

Высокоэффективные биосенсоры на основе наноструктур электро- и биокатализаторов

Карякин А.А.
Д.Х.Н.,
профессор

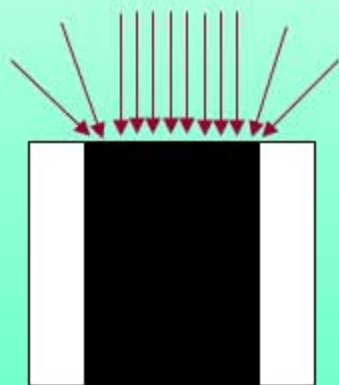


Микро-электроды

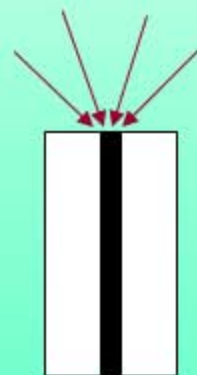
Уравнение Котрелла:

$$\frac{it^{1/2}}{\pi r^2 C} = \frac{nFD^{1/2}}{\pi^{1/2}} \left[1 + 2.12 \left(\frac{Dt}{r^2} \right)^{1/2} \right]$$

P.J. Lingane. *Anal. Chem.* **36** (1964) 1723



диффузия

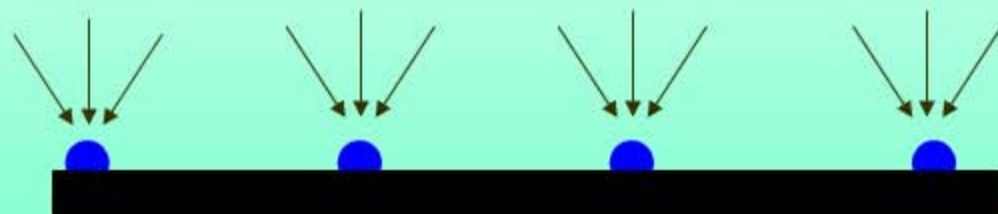


наноэлектродов

сигнал:шум $\sim 1/r$



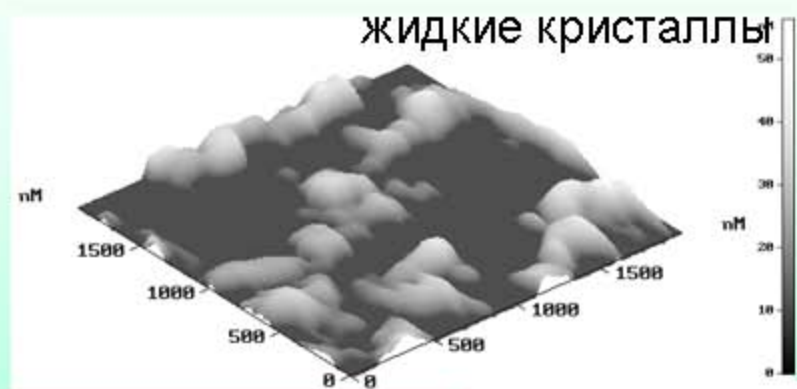
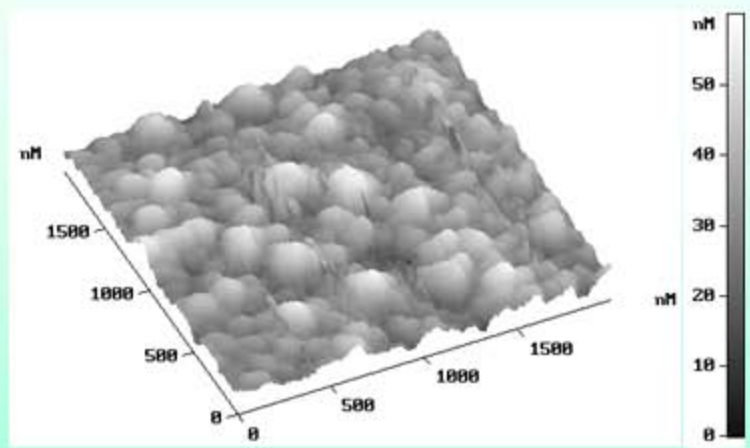
Нано-структурирование электро-катализатора на инертной подложке



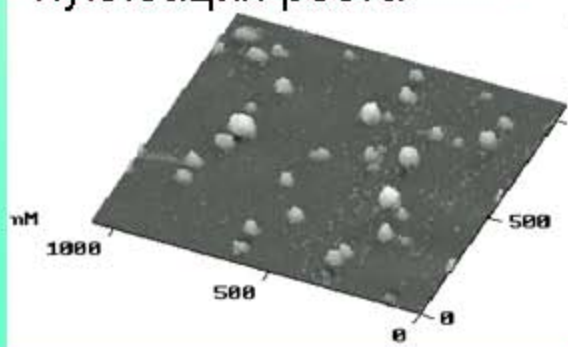
АСМ-изображения Берлинской лазури

обычная

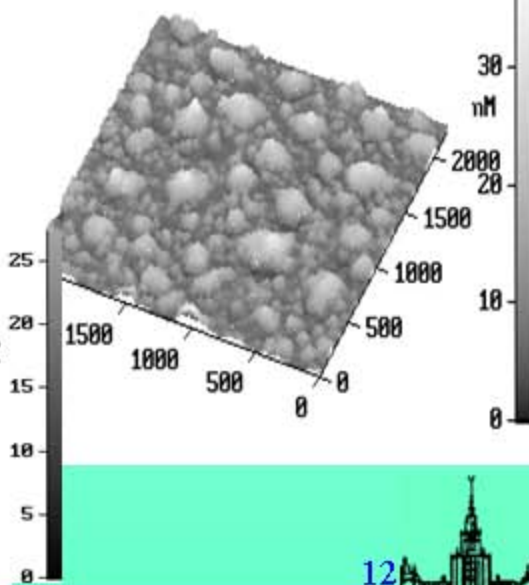
нано-структурированная



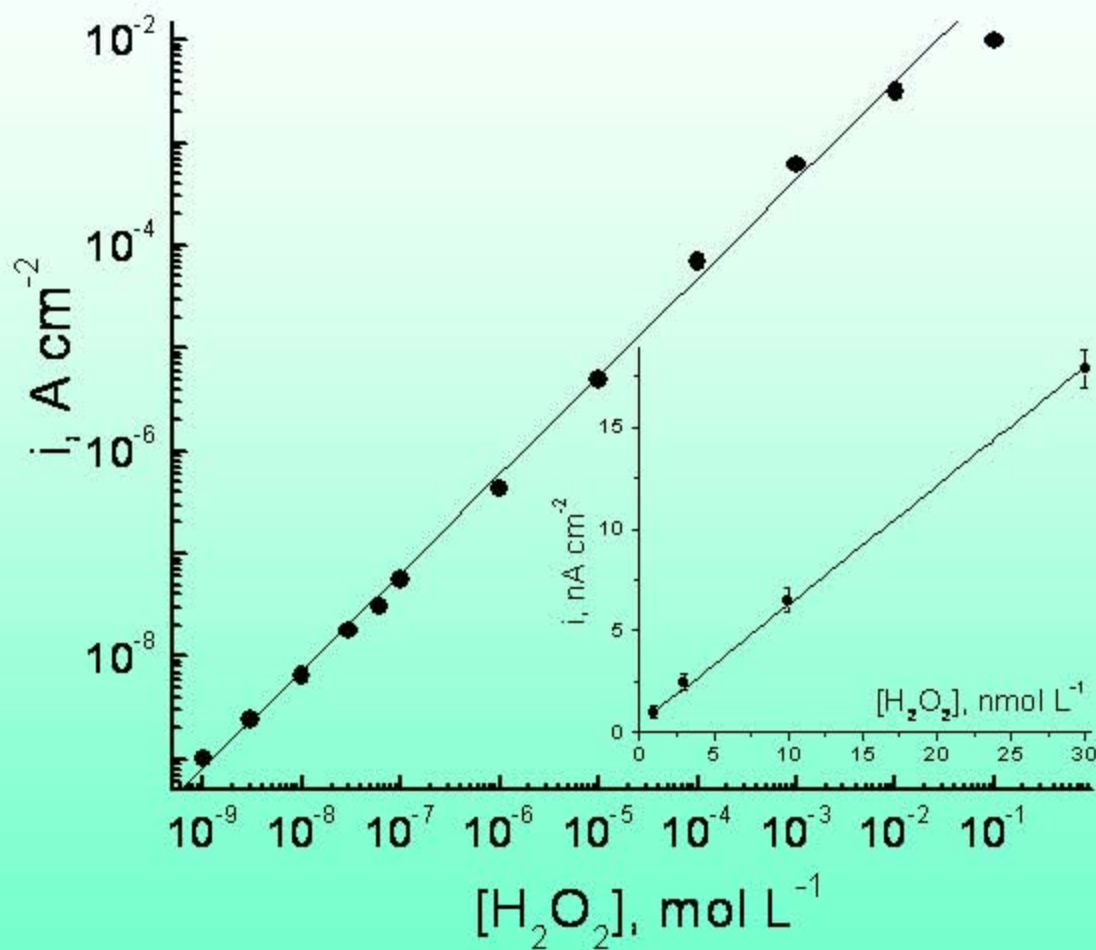
нуклеация роста



золь алкоксисиланов



Система нанозлектродов: рекордный сенсор



A.A. Karyakin, E.A. Puganova, I.A. Bolshakov, E.E. Karyakina
Angewandte Chemie **46** (2007) 7678-80.



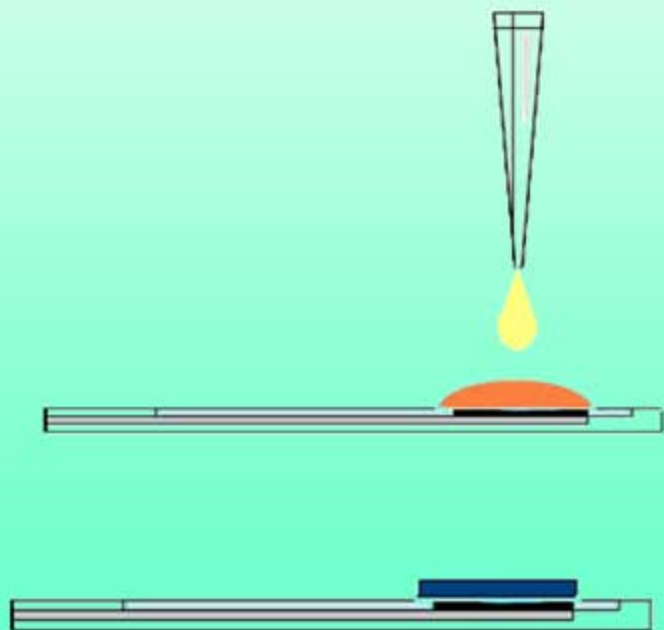
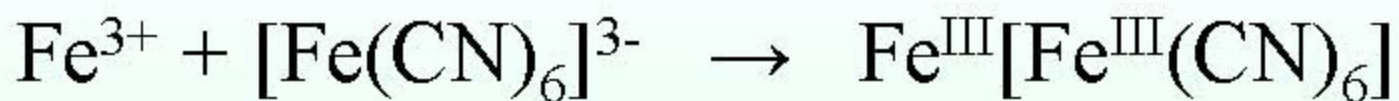
**Массовое
производство**



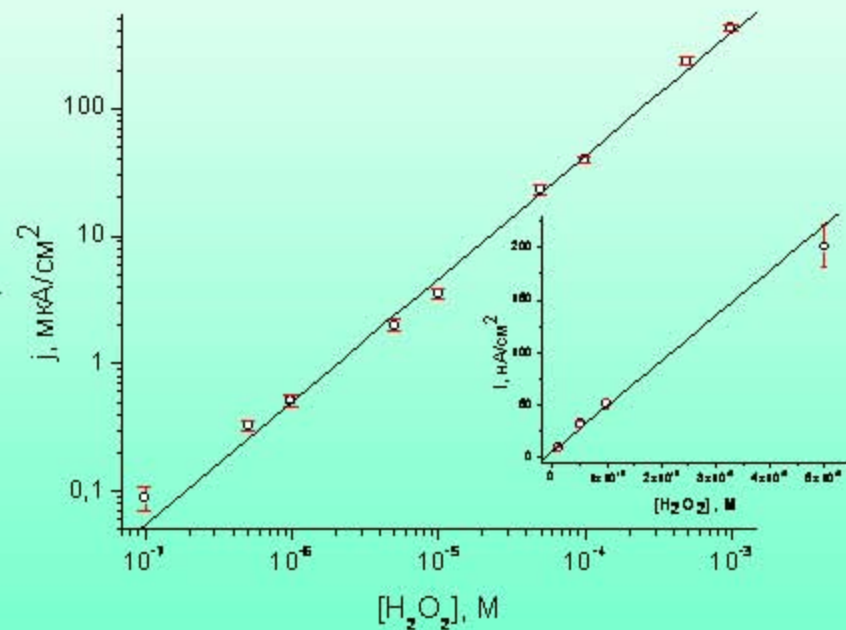
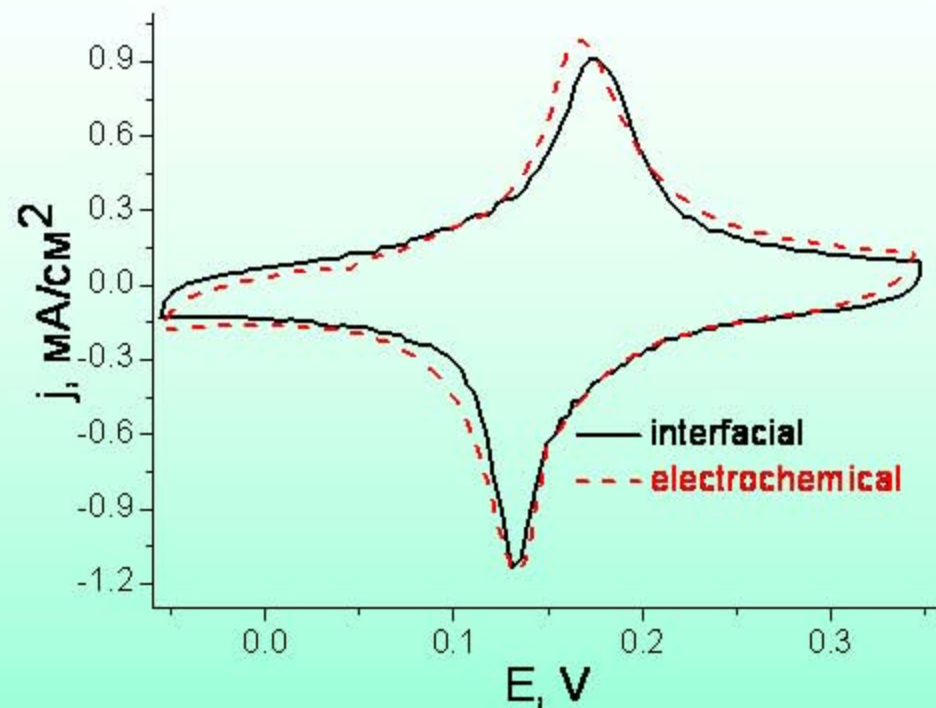
Безтоковый синтез



I Пограничный синтез берлинской лазури



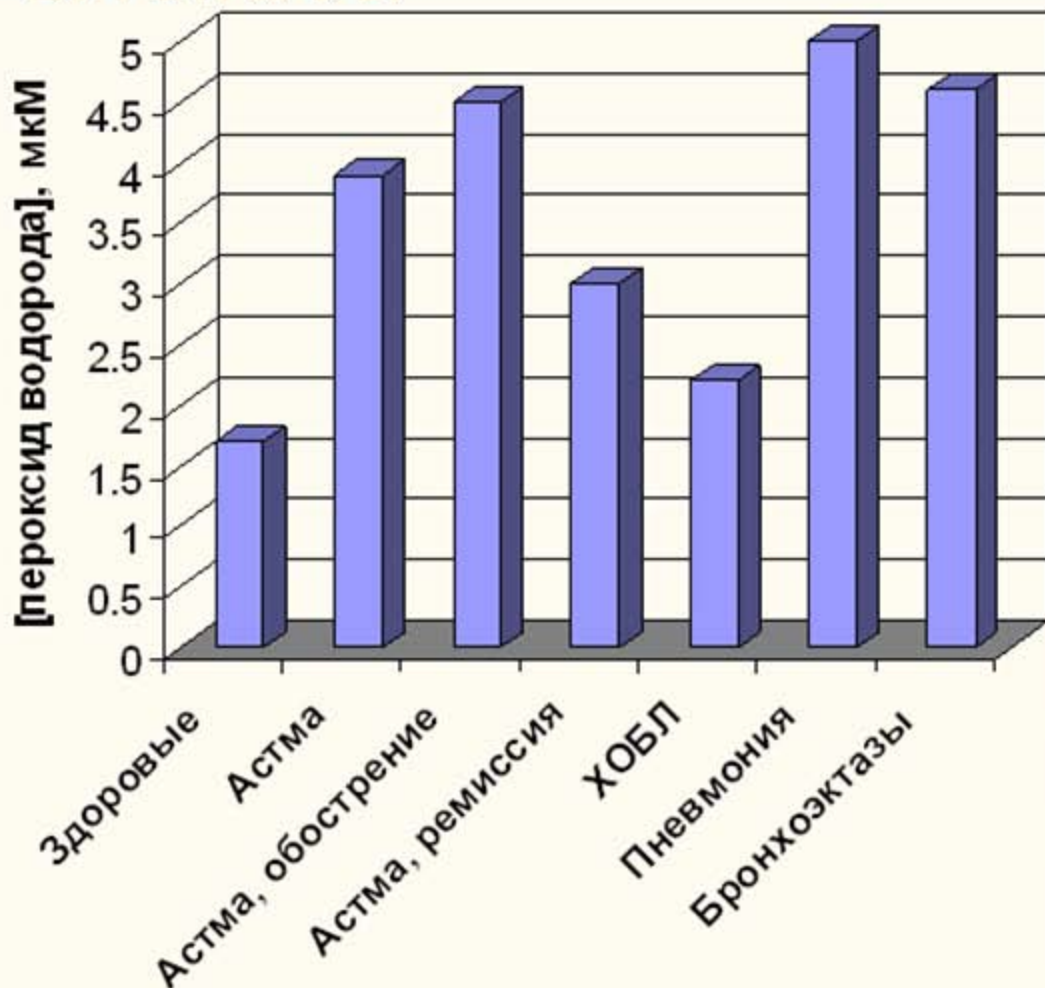
Эл/химический vs пограничный синтез

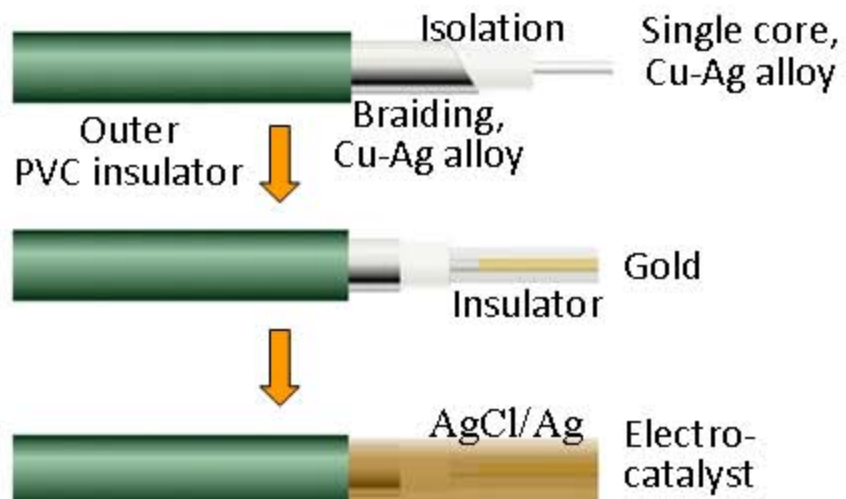
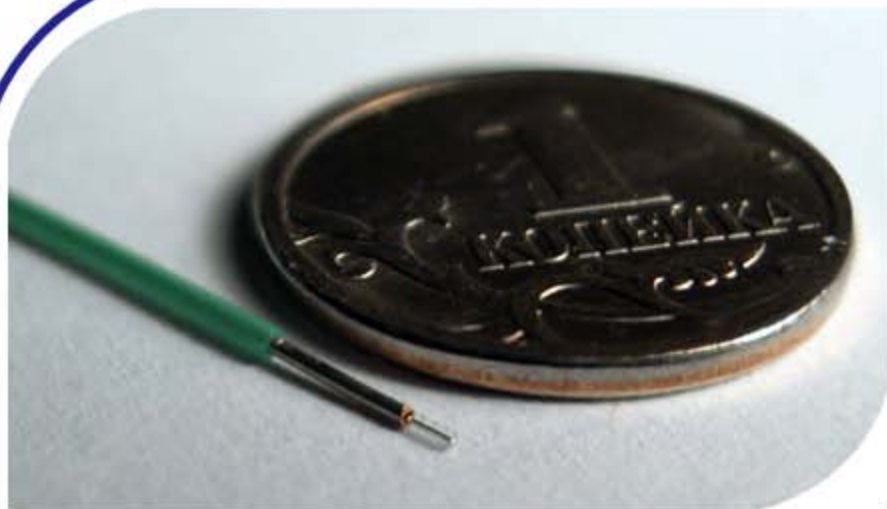




Неинвазивная диагностика по анализу конденсата выдыхаемого воздуха

ВОЗДУХА





Почему

электроанализ:

- широчайший диапазон концентраций

(до детекции отдельной молекулы)

- минимальное влияние матрицы

(цвет, мутность и т.д..)

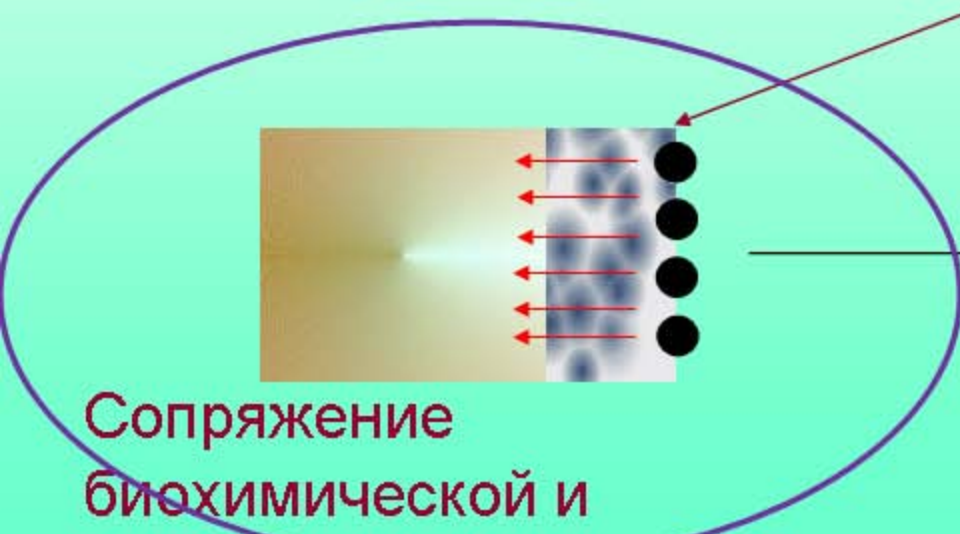
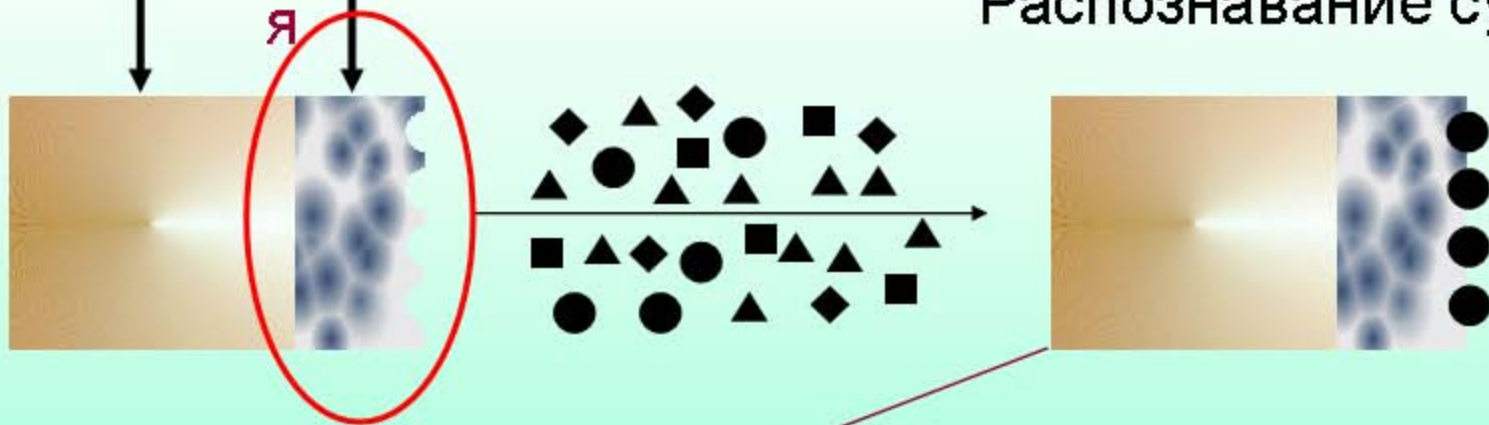
- самое дешевое оборудование



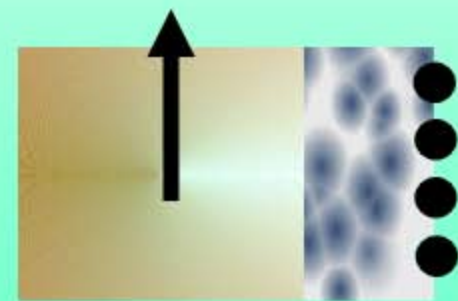
Схема действия биосенсора

Элемент
трансдьюсеря биосенсори

Распознавание субстрата



Сопряжение
биохимической и
трансдьюсерной реакций



Преобразование
сигнала



Новый протокол иммобилизации ферментов

Воспроизводимость → Фермент +
водонерастворимый
полимер

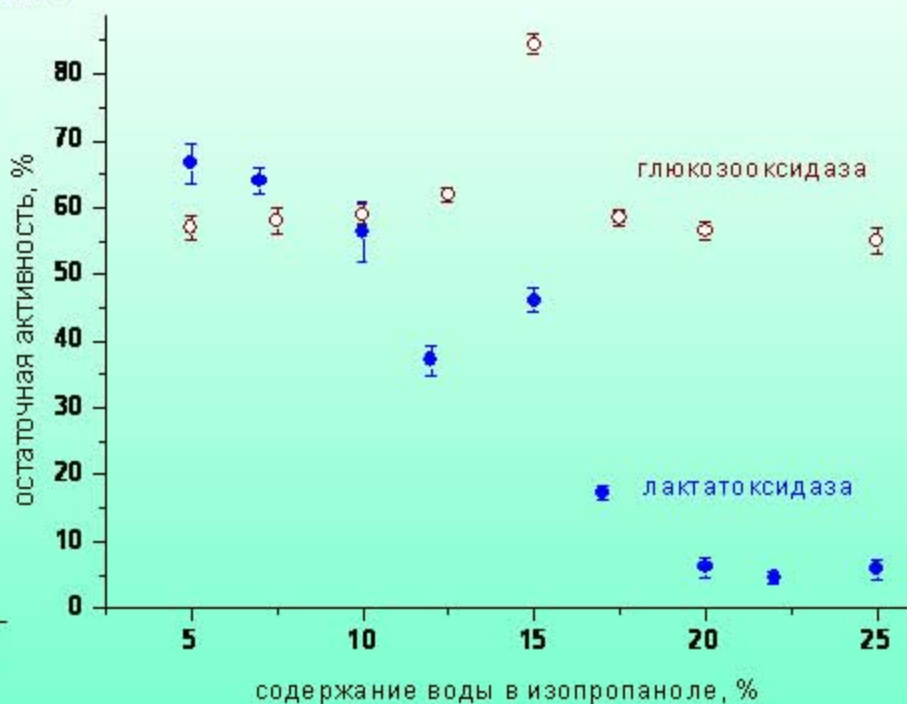
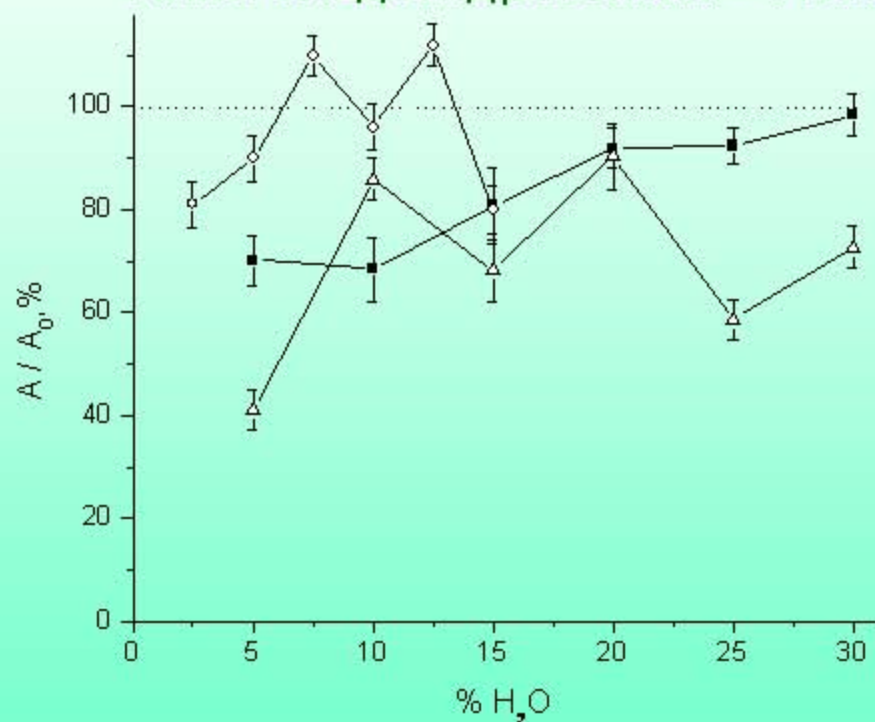
Однородные мембраны → Формирование из истинных
растворов полимера

↓
Экспонирование фермента в органический
растворитель

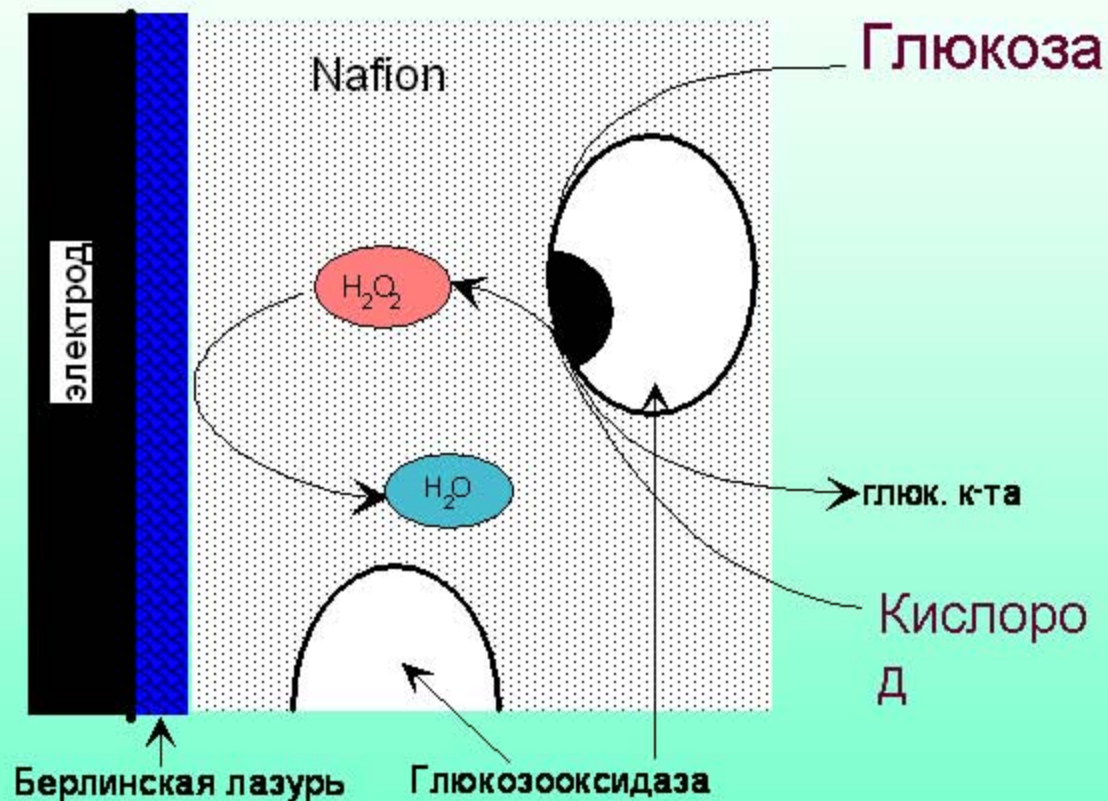


Иммобилизация из водно-органических сред

Алкогольдегидрогеназа - этанол



Биосенсор на основе Берлинской лазури



A.A. Karyakin, O.V. Gitelmacher, E.E. Karyakina. *Analytical Letters* **27** (1994) 2861

Analytical Chemistry **67** (1995) 2419. 23

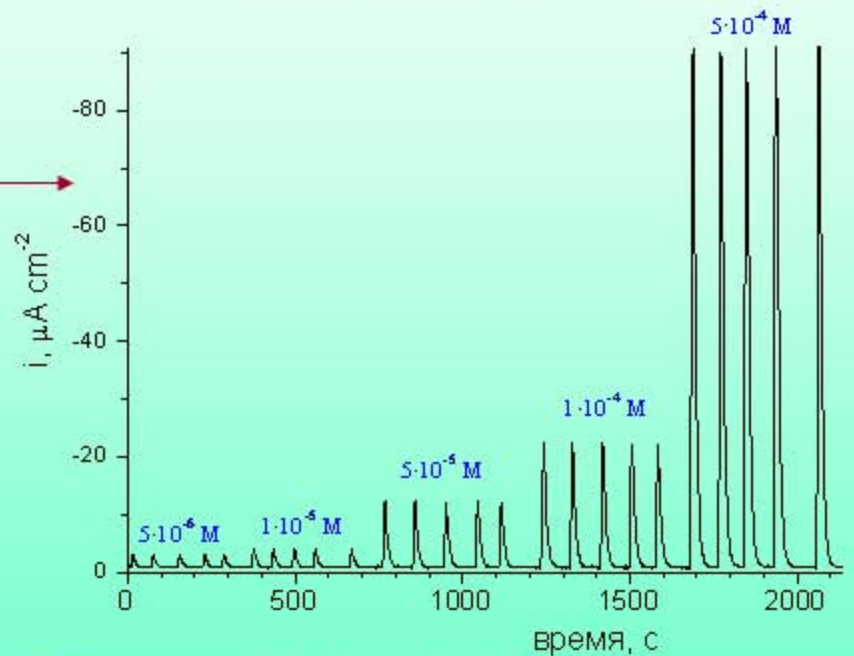


Комбинация трансдьюсера и способа иммобилизации - лучшие биосенсоры

глюкоза
глутамат
лактат

Чувствительность по сравнению с Biosen C_Line в 100 раз выше

Стабильность:
> 500 измерений без калибровки

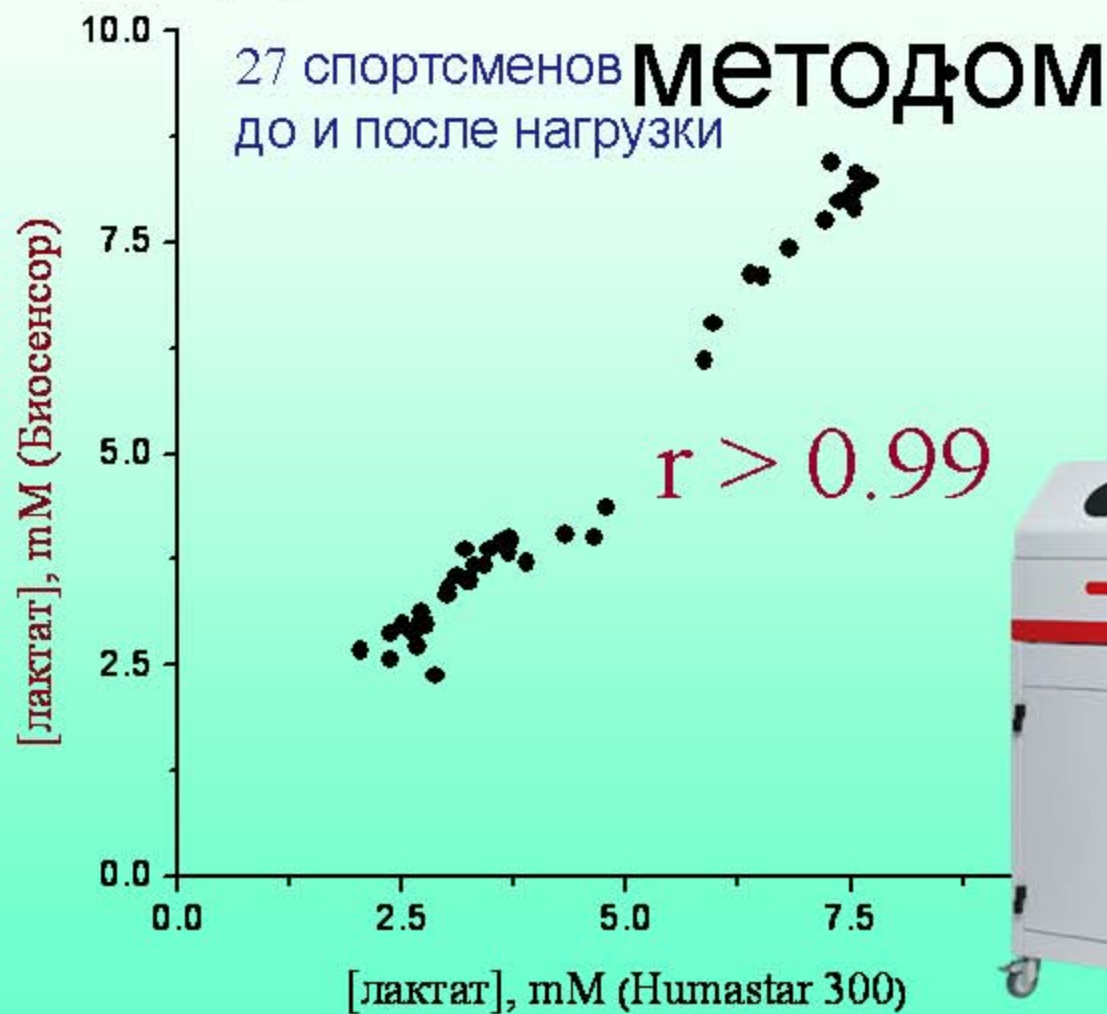


A.A. Karyakin, E.E. Karyakina, et. al. *Analytical Chemistry* **68** (1996) 4335.
A.A. Karyakin, E.E.Karyakina, L.Gorton. *Analytical Chemistry* **72** (2000) 1720
A.A. Karyakin, E.A. Kotel'nikova et. al. *Analytical Chemistry* **74** (2002) 1597.
E.I. Yashina, A.V. Borisova, ... , A.A. Karyakin. *Analytical Chemistry* **82** (2010) 1601



Лактат в крови:

корреляция со стандартным



Фальсифицированные напитки

Вино	[глюкоза]mM	[сахароз а] mM
Шампанское «Брют», <i>Россия</i>	52	0.2
Красное сухое “Baron de Valls”, <i>France</i>	45	0.05
Красное сухое “La Bifora”, <i>Italy</i>	42	0.05
Красное сухое “Le Chabrote”, <i>France</i>	48	0.05
Красное сухое “Каберне”, <i>Россия</i>	36	13
Красное сухое “Свадебное”, <i>Россия</i>	20	10

Виноград не содержит сахарозы

Квас	[лактат]
«Очаково»	7 мг/мл
«Никола»	Не найден
«Бражник»	6.5 мг/мл



Неинвазивная оценка стрессовых состояний

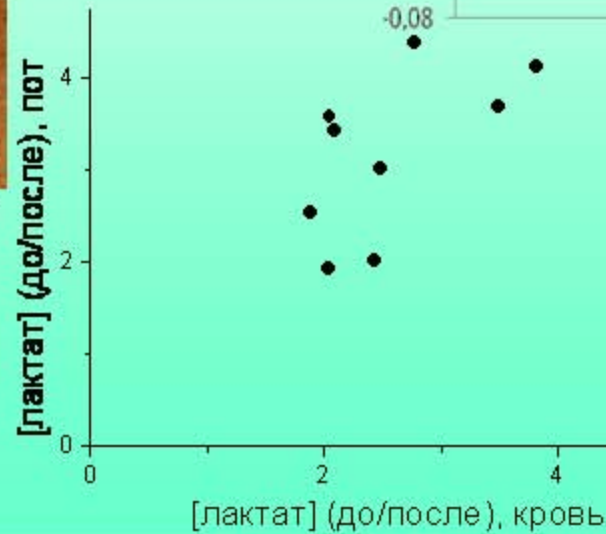
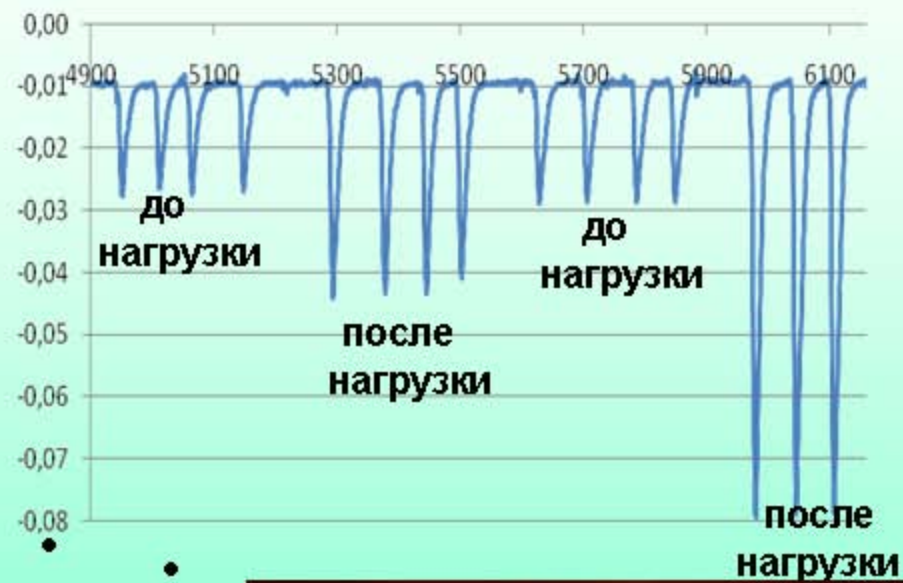


Член юниорской сборной

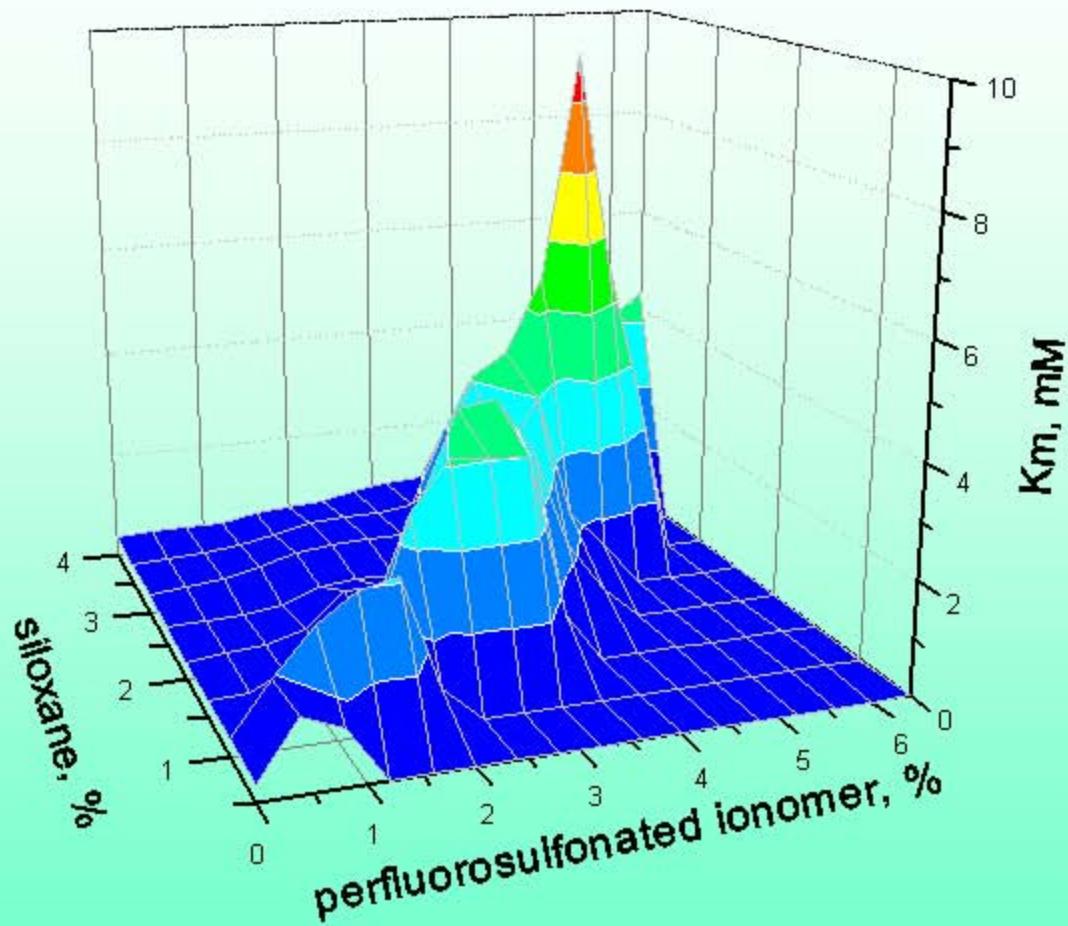


Коллектор пота

$I, \mu A - t, s$ (потовые пробы, разбавление в 1000 раз)



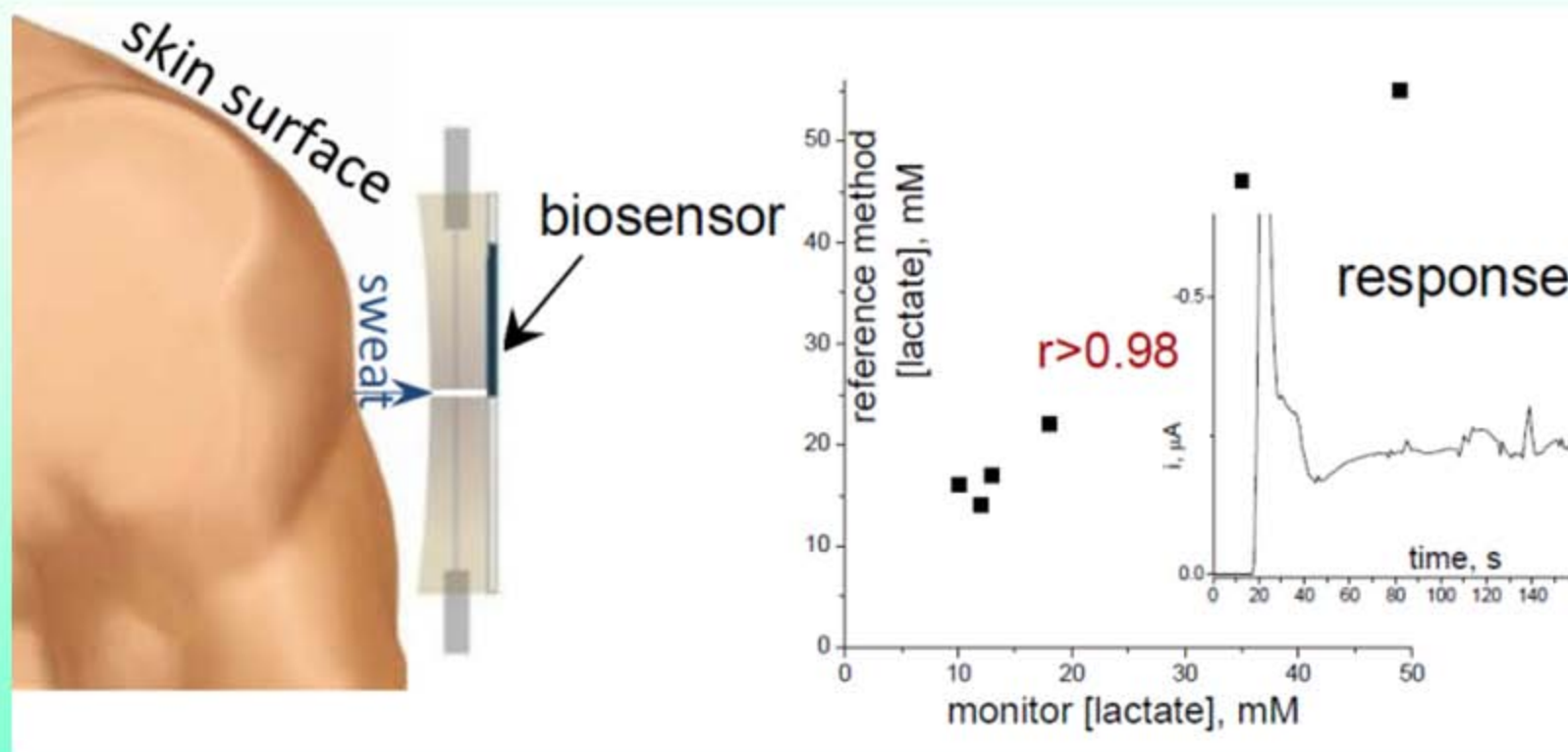
Негенная инженерия лактатоксидазы



M.M.Pribil, ..., E.E.Karyakina, A.A.Karyakin *Analytical Chemistry* **86** (2014) 5215-9



Неинвазивный монитор оценки стрессовых состояний



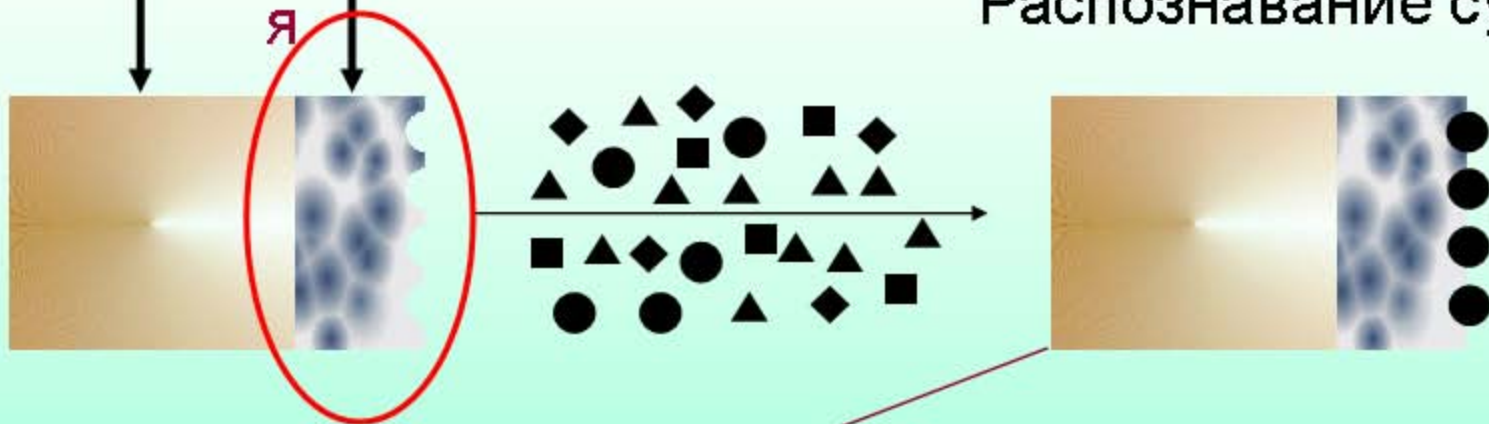
M.M.Pribil, ..., E.E.Karyakina, A.A.Karyakin *Analytical Chemistry* **86** (2014) 5215-9



Схема действия биосенсора

Элемент
трансдьюсер
биоразузнавания

Распознавание субстрата



Сопряжение
биохимической и
трансдьюсерной реакций

Преобразование
сигнала



Благодарность

И.Е. Карякина, с.н.с.

О.В. Гительмахер

Л.В. Лукачева

Е.А. Котельникова

Е.А. Пуганова

А.В. Борисова

Н.А. Ситникова

И.А. Большаков

Е.И. Яшина

М.А. Комкова

М.М. Прибиль

Е.А. Андреев

Д.В. Вохмянина

L. Gorton

D. Moscone

G.G. Guilbault

G. Pallesci

J. Wang

Wenner Gren, NATO Linkage, INTAS, INCO-Copernicus, РФФИ, Роснаука



IX Международный форум "Высокие технологии XXI века"



50 лет ВОИР



Лауреат ВВЦ





INTERNATIONAL SOCIETY OF ELECTROCHEMISTRY

BIOELECTROCHEMISTRY PRIZE OF ISE DIVISION 2

Arkady Karyakin

for his very important contributions to bioelectrochemistry and biosensors,
successfully coupling electrochemistry and life sciences.

Hasuck Kim
President of ISE



Associate Editor:

2010 – 2014 *Electroanalysis* (Wiley-VCH)

2015 – *Electrochemistry Communications*
(Impact factor > 4.3, Elsevier)



Высокоэффективные

биосенсоры:

•наилучший электрокатализатор (трансдьюсер)

A. A. Karyakin, O. V. Gitelmacher, E. E. Karyakina. *Analytical Chemistry* **67** (1995) 2419

A. A. Karyakin, E. E. Karyakina, L. Gorton. *Electrochem. Communications* **1** (1999) 78.

A. A. Karyakin, E. E. Karyakina, L. Gorton. *Analytical Chemistry* **72** (2000) 1720

A. A. Karyakin, E. A. Puganova, et al. *Analytical Chemistry* **76** (2004) 474.

A. A. Karyakin, ..., E. E. Karyakina, *Angewandte Chemie-Int. Ed.* **46** (2007) 7678.

N. A. Sitnikova, A. V. Borisova, ..., A. A. Karyakin *Analytical Chemistry* **83** (2011) 2359

N. A. Sitnikova, ..., E. E. Karyakina, A. A. Karyakin *Analytical Chemistry* **86** (2014) 4131

•улучшенный протокол иммобилизации

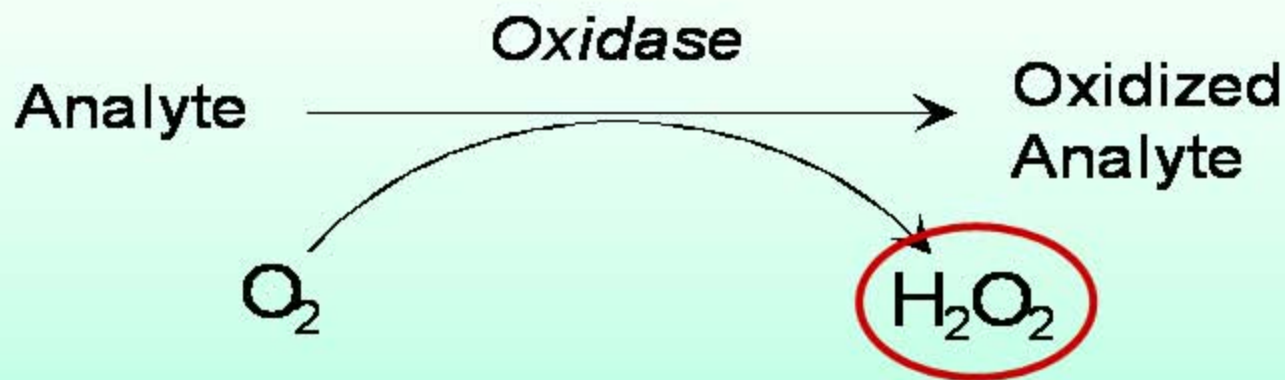
A. A. Karyakin, E. E. Karyakina, et. al. *Analytical Chemistry* **68** (1996) 4335.

A. Karyakin, E. A. Kotel'nikova et. al. *Analytical Chemistry* **74** (2002) 1597.



Оксидазные биосенсоры

(> 90% биосенсоров, наборов и т.д.)



Мониторинг формирования H_2O_2 :

Преимущества:

- самый низкий предел обнаружения (<1 μM);
- наибольший динамический диапазон.

(G.G. Guilbault, et al.. *Anal.Chem.* 45 (1973) 2255)

Как детектировать H_2O_2 ?

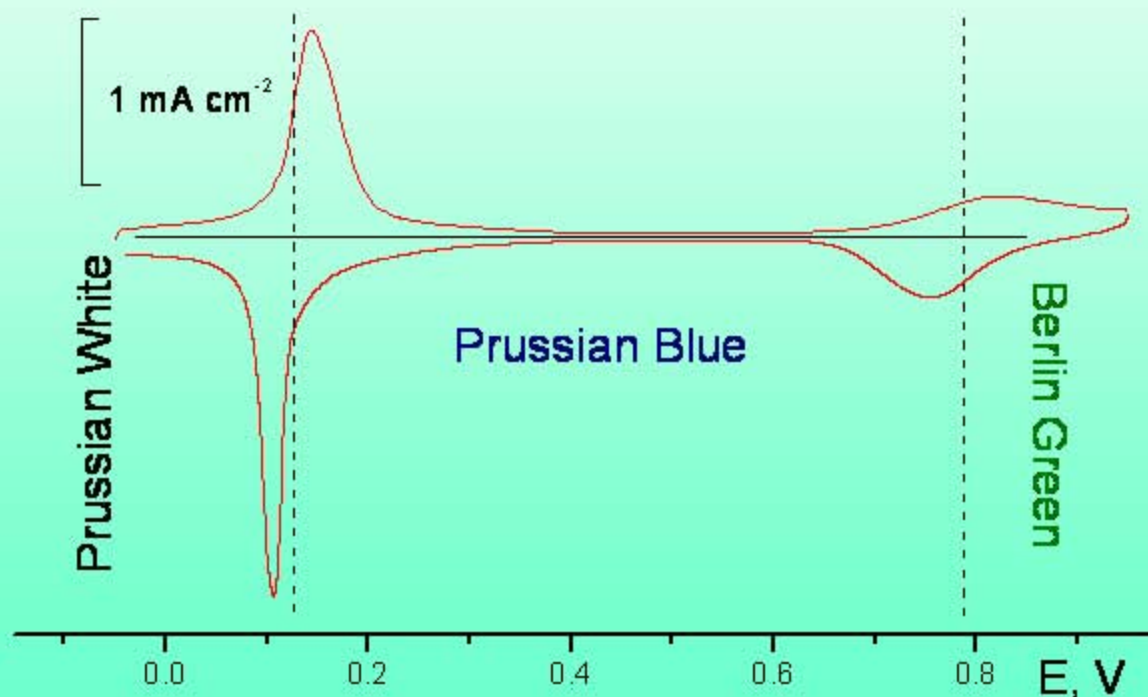


Берлинская лазурь: $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$

(Miscellanea Berolinensia ad Incrementium Scientiarum. Berlin: (1710) p.377.)

Электроактивный материал:

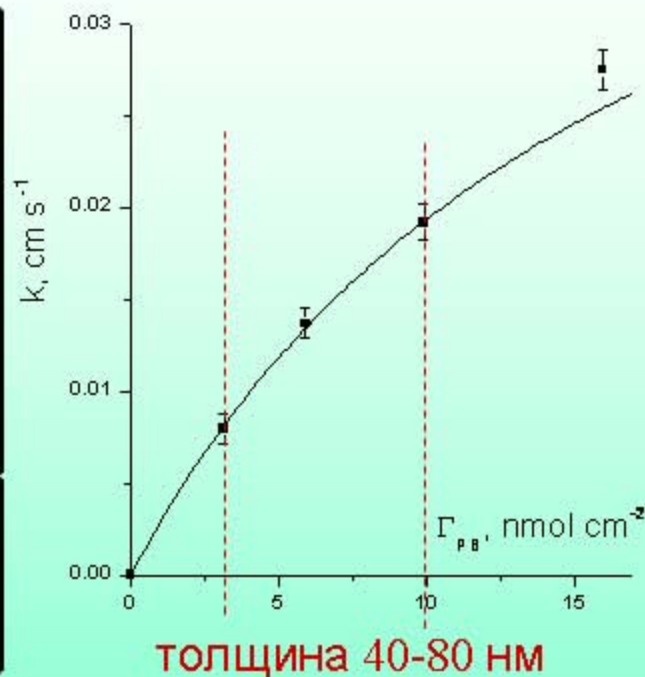
(Neff, V.D. *J. Electrochem. Soc.* 128 (1978) 886)



Берлинская лазурь $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$

«Искусственная пероксидаза»

Электрокатализатор	Селективность $j_{\text{H}_2\text{O}_2}/j_{\text{O}_2}$	Э/х константа, см/с
Pt	0.1	$4 \cdot 10^{-6}$
Prussian Blue	400-600	$1 \cdot 10^{-2}$



A. A. Karyakin, O. V. Gitelmacher, E. E. Karyakina. *Analytical Chemistry* **67** (1995) 2419

A. A. Karyakin, E. E. Karyakina, et al. *Electrochem. Communications* **1** (1999) 78.

A. A. Karyakin, E. E. Karyakina, et al. *Analytical Chemistry* **72** (2000) 1720

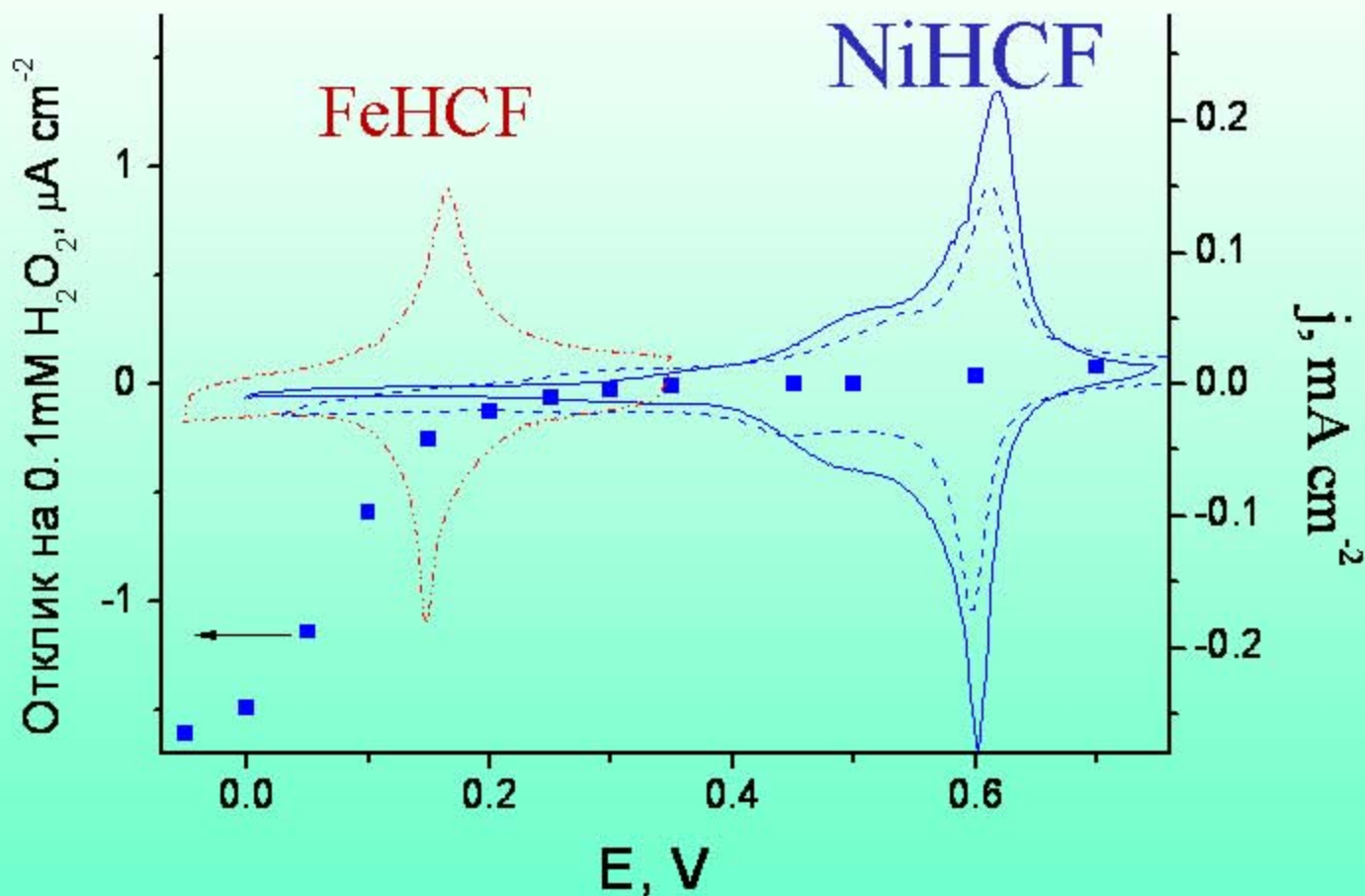
A. A. Karyakin, E. A. Puganova, et al. *Analytical Chemistry* **76** (2004) 474.

A. A. Karyakin, ..., E. E. Karyakina, *Angewandte Chemie-Int. Ed.* **46** (2007) 7678.

N. A. Sitnikova, ..., E. E. Karyakina, A. A. Karyakin *Analytical Chemistry* **86** (2014) 741.



Электрокатализ проявляет только гексацианоферрат железа (Берлинская лазурь)



Суперстабильный трансдьюсер

(постоянный поток 1 mM H_2O_2)

