

Научная статья

УДК 543.552.054.1

doi: 10.17223/24135542/38/2

Определение тирозина методом инверсионной вольтамперометрии, на электродах, модифицированных EuHCF

**Анастасия Олеговна Кинсфатор¹, Степан Алексеевич Соколов²,
Владимир Витальевич Шелковников³**

^{1, 2, 3}Томский государственный университет, Томск, Россия

¹kinsfator_anastasia@mail.ru

²sokolov.stepa@gmail.com

³shvv@chem.tsu.ru

Аннотация. Представлены результаты разработки методики определения тирозина методом инверсионной вольтамперометрии в биологически активных добавках и лекарственных препаратах. Показана возможность использования пленки гексацианоферрата европия на стеклоуглеродном электроде в качестве модификатора, усиливающего аналитический сигнал тирозина. Определены некоторые важные количественные характеристики пленки EuHCF, такие как площадь электроактивного покрытия поверхности электрода и толщина пленки, которые составили $5,31 \cdot 10^{-10}$ моль/см² и 0,841 нм соответственно. Доказана эффективность модификации в усилении аналитического сигнала тирозина.

Выбраны оптимальные условия формирования электрохимического сигнала тирозина в условиях вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала. Для этого проводились исследования с варьированием параметров кислотности среды, скорости сканирования, времени и значений потенциала накопления аналита. Наилучшие результаты были достигнуты при следующих параметрах: pH 6,80, $W = 100$ мВ/с, $E_{\text{накопления}} = -1,5$ В, $t_{\text{накопления}} \leq 90$ с. Зависимость тока пика от концентрации подчиняется уравнению $I = 0,428C - 0,113$ ($R^2 = 0,998$). Предложены возможный механизм формирования пленки гексацианоферрата европия и возможный механизм окисления тирозина. Установлено, что лимитирующей стадией процесса окисления тирозина является стадия диффузии.

Предложен алгоритм методики количественного определения тирозина методом инверсионной вольтамперометрии (ИВА) на электроде, модифицированном EuHCF. Использование модификации снизило предел обнаружения до $7 \cdot 10^{-6}$ М и расширило границы интервала определения, где наблюдалась линейная зависимость тока от концентрации. Диапазон определяемых концентраций вещества составляет $9 \cdot 10^{-6} \div 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, в то время как немодифицированный СУЭ охватывает диапазон $2 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Апробация предложенной методики вольтамперометрического определения тирозина была проведена на продукте TYROSINE от фирмы MISTER PROT, содержащем 100%-ный L-тирозин, по заявлению производителя, что подтвердилось в ходе исследований. Относительная погрешность определения составила менее 0,25%.

Ключевые слова: инверсионная вольтамперометрия, модифицированные электроды, аминокислоты, тирозин, биологически активные добавки, электрокатализ, гексацианоферрат европия

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Программы развития Томского государственного университета на 2025–2036 гг., проект 5.1.3.25 СТП «Аналитические методы сопровождения новых химических технологий».

Для цитирования: Кинсфатор А.О., Соколов С.А., Шелковников В.В. Определение тирозина методом инверсионной вольтамперометрии, на электродах, модифицированных EuHCF // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 38. С. 17–30. doi: 10.17223/24135542/38/2

Original article

doi: 10.17223/24135542/38/2

Determination of tyrosine by stripping voltammetry on electrodes modified with EuHCF

**Anastasia O. Kinsfator¹, Stepan A. Sokolov²,
Vladimir V. Shelkovnikov³**

^{1, 2, 3} Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation

¹ kinsfator_anastasia@mail.ru

² sokolov.stepa@gmail.com

³ shvv@chem.tsu.ru

Abstract. This paper presents the results of the development of a method for the determination of tyrosine by stripping voltammetry in dietary supplements and medicines. The possibility of using a europium hexacyanoferrate film on a glassy carbon electrode as a modifier that enhances the analytical signal of tyrosine is shown. Some important quantitative characteristics of the EuHCF film have been determined, such as the area of the electroactive coating of the electrode surface and the film thickness. These values were $5.31 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ and 0.841 nm, respectively. The modification was shown to be effective in enhancing the analytical signal of tyrosine.

Optimal conditions for the formation of an electrochemical signal of tyrosine under conditions of voltammetry with a linear potential sweep were selected. For this purpose, studies were conducted with variations in the parameters of medium acidity, scanning rate, time and the magnitude of the analyte accumulation potential. The best results were achieved with the following parameters: pH = 6.80, W = 100 mV/s, E accumulation = -1.5 V, t accumulation ≤ 90 s. The dependence of the peak current on concentration obeys the equation $I = 0,428C - 0,113$ ($R^2 = 0,998$). A possible mechanism of europium hexacyanoferrate film formation and a possible mechanism of tyrosine oxidation are proposed. It has been established that the diffusion stage is the limiting stage of the tyrosine oxidation process.

An algorithm for the quantitative determination of tyrosine by stripping voltammetry (SV) on an electrode modified with EuHCF is proposed. The use of the modification reduced the detection limit to $7 \cdot 10^{-6}$ M and expanded the boundaries of the determination interval, where a linear dependence of the current on the concentration was observed. The range of detectable concentrations of the substance is: $9 \cdot 10^{-6} \div 1 \cdot 10^{-4}$ mol/l,

while the unmodified GCE covers the range of $2 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-4}$ mol/l. The proposed method for voltammetric determination of tyrosine was tested on the TYROSINE product from MISTER PROT, which contains 100% L-tyrosine according to the manufacturer, which was confirmed during the research. The relative error of determination was less than 0.25%.

Keywords: stripping voltammetry, modified electrodes, amino acids, tyrosine, dietary supplements, electrocatalysis, europium hexacyanoferrate

Acknowledgments: The work was carried out with the financial support of the Development Program of Tomsk State University for 2025–2036, project 5.1.3.25 STP “Analytical methods for supporting new chemical technologies”.

For citation: Kinsfator, A.O., Sokolov, S.A., Shelkovnikov, V.V. Determination of tyrosine by stripping voltammetry on electrodes modified with EuHCF. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 38, 17–30. doi: 10.17223/24135542/38/2

Введение

Тирозин – одна из 20 основных аминокислот, использующихся человеческим организмом для построения белков. Относится к группе аминокислот (АК) с незаряженным гидрофильным радикалом, из-за его природы является ароматической аминокислотой. Имеет два оптических энантиомера: L-тирозин и D-тирозин. Биологической активностью, как и все существующие в природе аминокислоты, обладает L-форма. Тирозин – это одна из немногих α -аминокислот, обладающих электрохимической активностью [1]. Тирозин относится к группе условно заменимых аминокислот, т.е. при отсутствии поступления извне может быть синтезирован организмом из незаменимых АК (фенилаланина) [2]. Тирозин очень важен для синтеза целого ряда биохимически активных веществ, которые именуются нейротрансмиттерами. Они способствуют передаче электрохимического импульса через синаптическое пространство от нервной клетки. Тирозин оказывает влияние на работу надпочечников и щитовидной железы, играет роль при выработке меланина – пигмента кожи. Поступление тирозина, как и других аминокислот, в организм человека с пищей очень важно, но не всегда возможно в необходимых количествах, поскольку многие люди испытывают трудности с построением сбалансированного рациона, имеющего хороший аминокислотный профиль. Удельная потребность в тирозине составляет 16 мг/кг·сут. Следовательно, взрослому человеку со средним весом в 80 кг требуется 1,28 г в сутки. Потребность для большинства людей будет находиться в интервале 1–2 граммов. В связи с нехваткой тирозина человеку могут быть назначены препараты, содержащие эту аминокислоту. Тирозин также используется в спортивных добавках, что делает его определение значимым и для индустрии спортивного питания. И, конечно, главная отрасль, заинтересованная в этом, – пищевая промышленность [3].

В настоящее время известно большое количество способов количественного определения тирозина. В совокупности можно выделить четыре класса

основных методов определения аминокислот: титриметрические [4], хроматографические [5], спектральные [6] и электрохимические [7]. Электрохимические методы, в частности инверсионная вольтамперометрия, имеют выгодное преимущество в экспрессности и стоимости анализа, не уступая при этом в точности и чувствительности методам со сложным и дорогостоящим аппаратным оформлением. Однако электрохимический ответ аминокислот не всегда бывает удовлетворительным даже при высокой концентрации. Для улучшения аналитического сигнала применяют различные модификации. Зачастую для этой цели используются неорганические или металлоорганические комплексы на основе *d*-элементов. Последние применяют в том числе для селективного определения энантиомеров аминокислот [8].

Работы, посвященные созданию сенсоров с использованием редкоземельных элементов (РЗЭ) не так распространены, как исследования с применением переходных металлов. В связи уникальными каталитическими возможностями *f*-элементов возникает вопрос об использовании модификаций, включающих в свой состав лантаноиды [9, 10].

Настоящая работа предполагает исследование, включающее проверку электрокаталитической способности РЗЭ в совокупности, например, с уже хорошо зарекомендовавшими себя полиядерными пленками гексацианоферратов. Последние применяются даже в анализе пуриновых оснований, таких как гуанин, и макромолекул дезоксирибонуклеиновой кислоты [11]. В случае успешного использования пленок $\text{Eu}[\text{HCF}]$ в дальнейшем может предполагаться развитие работы до создания гибридных комплексов, содержащих органическую и неорганическую РЗ-компоненту.

Цель работы заключалась в изучении возможности использования пленки на основе гексацианоферрата европия на стеклоуглеродном электроде как электрохимического модификатора, усиливающего аналитический сигнал тирозина в растворах, а также для количественного определения данной аминокислоты.

Материалы и методы исследования

Вольтамперометрические измерения проводили на анализаторе TA-LAB (НПО «Томьаналит») в постоянноточковом режиме в двухэлектродной ячейке. В качестве рабочего электрода для определения тирозина методом ИВА мы предлагаем использовать стеклоуглеродный электрод, модифицированный пленкой гексацианоферрата европия, а электродом сравнения служил хлоридсеребряный в 1 М КСl.

Перед началом осаждения пленки СУЭ зачищали наждачной бумагой, далее электроды тщательно промывали бидистиллированной водой и помещали в двухэлектродную ячейку, где на фоне 0,1 М раствора серной кислоты проводили отмывку, 40 раз выполнив развертку в интервале от 0,0 до 1,6 В. После очистки от возможных примесей на поверхности электрода в ячейку добавили по 1 мл 5 мМ растворов $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Электроосаждение пленки $\text{Eu}[\text{HCF}]$ проводили методом циклической вольтам-

перометрии при следующих параметрах: $W = 50$ мВ/с, диапазон развертки 0,0 В; +1,0 В, фоновый электролит – 0,2 М раствор KCl.

Для изучения электрохимического поведения тирозина на электроде, модифицированном пленкой EuHCF, в тщательно промытую электрохимическую ячейку помещали 10 мл фонового электролита – фосфатного буфера с pH 6,86, вносили стандартный раствор тирозина. Для регистрации сигнала использовали следующие параметры измерений: $W = 0,1$ В/с, $E_{\text{накопления}} = -1,5$ В, $t_{\text{накопления}} = 60$ или 90 с. Диапазон развертки от 0,0 до 1,2 В.

Результаты и обсуждение

Изучение электрохимического поведения тирозина на стеклоуглеродном электроде и оптимизация условий для его определения

Тирозин является аминокислотой, обладающей некоторой электрохимической активностью; известно, что тирозин окисляется на стеклоуглеродном электроде в интервале от 0,5 до 1,0 В в нейтральной и кислой среде.

Вольтамперные кривые окисления разных концентраций тирозина в растворе на СУЭ при оптимальных параметрах представлены на рис. 1.

Для выбора оптимальных условий регистрации вольтамперных кривых изучено влияние потенциала накопления (E), pH раствора, скорости развертки потенциала (W), времени накопления на электроде (t) на величину аналитического сигнала. Чтобы выбрать потенциал накопления тирозина, был исследован диапазон от –1,1 до –1,9 В. Кривая зависимости высоты анодного пика окисления аминокислоты проходит через экстремум, соответствующий абсциссе $E = -1,5$ В, по этой причине данный потенциал предложен в качестве оптимального.

Для оценки влияния pH раствора на электрохимический ответ тирозина в качестве фона использовался универсальный буферный раствор Бриттона–Робинсона. Диапазон pH, охватываемый буфером, находится в пределах от 1,81 до 11,98. Зависимость пикового тока от pH представляет собой кривую, проходящую через экстремум в точке с pH 6,80. При увеличении щелочности среды протонов начинает не хватать для окисления АК, в результате чего аналитический сигнал уменьшается. Падение тока пика при смещении в сторону более кислых pH связано с протонированием аминогруппы тирозина и смещением равновесия в сторону катионной формы аминокислоты. На основании результатов эксперимента в качестве рабочего был выбран буферный раствор с ближайшим к оптимальному значению pH 6,86. Фосфатный буфер устойчив, удобен и несложен в приготовлении.

Зависимость тока пика от времени электролиза линейна в изученном диапазоне от 0 до 90 с, при $t > 90$ с наблюдается лишь слабый прирост тока: зависимость выходит на «плато». Можно предположить значительное заполнение поверхности электрода монослоем тирозина. Следовательно, накопление АК дольше, чем 90 с, нецелесообразно.

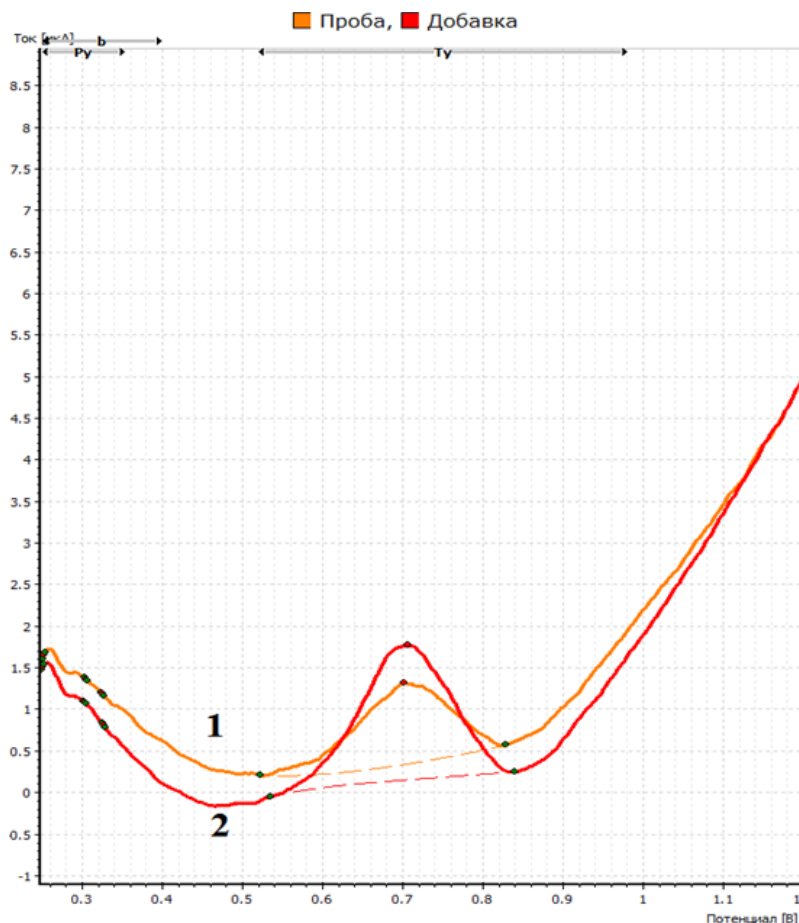


Рис. 1. Вольтамперограммы окисления тирозина при концентрациях $C_1 = 50$ мкМ (1); $C_2 = 90$ мкМ (2) на фоне фосфатного буфера ($C = 0,2$ М, $pH = 6,86$), скорость сканирования 100 мВ/с, дифференцированный режим

В заключение провели исследование влияния скорости наложения потенциала на величину пикового тока при значениях скорости до 100 мВ/с с шагом 20 мВ/с. При бóльшей скорости развертки потенциала градиент концентраций на границе раздела электрод–раствор становится крайне высоким, что может привести к ошибкам. Оптимальная скорость развертки потенциала 100 мВ/с.

Электроосаждение пленок $EuHCF$ на СУЭ-характеристика модифицированного $Eu[HCF]$ стеклоуглеродного электрода

Пленки гексацианоферрата европия могут быть осаждены на поверхности стеклоуглеродного электрода несколькими видами вольтамперометрии: потенциостатической, гальваностатической и циклической. Рисунок 2

иллюстрирует циклические вольтамперограммы в процессе осаждения. Увеличение высоты пиков при потенциале 0,3 В сигнализирует об осаждении пленок $\text{Eu}[\text{HCF}]$ на поверхности электрода.

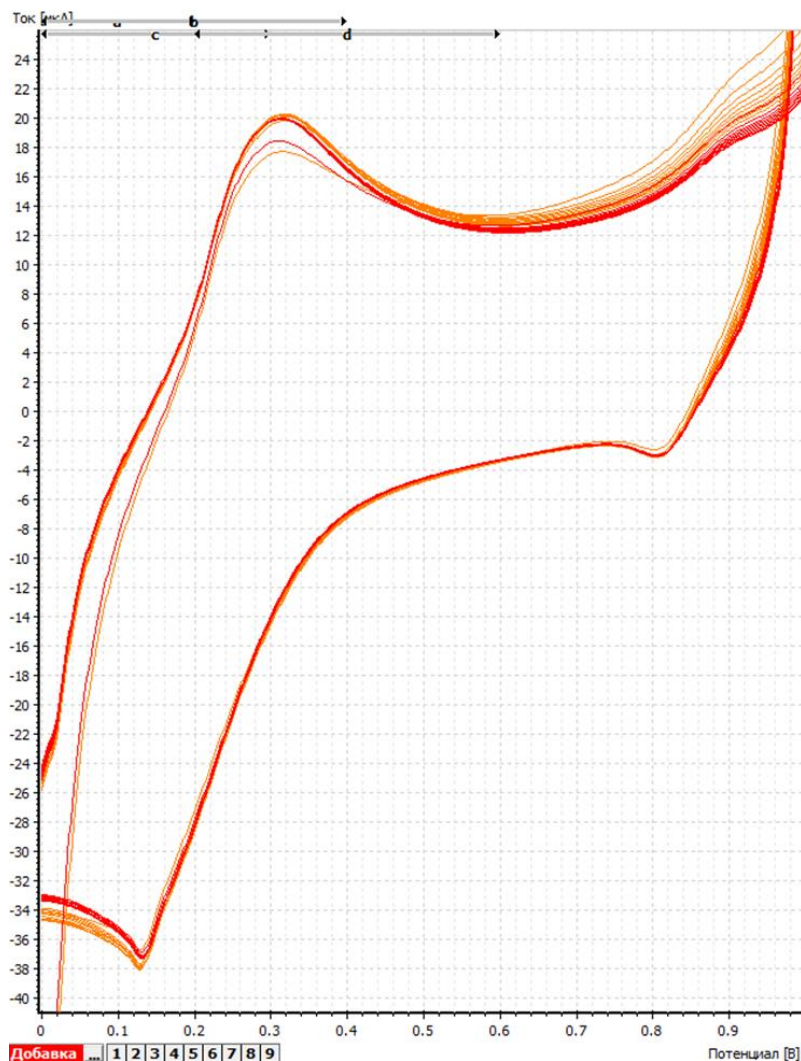
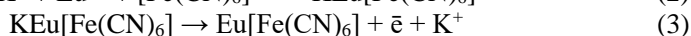
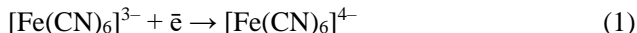


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы осаждения пленок $\text{Eu}[\text{HCF}]$ из раствора, содержащего 5 мМ концентрацию $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ на фоне 0,2 М KCl , $E = [0,0; 1,0]$ В, $W = 50$ мВ/с

Вольтамперограмма содержит 4 пика: 2 на анодной и 2 на катодной развертке. Пики на анодной развертке при потенциалах $E = 0,35$ В и $0,82$ В принадлежат окислению $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ в растворе и составе комплекса соответственно. Катодные пики соответствуют процессам восстановления $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ в растворе и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ в составе комплекса.

Так как пара $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ является полностью электрохимически обратимой и в составе комплекса меняется валентность железа Fe(II)/Fe(III), можно предположить следующий механизм формирования пленки:



Оценка электрокаталитической активности электрода в отношении тирозина

При анализе раствора, содержащего тирозин, наблюдается значительное усиление сигнала. На рис. 3 представлены вольтамперограммы окисления тирозина на немодифицированном СУЭ и после закрепления сенсора.

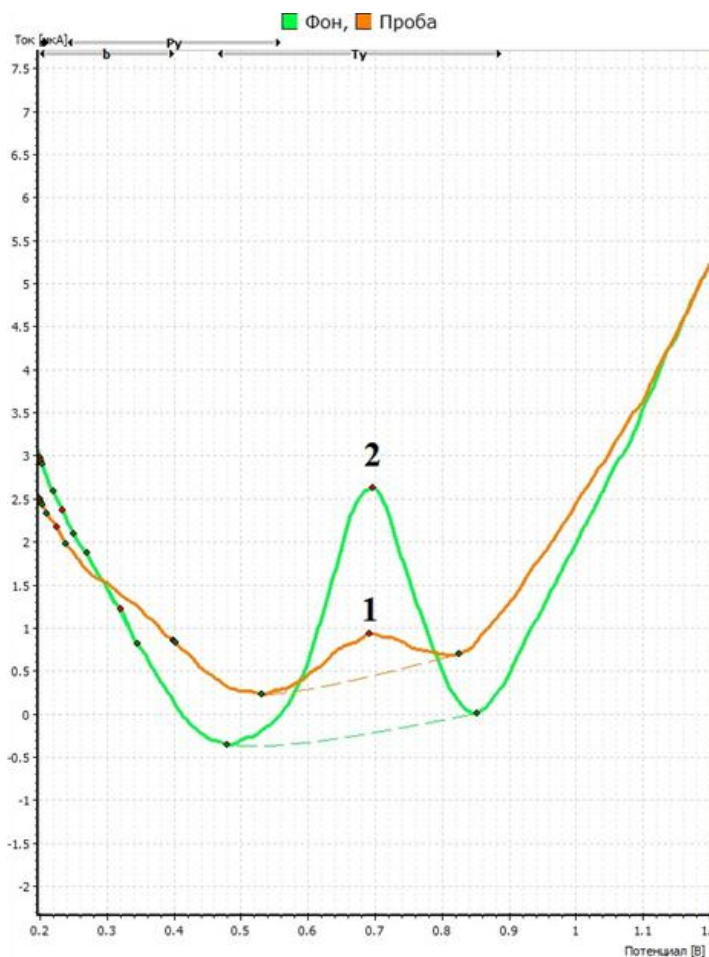
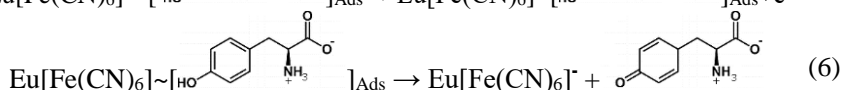
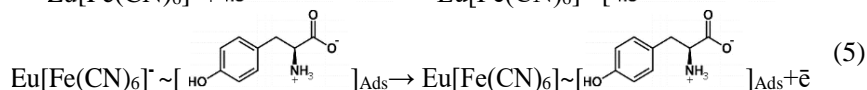
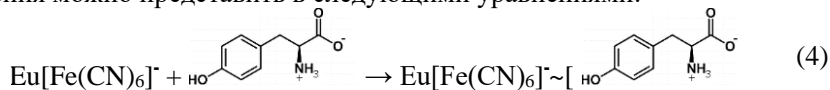


Рис. 3. Вольтамперограммы окисления тирозина ($C = 25$ мкМ) на немодифицированном электроде (1) и модифицированном (2) на фоне фосфатного буфера, режим регистрации – дифференцированный

Как видно из рис. 3, при дифференцированном режиме при концентрации 25 мкМ наблюдается отчетливый, но расплывчатый пик окисления тирозина. При каждом нанесении модификатора стабильно наблюдалось увеличение тока пика в 2–3 раза. Пик принимает более симметричную для анализа аналитическую форму. Предполагаемый механизм электрокаталитического окисления можно представить в следующими уравнениями:



Реакция (5) – электрохимическое окисление пленки $\text{Eu}[\text{HCF}]$ (рис. 6), реакция (6) имеет химическую природу.

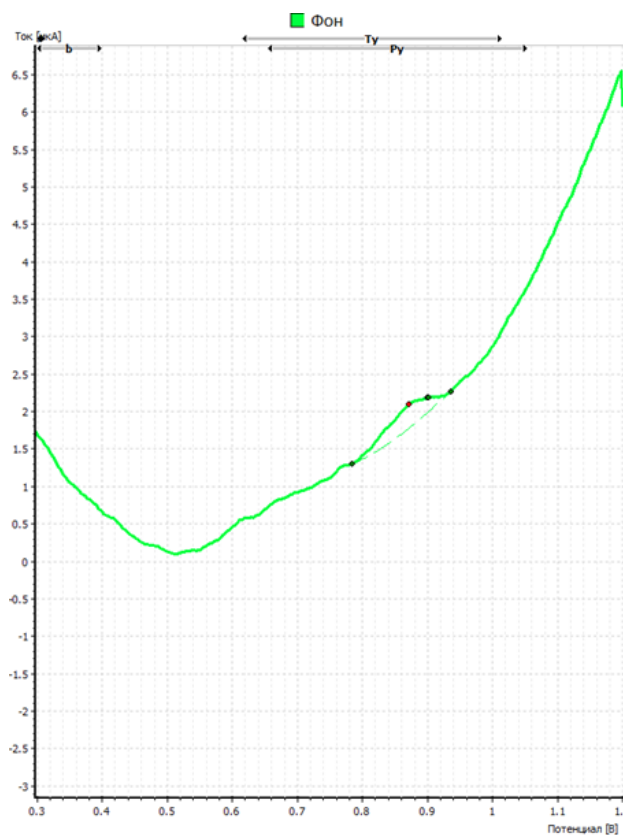


Рис. 4. Вольтамперограмма анодного окисления пленок $\text{Eu}[\text{HCF}]$ на фоне 0,2 М KCl , дифференциальный режим регистрации

Пик перехода $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ находится вблизи того же потенциала, что и отклик окисления тирозина. Для исключения возможности увеличения пика только за счет окисления модификации обратим внимание, что величина пика больше, чем аддитивный ток тирозина и EuHCF , если складывать их отдельно.

Поскольку пленка адсорбируется на поверхности электрода, то в отличие от растворенных компонентов пиковый ток адсорбированных компонентов пропорционален скорости развертки согласно уравнению

$$I_p = \frac{F^2}{4RT} W \Delta \Gamma, \quad (7)$$

где W – скорость сканирования, A – площадь поверхности электрода, Γ – поверхностное покрытие. Значение Γ было рассчитано как $5,31 \cdot 10^{-10}$ моль/см².

Зная величину электроактивного покрытия поверхности, можно вычислить толщину пленки $\text{Eu}[\text{HCF}]$ по уравнению

$$l = \frac{\Gamma d^3 N_A}{4}, \quad (8)$$

где d – длина элементарной ячейки кристаллической решетки, равная в данном случае 10,17 Å, N_A – число Авогадро. Значение l составило 0,841 нм.

Изучение особенностей электрокаталитического окисления тирозина на модифицированном стеклоуглеродном электроде

Для выяснения природы тока использовали критерий Семерано (коэффициент скорости). Коэффициент скорости позволяет определить лимитирующую стадию, определяющую значение тока в пике. Экспериментальное значение критерия Семирано 0,53 свидетельствует, что лимитирующей стадией является диффузия. Для процессов, контролируемых диффузией, ток пика пропорционален квадратному корню скорости сканирования. Это следует из общей формы уравнения Рэндлса–Шевчика:

$$I_p = \psi_{\text{пик}}(p) \cdot n \cdot F \cdot A \cdot [X] \cdot \sqrt{\left(\frac{nFDW}{RT}\right)}, \quad (9)$$

где $\psi_{\text{пик}}(p)$ – безразмерная величина, определяющаяся геометрией электрода и характером диффузии, n – число электронов, участвующих в процессе, F – постоянная Фарадея, A – геометрическая площадь электроактивной поверхности, $[X]$ – концентрация вещества, D – коэффициент диффузии, W – скорость наложения потенциала, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, I_p – ток пика окисления или восстановления.

Коэффициент корреляции $R^2 = 0,9934$ подтверждает пропорциональность увеличения тока окисления от квадратного корня скорости сканирования.

Вольтамперометрическое определение тирозина на ХМЭ с пленками $\text{Eu}[\text{HCF}]$

Зависимость величины электрокаталитического сигнала от концентрации аналита линейна в широких диапазонах. Использование каталитического

отклика приводит к повышению чувствительности СУЭ по сравнению с немодифицированным и уменьшению нижней границы определения тирозина в несколько раз. Предел обнаружения тирозина на немодифицированном СУЭ составляет $1,55 \cdot 10^{-5}$ М, модифицированного $7,94 \cdot 10^{-6}$ М. Результаты определения тирозина на СУЭ с модификацией и без модификации представлены в табл. 1.

Таблица 1

Аналитические характеристики определения тирозина на СУЭ с модификацией и без модификации

Субстрат	ХМЭ	Диапазон определяемых концентраций, моль/л	Уравнение регрессии ($I = aC + b$)		R ²
			a	b	
Тирозин	Нет	$2 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-4}$	0,16	0,14	0,9992
	Eu[HCF]	$9 \cdot 10^{-6} \div 1 \cdot 10^{-4}$	0,43	0,11	0,9989

Правильность алгоритма методики была оценена методом «введено–найдено». Относительное стандартное отклонение ($S_r(x)$) не превышает 0,05 во всем диапазоне концентраций.

Метрологические характеристики определения тирозина на СУЭ с модификацией и без модификации представлены в табл. 2.

Таблица 2

Метрологические характеристики определения тирозина на СУЭ с модификацией и без модификации; $n = 8$, $P = 0,95$

Субстрат	ХМЭ	Содержание субстрата, мкМ		$S_r(x)$
		Введено, мкМ	Найдено ($x \pm \Delta x$), мкМ	
Тирозин	Eu[HCF]	9,0	$9,2 \pm 0,4$	0,050
		40,0	$40,3 \pm 0,5$	0,015
		60,0	$59,6 \pm 0,6$	0,011
	Нет	40,0	40 ± 1	0,029
		60,0	59 ± 1	0,020

Проверку методики определения тирозина проводили на БАДе TYROSINE от фирмы MISTER PROT. По заявлениям производителя продукт содержит 100%-ный L-тирозин.

Результаты анализа реального объекта представлены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты анализа реального объекта

Tyrosine	Ожидаемая концентрация, мкМ	Найдено ($x \pm \Delta x$), мкМ	$S(x)$	$S_r(x)$	Абсолютная погрешность Δ , мкМ	Отн. погр δ , %
Проба № 1	47,6	$47,5 \pm 0,7$	0,560	0,012	0,10	0,20
Проба № 2	69,8	$69,6 \pm 0,9$	0,683	0,010	0,17	0,24

Согласно полученным результатам, можно заключить, что в продукте действительно содержится чистый тирозин. Расхождение с ожидаемыми

значениями находится в пределах погрешности, а относительная погрешность определения составляет менее 0,25%.

Выводы

Показана возможность использования пленки на основе гексацианоферрата европия на стеклоуглеродном электроде для усиления аналитического сигнала при определении тирозина. Предложен возможный механизм процесса окисления тирозина, на электроде, модифицированном пленкой EuHCF. Разработан алгоритм методики определения тирозина методом ИВА на электроде, модифицированном EuHCF, в растворах, позволяющий контролировать его содержание в диапазоне $9 \cdot 10^{-6} \div 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Список источников

1. Румянцев Е.В., Антина Е.В., Чистяков Ю.В. Химические основы жизни. 1-е изд. М. : КолосС, 2007. 560 с.
2. Jong-Min Moon, Neeta Thapliyal, Khalil Khadim Hussain, Rajendra N. Goyal, Yoon Bo Shim. Conducting polymer-based electrochemical biosensors for neurotransmitters: A review // *Biosensors and Bioelectronics*. 2018. Vol. 102. P. 540–552.
3. 'Protein and amino acid requirements in human nutrition : report of a joint WHO/FAO/UNU expert consultation. 1st ed. Geneva : World Health Organization, 2007.
4. Prasad A., Bhat Nellikaya G., Nazareth R.A. A Highly Selective Complexometric Determination of Mercury(II) using L-Tyrosine as a Masking agent // *Advanced Journal of Chemistry, Section A*. 2020. Vol. 3 (3). P. 283–288. doi: 10.33945/SAMI/AJCA.2020.3.6
5. Sánchez-Machado D.I., Chavira-Willys B., López-Cervantes J. High-performance liquid chromatography with fluorescence detection for quantitation of tryptophan and tyrosine in a shrimp waste protein concentrate // *Journal of Chromatography B*. 2008. Vol. 863, is. 1. P. 88–93.
6. Basheir B.E.A., Elbashir A. Spectrophotometric methods for the determination of L-tyrosine in pharmaceutical formulations // *ChemXpress*. 2014. Vol. 8. P. 95–101.
7. Mani A., Suriya R., Anirudhan T.S. Molecularly imprinted nanoparticles doped graphene oxide based electrochemical platform for highly sensitive and selective detection of L-tyrosine // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2023. V. 231. Art. 113580.
8. Зильберг Р.А., Каримова Г.Р., Терентьева А.С., Терес Ю.Б., Яркаева Ю.А., Майстренко В.Н. Вольтамперометрическое определение энантиомеров тирозина в фармацевтических и биологических образцах // *Вестник Башкирского университета*. 2021. № 26. С. 84–90.
9. Gao W., Wen D., Ho J.C., Qu Y. Incorporation of rare earth elements with transition metal-based materials for electrocatalysis: a review for recent progress// *J. Materials Today Chemistry*. 2019. Vol. 12. P. 266–281. doi: 10.1016/j.mtchem.2019.02.002
10. Wu P., Lu S., Cai C.X. Electrochemical preparation and characterization of a samarium hexacyanoferrate modified electrode // *J. Electroanal. Chem*. 2004. Vol. 569 (1). P. 143–150.
11. Abbaspour A., Mehrgardi M.A. Electrocatalytic oxidation of guanine and DNA on a carbon paste electrode modified by cobalt hexacyanoferrate films // *Anal. Chem*. 2004. Vol. 76. P. 5690–5696.

References

1. Rumyantsev E.V., Antina E.V., Chistyakov Yu.V. *Chemical Foundations of Life*. 1st ed. Moscow: KolosS, 2007. 560 p.

2. Jong-Min Moon, Neeta Thapliyal, Khalil Khadim Hussain, Rajendra N. Goyal, Yoon Bo Shim, Conducting polymer-based electrochemical biosensors for neurotransmitters: A review. *Biosensors and Bioelectronics*. 2018. Vol. 102. P. 540–552.
3. *Protein and amino acid requirements in human nutrition : report of a joint WHO/FAO/UNU expert consultation*. 2007, 1st ed., World Health Organization, Geneva.
4. Prasad A., Bhat Nellikaya G., Nazareth R.A. A Highly Selective Complexometric Determination of Mercury(II) using L-Tyrosine as a Masking agent. *Advanced Journal of Chemistry, Section A*, 2020. 3(3), 283–288. doi: 10.33945/SAMI/AJCA.2020.3.6
5. Sánchez-Machado D.I., Chavira-Willys B., López-Cervantes J. High-performance liquid chromatography with fluorescence detection for quantitation of tryptophan and tyrosine in a shrimp waste protein concentrate. *Journal of Chromatography B*. 2008, Vol. 863, Issue 1. P. 88–93.
6. Basheir B.E.A., Elbashir A. Spectrophotometric methods for the determination of L-tyrosine in pharmaceutical formulations. *ChemXpress*. 2014. Vol. 8. P. 95–101.
7. Mani A., Suriya R., Anirudhan T.S. Molecularly imprinted nanoparticles doped graphene oxide based electrochemical platform for highly sensitive and selective detection of L-tyrosine. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2023. Vol. 231. Art. 113580.
8. Zilberg R.A., Karimova G.R., Terentyeva A.S., Teres Yu.B., Yarkaeva Yu.A., Maistrenko V.N. Voltammetric determination of tyrosine enantiomers in pharmaceutical and biological samples. *Bulletin of the Bashkir University*. 2021. No. 26. P. 84–90.
9. Gao W., Wen D., Ho J.C., Qu Y. Incorporation of rare earth elements with transition metal-based materials for electrocatalysis: a review for recent progress. *J. Materials Today Chemistry*. 2019. Vol. 12. P. 266–281. doi: 10.1016/j.mtchem.2019.02.002
10. Wu P., Lu S., Cai C.X. Electrochemical preparation and characterization of a samarium hexacyanoferrate modified electrode. *J. Electroanal. Chem.* 2004. Vol. 569 (1). P. 143–150.
11. Abbaspour A., Mehrgardi M.A. Electrocatalytic oxidation of guanine and DNA on a carbon paste electrode modified by cobalt hexacyanoferrate films. *Anal. Chem.* 2004. Vol. 76. P. 5690–5696.

Сведения об авторах:

Кинсфатор Анастасия Олеговна – ассистент кафедры аналитической химии химического факультета Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: kinsfator_anastasia@mail.ru

Соколов Степан Алексеевич – магистрант кафедры аналитической химии химического факультета Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: sokolov.stepa@gmail.com

Шелковников Владимир Витальевич – кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой аналитической химии химического факультета Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: shvv@chem.tsu.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Kinsfator Anastasia O. – Assistant of the Department of Analytical Chemistry, Chemistry Department, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: kinsfator_anastasia@mail.ru

Sokolov Stepan A. – Master's student of the Department of Analytical Chemistry, Chemistry Department, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: sokolov.stepa@gmail.com

Shelkovnikov Vladimir V. – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Head of Analytical Chemistry Department, Chemistry Department, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: shvv@chem.tsu.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 07.10.2024; принята к публикации 29.09.2025

The article was submitted 07.10.2024; accepted for publication 29.09.2025