продуктах питания;
- разработать вольтамперометрический сенсор на основе стеклоуглеродного электрода (СУЭ), модифицированного карбоксилированными однослойными углеродными нанотрубками и ПАВ различной природы, для определения морина.

**Научная новизна.** Найдены рабочие условия электрогенерации кулонометрических титрантов (галогенов и  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ионов) в присутствии ПАВ со 100 % выходом по току. Показано, что для эффективной генерации галогенов следует использовать достаточно низкие концентрации ПАВ. Электрогенерация  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ионов не осложняется в субмицеллярной и мицеллярной средах ПАВ.

Получены вольтамперные характеристики АО ( $\alpha$ -токоферола, ретинола,  $\beta$ -каротина, эвгенола, менадиона, ди- и тригидроксибензолов) в ПАВ-содержащих средах и предложены соответствующие схемы реакций. Оценено влияние природы и концентрации ПАВ различной природы на аналитический сигнал антиоксидантов.

Найдены условия экстракции липофильных АО из реальных объектов (лекарственных форм, растительного сырья и продуктов питания), обеспечивающие количественное извлечение аналитов.

Получены характеристики окисления морина на СУЭ, модифицированном карбоксилированными однослойными углеродными нанотрубками и ПАВ различной природы. Предложена схема реакции на электроде.

**Практическая значимость.** Разработаны новые способы кулонометрического определения  $\alpha$ -токоферола, рутина и аскорбиновой кислоты в моно- и многокомпонентных лекарственных формах в присутствии ПАВ различной природы с величинами  $s_f$  от 0.014 до 0.039.

Предложены способы экстракционно-вольтамперометрического определения  $\alpha$ -токоферола, ретинола,  $\beta$ -каротина, эвгенола и менадиона в лекарственных формах,

косметических средствах и продуктах питания с использованием ПАВ-содержащих сред; величина  $s_r$  не превышает 0.082.

Показана возможность вольтамперометрического определения производных пирокатехина и пирогаллола при совместном присутствии в мицеллярной среде цетилпиридиний бромида.

Предложен способ определения морины, основанный на его окислении на СУЭ, модифицированном карбоксилированными однослойными углеродными нанотрубками и цетилпиридиний бромидом; величина  $s_r$  не превышает 0.014.

Показано, что применение ПАВ в электроанализе АО позволяет улучшить аналитические характеристики их определения, а также в ряде случаев перейти к водным средам или средам с меньшим содержанием органических растворителей.

**Методология и методы исследования.** В рамках проведенных исследований были использованы методы гальваностатической кулонометрии, циклической и дифференциально-импульсной вольтамперометрии с трехэлектродной ячейкой. Для характеристики поверхности электродов применяли сканирующую электронную микроскопию (СЭМ), а для сопоставления результатов анализа - спектрофотометрию.

***На защиту выносятся:***

1. Условия электрогенерации кулонометрических титрантов (галогенов и  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ионов) в присутствии ПАВ.
2. Способы определения АО в лекарственных формах методом гальваностатической кулонометрии с электрогенерированными галогенами и  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ионами в ПАВ-содержащих средах.
3. Характеристики вольтамперометрического поведения АО в присутствии ПАВ различной природы.
4. Способы экстракции ретинола,  $\beta$ -каротина, эвгенола и менадиона из лекарственных форм и продуктов питания.
5. Вольтамперометрические способы определения АО в лекарственных формах и продуктах питания в присутствии ПАВ.
6. Способ вольтамперометрического определения морины.

***Степень достоверности и апробация работы.***

Достоверность полученных результатов подтверждается большим объемом экспериментального материала с применением методов электроанализа на сертифицированном оборудовании и сопоставлением результатов определений с данными независимых стандартных методов и литературы.

Основные результаты работы представлены в устных и стендовых докладах на Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов НОЦ Казанского университета “Материалы и технологии XXI века” (Казань, 2009, 2011, 2012), Съездах аналитиков России “Аналитическая химия – новые методы и возможности”

(Москва, 2010, 2013), Республиканской научной конференции по аналитической химии с международным участием “АНАЛИТИКА РБ- 2010” (Минск, 2010), XI Medzinárodná konferencia "SÚČASNÝ STAV A PERSPEKTÍVY ANALYTICKEJ CHÉMIE V PRAXI" (Bratislava, 2010), Симпозиуме с международным участием “Теория и практика электроаналитической химии” (Томск, 2010), IV Международной конференции “Экстракция органических соединений” (ЭОС-2010) (Воронеж, 2010), International Conference “Renewable Wood and Plant Resources: Chemistry, Technology, Pharmacology, Medicine” (St. Petersburg, 2011), XIX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry (Volgograd, 2011), III Всероссийском симпозиуме “Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии” (Краснодар, 2011), ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry – First Student Meeting in Kazan (Kazan, 2011), V Всероссийской конференция “Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья” (Барнаул, 2012), VIII Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа “ЭМА-2012” (Уфа-Абзаково, 2012), 4<sup>th</sup> EuCheMS Chemistry Congress (Prague, 2012), IX Всероссийской конференции “Химия и медицина” (Уфа-Абзаково, 2013) и Втором съезде аналитиков России (Москва, 2013).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 8 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендуемых ВАК, из них 5 в зарубежных изданиях, и тезисы 18 докладов.

Диссертация выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-03-00395-а “Мицеллярные и предорганизованные медиаторные системы для электрохимического определения органических соединений” и входила в план научно-исследовательской работы Казанского федерального университета по теме “Антиоксиданты как объекты биоэлектроанализа: новые подходы (№ 01201364003)”.

**Личный вклад автора** заключается в постановке и решении задач, получении экспериментальных данных, их интерпретации, обсуждении и систематизации результатов исследований.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа изложена на 142 страницах, содержит 33 таблицы, 30 рисунков и библиографию из 215 наименований. Работа состоит из введения, литературного обзора, четырех глав экспериментальной части, в которых описана постановка задачи, аппаратура, объекты и техника эксперимента и изложены результаты с их обсуждением, выводов и списка цитируемой литературы.

**Во введении** раскрыта актуальность темы, определены цели и задачи исследования, сформулированы научная новизна и практическая значимость работы.

В литературном обзоре (глава 1) рассмотрены вопросы о применении ПАВ-содержащих сред в вольтамперометрии биологически активных соединений и АО, а также использовании ПАВ для модифицирования поверхности электродов.

Во второй главе представлены данные об объектах исследования, используемых методах и приборах, описаны условия проведения эксперимента.

Главы 3-5 посвящены обсуждению полученных результатов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрогенерацию брома осуществляли при постоянной силе тока 5.0 мА из 0.2 М  $(C_2H_5)_4NBr$  в 0.1 М  $HClO_4$  в ацетонитриле и 0.2 М  $KBr$  в 0.1 М  $H_2SO_4$ . Хлор и иод генерировали из водных 0.2 М раствора  $KCl$  в 0.1 М  $H_2SO_4$  и 0.1 М раствора  $KI$  в ацетатном буферном растворе с  $pH=3.56$ . Электрогенерацию  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ -ионов проводили из 0.1 М  $K_4[Fe(CN)_6]$  в 2 М  $NaOH$ . Конечную точку титрования определяли биамперометрически ( $\Delta E=200$  мВ).

Вольтамперометрические измерения проводили на анализаторе “Экотест-ВА” и потенциостате/гальваностате  $\mu Autolab$  Type III. Стеклоуглеродный электрод (СУЭ) и СУЭ, модифицированный карбоксилированными однослойными углеродными нанотрубками (ОУНТ-СООН/СУЭ) использовали в качестве рабочих. Все измерения проводили относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода. Для модифицирования электрода использовали ОУНТ-СООН (Sigma-Aldrich, Germany) с внешним диаметром 4-5 нм и длиной 500-1500 нм.

Спектрофотометрическое определение АО проводили на спектрофотометре ПЭ-5300 ВИ (НПО «Экрес», Россия).

Объектами исследования являлись 97.7% токоферола ацетат и 55% ретинола пальмитат фармакопейной чистоты, 95% рутин (Fluka, Germany), 93%  $\beta$ -каротин, 98% менадион и 85% морин гидрат (Sigma, Germany), 99% эвгенол (Aldrich, Germany). Остальные реактивы были марки х.ч. и этанол-ректификат.

Для формирования организованных сред использовали ПАВ различной природы (анионный додецилсульфат натрия (ДДС), катионные N-додецилпиридиний бромид (ДДПБ) и цетилпиридиний бромид (ЦПБ), неионогенные Brij<sup>®</sup> 35 и Triton X100, а также неионогенный высокомолекулярный полимер ПЭГ 4000).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКАЯ КУЛОНОМЕТРИЯ В ПАВ-СОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ

#### *Электрохимическая генерация титрантов в присутствии ПАВ*

Оценена эффективность кулонометрической генерации галогенов и  $Fe(CN)_6^{3-}$ -ионов в присутствии катионных, анионных и неионогенных ПАВ в диапазоне от 1

мкМ до 10 мМ. Максимально допустимые концентрации ПАВ, не влияющие на электрохимическую генерацию галогенов, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Допустимая максимальная концентрация ПАВ, обеспечивающая 100% эффективность электрохимической генерации титрантов.

ПАВ	С <sub>ПАВ(max)</sub> , М			
	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>
ДДПБ	1.0×10 <sup>-3</sup>	1.0×10 <sup>-4</sup>	1.0×10 <sup>-5</sup>	1.0×10 <sup>-3</sup>
ЦПБ	1.0×10 <sup>-3</sup>	1.0×10 <sup>-5</sup>	2.0×10 <sup>-6</sup>	1.0×10 <sup>-3</sup>
Triton X100	0	1.0×10 <sup>-5</sup>	2.2×10 <sup>-4</sup>	1.0×10 <sup>-3</sup>
Brij® 35	0	1.0×10 <sup>-5</sup>	2.0×10 <sup>-4</sup>	1.0×10 <sup>-3</sup>
ПЭГ 4000	1.0×10 <sup>-4</sup>	1.0×10 <sup>-5</sup>	4.0×10 <sup>-4</sup>	1.0×10 <sup>-3</sup>
ДДС	5.0×10 <sup>-3</sup>	2.0×10 <sup>-4</sup>	6.0×10 <sup>-4</sup>	1.0×10 <sup>-3</sup>

Установлено, что электрогенерированный хлор химически взаимодействует с ПАВ при высоких концентрациях последних, за исключением Triton X100 и Brij-35, которые вступают в реакцию во всем исследуемом диапазоне концентраций ПАВ. Для эффективной генерации брома и иода следует использовать достаточно низкие концентрации ПАВ. В случае гексацианоферрат(III) ионов присутствие ПАВ в диапазоне концентраций от 1 до 1000 мкМ не оказывает влияния на эффективность генерации титрантов, что связано, вероятно, с размерным эффектом титранта, а также слабым электростатическим взаимодействием в сольватно разделенной ионной паре.

#### ***Кулонометрическое определение антиоксидантов в ПАВ-содержащих средах***

Аскорбиновая кислота и рутин кулонометрически титруются галогенами и Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>-ионами в ПАВ-содержащих средах. При этом анионные ПАВ дают завышенные результаты при титровании галогенами, а катионные ПАВ – в случае Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>-ионов, что связано с рН среды, в которой генерируются титранты, а также формой аналита в этих условиях. Кулонометрическое титрование жирорастворимых АО в ПАВ-содержащих водных средах позволяет проводить их определение в достаточно широком диапазоне концентраций. Наилучшие результаты были получены в среде ДДПБ.

На основе полученных результатов предложен способ определения α-токоферола, рутина и аскорбиновой кислоты в одно- и многокомпонентных лекарственных формах (Таблица 2). Варьирование титрантов (иода и Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>-ионов) позволяет определять рутин в присутствии аскорбиновой кислоты в таблетках “Аскорутин”. Аскорбиновую кислоту предварительно оттитровывали электрогенерированным иодом. Содержание компонентов не выходит за рамки допустимых отклонений и хорошо согласуется с результатами вольтамперометрического определения. Рассчитанные значения F-критерия позволяют говорить о равнозначности методов.



Таблица 2. Результаты кулонометрического и вольтамперометрического определения антиоксидантов в лекарственных формах (n=5; P=0.95).

Объект анализа	Аналит	Кулонометрия		Вольтамперометрия		F <sub>кр</sub>
		Найдено, %, мг*	s <sub>r</sub>	Найдено, %, мг*	s <sub>r</sub>	
α-Токоферола ацетат (раствор в масле)	α-Токоферол	28±1	0.028	29.5±0.5	0.014	1.96
α-Токоферола ацетат (раствор в масле)	α-Токоферол	10.6±0.2	0.014	9.8±0.3	0.026	1.22
Рутин (таблетки)	Рутин	20±1*	0.039	20±1*	0.052	5.64
“Аскорутин” (таблетки)	Рутин	50±1*	0.020	50±1*	0.021	3.34

### ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ АНТИОКСИДАНТОВ В ПАВ-СОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ

Вольтамперометрия в ПАВ-содержащих средах была использована для определения различных АО на стационарном СУЭ.

**α-Токоферол.** Оценено влияние ПАВ на вольтамперные характеристики окисления α-токоферола в водно-ацетонитрильной среде (6:4) (Рисунок 1). Установлено, что ПАВ приводит к увеличению токов окисления α-токоферола по мере увеличения концентрации ПАВ в растворе, при этом потенциал окисления практически не меняется. Наилучшие вольтамперные характеристики получены в 1 мМ ДДПБ и Triton X100 и 0.5 мМ ЦПБ.

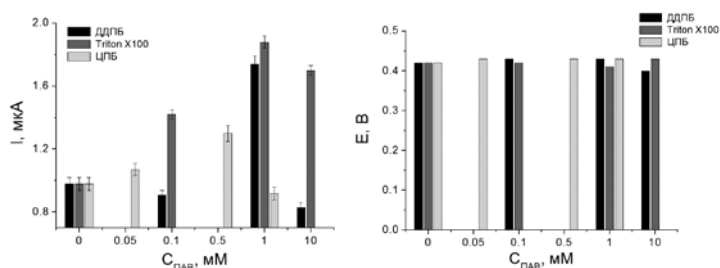


Рисунок 1. Влияние ПАВ на вольтамперные характеристики окисления α-токоферола в водно-ацетонитрильной среде (6:4).

Параметры градуировочных зависимостей и аналитические характеристики определения α-токоферола приведены в таблице 3. Использование ПАВ позволяет расширить диапазон и предел обнаружения α-токоферола. Однако, в случае ЦПБ, аналитический диапазон достаточно узок, что не дает значительных преимуществ для определения α-токоферола.

Таблица 3. Аналитические характеристики определения α-токоферола в присутствии ПАВ на фоне 0.1 М LiClO<sub>4</sub> в среде ацетонитрил/Н<sub>2</sub>О (6:4).

ПАВ	C <sub>ПАВ</sub> , мМ	Предел обнаружения, мкМ	Диапазон концентраций, мкМ	I = a+bC		R <sup>2</sup>
				a, мкА	b×10 <sup>-3</sup> , мкА/М	
-	-	17.0	34÷70.9	0.24±0.04	21±1	0.9951
ДДПБ	1	1.02	2.0÷140	0.69±0.06	18±1	0.9948
Triton X100	1	1.02	2.0÷100	0.16±0.09	35±2	0.9938
ЦПБ	0.5	2.04	4.1÷10.0	-0.18±0.05	120±7	0.9982

На основе полученных данных предложен вольтамперометрический способ определения  $\alpha$ -токоферола в лекарственных препаратах и косметических средствах (таблица 4).

Таблица 4. Результаты вольтамперометрического определения  $\alpha$ -токоферола в лекарственных формах и косметических средствах в присутствии 1 мМ ПАВ на фоне 0.1 М LiClO<sub>4</sub> в среде ацетонитрил/H<sub>2</sub>O (6:4) (n=5; P=0.95).

Объект анализа	ПАВ	Содержание, %	Найдено, %	s <sub>r</sub>
Раствор $\alpha$ -токоферола ацетата в масле	ДДПБ	30	29±1	0.031
	Triton X100		28±2	0.060
Раствор $\alpha$ -токоферола ацетата в масле	ДДПБ	10	10.4±0.2	0.016
	Triton X100		10±1	0.070
Aqualia antiox (Vichy Laboratoires)	Triton X100		4.22±0.02	0.004
Effaclar-M (La Roche-Posay)	Triton X100		0.326±0.002	0.005

**Ретинол.** На вольтамперограммах ретинола в водной среде наблюдается выраженная ступень окисления при потенциале 0.79 В (Рисунок 2), соответствующая образованию ретиналя (Схема 1). Но градуировочная зависимость линейна в достаточно узком диапазоне 29–392 мкМ ретинола.

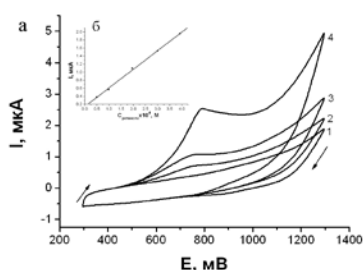
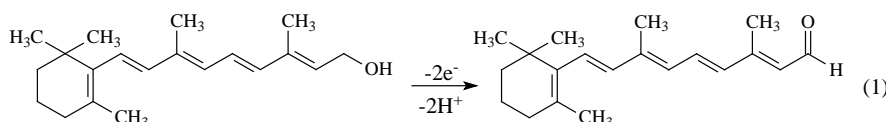


Рисунок 2. а) Циклические вольтамперограммы ретинола на СУЭ на фоне 0.1 М LiClO<sub>4</sub> в 7% этаноле: 1 – 0; 2 – 4.9×10<sup>-5</sup>; 3 – 9.8×10<sup>-5</sup>; 4 – 3.92×10<sup>-4</sup> М ретинола. Скорость изменения потенциала 100 мВ/с. б) Градуировочная зависимость тока окисления от концентрации  $\alpha$ -токоферола.



Для улучшения аналитических характеристик использовали ПАВ различной природы. Установлено, что только анионный ДДС приводит к увеличению токов окисления ретинола. Наилучшие характеристики получены при 0.11 мМ ДДС. ПАВ позволяет понизить пределы обнаружения и расширить диапазон определяемых содержаний ретинола (Таблица 5).

Таблица 5. Аналитические характеристики определения ретинола на фоне 0.1 М LiClO<sub>4</sub> в 7% этаноле.

ПАВ	C <sub>ПАВ</sub> , мМ	Предел обнаружения, мкМ	Диапазон концентраций, мкМ	I=a+bC		R <sup>2</sup>
				a, мкА	b×10 <sup>-4</sup> , мкА/М	
-	0	30.0	49.0÷392	0.15±0.03	0.46±0.01	0.9992
ДДС	0.11	15.0	29.4÷980	0.09±0.04	4.10±0.07	0.9991

Предложены способы определения ретинола в лекарственных средствах и дерматологической косметике (таблица 6), а также продуктах питания.

Таблица 6. Результаты вольтамперометрического определения ретинола в лекарственных средствах и кремах (n=5; P=0.95).

Объект анализа	Производитель	Содержание, %	Найдено, %	s <sub>r</sub>
Раствор ретинола пальмитата в масле	ОАО “Марбиофарм”	3.44	3.1±0.2	0.043
Раствор ретинола пальмитата в масле (годен до 2009 г.)	ОАО “Фармацевтическая фабрика Санкт-Петербурга”	3.44	1.5±0.2	0.105
Раствор ретинола пальмитата в масле	ЗАО “Ретиноиды”	5.50	5.43±0.08	0.011
Aqualia antiox	Vichy Laboratoires		-	-
Hyséac “Active Care with АНА”	Uriage Eau Thermale		0.159±0.002	0.001
Effaclar-M	La Roche-Posay		-	-
Design Lift Visage	Payot		-	-
Design Lift Nuit	Payot		-	-

Для определения содержания ретинола в пищевых продуктах найдены рабочие условия его экстракции ацетонитрилом. Установлено, что количественное извлечение достигается при однократной экстракции в течение 10 мин при соотношении масло:ацетонитрил 1:2. Проведено определение ретинола в продуктах питания (Таблица 7).

Таблица 7. Определение ретинола в продуктах питания в присутствии 0.11 мМ ДДС на фоне 0.1 М LiClO<sub>4</sub> в 7% этаноле (n=5; P=0.95).

Объект анализа	Найдено, мг/100 г	s <sub>r</sub>
Морковь сырая	-	-
Морковь вареная	45.79±0.03	0.026
Говяжья печень	61.16±0.02	0.016
Подсолнечное масло	-	-
	-	-
	-	-
Льняное масло	14.18±0.02	0.015
	21.29±0.02	0.016
Сливочное масло	< ПрО	-

Ретинол не был обнаружен в сырой моркови, что объясняется тем, что объекты растительного происхождения содержат не ретинол, а его предшественник – β-каротин, который при попадании в организм под действием ферментов превращается в ретинол. Кроме того, β-каротин расщепляется с образованием ретинола при термической обработке, что согласуется с полученными результатами для вареной моркови. Подсолнечное масло также не содержит ретинол, что объясняется отсутствием в нем β-каротина. Присутствие ретинола в льняном масле связано с разрушением в процессе изготовления масла содержащегося в нем β-каротина.

**β-Каротин.** Установлено, что β-каротин необратимо окисляется при потенциалах 0.50 и 0.94 В на фоне 0.1 М LiClO<sub>4</sub> в этаноле. Однако при увеличении

концентрации  $\beta$ -каротина более 50 мкМ образуется гетерогенная система, что не позволяет проводить определение.

Для гомогенизации среды использовали ПАВ, которые электрохимически неактивны в исследуемой области потенциалов. Внесение ПАВ приводит к смещению потенциала окисления  $\beta$ -каротина по первой ступени к меньшим значениям (0.47–0.48 В) и улучшению формы аналитического сигнала (Рисунок 3). Анионный и катионный ПАВы не оказывают заметного влияния на токи окисления  $\beta$ -каротина в исследуемой области концентраций ПАВ. В случае неионогенных ПАВ (Triton X100 и Brij® 35) наблюдается увеличение тока окисления  $\beta$ -каротина только в мицеллярной среде (при концентрации ПАВ 10 мМ).

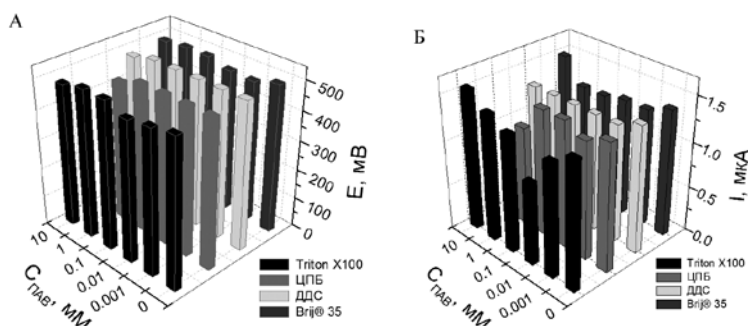


Рисунок 3. Влияние ПАВ на ток (А) и потенциал (Б) окисления 100 мкМ  $\beta$ -каротина.

Наилучшие параметры получены в случае Triton X100. Диапазон определяемых концентраций  $\beta$ -каротина составляет 10–380 мкМ. Предел обнаружения и нижняя граница определяемых содержаний  $\beta$ -каротина равны 2.5 и 8.3 мкМ, соответственно, что указывает на высокую чувствительность предложенного метода.

Для определения содержания  $\beta$ -каротина в ягодах и овощах найдены рабочие условия его экстракции дихлорметаном на примере моркови и тыквы (Рисунок 4). Оценено влияние объема дихлорметана, времени и кратности экстракции. Количественное извлечение  $\beta$ -каротина достигается при однократной экстракции 8 мл дихлорметана в течение 10 мин с последующим испарением растворителя до 2 мл. В этих условиях степень извлечения  $\beta$ -каротина составляет 100%.

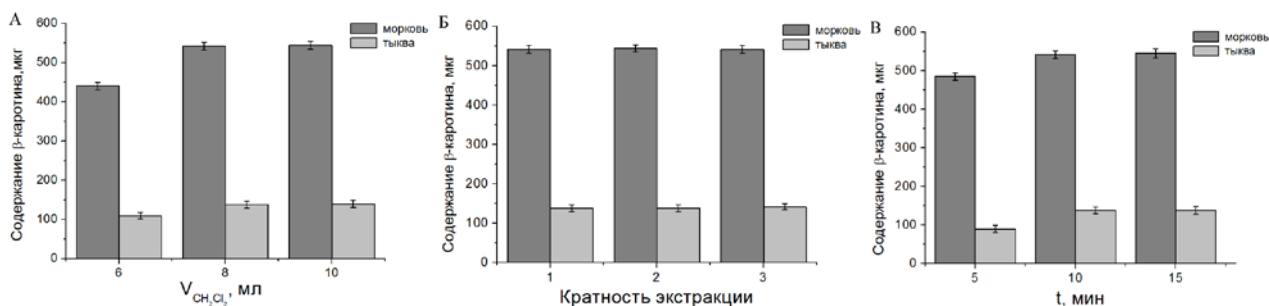


Рисунок 4. Эффективность экстракции  $\beta$ -каротина из овощей дихлорметаном. Влияние объема экстрагента (А), кратности (Б) и времени (В) экстракции.

Результаты определения  $\beta$ -каротина в ягодах и овощах представлены в таблице 8. Данные, полученные методом градуировочного графика и методом добавок в

условиях циклической вольтамперометрии, сходятся между собой и с результатами независимого спектрофотометрического определения.

Таблица 8. Содержание  $\beta$ -каротина в свежих овощах и ягодах ( $n=5$ ;  $P=0.95$ ).

Объект анализа	Циклическая вольтамперометрия				Спектрофотометрия	
	Содержание $\beta$ -каротина <sup>a</sup> , мг/100 г	$s_r$	Содержание $\beta$ -каротина <sup>b</sup> , мг/100 г	$s_r$	Содержание $\beta$ -каротина <sup>a</sup> , мг/100 г	$s_r$
Морковь	9.9±0.3	0.025	9.7±0.2	0.019	9.8±0.4	0.032
Тыква	2.9±0.1	0.018	3.0±0.1	0.022	2.9±0.1	0.025
Рябина	7.8±0.1	0.010	7.9±0.1	0.010	7.9±0.1	0.013
Плоды шиповника	2.9±0.1	0.028	2.9±0.1	0.034	2.8±0.1	0.036
Петрушка	5.5±0.2	0.022	5.6±0.2	0.032	5.4±0.2	0.031

<sup>a</sup> Метод градуировочного графика      <sup>b</sup> Метод добавок

**Эвгенол.** Наилучшие вольтамперные характеристики эвгенола получены в мицеллярных средах неионогенных ПАВ. При этом эвгенол необратимо окисляется при 0.66 и 0.77 В в среде Brij® 35 и Triton X100, соответственно (Рисунок 5).

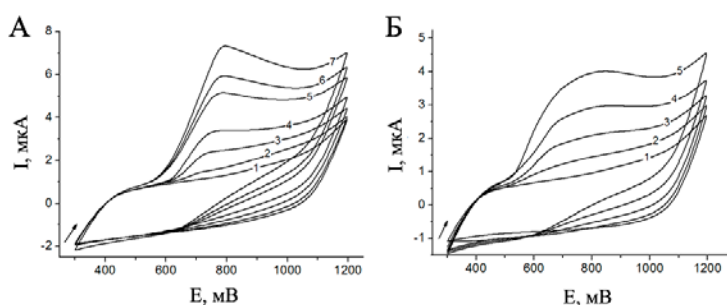
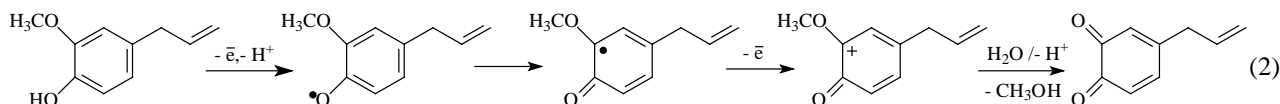


Рисунок 5. Циклические вольтамперограммы эвгенола на СУЭ. А – 38.5 (кривая 2), 196 (3), 385 (4), 714 (5), 910 (6) и 1230 (7) мкМ эвгенола в 0.1 М Triton X100 на фоне 0.1 М LiClO<sub>4</sub> (кривая 1); Б – 39.8 (кривая 2), 99 (3), 196 (4) и 291 (5) мкМ эвгенола в 0.1 М Brij® 35 на фоне 0.1 М LiClO<sub>4</sub> (кривая 1). Скорость изменения потенциала 200 мВ/с.

Установлено, что эвгенол окисляется с участием 2 электронов с образованием соответствующего *o*-хинона (Схема 2).



Градуировочная зависимость линейна в диапазоне 15.0-1230 мкМ эвгенола с пределом обнаружения 3.8 мкМ. Разработан способ прямого вольтамперометрического определения эвгенола в эфирных маслах (Таблица 9). Отсутствие матричного влияния показано на примере масла гвоздики с добавками эвгенола. Результаты определения хорошо согласуются с данными спектрофотометрии.

Таблица 9. Результаты определения эвгенола в эфирных маслах (n=5; P=0.95).

Эфирное масло	Торговая марка	Содержание эвгенола, мг/г			
		Вольтамперометрия	$s_r$	Спектрофотометрия	$s_r$
Гвоздика	“Styx”	757±12	0.012	766±7	0.007
	“Аспера”	731±12	0.013	743±16	0.017
Бasilik обыкновенный	“Аспера”	1.8±0.2	0.082	2.1±0.2	0.070

Потенциал полуволны эвгенола в 0.1 М Triton X100 в 10% этаноле равен 0.6 В. Диапазон определяемых содержаний эвгенола составляет от 20 до 1000 мкМ с пределом обнаружения 10 мкМ. Предложен экстакционно-вольтамперометрический способ определения эвгенола в специях, основанный на предварительной экстракции этанолом с регистрацией сигнала в указанных условиях. Найдены условия количественного извлечения эвгенола из специй при однократной экстракции в течение 10 мин. Соотношение сырье/экстрагент зависит от специй. Так, для гвоздики и мускатного ореха максимальное извлечение наблюдается при добавлении 3 мл экстрагента на 1 г специй, а для остальных специй (корицы, лаврового листа и базилика) – 6 мл (Рисунок 6).

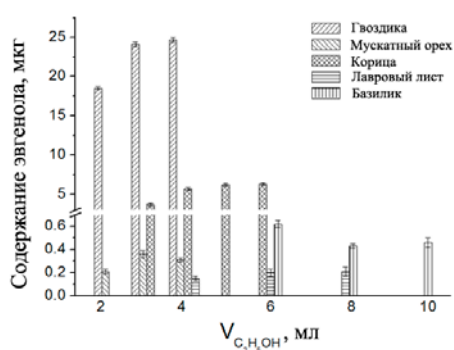


Рисунок 6. Влияние объема экстрагента на экстракцию эвгенола из специй.

Установлено, что наибольшее содержание эвгенола характерно для гвоздики и корицы, что хорошо согласуется с литературными данными (Таблица 10). Сопоставление результатов вольтамперометрического определения эвгенола с данными независимого метода показывает хорошую сходимость (максимальное отличие составляет 6 %). Однако спектрофотометрический метод характеризуется большей величиной относительного стандартного отклонения (до 8.3 %) при малых содержаниях эвгенола в объекте анализа.

Таблица 10. Результаты определения эвгенола в специях (n=5; P=0.95).

Специи	Содержание эвгенола, мг/г				t-кр <sup>a</sup>	F-кр <sup>б</sup>
	Вольтамперометрия	$s_r$	Спектрофотометрия	$s_r$		
Гвоздика	48±1	0.021	49±2	0.027	1.64	2.16
Корица	12.3±0.7	0.048	12.7±0.5	0.032	1.58	1.93
Мускатный орех	0.71±0.03	0.042	0.75±0.05	0.067	1.12	3.88
Лавровый лист	0.40±0.02	0.050	0.38±0.03	0.079	0.83	1.03
Базилик	1.23±0.07	0.049	1.2±0.1	0.083	1.25	11.39

<sup>a</sup>  $t_{таб}=2.78$  при P=0.05 и df=4

<sup>б</sup>  $F_{таб}=6.39$  при P=0.05 и  $df_1=4, df_2=4$

**Менадион.** На вольтамперограммах менадиона в среде 0.1 М Н<sub>3</sub>РO<sub>4</sub>, содержащей 10% этанола, наблюдается пара катодно-анодных ступеней с разностью потенциалов ( $\Delta E$ ) 0.343 В. Высота катодной ступени в два раза выше высоты анодной. Оценено влияние мицеллярных сред ПАВ на вольтамперные характеристики менадиона (Таблица 11). Приемлемые соотношения токов пиков и  $\Delta E$  получены в среде ДДС.

Таблица 11. Вольтамперные характеристики 0.1 мМ менадиона на СУЭ в мицеллярной среде ПАВ. Фоновый электролит – 0.1 М Н<sub>3</sub>РO<sub>4</sub> в 10% этаноле.

ПАВ	$C_{\text{ПАВ}}$ , мМ	$E_{\text{пк}}$ , В	$I_{\text{пк}}$ , мкА	$E_{\text{па}}$ , В	$I_{\text{па}}$ , мкА
	0	-0.084	-0.40	0.259	0.48
ЦПБ	2.0	0.027	-0.21	0.168	1.01
Triton X100	0.3	0.077	-1.21	0.118	2.47
ДДС	9.0	0.067	-1.74	0.128	1.75

Оценено влияние концентрации ДДС в диапазоне 8-12 мМ на вольтамперные характеристики менадиона. Наилучшие характеристики наблюдаются в 9 мМ ДДС. В этих условиях менадион обратимо восстанавливается по одноэлектронному механизму с образованием стабильного анион-радикала.

Разработан способ определения менадиона в препарате «Аекол», основанный на экстракции менадиона этанолом. Количественное извлечение достигается при однократной экстракции в течение 10 мин при соотношении масло:спирт 1:3. Эффективность экстракции оценена методом вольтамперометрии методом стандартных добавок кристаллического менадиона в экстракционную систему (степень извлечения составляет 100 %). Результаты определения менадиона в «Аеколе» представлены в таблице 12. Найденные количества менадиона хорошо согласуются с результатами определения по стандартному методу (Фармакопея).

Таблица 12. Результаты определения менадиона в лекарственной форме «Аекол» (n=5; P=0.95).

Образец	Содержание, г	Найдено вольтамперометрически, г	$s_r$	Найдено стандартным методом, г	$s_r$	$t$ -кр <sup>а</sup>	$F$ -кр <sup>б</sup>
1	0.05	0.050±0.002	0.029	0.048±0.004	0.036	1.59	1.52
2		0.049±0.003	0.049	0.050±0.004	0.034	0.79	2.04

<sup>а</sup>  $t_{\text{таб}}=2.45$  при  $P = 0.05$  и  $df = 6$

<sup>б</sup>  $F_{\text{таб}}=6.94$  при  $P = 0.05$  и  $df_1 = 4$ ,  $df_2 = 2$

## ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ ПАВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОРИНА

СУЭ, модифицированный ОУНТ-СООН и ПАВом предложен в качестве амперометрического сенсора для определения морины в среде фосфатного буферного раствора. Оценено влияние природы и концентрации ПАВ на вольтамперные характеристики окисления морины (Рисунок 7). Установлено, что максимальный ток

окисления морина регистрируется на стеклоуглеродном электроде СУЭ, модифицированном ОУНТ-СООН и 1 мкМ ЦПБ.

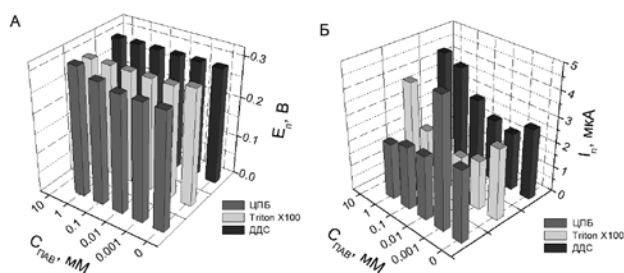
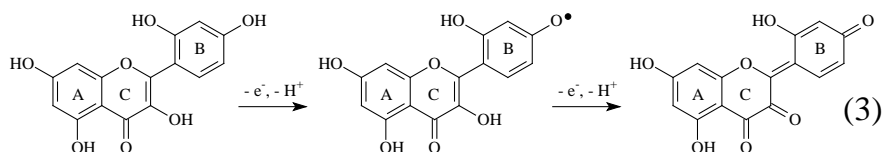


Рисунок 7. Влияние природы и концентрации ПАВ на потенциал (А) и ток (Б) окисления морина на ПАВ/ОУНТ-СООН/СУЭ на фоне 0.1 М фосфатного буферного раствора рН 7.0. Скорость изменения потенциала 100 мВ/с.

На циклических вольтамперограммах морина наблюдаются две необратимые степени окисления (первая степень имеет форму пика) в диапазоне рН 4.8-9.0. Увеличение рН приводит к катодному сдвигу потенциалов окисления и увеличению токов окисления морина. Наилучшие характеристики наблюдаются при рН 8.0.

На основе зависимости потенциала окисления от рН фонового электролита предложен механизм окисления морина на ЦПБ/ОУНТ-СООН/СУЭ, являющегося необратимым двухступенчатым процессом, протекающего с участием одного электрона и одного протона на каждой ступени. На основе полученных результатов и литературных данных предложена следующая схема окисления морина (Схема 3).



Для количественного определения морина использовали метод дифференциально-импульсной вольтамперометрии. На вольтамперограммах наблюдаются два пика окисления при 0.176 и 0.75 В на фоне фосфатного буферного раствора рН 8.0 (Рисунок 8).

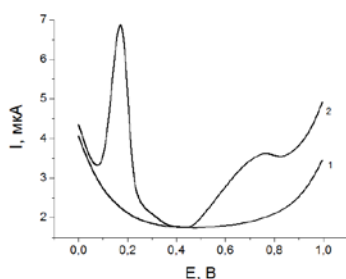


Рисунок 8. Дифференциально-импульсная вольтамперограмма 250 мкМ морина (кривая 2) на ЦПБ/ОУНТ-СООН/СУЭ на фоне фосфатного буферного раствора рН 8.0 (кривая 1).

Высота первого пика окисления морина линейно связана с его концентрацией. Диапазоны определяемых содержаний морина составляют 0.1-100 и 100-750 мкМ с пределом обнаружения и нижней границей определяемых содержаний 28.9 и 96.0 нМ, соответственно. Полученные аналитические характеристики сопоставимы, а в ряде случаев лучше, чем полученные с использованием других электродов и режимов вольтамперометрии.

Таким образом, использование ПАВ в электроанализе органических соединений позволяет улучшить аналитические характеристики их определения, а



также в ряде случаев перейти к водным средам или средам с меньшим содержанием органических растворителей. При этом ПАВ оказывают различное действие на систему электрод – раствор. С одной стороны, они обеспечивают растворимость аналита, а с другой – влияют на его электрохимические реакции, что позволяет управлять характеристиками отклика. Кроме того, модификация поверхности электрода путем адсорбции подходящих ПАВ позволяет проводить концентрирование молекул аналита (за счет электростатического или гидрофобного взаимодействия), а значит понизить пределы обнаружения и нижние границы определяемых содержаний. В целом, использование ПАВ в электроанализе расширяет его возможности при решении аналитических задач.

### ВЫВОДЫ

1. Эффективность электрохимической генерации кулонометрических титрантов в присутствии ПАВ (ДДПБ, ЦПБ, ДДС, Triton X100, Brij® 35 и неионогенного высокомолекулярного полимера ПЭГ 4000) зависит от их природы и концентрации. Электрогенерированный хлор взаимодействует с Triton X100 и Brij® 35 в диапазоне концентраций от 1 мкМ до 10 мМ, а с остальными ПАВ лишь при высоких концентрациях последних ( $>0.1$  мМ). Электрогенерация брома и иода со 100% выходом по току наблюдается при достаточно низких концентрациях ПАВ. Электрогенерация  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ионов не осложняется в широком диапазоне концентраций (1-1000 мкМ) ПАВ, то есть в субмицеллярной и мицеллярной средах.
2. Разработаны новые способы прямого определения  $\alpha$ -токоферола, рутина и аскорбиновой кислоты в лекарственных формах, основанные на их реакциях с электрогенерированными бромом и  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ионами в ПАВ-содержащих средах. Титрование электрогенерированным иодом позволяет селективно определить аскорбиновую кислоту в присутствии рутина. Величина  $s_T$  составляет 0.014 – 0.039.
3. Найдены условия вольтамперометрического определения  $\alpha$ -токоферола, ретинола,  $\beta$ -каротина, эвгенола и менадиона в предмицеллярных и мицеллярных средах ПАВ и предложены соответствующие схемы электродных реакций, отвечающих аналитическим сигналам. Варьирование природы и концентрации ПАВ позволяет улучшить форму кривых, повысить обратимость электродной реакции и аналитический отклик. Пределы обнаружения аналитов находятся в диапазоне от 1.02 до 15.0 мкМ. Показана возможность вольтамперометрического определения производных пирокатехина и пирогаллола при совместном присутствии в мицеллярной среде ЦПБ.
4. Найдены условия экстракции липофильных антиоксидантов из лекарственных форм, растительного сырья и продуктов питания, обеспечивающие

количественное извлечение аналитов. Предложены комбинированные способы экстракционно-вольтамперометрического определения  $\alpha$ -токоферола, ретинола,  $\beta$ -каротина, эвгенола и менадиона в лекарственных формах, косметических средствах и продуктах питания с использованием ПАВ-содержащих сред с величиной  $s_r$ , не превышающей 0.082, характеризующиеся низким расходом реагентов и временем экстракции.

5. Морин окисляется на СУЭ, модифицированном карбоксилированными однослойными углеродными нанотрубками и ПАВ различной природы, необратимо с отрывом двух электронов. В условиях дифференциально-импульсной вольтамперометрии предел обнаружения и нижняя граница определяемых содержаний составляют 28.9 и 96.0 нМ морина, соответственно. Для модельных растворов величина  $s_r$  не превышает 0.014.

#### **Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:**

1. Ziyatdinova, G. Cyclic voltammetry of retinol in surfactant media and its application for the analysis of real samples / G. Ziyatdinova, **E. Giniyatova (Зиганшина)**, H. Budnikov // *Electroanalysis*. 2010.- V.22.- № 22.- P.2708-2713.
2. Зиятдинова, Г.К. Использование неионогенных поверхностно-активных веществ в вольтамперометрии эвгенола в водно-органической среде / Г.К. Зиятдинова, **Э.Р. Гиниятова (Зиганшина)**, Г.К. Будников // *Бутлеровские сообщения*. 2011.- Т.24, № 4.- С.66-71.
3. Зиятдинова Г.К. Вольтамперометрическое определение  $\alpha$ -токоферола в присутствии поверхностно-активных веществ / Г.К. Зиятдинова, **Э.Р. Гиниятова (Зиганшина)**, Г.К. Будников // *Журн. аналит. химии*. 2012.- Т.67, № 5.- С.524-530.
4. Зиятдинова Г.К. Использование поверхностно-активных веществ в вольтамперометрическом анализе (Обзор) / Г.К. Зиятдинова, **Э.Р. Зиганшина**, Г.К. Будников // *Журн. аналит. химии*. 2012.- Т.67, № 11.- С.968-979.
5. Ziyatdinova G. Surfactant media for constant-current coulometry. Application for the determination of antioxidants in pharmaceuticals / G. Ziyatdinova, **E. Ziganshina**, H. Budnikov // *Anal. Chim. Acta*. 2012. – V.744. – P.23-28.
6. Ziyatdinova G. Voltammetric determination of  $\beta$ -carotene in raw vegetables and berries in Triton X100 media / G. Ziyatdinova, **E. Ziganshina**, H. Budnikov // *Talanta*. 2012. – V.99. – P.1024-1029.
7. Ziyatdinova G. Voltammetric sensing and quantification of eugenol using nonionic surfactant self-organized media / G. Ziyatdinova, **E. Ziganshina**, H. Budnikov // *Anal. Methods*. 2013.- V.5, № 18. – P.4750-4756.
8. Ziyatdinova G. Electrochemical reduction and quantification of menadione in sodium dodecyl sulfate micellar media / G. Ziyatdinova, **E. Ziganshina**, H. Budnikov // *J. Solid State Electrochem*. 2013.- V.17, № 10.- P.2679-2685.
9. **Гиниятова Э.Р. (Зиганшина)** Вольтамперометрическое определение  $\alpha$ -токоферола в организованных средах / Э.Р. Гиниятова, Г.К. Зиятдинова // IX Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов НОЦ Казанского государственного университета “Материалы и технологии XXI века” (7-8 декабря 2009). Казань, 2009.- Тез. докл. - С.33

10. Зиятдинова, Г.К. Кулонометрическое определение  $\alpha$ -токоферола в лекарственных формах в присутствии ПАВ / Г.К. Зиятдинова, **Э.Р. Гиниятова (Зиганшина)**, Г.К. Будников // Съезд аналитиков России “Аналитическая химия – новые методы и возможности” (26-30 апреля 2010). Москва, 2010.- Тез. докл. - С.121-122.
11. Зиятдинова, Г.К. Использование поверхностно-активных веществ в электроанализе липофильных антиоксидантов / Г.К. Зиятдинова, **Э.Р. Гиниятова (Зиганшина)**, Г.К. Будников // Республиканская научная конференция по аналитической химии с международным участием “АНАЛИТИКА РБ-2010” (14-15 мая 2010). Минск, 2010. - Тез. докл. - С.30.
12. Ziyatdinova, G. Voltammetry of natural lipophilic antioxidants in surfactant media / G. Ziyatdinova, **E. Giniyatova (Ziganshina)**, H. Budnikov // XI Medzinárodná konferencia " Súčasný stav a perspektívy analytickej chémie v praxi" (May, 9-12, 2010). Bratislava, 2010.- Chem. Listy.- V.104, № 4s.- P.s533-s534.
13. Зиятдинова, Г.К. Вольтамперометрия ретинола в среде поверхностно-активных веществ / Г.К. Зиятдинова, **Э.Р. Гиниятова (Зиганшина)**, Г.К. Будников // Симпозиум с международным участием “Теория и практика электроаналитической химии” (13-17 сентября 2010). Томск, 2010.- Сб. трудов.- С.105-106.
14. Зиятдинова, Г.К. Применение экстракции в электроанализе липофильных антиоксидантов / Г.К. Зиятдинова, **Э.Р. Гиниятова (Зиганшина)**, А.А. Гайнетдинова, Г.К. Будников // IV Междунар. конф. “Экстракция органических соединений” (ЭОС-2010) (20-24 сентября 2010). Воронеж, 2010.- Кат. докл.- С.261.
15. **Гиниятова (Зиганшина), Э.Р.** Определение ретинола в пищевых продуктах и лекарственных формах с использованием вольтамперометрии в ПАВ содержащих средах/ Э.Р. Гиниятова, Г.К. Зиятдинова // X Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов НОЦ Казанского (Приволжского) федерального университета “Материалы и технологии XXI века” (28-29 марта 2011). Казань, 2011.- Тез. докл.- С.37.
16. Ziyatdinova, G.K. Evaluation of eugenol antioxidant properties and its content in spices using cyclic voltammetry / G.K. Ziyatdinova, **E.R. Giniyatova (Ziganshina)**, H.C. Budnikov // International Conference “Renewable Wood and Plant Resources: Chemistry, Technology, Pharmacology, Medicine” (June, 21-24, 2011). St. Petersburg, 2011.- Book of Abstr.- P.260.
17. Ziyatdinova G.K. Voltammetry of  $\beta$ -carotene in organic media in presence of surfactants / G.K. Ziyatdinova, **E.R. Giniyatova (Ziganshina)**, H.C. Budnikov // XIX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry (September, 25-30, 2011). Volgograd, 2011.- Book of Abstr.- V.4.- P.490.
18. Зиятдинова Г.К. Экстракционно-электрохимическое определение фенольных антиоксидантов в специях / Г.К. Зиятдинова, А.М. Низамова, **Э.Р. Гиниятова (Зиганшина)**, Г.К. Будников // III Всероссийский симпозиум “Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии” (2-8 октября 2011). Краснодар, 2011.- Тез. докл.- С.245.
19. **Ziganshina E.R.** Application of surfactants in electroanalysis of some carotenoids in real samples / E.R. Ziganshina, G.K. Ziyatdinova, H.C. Budnikov // ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry – First Student Meeting in Kazan (November, 17-18, 2011). Kazan, 2011.- Book Abstr.- P.6.
20. Зиятдинова Г.К. Антиоксидантные свойства морина в лекарственном растительном сырье по данным вольтамперометрии / Г.К. Зиятдинова, **Э.Р. Зиганшина**, Г.К. Будников // V

- Всероссийская конференция “Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья” (24-26 апреля 2012). Барнаул, 2012. – Матер. конф. – С.190-191.
21. Галиева А.А. Циклическая вольтамперометрия менадиона в организованных средах / А.А. Галиева, **Э.Р. Зиганшина**, Г.К. Зиятдинова // XI Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов НОЦ Казанского (Приволжского) федерального университета “Материалы и технологии XXI века” (17 мая 2012). Казань, 2012.- Тез. докл.- С.24.
  22. Оськина К.С. Вольтамперометрия ионола в организованных средах и ее аналитическое применение / К.С. Оськина, **Э.Р. Зиганшина**, Г.К. Зиятдинова // XI Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра КФУ “Материалы и технологии XXI века” (17 мая 2012). Казань, 2012.- Тез. докл.- С.53.
  23. Зиятдинова Г.К. Циклическая вольтамперометрия эвгенола в самоорганизующихся средах и ее аналитическое применение / Г.К. Зиятдинова, **Э.Р. Зиганшина**, Г.К. Будников // VIII Всероссийская конференция по электрохимическим методам анализа “ЭМА-2012” (3-9 июня 2012). Уфа-Абзаково, 2012. - Тез. докл.- С.92.
  24. Ziyatdinova G. Voltammetry of Antioxidants in Surfactant Media and Its Analytical Application / G. Ziyatdinova, **E. Ziganshina**, H. Budnikov // 4<sup>th</sup> EuCheMS Chemistry Congress (August 26-30, 2012). Prague, 2012.- Chem. Listy.- V.106, № s3.- P.S597.
  25. Зиятдинова Г.К. Электроанализ антиоксидантов в лекарственных формах / Г.К. Зиятдинова, **Э.Р. Зиганшина**, Г.К. Будников // IX Всероссийская конференция “Химия и медицина” (4-8 июня 2013). Уфа-Абзаково, 2013. – Тез. докл. – С.61-62.
  26. Зиятдинова Г.К. Электроанализ антиоксидантов в самоорганизующихся средах / Г.К. Зиятдинова, **Э.Р. Зиганшина**, Г.К. Будников // Второй съезд аналитиков России (23-27 сентября, 2013). Москва, 2013. – Тез. докл. – С.11.