

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Том 77, номер 2, 2022

---

---

**Номер содержит работы по химическим сенсорам.**

**Редактор-составитель – Д.О. Кирсанов**

Вступительное слово 99

## **ОБЗОРЫ**

Твердотельные газовые сенсоры

*А. С. Лагутин, А. А. Васильев* 100

Ионселективные электроды на основе ионофоров: исследования механизма работы и возможности аналитического применения в условиях ненулевого тока

*А. В. Бондарь, В. М. Керестень, К. Н. Михельсон* 117

Электрохимические сенсоры для одновременного определения фенольных антиоксидантов

*Г. К. Зиятдинова, А. С. Жупанова, Г. К. Будников* 129

Потенциометрические сенсоры на основе различных активных компонентов для мультисенсорного определения анионных и неионных поверхностно-активных веществ

*Е. Г. Кулапина, Н. М. Макарова* 150

## **ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ**

Полиэлектролитные комплексы полиэтиленимин–ДНК в составе вольтамперометрических сенсоров для регистрации повреждений ДНК

*А. Н. Маланина, Ю. И. Кузин, А. Н. Иванов, Г. К. Зиятдинова, Д. Н. Шурпик, И. И. Стойков, Г. А. Евтюгин* 164

Перфторсульфокатионообменные мембраны с функционализированными углеродными нанотрубками в потенциометрических сенсорах для анализа фармацевтических препаратов никотиновой кислоты

*А. В. Паршина, Е. Ю. Сафронова, Т. С. Колганова, Г. З. Хабтемариам, О. В. Бобрешова* 176

Применение “электронного носа” на пьезосенсорах для установления фактов фальсификации бензинов с разным октановым числом

*Т. А. Кучменко, Р. П. Лисицкая, В. С. Шабельский* 188

---

---



## ВСТУПИТЕЛЬНОЕ СЛОВО

DOI: 10.31857/S0044450222020062

Дорогие коллеги!

Настоящий выпуск “Журнала аналитической химии” посвящен работам российских аналитиков в области создания и применения химических сенсоров. Эта тематика в последние годы развивается в мировой аналитической химии весьма интенсивно. Наряду с развитием все более чувствительных и селективных аналитических методов (при этом обычно довольно дорогих), сложилась тенденция к разработке простых и недорогих аналитических устройств, которые можно использовать “на месте”, без привлечения специализированных лабораторий и длительных дорогостоящих процедур. Такие устройства востребованы в экологическом мониторинге, в кон-

троле различных технологических процессов, в медицинской диагностике, где важно быстрое получение результата и оперативное отслеживание различных отклонений от “нормального” состава анализируемой среды.

В выпуске собраны как обзоры по актуальным современным темам в области химических сенсоров, так и несколько оригинальных работ. Разумеется, этот выпуск не может полностью отразить все многообразие работ в этой области, однако представляет собой вполне репрезентативный срез отечественных исследований по химическим сенсорам.

*Редактор-составитель выпуска  
доктор химических наук Д.О. Кирсанов*

УДК 535.34,539.19,541.182,543.554

## ТВЕРДОТЕЛЬНЫЕ ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ

© 2022 г. А. С. Лагутин<sup>а</sup>, \*, А. А. Васильев<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”  
пл. Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

\*e-mail: lagutin\_as@nrcki.ru

Поступила в редакцию 20.05.2021 г.

После доработки 21.06.2021 г.

Принята к публикации 23.08.2021 г.

Рассмотрены основные направления разработок твердотельных газочувствительных датчиков, включающие каталитические сенсоры, в том числе и полупроводниковые, электрохимические и термоэлектрические сенсоры, оптические и акустические газовые датчики. Изложены принципы функционирования, преимущества и недостатки сенсоров каждого типа и показаны их аналитические возможности по селективному детектированию газов.

**Ключевые слова:** твердотельные сенсоры, чувствительность датчиков, газы-аналиты.

**DOI:** 10.31857/S0044450222020098

Современная аналитическая химия дает следующее определение химического сенсора: устройство, избирательно реагирующее на данный аналит за счет проходящей химической реакции. Такие сенсоры можно использовать для качественного и количественного определения аналита [1]. Химические сенсоры могут работать на принципах химических реакций, когда аналитический сигнал возникает вследствие химического взаимодействия определяемого компонента с чувствительным слоем, или на физических принципах, когда измеряется физический параметр (отражение или поглощение света, масса и т.д.). Газовые датчики широко используются для определения низких концентраций легковоспламеняющихся, взрывоопасных или токсичных газов [2–4], контроля влажности воздуха [5, 6] и мониторинга загрязнения окружающей среды [7–9].

Исследования и разработка твердотельных газовых сенсоров вызывают огромный интерес благодаря широкому применению в газоаналитических приборах [10, 11]. Потребность в портативном и стационарном газоаналитическом оборудовании продиктована необходимостью обеспечения личной безопасности персонала и безопасности технологических процессов на производствах энергетической, металлургической, химической, топливной, машиностроительной и других отраслей промышленности необходимы новые диагностические датчики транспортных средств для контроля работы двигателя, мониторинга ряда эмиссионных газов (NO, NO<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, HC, O<sub>2</sub> и др.) и обнару-

жения высоких уровней загрязнения в салоне транспортного средства [12]. В медицине применение прецизионного контрольно-измерительного газоаналитического оборудования является обязательным, поскольку газовые смеси используются при лечении ряда заболеваний [13, 14], для обеспечения эффективной анестезии [15] и стерилизации инструментов (когда их нельзя подвергать нагреву), а также при проведении диагностики [16–18].

Газовые датчики обычно состоят из преобразователя и активного слоя, который преобразует желаемую химическую реакцию в измеримый электронный сигнал – изменение сопротивления, частоты, тока или напряжения [19, 20]. Производительность газовых датчиков оценивается по таким основным параметрам, как чувствительность, селективность, предел обнаружения, время восстановления и время отклика.

Цель данного обзора – систематизация достижений в области получения новых газочувствительных материалов для создания твердотельных газовых сенсоров и улучшения их аналитических характеристик (номенклатура газов-аналитов, чувствительность, диапазон концентраций, рабочая температура). В заключении сформулированы тенденции дальнейшего развития твердотельных газочувствительных датчиков, которые проявились в последние 10–15 лет.

## ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ

Принцип действия терموкаталитических (термохимических) газовых сенсоров основан на измерении теплового эффекта химической реакции окисления газа-аналита кислородом воздуха с помощью термометра сопротивления или термопары [21], при этом каталитическое окисление протекает на поверхности катализатора, которым покрыт терморезистор или спай термопары.

В настоящее время для обнаружения горючих газов активно используются терموкаталитические датчики с высокими характеристиками, длительным сроком службы и низкой стоимостью [22], которые производятся такими крупными компаниями, как Honeywell (США), Alpha Sense (Великобритания), Figaro (Япония), Dräger (ФРГ) и др. [10]. Погрешности определения концентраций газа, вызванные низкой селективностью датчиков, чувствительностью к колебаниям температуры окружающей среды, а также нелинейным характером преобразования, существенно ограничивают их использование. Задачи повышения избирательности измерений решаются за счет обеспечения оптимальных условий для процессов катализа, а также за счет применения методов обработки информации с помощью микроконтроллеров.

Для компенсации влияния факторов окружающей среды в дополнение к термодатчику (активному пеллистору), покрытому катализатором, используют такой же пассивный термодатчик, но без катализатора (пассивный или сравнительный пеллистор).

Для инициирования каталитического окисления катализатор должен быть нагрет до определенной температуры, причем эта температура зависит от типа детектируемого газа, и ее оптимизация позволяет в ряде случаев обеспечить селективность каталитической реакции в отношении газа-аналита. Если в качестве термодатчика используется терморезистор, то оба пеллистора имеют двойное функциональное назначение: с одной стороны, они играют роль термометров сопротивления, с другой – нагревателей. Сравнение сопротивлений пеллисторов часто осуществляется с помощью моста Уитстона. Особенностью терموкаталитических датчиков является то, что кислород участвует в беспламенном окислении горючего газа на каталитически активной поверхности пеллистора [23].

Близость пеллисторов приводит к их взаимному нагреву, кроме того, происходит лишь частичная компенсация влияния колебаний параметров среды из-за неравенства температурных коэффициентов [21]. Анализ проблемы снижения погрешности измерения терموкаталитическими датчиками показал, что основным способом улучшения их характеристик является поддержание постоянной

температуры чувствительного элемента [24, 25]. Например, в работе [25] описан plug-and-play блок для управления полупроводниковыми и термокаталитическими датчиками.

## МЕТАЛЛОКСИДНЫЕ СЕНСОРЫ

**Резистивные.** Среди химических газовых сенсоров наибольшее распространение получили полупроводниковые сенсоры резистивного типа (МОХ-сенсоры), принцип действия которых основан на изменении проводимости ряда широкозонных полупроводников ( $ZnO$ ,  $SnO_2$ ,  $In_2O_3$  и др.) в присутствии различных газов. Поверхность полупроводниковых оксидов обладает высокими адсорбционными свойствами и реакционной способностью. Эти свойства обусловлены наличием свободных электронов в зоне проводимости, поверхностных и объемных кислородных вакансий и активного хемосорбированного кислорода.

В зависимости от типа детектируемого аналита (доноры или акцепторы электронов) и типа проводимости полупроводника сопротивление чувствительного слоя сенсора увеличивается или уменьшается за счет химических реакций между адсорбированными ионами кислорода и газом-аналитом [26]. Детальный обзор механизмов газовой чувствительности оксидов металлов представлен в работах [1, 27–29].

Низкая селективность является главной проблемой при использовании МОХ-сенсоров. Имеется несколько методов повышения их селективности, основными из которых являются следующие: выбор значения рабочей температуры; использование фильтров и поверхностных покрытий; использование многослойных датчиков; химическая модификация каталитическими модификаторами; использование нестационарных режимов измерения электропроводности. Подробный обзор всех перечисленных подходов увеличения селективности и чувствительности МОХ-сенсоров изложен в монографии [3] и обзорах [9, 21, 22, 27].

В качестве чувствительных слоев используют преимущественно оксиды  $In_2O_3$  [30–33],  $WO_3$  [34–36],  $ZnO$  [37–39],  $SnO_2$  [40–44],  $TiO_2$  [45, 46],  $CuO$  [47, 48], как чистые, так и с различными каталитическими добавками [27, 49], включая углеродные нанотрубки [50] и оксид графена (ГО) [51]. Так, например, гибридный датчик влажности на основе  $SnO_2$ –ГО [52] продемонстрировал изменение емкости от  $10^2$  до  $10^5$  пф при вариации относительной влажности в диапазоне 11–97% RH при комнатной температуре (рис. 1). Газочувствительные характеристики некоторых газовых сенсоров приведены в табл. 1.

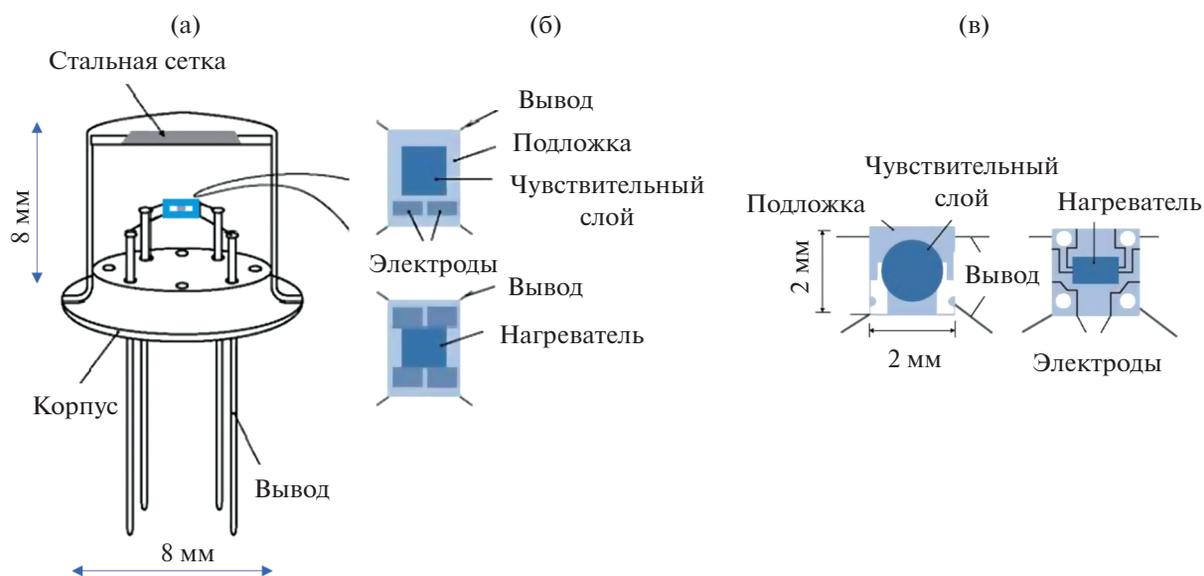


Рис. 1. Внешний вид полупроводникового металлооксидного сенсора в корпусе TO-8 (а) и структура чувствительных элементов сенсоров Figaro (б) и Fis SP3SAQ201E (в).

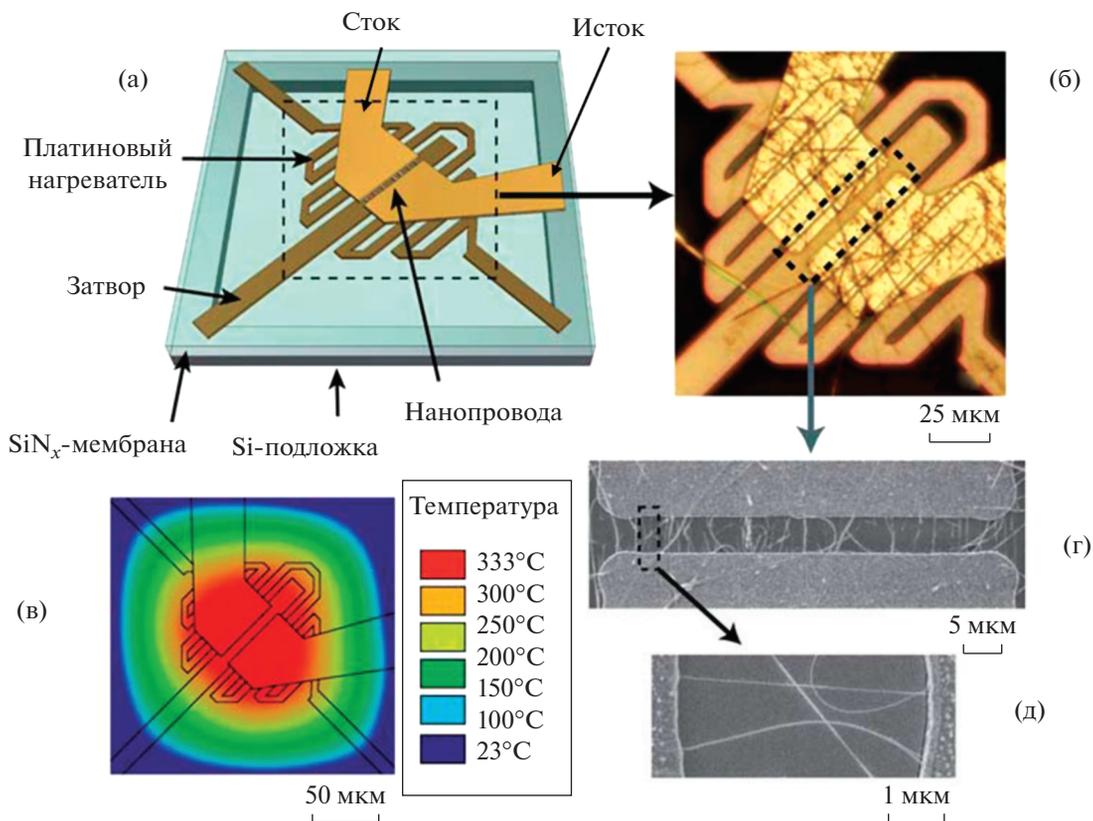
**Полевые транзисторы.** В современных сенсорах на основе полевых транзисторов (ПТ) используется принцип действия МДП-транзистора с индуцированным каналом. Он основан на возможности с помощью металлического электрода (затвора) со слоем газочувствительного оксида металла, отделенного от полупроводника (подложки из р-Si) тонким слоем диэлектрика, управлять током стока, протекающим между электродами истока и стока [58]. Помимо изменения тока, изменения других параметров полевого транзистора – порогового напряжения и подпороговой модуляции – также можно применять для идентификации газов-аналитов, в отличие от

кондуктометрических газовых датчиков, где используется только изменение сопротивления чувствительного слоя. Например, в работе [57] объединены управление температурой и напряжением затвора для модуляции газочувствительных свойств нанопроводов SnO<sub>2</sub> (рис. 2).

Рассматривая результаты как идентифицирующий отпечаток пальца, идентификация аналита достигается с помощью статистической процедуры распознавания образов – линейного дискриминантного анализа. Очевидно, что этот интересный метод может быть применен к другим нанопроволочным системам и очень перспективен.

Таблица 1. Примеры аналитических возможностей твердотельных газовых сенсоров на основе оксидов металлов

Газ-аналит	Диапазон определяемых содержаний	Рабочая температура, °С	Чувствительный материал	Литература
NH <sub>3</sub>	100–1000 ppm	25	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /PANI (полианилин)	[32]
H <sub>2</sub>	20–10000 ppm	250	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /PdO <sub>x</sub>	[33]
H <sub>2</sub> S	330 ppb–10 ppm	100	WO <sub>3</sub>	[36]
CH <sub>4</sub>	50–1000 ppm	360–470	SnO <sub>2</sub> /Pt	[41]
CO(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2–400 ppm	350–425	TiO <sub>2</sub>	[46]
O <sub>3</sub>	100 ppb–1000 ppm	200–400	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[53]
H <sub>2</sub>	50–500 ppm	450	SnO <sub>2</sub>	[54]
NO <sub>2</sub>	1–100 ppm	250	CuO/ZnO	[55]
CO	100–3000 ppm	300–470	SnO <sub>2</sub> /Pd	[56]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	5–300 ppm	300–360	SnO <sub>2</sub>	[57]



**Рис. 2.** Схематическое изображение полупроводникового газового сенсора типа “полевой транзистор”. Чувствительный элемент в форме массива нанопроволок расположен на верхней поверхности мембраны в центре нагревателя (а). Оптическое изображение сенсорного устройства (б). Распределение температуры в сенсоре по результатам теплового моделирования (в). Сканирующие электронно-микроскопические изображения центральной части датчика на основе нанопроволок SnO<sub>2</sub>: (г) – вид всей активной области датчика, (д) – вид указанной области (повернуто по часовой стрелке на 90), на которой показаны две нанопроволоки SnO<sub>2</sub>, соединяющие сток и исток (адаптировано из работы [57]).

Наноматериалы из полупроводниковых оксидов металлов [59] характеризуются большими отношениями поверхности к объему, что способствует их высокой газовой чувствительности, быстрому отклику и небольшому времени восстановления газовых сенсоров [60, 61]. К примеру, ПТ на основе нанопроволок In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> был использован для определения NO<sub>2</sub> (предел обнаружения 500 ppb) и NH<sub>3</sub> (предел обнаружения 0.02 об. %) [62]. В работе [63] в ПТ с затвором из SnO<sub>2</sub> стоком и истоком служили наноленты SnO<sub>2</sub> : Sb, для NO<sub>2</sub> достигнут предел обнаружения 10 ppb (эпитаксиальные высокоупорядоченные наноленты Sb : SnO<sub>2</sub> были выращены по механизму “пар–жидкость–твердое тело” при температурах от 700 до 1000°C при использовании массового соотношения Sb : SnO<sub>2</sub> 0.15 ± 0.05).

Модификация поверхности наноматериалов с помощью Pd, Pt, Ag или Au используется для улучшения свойств газочувствительных полевых транзисторов. В частности, сенсорные матрицы, декорированные золотом, демонстрируют

более чем на три порядка большую реакцию на воздействие 100 ppb CO в смеси газов при комнатной температуре со временем отклика около 4 с, а предел обнаружения CO равен 500 ppb [64]. Показано [60], что декорирование наночастицами палладия на основе SnO<sub>2</sub> нанопроволок позволило использовать такие сенсоры для определения H<sub>2</sub> в диапазоне концентраций от 10 до 2500 ppb.

Газочувствительные полевые транзисторы и конденсаторы на основе карбида кремния (SiC) используются в условиях высоких температур (до 600°C) и агрессивных сред, например, для контроля сгорания в выхлопных трубах автомобилей, на тепловых электростанциях, в системах мониторинга качества воздуха [65, 66].

В работе [67] показано, что полевой SiC транзистор с затвором из пористого иридия поверх чувствительного слоя из тонкой пленки WO<sub>3</sub> при измерении тока стока в качестве аналитического сигнала дает отклик в 3 мкА на 100 ppb бензола (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) при 300°C. Пределы обнаружения бензола, формальдегида и нафталина достигали 0.5 ppb

при 320°C. В работе [68] исследованы МДП-конденсаторы на основе SiC с затвором Pt/TaO<sub>x</sub> в широком диапазоне относительной влажности (от 15 до 45% RH). Чувствительность по отношению к водороду составила 1 ppm (при 260°C) и к монооксиду углерода (при 240°C) и достигала 20 ppm для этена при 320°C, причем изменения влажности не влияли на эти показатели.

Газовые датчики на полевых транзисторах имеют следующие важные достоинства: 1) способны работать при комнатной температуре (кондуктометрические датчики обычно работают при 200–400°C); 2) позволяют применять различные чувствительные материалы, тем самым повышая вероятность создания чувствительной поверхности для чувствительного и селективного детектирования аналитов; 3) благодаря очень малым размерам и совместимости с “кремниевой” технологией изготовления они могут быть использованы в составе мультисенсорных матриц [60].

#### ГАЗОВЫЕ ДАТЧИКИ С ПРИМЕНЕНИЕМ 2D МАТЕРИАЛОВ

**Углеродные наноматериалы** в основном включают графен и углеродные нанотрубки (УНТ). Графен имеет толщину порядка размера атома, поэтому каждый атом графена можно считать поверхностным атомом и, как следствие, каждый атом может участвовать во взаимодействии с газом, что обуславливает сильный сенсорный отклик такого материала [69]. Принцип действия первого графенового газового датчика заключался в изменении его электропроводности за счет молекул газа, адсорбированных на поверхности графена и действующих как доноры (например, NH<sub>3</sub>, CO, этанол) или акцепторы (например, NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, йод), подобно металлооксидным сенсорам [70]. Принципиальным недостатком сенсоров на основе графена и углеродных наноматериалов вообще является то, что энергия связи с ними хемосорбированной молекулы или атома имеет тот же порядок величины, что и энергия связи C–C. Поэтому попытка десорбировать аналит с поверхности графена с высокой вероятностью приводит к разрушению самого материала. Это обуславливает недолговечность сенсора на основе углеродных наноматериалов.

Новые функциональные наноматериалы на основе графена [71], в том числе оксид графена [72] и восстановленный оксид графена [73], привлекают все большее внимание в силу их высокой чувствительности к различным газам при комнатной температуре: NH<sub>3</sub> (сенсорный отклик около 15 в диапазоне от 6.5 до 600 ppm) [74], NO<sub>2</sub> и O<sub>3</sub> (500 ppb) [75], SO<sub>2</sub> (2000 ppm) [76]. Детальный обзор современного прогресса в применении гра-

фена, его производных и графеноподобных материалов для совершенствования технологий детектирования газов дан в публикациях [77, 78].

Структуру УНТ можно представить в виде цилиндров, состоящих из свернутых графеновых слоев. Углеродные нанотрубки можно разделить на одностенные, состоящие из одного графенового слоя (**ОУНТ**), и многостенные, состоящие из нескольких концентрически расположенных слоев (**МУНТ**) [79]. Высокие адсорбционная способность, удельная поверхность, чувствительность, а также гибкость и возможность функционализации поверхности позволяют использовать УНТ для определения чрезвычайно малых концентраций газов, таких как пары спирта, аммиак, углекислый газ и оксиды азота, приводящих к значительным изменениям емкости и сопротивления УНТ, [50, 80–82]. Известно несколько типов газовых сенсоров на основе УНТ: сорбционные (резистивные), ионизационные, емкостные и датчики с использованием смещения резонансной частоты [49, 83, 84]. Однако неполная обратимость хемосорбции сильно мешает массовому применению таких материалов в качестве сенсоров.

Газовые сенсоры сорбционного типа представляют наиболее многочисленную группу газовых датчиков [85]. При хемосорбции молекула газа отдает или забирает электрон у нанотрубки. Это приводит к изменениям электрических свойств УНТ. Существуют газовые сенсоры на основе чистых однослойных и многослойных УНТ, а также на основе УНТ, модифицированных функциональными группами, металлами, полимерами и оксидами металлов, [50, 85, 86]. Например, в работе [87] сорбционные УНТ-сенсоры использованы для определения NH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> и органических соединений с пределами обнаружения около 40 ppb для NO<sub>2</sub> и около 250 ppb для нитротолуола в диапазоне их концентраций до 100 ppm. Газочувствительные характеристики некоторых газовых сенсоров на основе УНТ приведены в табл. 2.

**Дихалькогениды и графеноподобные материалы.** В последние годы опубликованы обзоры [93, 94] по 2D-материалам для газовых датчиков. К таким материалам относятся дихалькогениды (MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub> и др.), которые проявляют полупроводниковые свойства (обладают прямой или косвенной запрещенной зоной, перестраиваемой в зависимости от количества слоев), а также материалы, состоящие из атомных монослоев: фосфорен (черный фосфор), германен (германий), силицен (кремний) [95]. В обзоре [95] описано использование 2D материалов не только в сенсорах резистивного типа и полевых транзисторах, но также и в импедансных, оптических и кварцевых микробалансных газовых датчиках. В табл. 3 приведены некоторые из наиболее много-

**Таблица 2.** Примеры аналитических возможностей твердотельных газовых сенсоров на основе углеродных нанотрубок

Газ-аналит	Диапазон определяемых содержаний	Рабочая температура, °С	Чувствительный материал	Литература
O <sub>2</sub>	10 ppm	35	ОУНТ–TiO <sub>2</sub>	[88]
CO	10–50 ppm	150	МУНТ–WO <sub>3</sub>	[89]
NH <sub>3</sub>	60–800 ppm	25	МУНТ–SnO <sub>2</sub>	[90]
H <sub>2</sub>	5–500 ppm	25	МУНТ–Pd–Pt	[91]
NO <sub>2</sub>	0.01–10 ppm	25	ОУНТ	[92]

**Таблица 3.** Примеры аналитических возможностей твердотельных газовых сенсоров с использованием дихалькогенидов

Материал	Тип сенсора	Аналит	Предел чувствительности	Литература
MoS <sub>2</sub>	Резистивный	NO <sub>2</sub>	120 ppb	[96]
MoS <sub>2</sub>	Полевой транзистор	NO <sub>2</sub>	20 ppb	[97]
WS <sub>2</sub>	Импедансный	Метанол	5.6 ppm	[98]
Фосфорен	Резистивный	NH <sub>3</sub>	5 ppb	[99]

обещающих результатов, полученных при комнатной температуре, а устройство сенсора на основе фосфорена показано на рис. 3.

Молекулы воды, как и другие молекулы газа-аналита, легко адсорбируются на поверхности 2D-материалов и могут разрушать ее. Влияние влажности на реакцию должно быть сведено к минимуму, а достичь этой цели можно с применением фильтров водяных паров или увеличением рабочей температуры сенсоров. Стабильность сенсорного отклика в течение нескольких месяцев является другим решающим фактором для таких датчиков. Халькогениды, как и углеродные материалы, окисляются на воздухе при повышенных температурах, необходимых для десорбции аналита. Например, самый популярный материал этого типа, MoS<sub>2</sub>, быстро превращается в оксид при температуре выше 3500°С. Возможно, покрытие 2D материалов оксидом металла или полимерной пленкой в некоторой степени может предотвратить этот процесс [95]. Результативность этой меры при длительной эксплуатации сенсора в течение нескольких месяцев и даже лет вызывает сомнения: эффективно подавить диффузию может только покрытие толщиной более ~10 мкм, однако оно, очевидно, подавляет отклик и к целевому аналиту тоже.

### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ

В основе функционирования сенсоров данного типа лежат электрохимические окислительно-

восстановительные процессы, в которых восстановление (катод) и окисление (анод) разделены пространственно, что позволяет управлять ими не только с помощью варьирования температуры и оптимального выбора катализатора, как в полупроводниковых и термокаталитических сенсорах, но и путем выбора оптимального электродного потенциала. Эта дополнительная возможность позволяет в ряде случаев повысить селективность процесса и соответственно сенсора.

В большинстве случаев используют протон-проводящий полимерный электролит (полимерный мембранный материал Нафтион, высокотемпературный кислородпроводящий электролит – оксид циркония, стабилизированный иттрием, и иногда фторпроводящий электролит – трифторид лантана, легированный фторидом бария или стронция).

В случае применения низкотемпературного полимерного электролита датчик состоит из двух электродов – измерительного (газопроницаемой пленки с нанесенным катализатором из Pt, Pd, Au, Re и др.) и референсного (электрода сравнения). Принцип действия потенциометрических твердотельных сенсоров основан на измерении разности потенциалов между измерительным электродом и электродом сравнения. Ионный протонный поток в твердых электролитах приводит к образованию двойного слоя зарядов и возникновению ЭДС [5], которая в соответствии с законом Нернста пропорциональна логарифму концентрации аналита. Это позволяет установить

однозначное соответствие между ЭДС сенсора и концентрацией анализата.

Наиболее изученными и применяемыми кислородпроводящими (оксидными) твердыми электролитами, обладающими кристаллической структурой, являются материалы на основе оксида циркония, пирохлоры, перовскиты [100]. Уделяется внимание также и фторпроводящим электролитам, например  $\text{Me}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$  ( $\text{Me} - \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}, \text{a Ln} - \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Tm}, \text{Lu}$ ) [101].

К преимуществам сенсоров такого типа относятся линейная зависимость выходного сигнала от логарифма концентрации анализата, высокая точность и хорошая воспроизводимость результатов. Однако эта же логарифмическая зависимость является и существенным ограничением: такие сенсоры малопригодны для сравнительно небольших изменений концентрации, например, при необходимости контроля вариации концентрации кислорода в обитаемых помещениях. Их чувствительность и селективность обеспечиваются типом катализаторов, а также подбором рабочих температур сенсора.

Значительное число современных исследований сосредоточено на разработке датчиков на основе электролитов из стабилизированного иттрием циркония (YSZ) и натриевого суперионного проводника (NASICON). Использование NASICON в сочетании с  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZnO-TiO}_2$  позволило достичь практически линейного в логарифмическом масштабе отклика ( $-90$  мВ/декада) сенсора на аммиак в диапазоне от 50 до 1000 ppm при  $350^\circ\text{C}$ , а в сочетании с  $\text{Cd}_3\text{O}_2\text{SO}_4$ , допированным CdS, достигался отклик  $-390$  мВ/декада при определении  $\text{Cl}_2$  при  $200^\circ\text{C}$  с очень высокой селективностью в присутствии  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$  [102].

Обнаружение NO при концентрациях на уровне ppm в выхлопных газах представляет большой интерес из-за все более жестких правил выбросов. С этой точки зрения интересны результаты работы [103], где предложены датчики на основе Pt/YSZ, функционирующие в режиме импульсной поляризации. Они показали высокую чувствительность к NO (75 мВ/декада) для диапазона концентраций 5–150 ppm при  $420^\circ\text{C}$  в модельной атмосфере 10%  $\text{O}_2$ , 3%  $\text{H}_2\text{O}$  абс. в  $\text{N}_2$  и скорости потока 1 л/мин.

Пожалуй, самый распространенный сенсор – это лямбда-зонд в автомобилях [104] с твердым электролитом из YSZ-керамики. Как правило, датчик выполняется в виде закрытой с одного конца пробирки из YSZ, внутри и снаружи стенки пробирки покрывают толстополеночным электродным материалом, содержащим платину, который одновременно является катализатором окислительно-восстановительных электрохими-

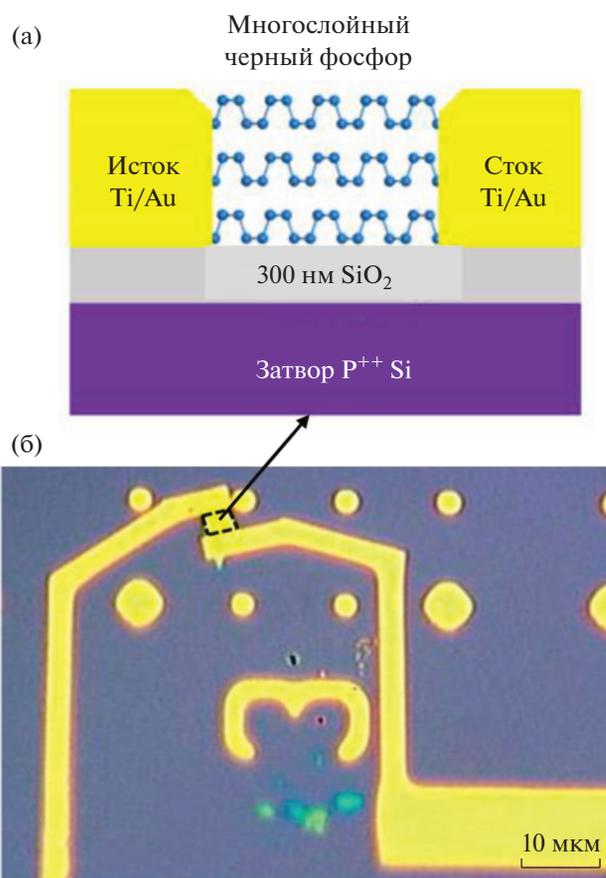


Рис. 3. Схематическая структура (а) и микрофотография газочувствительного полевого транзистора (б) на основе фосфорена (адаптировано из работы [99]).

ческих реакций. Один из электродов омывается горячими выхлопными газами (внешняя сторона датчика), а второй – воздухом из атмосферы (внутренняя сторона датчика) (рис. 4).

Лямбда-зонд обеспечивает эффективное определение концентрации кислорода в отработавших газах после разогрева до температуры выше  $300^\circ\text{C}$ . Резкое изменение ЭДС такого сенсора происходит вблизи стехиометрического соотношения расходов воздуха и кислорода (массовое отношение расходов воздуха и бензина в двигателе около 14.7), что позволяет эффективно поддерживать оптимальную работу двигателя как на стехиометрических, так и на обедненных смесях, применяемых в настоящее время.

В твердоэлектролитных сенсорах на полевых транзисторах между металлическим контактом затвора транзистора и кремнием нанесен слой твердого электролита, обеспечивающий селективность прибора. Взаимодействие определяемого компонента с материалом затвора вызывает изменение электрического поля в области затвора и, следовательно, порогового потенциала и тока в

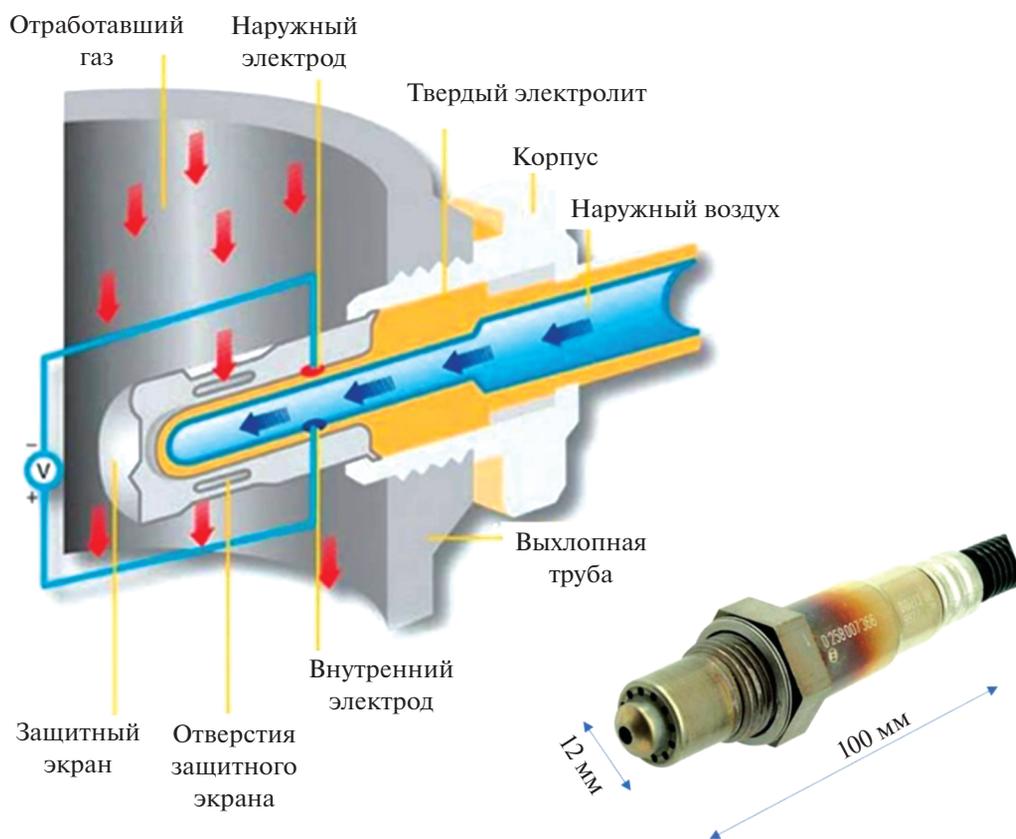


Рис. 4. Внутренняя структура и внешний вид электрохимического датчика кислорода (лямбда-зонда).

транзисторе, что и обуславливает аналитический сигнал (напряжение или емкость).

Применение протонпроводящих твердых электролитов (Нафийон, гидрофосфат циркония и др.) в качестве подзатворного слоя дало возможность ускорить отклик сенсора с палладиевым затвором при комнатной температуре по сравнению с обычными сенсорами водорода на основе МДП-структур (металл/диэлектрик/полупроводник) [105]. Чувствительность к водороду составляла около 120 мВ/декада концентрации, а время отклика не превышало 10 мин.

Разработаны водородные МДП-датчики с твердым электролитом на основе  $ZrO_2$  и  $CeO_2$  и электродами из Pt/Pd, способные работать в широком интервале температур ( $ZrO_2$  — начиная со  $100^\circ C$ ,  $CeO_2$  — начиная с  $20^\circ C$ ) и концентраций водорода (до 1 об. %) с чувствительностью не менее 10 ppb [106]. Они не боятся термоударов, нечувствительны к содержанию в атмосфере  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $O_2$ , а время отклика составляет 10 с.

В работе [107] для определения концентрации фтора и фторидов при комнатной температуре предложено использовать МДП-структуры со слоем твердого фторпроводящего электролита  $LaF_3$ . В качестве подложки использовали крем-

ний, а в качестве омического контакта применяли слой алюминия. Для определения фторуглеродов при температуре до  $500^\circ C$  применяли сенсор на основе монокристаллического SiC. В качестве омического контакта в этом случае наносили слой вольфрама или никеля, защищенного от окисления слоем платины. Среднее значение чувствительности, измеренной в широком интервале концентраций фтора от 0.025 до 10 ppb, составило  $28 \pm 0.5$  мВ/декада, порог детектирования — около 10 ppb.

Недостатками МДП-сенсоров является высокая (помеховая) чувствительность к парам воды, а также склонность к отравлению (необратимому ингибированию) за счет летучих соединений серы и некоторых других органических соединений.

#### ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ

Термоэлектрические газовые датчики более или менее условно можно разделить на прямые и косвенные [108]. В обоих случаях используется эффект Зеебека, возникающий при наличии разности температур между двумя точками проводника или полупроводникового материала, которая и приводит к разности напряжений между

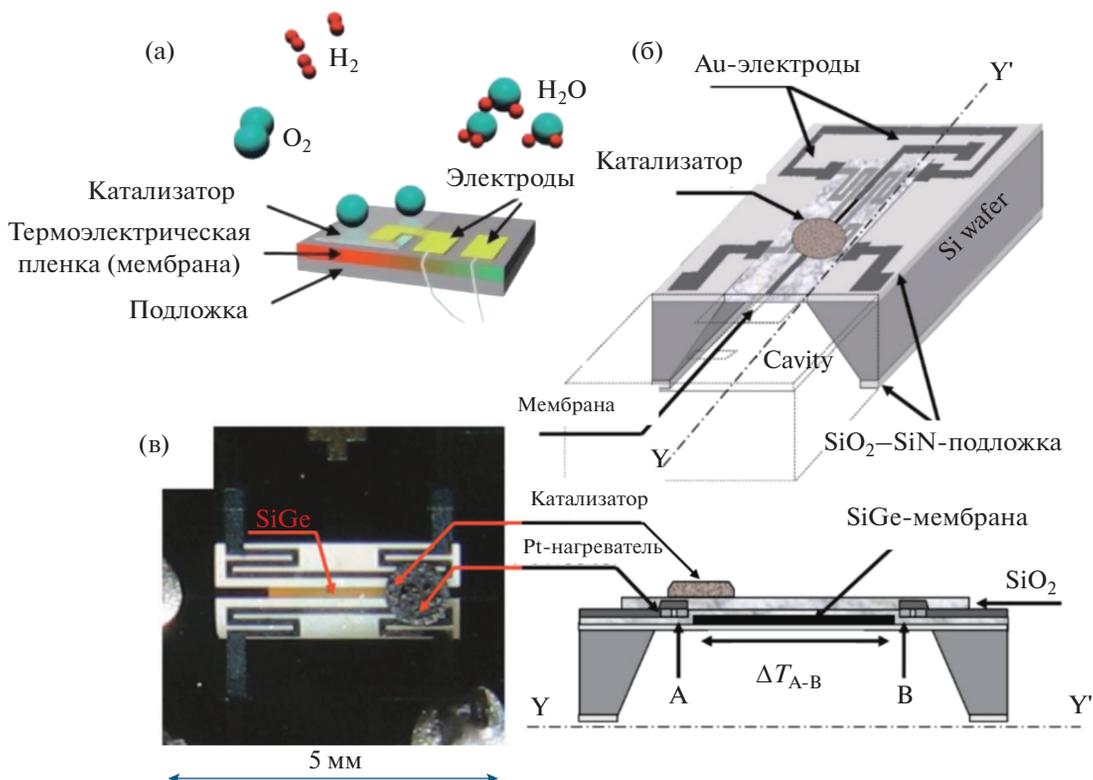


Рис. 5. Принцип действия (а), схема устройства (б) и микрофотография (в) термоэлектрического сенсора (адаптировано из работы [110]).

этимися точками. В косвенных термоэлектрических сенсорах для определения газа-аналита используется тепло экзотермической реакции горючего анализата со слоем катализатора, размещаемого на одном из концов планарного газочувствительного проводника (мембране). В этом функционировании термоэлектрических сенсоров похоже на работу термохимических датчиков пеллисторного типа [1, 2, 19], однако, в отличие от последних, газочувствительным параметром является термоэлектрическая ЭДС.

С помощью косвенных термоэлектрических сенсоров возможно определение водорода [109, 110] и углеводородов [110, 111]. В работе [111] описан компактный газоселективный датчик, созданный по технологии микроэлектромеханических систем, в котором использованы чувствительные слои с катализаторами Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt, Pd, Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и Pt/Al<sub>2</sub>O для обнаружения, по мнению авторов, H<sub>2</sub>, CO и CH<sub>4</sub> в выдыхаемом человеком воздухе (рис. 5). Сенсорную мембрану изготавливали из SiGe, обладающего превосходными термоэлектрическими свойствами, высокой проводимостью, большим коэффициентом Зеебека и хорошей совместимостью с промышленным комплементарным оксидно-металлическим полупроводниковым процессом (КМОП) изготовления [112, 113]. Газочувствительные характери-

сти изучены для модельной дыхательной газовой смеси 100 ppm H<sub>2</sub>, 25 ppm CO, 50 ppm CH<sub>4</sub> и 199 ppm CO<sub>2</sub> в воздухе. Благодаря высокой температуре на катализаторе Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (320°C) окислялись все три газа, в то время как на Pt, Pd, Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (200°C) окислялись CO и H<sub>2</sub>, а на Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (125°C) – избирательно только H<sub>2</sub>. Сенсорный отклик к компонентам смеси, определяемый как  $\Delta V = \alpha \Delta T$  ( $\alpha$  – коэффициент Зеебека термоэлектрической пленки легированного бором Si<sub>0.8</sub>Ge<sub>0.2</sub>), варьировался в диапазоне от 20 до 300 мкВ.

В прямых термоэлектрических датчиках эффект Зеебека измеряется на пластине из газочувствительного материала [114–117], в котором плотность свободных электронов и/или дырок или, другими словами, уровни Ферми непосредственно зависят от изменения концентрации анализируемого газа. Аналогичная ситуация имеет место и в случае кондуктометрических полупроводниковых газовых сенсоров, поскольку в обоих случаях хемосорбция газа-аналита меняет электронную плотность, однако измеряемые величины отличаются. В кондуктометрических сенсорах измеряется сопротивление полупроводникового материала, тогда как в прямых термоэлектрических датчиках измеряется термоэлектрическая

ЭДС и разность температур на концах полупроводниковой подложки, поддерживаемая нагревателем. При этом термоЭДС, в отличие от проводимости, не зависит от геометрии газочувствительной пластины (пленки) [108, 118].

Комбинированный резистивный и термоэлектрический сенсор на основе пленки  $\text{BaFe}_{(1-x)-0.01}\text{Al}_{0.01}\text{Ta}_x\text{O}_{3-\delta}$  [119] показал, что коэффициент Зеебека почти линейно зависит от парциального давления кислорода ( $P_{\text{O}_2}$ ) и изменяется в логарифмической шкале с наклоном около  $-38$  мкВ/К на декаду  $P_{\text{O}_2}$  в диапазоне температур от 600 до 850°C. Термоэлектрический углеводородный датчик для бортовой диагностики катализатора окисления дизельного топлива изготовлен по толстопленочной технологии [120]. Термопары Au–Pt напечатаны на изолирующих сенсорных подложках из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В качестве каталитического материала, покрывающего одну сторону датчика, использовали 1 мас. % Pt– $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Показано, что, применяя девять термопар, можно получить чувствительность к  $\text{C}_3\text{H}_6$  до 0.1 мкВ/ppm в диапазоне концентраций от 200 до 2350 ppm.

## ОПТИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ

**Недисперсионный инфракрасный метод (NDIR)** основан на измерении поглощения ИК-излучения газом-аналитом в ИК-области спектра. Конструктивно NDIR-датчик состоит из источника ИК-излучения (светодиод, тепловой источник или, в редких случаях, диодный или квантово-каскадный лазер), измерительной камеры, куда подается тестируемая газовая смесь, и ИК-детектора (фотодиод). При попадании газа в камеру свет с определенной длиной волны, соответствующей полосе поглощения газа-аналита, поглощается, и интенсивность излучения, попадающего в фотоприемник, уменьшается, что приводит к изменению электрического сигнала фотоприемника. Основные преимущества ИК-датчиков газа — это относительная взрывобезопасность, независимость показаний от концентрации кислорода, возможность определять высокие концентрации (до 100 об. %) газов-аналитов. Существенным преимуществом по сравнению с полупроводниковыми и термокаталитическими сенсорами является более высокая селективность при определении концентраций простых молекул ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ , CO) при условии, что в газе отсутствуют более сложные молекулы, чей спектр перекрывается со спектром газа-аналита. Селективное определение более сложных газов возможно с применением методов хемометрики. Недостатками является сравнительно высокий порог детектирования (например, около 0.1 об. % для метана), чувствительность оптической системы к ударам и

вибрации, невозможность определять концентрации неактивных в ИК-области газов (например, водорода).

В настоящее время компании Dynament (Великобритания), Honeywell (США), Alpha Sense (Великобритания), Figaro (Япония) производят целую гамму миниатюрных NDIR-газовых сенсоров. К примеру, Premier-серия датчиков Dynament предназначена для определения таких газов, как метан (концентрация от 0.1 до 100%), пропан, пропилен, пентан, бутан, гексан, этан, этанол, этилен, оксид этилена, изопропанол, уксусная кислота, метанол, бромметан, толуол (до 5 об. %; селективное определение этих газов невозможно),  $\text{CO}_2$  (с порогом детектирования от 10 до 200 ppm в зависимости от диапазона концентраций, например от 100 до 2000 ppm [121]). Российская компания ООО «Оптосенс» (Санкт-Петербург) предлагает оптические датчики на метан и углекислый газ (концентрация от 0.1 до 100% и от 0.01 до 10000 ppm соответственно) с ультранизким энергопотреблением (~30 мА) с полностью цифровым или цифро-аналоговым интерфейсом, работающие в широком диапазоне температур [122] (рис. 6).

**Волоконно-оптические датчики** состоят из чувствительного слоя, оптического волокна и подложки. Оптическое волокно закрепляется на подложке, чтобы частично подвергнуть чувствительный слой (мембрану) воздействию света. Чувствительная мембрана помещается над волокном, где и происходит взаимодействие между анализируемым веществом и чувствительным слоем. Газы-аналиты адсорбируются этим слоем, что приводит к изменениям его оптических характеристик (коэффициент преломления, коэффициент пропускания).

*Пример.* В работе [123] изучена чувствительность датчика с мембраной на основе наночастиц ZnO к ацетону, аммиаку и этанолу в диапазоне концентраций от 50 до 250 ppm. Показано, что в этом интервале относительное изменение интенсивности излучения для спектральной линии 680 нм варьируется от 2 до 12%.

## АКУСТИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ

К настоящему времени исследовано несколько типов акустических газовых датчиков, основными из которых являются сенсоры с применением поверхностных акустических волн и кварцевых микровесов [19, 20, 124].

**Датчики на поверхностных акустических волнах** относятся к классу микроэлектромеханических систем, в которых используется модуляция поверхностных акустических волн при взаимодействии с материалом, помещенным вблизи поверхности пьезоэлектрической подложки. По-



Рис. 6. Внутреннее строение оптического недисперсионного инфракрасного сенсора (адаптировано из работы [122]).

верх подложки наносятся два гребневых преобразователя: первый конвертирует электрический сигнал в акустические волны, второй преобразовывает эту волну обратно в электрический сигнал (рис. 7). Изменения в амплитуде, фазе, частоте между входным и выходным электрическими сигналами используются для определения свойств определяемого газа.

*Пример.* В качестве датчика на аммиак в работе [125] использовали резонатор поверхностной акустической волны (ПАКВ) с композитной пленкой  $ZnO/SiO_2$ . Композитные пленки были нанесены на поверхность ПАКВ-устройств зольгель-методом. Датчик с отношением  $ZnO-SiO_2$  1 : 2 показал наилучшие характеристики, его отклик (сдвиг частоты) составил 1.132 кГц при 10 ppm  $NH_3$ , что значительно выше, чем для чистой пленки  $ZnO$ . Датчик обладает хорошей селективностью, обратимостью и стабильностью при комнатной температуре.

**Кварцевые микровесы** (quartz crystal microbalance) – инструмент измерения массы, принцип работы которого основан на зависимости частоты колебаний кварцевого резонатора (датчика мик-

ровесов) от массы вещества, нанесенного на его поверхность. При изменении массы на поверхности кристалла из-за адсорбции аналита изменяется резонансная частота кристалла, которая может коррелировать с его концентрацией.

*Пример.* В работе [126] изучен газовый датчик с чувствительным слоем из алмазного порошка, нанесенным методом струйной печати. Датчик подвергали воздействию низкой концентрации аммиака, паров ацетона и различных уровней влажности. Исследованы импедансные характеристики на собственной резонансной частоте, равной 10 МГц. Для аммиака (50 ppm) наблюдали сдвиг частоты на 38 Гц, а для паров ацетона (1 об. %) – на 120 Гц. Датчик также чувствителен к влажности, частотные сдвиги 63 и 147 Гц получены при изменении относительной влажности от 0% RH до 50% RH и 75% RH соответственно.

\*\*\*

Таким образом, химические газовые сенсоры дают возможность определять концентрации химического компонента в смеси газов и относятся

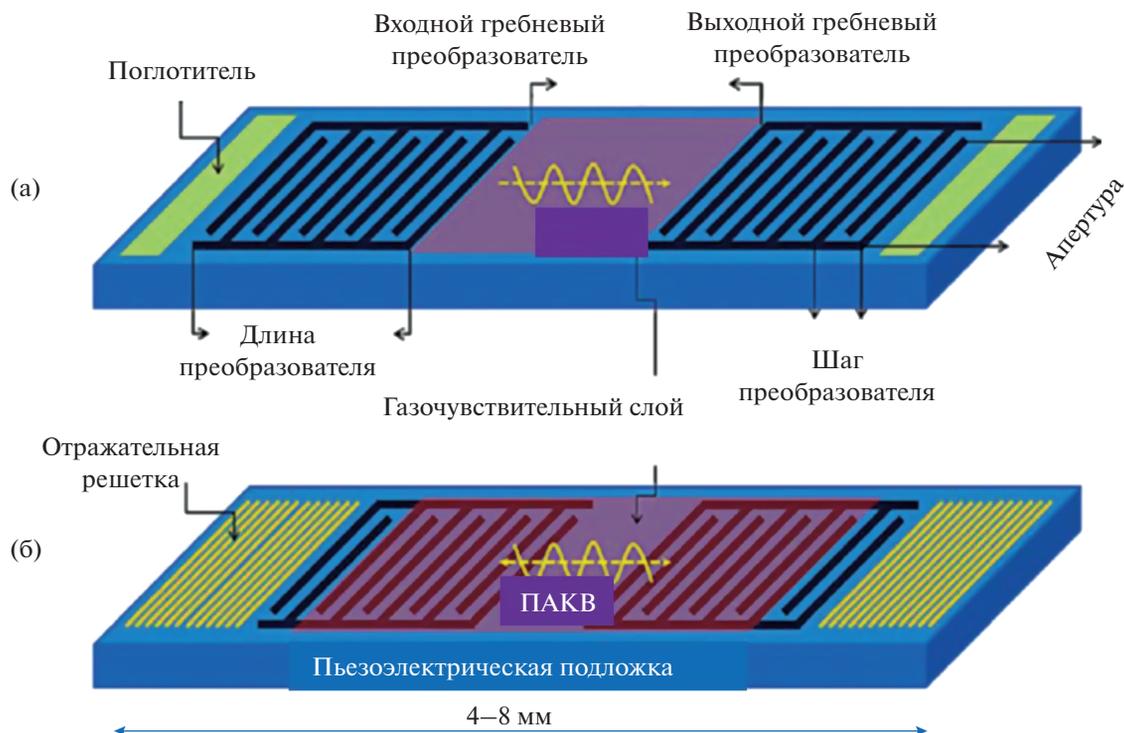


Рис. 7. Схемы газочувствительных устройств на поверхностных акустических волнах двух типов: (а) — линия задержки, (б) — резонатор (адаптировано из работы [77]).

к числу устройств, определяющих развитие современной аналитической химии. По оценке компании Yole Development (Франция) [127], в 2018 г. наибольшая доля (44%) на рынке газовых сенсоров представлена электрохимическими датчиками. Следующими по объему использования являются металлооксидные (38%) и инфракрасные (15%) датчики, все прочие типы сенсоров в совокупности составляют долю чуть более 3%. Твердотельные газовые сенсоры представляют один из классов химических сенсоров, которые формируют аналитический сигнал, несущий информацию о концентрации аналита. Этот процесс осуществляется либо с использованием хемосорбционных материалов (катализаторы, металлооксиды, 1D и 2D материалы), либо путем регистрации изменений физических характеристик чувствительного материала — спектра поглощения света, коэффициента поглощения, фотолюминесценции, смещения резонансных частот поверхностных акустических волн и т.д. В отличие от сенсоров физических величин, таких как акселерометры, расходомеры, температурные датчики и пр., которые отслеживают изменения одной переменной, газовый анализ гораздо сложнее из-за двух основных проблем. Это — перекрестная чувствительность и низкая селективность: газовые датчики всегда обнаруживают газы в зависимости от их химических свойств, например, окислительно-восстановительных. На газо-

вый датчик при анализе смеси близких по свойствам газов будут воздействовать и нецелевые газы, которые имеют сходные химические характеристики. Основные направления в разработках твердотельных газовых сенсоров могут быть кратко сформулированы следующим образом.

1. Создание интеллектуальных сенсорных модулей, предназначенных для определения текущей концентрации газообразных веществ в воздухе и передачи данных измерений в цифровом виде, работающих при комнатной (или вблизи нее) температуре. Кроме того, они должны иметь малый объем, быть достаточно селективными, дешевыми и легко совместимыми с интегральными схемами. Имеется несколько подходов, способствующих решению указанной задачи:

- использование в качестве основания подложки или мембраны из нанопористых материалов;
- формирование чувствительных слоев газового сенсора с большой удельной поверхностью на основе 1D–3D наноструктур;
- химическая модификация каталитическими материалами и соединениями;
- использование чувствительных слоев, отклики которых изменяются в зависимости от концентрации аналитов и рабочей температуры устройства.

Все это в совокупности позволит увеличить чувствительность и селективность отклика к анализам, снизить потребляемую мощность и т.д.

2. Проблемы определения газов-аналитов, такие как низкая точность и перекрестная чувствительность, могут быть решены с помощью сенсорных матриц, элементы которых основаны на различных технологиях детектирования газов (полупроводниковые, оптические, электрохимические) и различных газочувствительных материалах. Основной принцип заключается в том, что матрица газовых датчиков генерирует различные сигналы, реагирующие на различные газы-аналиты, формируя в результате уникальный отпечаток газа. Для того чтобы отпечаток газа был легко идентифицируемым, выбор чувствительных материалов в матрице датчиков имеет решающее значение.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kamtrall P.* Химические сенсоры. М.: Научный мир, 2000. 144 с.
2. *Yamazoe N.* Toward innovations of gas sensor technology // *Sens. Actuators B.* 2005. V. 108. № 1. P. 2.
3. *Semiconductor Gas Sensors.* 2nd Ed. / Eds. Raivo Jaanisoo, Ooi Kiang Tan. Cambridge: Woodhead Publishing, 2020. 510 p.
4. *Korotcenkov G.* Chemical Sensors: Fundamentals of Sensing Materials. V. 1. General Approaches. N.Y.: Momentum Press, 2010. 380 p.
5. *Korotcenkov G.* Handbook of Humidity Measurement. V. 2. Electronic and Electrical Humidity Sensors. New York: CRC Press, 2019. 405 p.
6. *Blank T., Eksperiandova L., Belikov K.* Recent trends of ceramic humidity sensors development: A review // *Sens. Actuators B.* 2016. V. 228. P. 416.
7. *Sensor Systems for Environmental Monitoring.* V. 2. Environmental Monitoring / Ed. Campbell M. Amsterdam: Springer, 1997. 376 p.
8. *Fine G.F., Cavanagh L.M., Afonja A., Binions R.* Metal oxide semi-conductor gas sensors in environmental monitoring // *Sensors.* 2010. V. 10. P. 5469.
9. *Dey S., Dhal G.C.* Materials progress in the control of CO and CO<sub>2</sub> emission at ambient conditions: An overview // *Mater. Sci. Energy Technol.* 2019. V. 2. P. 607.
10. *Gas Sensor Market Size, Share & Trends Analysis Report by product, 2021–2028.* Grand View Research Report. 2021. Report ID 978-1-68038-083. 210 p. <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/gas-sensors-market> (25.03.2021).
11. *Degler D., Allmendinger F., Barsan N.* Ceramic sensors for industrial applications / Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. Amsterdam: Elsevier, 2020. P. 37.
12. *Neri G.* First fifty years of chemoresistive gas sensors // *Chemosensors.* 2015. V. 3. Article ID 3010001.
13. *Berganza C.J., Zhang J.H.* The role of helium gas in medicine // *Med. Gas Res.* 2013. V. 3. № 1. Article ID 18.
14. *Bocci V., Zanardi J., Travagli V.* Oxygen/ozone as a medical gas mixture. A critical evaluation of the various methods clarifies positive and negative aspects // *Med. Gas Res.* 2011. V. 1. № 1. Article ID 6.
15. *Rushman G.B., Davis N.H., Atkinson R.S.* A Short History of Anaesthesia: The First 150 Years. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1995. 218 p.
16. *Kononov A., Korotetsky B., Jahatspanian I., Gubal A., Vasiliev A., Arseniev A., Nefedov A., Barchuk A., Gorbunov I., Kozyrev K., Rassadina A., Iakovleva E., Sil-lanpää M., Safaei Z., Ivanenko N., Stolyarova N., Chuchina V., Ganeev A.* Online breath analysis using metal oxide semiconductor sensors (electronic nose) for diagnosis of lung cancer // *J. Breath Res.* 2020. V. 14. № 10. P. 016004.
17. *Мухамедиева Л.Н., Царьков Д.С., Озеров Д.С., Григорьев Г.Ю., Лагутин А.С., Набиев Ш.Ш., Васильев А.А., Малашевич С.В., Ставровский Д.Б.* Биомаркеры оксидативного стресса в выдыхаемом воздухе здорового человека и перспективные методы их анализа в условиях космического полета // *Авиакосмическая и экологическая медицина.* 2020. Т. 54. № 3. С. 5.
18. *Aroutiounian V.M.* Metal oxide gas biomarkers of diseases for medical and health applications // *Biomed. J. Sci. Tech. Res.* 2020. V. 22. P. 22328.
19. *Yunusa Z., Hamidon M.N., Kaiser A., Awang Z.* Gas sensors: A Review // *Sens. Transducers.* 2014. V. 168. P. 61.
20. *Nazemi H., Joseph A., Park J., Emadi A.* Advanced micro- and nano-gas sensor technology: A review // *Sensors.* 2019. V. 19. Article ID 1285.
21. *Hübert T., Boon Brett L., Palmisano V., Bader M.A.* Developments in gas sensor technology for hydrogen safety // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2014. V. 39. № 35. P. 20474.
22. *IDTechEx Report 2017. Environmental gas sensors 2017–2027.* 500 p. <https://www.idtechex.com/en/research-report/environmental-gas-sensors-2017-2027/500> (25.04.2021).
23. *Карпов Е.Ф., Буренберг И.Э., Басовский Б.И.* Автоматическая газовая защита и контроль рудничной атмосферы. М.: Недра, 1984. 285 с.
24. *Karpova E., Mironov S., Suchkov A., Karelin A., Karpov E.E., Karpov E.F.* Increase of catalytic sensors stability // *Sens. Actuators B: Chem.* 2014. V. 197. P. 358.
25. *Vasiliev A., Merzlikin S., Shakhnovich I., Sokolov A., Agafonov P.* Plug-and-play electronic unit for MOS and thermocatalytic gas sensors // *Proceedings.* 2017. V. 1. P. 603.
26. *Yamazoe N., Shimanoe K.* Receptor function and response of semiconductor gas sensor // *J. Sens.* 2009. Article ID 875704.
27. *Bochenkov V.E., Sergeev G.B.* Sensitivity, selectivity, and stability of gas-sensitive metal-oxide nanostructures / *Metal Oxide Nanostructures and Their Applications.* V. 3 / Eds. Ahmod Umar, Yoon-Bong Hahn. Valencia, California: American Scientific Publishers, 2010. P. 31.
28. *Yamazoe N., Shimanoe K.* Fundamentals of semiconductor gas sensors / *Semiconductor Gas Sensors.* 2nd

- Ed. / Eds. Raivo Jaaniso, Ooi Kiang Tan. N.Y.: Woodhead Publishing, 2020. P. 4.
29. Barsan N., Huebner M., Weimar U. Conduction mechanism in semiconducting metal oxide sensing films: Impact on transduction / *Semiconductor Gas Sensors*. 2nd Ed. Eds. Raivo Jaaniso, Ooi Kiang Tan. N.Y.: Woodhead Publishing, 2020. P. 39.
30. Обвинцева Л.А. Полупроводниковые металлооксидные сенсоры для определения химически активных газовых примесей в воздушной среде // *Рос. хим. журн.* 2008. Т. LII. № 2. С. 114.
31. Arsent'ev M.Y., Kalinina M.V., Koval'ko N., Simonenko T.L., Morozova L.V., Tikhonov P. A., Shilova O.A. Synthesis and sensor characteristics of nanoscale thin films in the  $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{SnO}_2$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{TbO}_x$ ( $\text{CeO}_x$ ) systems // *Inorg. Mater.: Appl. Res.* 2020. V. 11. № 2. P. 441.
32. Nie O., Pang Z., Lu H., Cai Y. Ammonia gas sensors based on  $\text{In}_2\text{O}_3$ /PANI hetero-nanofibers operating at room temperature // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2016. V. 7. № 1. P. 1312.
33. Inyawilert K., Wisitsoraat A., Liewhiran C., Tuantranont A., Phanichphant S.  $\text{H}_2$  gas sensor based on  $\text{PdO}_x$ -doped  $\text{In}_2\text{O}_3$  nanoparticles synthesized by flame spray pyrolysis // *Appl. Surface Sci.* 2018. V. 475. P. 191.
34. Staerz A., Somacescu S., Mauro M., Russ T., Weimar U., Barsan N.  $\text{WO}_3$  based gas sensors // *Proceedings*. 2018. V. 2. Article ID 826.
35. Xing R., Du Y., Zhao X. Gas sensor based on 3-D  $\text{WO}_3$  inverse opal: Design and applications // *Sensors*. 2017. V. 17. Article ID 710.
36. Li Z.H., Xie J., Hu X.D., Chen C., Xie L. Ultra-sensitive  $\text{H}_2\text{S}$  gas sensor based on  $\text{WO}_3$  nanocubes with low operating temperature // *Mater. Sci. Forum.* 2018. V. 939. P. 133.
37. Kumar R., Al-Dossary O., Kumar G., Umar A. Zinc oxide nanostructures for  $\text{NO}_2$  gas—sensor applications: A review // *Nano-Micro Lett.* 2015. V. 7. P. 97.
38. Qi J., Zhang H., Lu S., Li X., Zhang Y. High performance indium-doped ZnO gas sensor // *J. Nanomater.* 2015. Article ID 954747.
39. Yu Z., Gao J., Xu L., Liu T., Wang X., Suo H., Zhao C. Fabrication of lettuce-like ZnO gas sensor with enhanced  $\text{H}_2\text{S}$  gas sensitivity // *Crystals*. 2020. V. 10. № 3. P. 145.
40. Comini E., Faglia G., Sberveglieri G. Stable and highly sensitive gas sensors based on semiconducting oxide nanobelts // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 81. № 10. P. 1869.
41. Fedorenko G., Oleksenko L., Maksymovych N., Ripko O. Semiconductor gas sensors based on Pd/ $\text{SnO}_2$  nanomaterials for methane detection in air // *Nanoscale Res. Lett.* 2017. V. 12. Article ID 329.
42. Чегерева К.Л., Шапошник А.В., Москалев П.В., Звягин А.А. Селективное определение угарного газа единичным металлоксидным сенсором // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. № 4. С. 76.
43. Efimov A., Volkov I., Varfolomeev A., Vasiliev A. Tin oxide nanoparticles produced by spark ablation: synthesis and gas sensing properties // *Oriental J. Chem.* 2016. V. 32. № 6. P. 2909.
44. Pavelko R.G., Vasiliev A.A., Llobet E., Gisper-Guirado F., Barrabes N., Llorca J., Sevastyanov V. Crystallite growth kinetics of highly pure nanocrystalline tin dioxide: the effect of palladium doping // *Mater. Chem. Phys.* 2010. V. 121. № 1-2. P. 267.
45. Rzaiz J.M., Abass A.M. Review on:  $\text{TiO}_2$  thin film as a metal oxide gas sensor // *J. Chem. Rev.* 2020. V. 2. P. 114.
46. Maziarz W., Kusior A., Trenczek-Zajac A. Nanostructured  $\text{TiO}_2$ -based gas sensors with enhanced sensitivity to reducing gases // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2016. V. 7. P. 1718.
47. Sihar N., Tiong T.Y., Dee C.F., Ooi P.C., Mohamed M.A., Majlis B.Y. Ultraviolet light-assisted copper oxide nanowires hydrogen gas sensor // *Nanoscale Res. Lett.* 2018. V. 13. Article ID 150.
48. Ayeshe A.I., Alyafei A.A., Anjum R.S., Mohamed R.M., Abuharb M.B., Salah B., El Muraikhi M. Production of sensitive gas sensors using  $\text{CuO}/\text{SnO}_2$  nanoparticles // *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 2019. V. 125. Article ID 550.
49. *Semiconductor Gas Sensors / Eds.* Raivo Jaaniso, Ooi Kiang Tan. N.Y.: Woodhead Publishing, 2013. 552 p.
50. Seesaard T., Kerdcharoen T., Wongchoosuk C. Hybrid materials with carbon nanotubes for gas sensing / *Semiconducting Gas Sensors*. 2nd Ed. / Eds. Raivo Jaaniso, Ooi Kiang Tan. N.Y.: Woodhead Publishing, 2020. P. 186.
51. Sun D., Luo Y., Debliquy M., Zhang C. Graphene-enhanced metal oxide gas sensors at room temperature: A review // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2018. V. 91. P. 2832.
52. Zhang D., Chang H., Li P., Liu R., Xue Q. Fabrication and characterization of an ultrasensitive humidity sensor based on metal oxide/graphene hybrid nanocomposite // *Sens. Actuators B*. 2016. V. 225. P. 233.
53. Korotcenkov G., Brinzari V., Cho B. K.  $\text{In}_2\text{O}_3$ - and  $\text{SnO}_2$ -based thin film ozone sensors: Fundamentals // *J. Sens.* 2016. Article ID 3816094.
54. Vasiliev A.A., Varfolomeev A.E., Volkov I.A., Simonenko N.P., Arsenov P.V., Vlasov I.S., Ivanov V.V., Pisyakov A.V., Lagutin A.S., Jahatspanian I.E., Maeder T. Reducing humidity response of gas sensors for medical applications: Use of spark discharge synthesis of metal oxide nanoparticles // *Sensors*. 2018. V. 18. № 8. P. 2600.
55. Han T.H., Bak S.Y., Kim S., Lee S.H., Han Y.J., Yi M. Decoration of CuO NWs gas sensor with ZnO NPs for improving  $\text{NO}_2$  sensing characteristics // *Sensors*. 2021. V. 21. Article ID 2103.
56. Васильев А.А., Лагутин А.С., Набиев Ш.Ш. Оптимизация катализаторов окисления СО для термодинамических и полупроводниковых газовых сенсоров // *Журн. неорг. химии*. 2020. Т. 65. № 12. С. 1710. (Vasil'ev A.A., Lagutin A.S., Nabiev Sh.Sh. Optimization of CO oxidation catalysts for thermocatalytic and semiconducting gas sensors // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 12. P. 1948.)
57. Dattoli E.N., Davydov A.V., Benkstein K.D. Tin oxide nanowire sensor with integrated temperature and gate control for multi-gas recognition // *Nanoscale*. 2012. V. 4. P. 1760.

58. *Feng P., Shao F., Shi Y., Wan Q.* Gas sensors based on semiconducting nanowire field-effect transistors // *Sensors*. 2014. V. 14. № 9. P. 17406.
59. *Zappa D., Bertuna A., Comini E., Kaur N., Poli N., Sberveglieri V., Sberveglieri G.* Metal oxide nanostructures: preparation, characterization and functional applications as chemical sensors // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2017. V. 8. P. 1205.
60. *Zeng Z., Wang K., Zhang Z., Chen J., Zhou W.* The detection of H<sub>2</sub>S at room temperature by using individual indium oxide nanowire transistors // *Nanotechnology*. 2009. V. 20. № 4. Article ID 045503.
61. *Tseng A.C., Lynall D., Savelyev I., Blumin M., Wang S.* Sensing responses based on transfer characteristics of InAs nanowire field-effect transistors // *Sensors*. 2017. V. 17. P. 1640.
62. *Li C., Zhang D., Liu X., Han S., Tang T., Han J., Zhou C.* In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires as chemical sensors // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 82. № 10. P. 1613.
63. *Cai B., Zhao X., Pei T., Toninelli E., Liu Y.* Conductive SnO<sub>2</sub>:Sb nanobelts as electrodes for detection of NO<sub>2</sub> in ppb level with ultrahigh sensitivity // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 104. P. 073112.
64. *Zou X., Wang J., Liu X., Wang C., Jiang Y., Wang Y., Xiao X., Ho C., Li J., Jiang, C., Fang Y., Liu W., Liao L.* Rational design of sub-parts per million specific gas sensors array based on metal nanoparticles decorated nanowire enhancement-mode transistors // *Nano Lett.* 2013. V. 13. № 7. P. 3287.
65. *Andersson M., Lloyd Spetz A., Puglisi D.* Recent progress in silicon carbide field effect gas sensors / *Semiconducting Gas Sensors*. 2nd Ed. / Eds. Raivo Jaaniso, Ooi Kiang Tan. N.Y.: Woodhead Publishing, 2020. P. 309.
66. *SenSiC Gas Sensors*. Gas sensors for improved energy efficiency and reduced emission / <https://sensic.se/> (17.04.2021).
67. *Puglisi D., Eriksson J., Andersson M., Huotari J., Bastuck M., Bur C., Lappalainen J., Schuetze A., Lloyd Spetz A.* Exploring the gas sensing performance of catalytic metal/metal oxide 4H-SiC field effect transistors // *Mater. Sci. Forum*. 2016. V. 858. P. 997.
68. *Casals O., Beckerb T., Romano-Rodriguez A.* SiC-based MIS gas sensor for high water vapor environments // *Sens. Actuators B*. 2012. V. 175. P. 60.
69. *Basu S., Bhattacharyya P.* Recent developments on graphene and graphene oxide based solid state gas sensors // *Sens. Actuators B: Chem.* 2012. V. 173. P. 1.
70. *Schedin F., Geim A.K., Morozov S.V., Hill E.W., Blake P., Katsnelson M.L., Novoselov K.S.* Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene // *Nat. Mater.* 2007. V. 6. № 9. P. 652.
71. *Acharyya D., Bhattacharyya P.* Functionalization of graphene and its derivatives for developing efficient solid-state gas sensors: Trends and challenges / *Functional Nanomaterials*. Singapore: Springer, 2020. P. 245.
72. *Toda K., Furue R., Hayami S.* Recent progress in applications of graphene oxide for gas sensing: A review // *Anal. Chim. Acta*. 2015. V. 878. P. 43.
73. *Selvakumar D., Sivaram H., Alsalme A., Alghamdi A., Jayavel R.* Freestanding flexible, pure and composite form of reduced graphene oxide paper for ammonia vapor sensing // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. № 1. P. 8749.
74. *Sakthivel B., Nammalvar G.* Selective ammonia sensor based on copper oxide/reduced graphene oxide nanocomposite // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 788. № 4. P. 422.
75. *Wang Z., Sackmann A., Gao S., Weimar U., Lu G., Liu S., Zhang T., Barsan N.* Study on highly selective sensing behavior of ppb-level oxidizing gas sensors based on Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> nanoparticles immobilized on reduced graphene oxide under humidity conditions // *Sens. Actuators B: Chem.* 2019. V. 285. P. 590.
76. *Hu H., Yang X., Guo X., Khaliji K., Biswas S., de Abajo F.G., Low T., Sun Z., Dai Q.* Gas identification with graphene plasmons // *Nat. Commun.* 2019. V. 10. P. 113.
77. *Gerasimov G.Y.* Graphene-based gas sensors / *Advanced Environmental Analysis: Applications of Nanomaterials*. V. 2 / Eds. Hussain C.M., Kharisov B. United Kingdom: Royal Society of Chemistry, 2017. P. 133.
78. *Lemme M.C., Wagner S., Lee K., Fan X., Verbiest G.J., Wittmann S., Lukas S., Dolleman R.J., Niklaus F., van der Zant H., Duesberg G.S., Steeneken P.G.* Nanoelectromechanical sensors based on suspended 2D materials // *AAAS Res.* 2020. Article ID 8748602.
79. *Pitroda J., Jethwa B., Dave S.* A critical review on carbon nanotubes // *Int. J. Comput. Civil Struct. Eng.* 2016. V. 2. P. 36.
80. *Liu X., Cheng S., Liu H., Zhang D., Ning H.* A survey on gas sensing technology // *Sensors*. 2012. V. 12. № 7. P. 9635.
81. *Sinha N., Ma J., Yeow J.W.* Carbon nanotube-based sensors // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2006. V. 6. № 3. P. 573.
82. *Lahade S.V., Pardhi P.D.* Gas sensing technologies: Review, scope and challenges // *Int. J. Recent Trends Eng. Res.* 2018. V. 4. № 2. P. 108.
83. *Han T., Nag A., Mukhopadhyay S.C., Xu Y.* Carbon nanotubes and its gas-sensing applications: A review // *Sens. Actuators A: Phys.* 2019. V. 219. P. 107.
84. *Zhang W.D., Zhang W.H.* Carbon nanotubes as active components for gas sensors // *J. Sens.* 2009. Article ID 160698.
85. *Запорожкова И.В., Борознина Н.П., Пархоменко Ю.Н., Кожитов Л.В.* Сенсорные свойства углеродных нанотрубок // *Изв. ВУЗов. Материалы электронной техники*. 2017. Т. 20. № 1. С. 5.
86. *Kerdcharoen T., Wongchoosuk C.* Carbon nanotube and metal oxide hybrid materials for gas sensing / *Semiconductor gas sensors* / Eds. Raivo Jaaniso, Ooi Kiang Tan. Cambridge: Woodhead Publishing, 2013. P. 386.
87. *Li J., Lu Y., Ye Q., Cinke M., Han J., Meyyappan M.* Carbon nanotube sensors for gas and organic vapor detection // *Nano Lett.* 2003. V. 3. № 7. P. 929.
88. *Llobet E., Espinosa E.H., Sotter E., Ionescu R., Vilanova X., Torres J., Felten A., Pireaux J.J., Ke X., Tendeloo G.V., Renaux F., Paint Y., Hecq M., Bittencourt C.* Carbon nanotube TiO<sub>2</sub> hybrid films for detecting traces of O<sub>2</sub> // *Nanotechnology*. 2008. V. 19. № 37. Article ID 375501.

89. *Espinosa E. H., Ionescu R., Chambon B., Bedis G., Sotter E., Bittencourt C., Felten A., Pireaux J. J., Correig X., Llobet E.* Hybrid metal oxide and multiwall carbon nanotube films for low temperature gas sensing // *Sens. Actuators B*. 2007. V. 127. P. 137.
90. *Hieu N., Thuya L.T., Chien N.* Highly sensitive thin film  $\text{NH}_3$  gas sensor operating at room temperature based on  $\text{SnO}_2/\text{MWCNTs}$  composite // *Sens. Actuators B*. 2008. V. 129. № 2. P. 888
91. *Randeniya L., Martin P. J., Bendavid A.* Detection of hydrogen using multi-walled carbon-nanotube yarns coated with nanocrystalline Pd and Pd/Pt layered structures // *Carbon*. 2012. V. 50. P. 1786.
92. *Gaikwad S., Bodkhe G., Deshmukh M., Rushi A., Shirsat M.D.* Chemiresistive sensor based on polythiophene-modified single-walled carbon nanotubes for detection of  $\text{NO}_2$  // *Modern Phys. Lett. B*. 2015. V. 29. № 6. Article ID 1540046.
93. *Liu X., Ma T., Pinna N., Zhang J.* Two-dimensional nanostructured materials for gas sensing // *Adv. Funct. Mater.* 2017. V. 27. № 37. Article ID 1702168.
94. *Joshi N., Hayasaka T., Liu Y., Oliveira O.N., Lin L.* A review on chemiresistive room temperature gas sensors based on metal oxidenanostructures, graphene and 2D transition metal dichalcogenides // *Microchim. Acta*. 2018. V. 185. № 4. P. 213.
95. *Donarelli M., Ottaviano L.* 2D materials for gas sensing applications: A review on graphene oxide,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$  and phosphorene // *Sensors*. 2018. V. 18. № 11. Article ID 3838.
96. *Cho B., Kim A.R., Park Y., Yoon J., Lee Y.J., Lee S., Yoo T.J., Kang C.G., Lee B.H., Ko Y.C., Kim J.H., Hahm M.G.* Bifunctional sensing characteristic of chemical vapor deposition synthesized atomic-layered  $\text{MoS}_2$  // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2015. V. 7. P. 2952.
97. *Liu B., Chen L., Liu G., Abbas A.N., Fathi M.* High-performance chemical sensing using shottky-contacted chemical vapor deposition grown monolayer  $\text{MoS}_2$  transistors // *ACS Nano*. 2014. V. 8. P. 5304.
98. *Mayorga-Martínez C.C., Ambrosi A., Eng A.Y.S., Sofer Z., Pumera M.* Metallic 1T- $\text{WS}_2$  for selective impedimetric vapor sensing // *Adv. Funct. Mater.* 2015. V. 25. № 35. P. 5611.
99. *Abbas A.N., Liu B., Chen L., Ma Y., Cong S., Aroonyadet N., Köpf M., Nilges T., Zhou C.* Black phosphorus gas sensors // *ACS Nano*. 2015. V. 9. № 5. P. 5618.
100. *Иванов-Шуц А.К.* Ионика твердого тела: в 2-х тт. Санкт Петербург: СПбГУ, 2010. 276 с.
101. *Korotcenkov G.* Chemical Sensors: Comprehensive Sensor Technologies. V. 5: Electrochemical and Optical Sensors. New York: Momentum Press, 2012. 572 p.
102. *Liang X., Wang B., Zhang H.* Progress in solid electrochemical gas sensors based on NASICON and oxide electrodes // *Sens. Actuators B: Chem.* 2013. V. 187. P. 522.
103. *Fischer S., Pohle R., Magori E., Fleischer M., Moos R.* Detection of NO by pulsed polarization technique using Pt interdigital electrodes on yttria-stabilized zirconia // *Procedia Engineering*. 2014. V. 87. P. 620.
104. *Сафуллин Р.Н., Керимов М.А.* Интеллектуальные бортовые системы на автомобильном транспорте. Москва: Directmedia, 2017. 355 с.
105. *Васильев А.А., Филиппов В., Добровольский Ю., Писарева А., Моритц В., Паломбари Р.* Сенсоры водорода на основе МДП-структур со слоем протон-проводящего твердого электролита // *Электрохимия*. 2007. Т. 43. № 5. С. 593.
106. *Ремез И.Д., Барбин Н.М., Алексеев С.Г., Орлов С.А.* Высокочувствительные твердоэлектролитные датчики для обнаружения водорода // *Пожаро-взрывобезопасность*. 2009. Т. 18. № 2. С. 62.
107. *Васильев А.А.* Полупроводниковые сенсоры для детектирования фтора, фтористого водорода и фторуглеродов // *Датчики и системы*. 2004. Т. 9. С. 20.
108. *Rettig F., Moos R.* Semiconducting direct thermoelectric gas sensors / *Semiconductor Gas Sensors* / Eds. Raivo Jaaniso, Ooi Kiang Tan. N.Y.: Woodhead Publishing, 2020. P. 347.
109. *Shin W., Matsumiya M., Izu N., Murayama N.* Hydrogen-selective thermoelectric gas sensor // *Sens. Actuators B: Chem.* 2003. V. 93. № 1–3. P. 304.
110. *Shin W., Tajima K., Matsubara I., Murayama N., Nishibori M., Goto N.* Thermoelectric gas sensors with selective combustion catalysts // *J. Ceram. Soc. Japan*. 2019. V. 127. № 2. P. 57.
111. *Shin W., Goto T., Nagai D., Itoh T., Tsuruta A., Akamatsu T., Sato K.* Thermoelectric array sensors with selective combustion catalysts for breath gas monitoring // *Sensors*. 2018. V. 18. № 5. Article ID 1579.
112. *Shin W., Tajima K., Choi Y., Izu N., Matsubara I., Murayama N.* SiGe thermoelectric film for gas sensor micro-devices // *MRS Proc.* 2004. V. 828. Article ID A7.2.
113. *Pérez-Taborda J.A., Caballero-Calero O., Martín-Gonzales M.* Silicon-Germanium (SiGe) Nanostructures for Thermoelectric Devices: Recent Advances and New Approaches to High Thermoelectric Efficiency. London: IntechOpen, 2017. <https://doi.org/10.5772/67730>
114. *Rettig F., Moos R.* Direct thermoelectric hydrocarbon gas sensors based on  $\text{SnO}_2$  // *IEEE Sens. J.* 2007. V. 7. № 11. P. 1490.
115. *Rettig F., Moos R.* Temperature-modulated direct thermoelectric gas sensors: thermal modeling and results for fast hydrocarbon sensors // *Meas. Sci. Technol.* 2009. V. 20. № 6. Article ID 065205.
116. *Hagen G., Harsch A., Moos R.* A pathway to eliminate the gas flow dependency of a hydrocarbon sensor for automotive exhaust applications // *J. Sens. Sens. Syst.* 2018. V. 7. P. 79.
117. *Rettig F., Moos R.*  $\alpha$ -Iron oxide: An intrinsically semiconducting oxide material for direct thermoelectric oxygen sensors // *Sens. Actuators B: Chem.* 2010. V. 145. P. 685.
118. *Ritter T., Wiegärtner S., Hagen G., Moos R.* Simulation of a thermoelectric gas sensor that determines hydrocarbon concentrations in exhausts and the light-off temperature of catalyst materials // *J. Sens. Sens. Syst.* 2017. V. 6. P. 395.

119. *Bektas M., Stöcker T., Mergner A., Moos R.* Combined resistive and thermoelectric oxygen sensor with almost temperature-independent characteristics // *J. Sens. Syst.* 2018. V. 7. P. 289.
120. *Wiegärtner S., Hagen G., Kita J., Reitmeier W., Grass P., Moos R.* Thermoelectric hydrocarbon sensor in thick-film technology for on-board-diagnostics of a diesel oxidation catalyst // *Sens. Actuators B: Chem.* 2014. V. 214. P. 234.
121. DYNAMENT premier range of gas sensors / <http://dynament.ru/pdf/tds0048.pdf> (30.03.2021).
122. Семейство оптических (ИК) газовых датчиков MIPEX / <https://mipex-tech.com/ru/catalog/mipex-02> (14.04.2021).
123. *Narasimman S., Balakrishnan L., Meher S., Sivacoumar R., Alex Z.* ZnO nanoparticles based fiber optic gas sensor // *AIP Conf. Proc.* 2016. V. 1731. Article ID 050052.
124. *Constantinoiu I., Viespe C.* ZnO metal oxide semiconductor in surface acoustic wave sensors: A review // *Sensors.* 2020. V. 20. Article ID 5118.
125. *Wang S.Y., Ma J.Y., Li Z.J., Su H.Q., Alkurd N.R., Zhou W.L., Wang L., Bo Du, Tang Y.L., Ao D.Y., Zhang S.C., Yu Q.K., Xiao-Tao.* Surface acoustic wave ammonia sensor based on ZnO/SiO<sub>2</sub> composite film // *J. Hazard. Mater.* 2015. V. 285. № 21. P. 368.
126. *Kulha P., Kroutil J., Laposa A., Proch'azka V., Hus'ak M.* Quartz crystal micro-balance gas sensor with ink-jet printed nano-diamond sensitive layer // *J. Electrical Eng.* 2016. V. 67. P. 61.
127. *Mounier E., Roussel B.* Gas & Particle Sensors Report 2018. Yole Developpment / [https://www.system-plus.fr/wp-content/uploads/2018/11/YD18046\\_Gas\\_and\\_Particle\\_Sensors\\_Yole\\_Developpement\\_sample.pdf](https://www.system-plus.fr/wp-content/uploads/2018/11/YD18046_Gas_and_Particle_Sensors_Yole_Developpement_sample.pdf) (14.04.2021).

УДК 543.067.3+544.6

## ИОНСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ ИОНОФОРОВ: ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМА РАБОТЫ И ВОЗМОЖНОСТИ АНАЛИТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ В УСЛОВИЯХ НЕНУЛЕВОГО ТОКА

© 2022 г. А. В. Бондарь<sup>а</sup>, В. М. Керестень<sup>а</sup>, К. Н. Михельсон<sup>а, \*</sup>

<sup>а</sup>Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета  
Университетский просп., 26, Старый Петергоф, Санкт-Петербург, 198504 Россия

\*e-mail: konst@km3241.spb.edu

Поступила в редакцию 02.06.2021 г.

После доработки 21.07.2021 г.

Принята к публикации 23.08.2021 г.

Кратко описаны данные фундаментальных исследований механизма потенциометрического отклика ионселективных электродов (ИСЭ) на основе ионофоров при ненулевом токе, а также данные об аналитических возможностях ИСЭ в режимах вольтамперометрии и хроноамперометрии/кулонометрии при постоянном потенциале, в частности определении содержания ионов  $K^+$  в сыворотке крови с чувствительностью 0.1%. Особое внимание уделено основам вольтамперометрии и хроноамперометрии/кулонометрии с ИСЭ на основе ионофоров и ответу на вопрос – чем и почему эти методы отличаются от классической вольтамперометрии и кулонометрии.

**Ключевые слова:** ионселективные электроды, ионофоры, хронопотенциометрия, импеданс, вольтамперометрия, хроноамперометрия и кулонометрия при постоянном потенциале.

DOI: 10.31857/S0044450222020049

Ионселективные электроды (ИСЭ) с полимерными пластифицированными мембранами, содержащими нейтральные и заряженные ионофоры, уже в течение нескольких десятилетий используются в качестве потенциометрических сенсоров для определения широкого круга аналитов [1–8]. До сих пор измерения с ИСЭ в режиме ненулевого тока были главным образом направлены на фундаментальные исследования механизма отклика электродов и источника его селективности [9–15] либо на улучшение пределов функционирования [16–18] и/или чувствительности ИСЭ, особенно для определения полиионов [19–23]. До 2010 г. аналитические применения ИСЭ в токовом режиме были редкостью. Однако в последние годы ИСЭ в режимах вольтамперометрии, амперометрии и кулонометрии все чаще применяют для практических целей.

В настоящем обзоре мы сосредоточились на измерениях с ИСЭ с пластифицированными полимерными мембранами в режиме ненулевого тока. Не обсуждаются данные для чисто жидких систем – границ раздела несмешивающихся растворов электролитов, так как последние составляют отдельный раздел электрохимии (см. обзор [24]). Данный обзор посвящен краткому описанию исследований механизма работы ИСЭ, обсуждению применений ИСЭ в вольтамперомет-

рическом, хроноамперометрическом и кулонометрическом режимах.

**Исследования механизма потенциометрического отклика ионселективных с помощью токовых измерений.** Большинство теоретических описаний мембранного потенциала и селективности ИСЭ использует равновесный подход, согласно которому коэффициенты селективности к основным ионам в присутствии мешающих пропорциональны отношениям констант устойчивости соответствующих комплексов ионов с ионофором [2, 5, 6, 25–27]. Камманн [9–11] отстаивал кинетический подход, согласно которому коэффициенты селективности пропорциональны отношениям стандартных плотностей токов обмена конкурирующих ионов.

Константы устойчивости комплексов ион–ионофор могут быть измерены потенциометрически с использованием мембран, содержащих интересующий ионофор и хромоионофор [28, 29], или (и этот метод более надежен) путем измерений потенциалов составных мембран [15, 27, 30–35]. Метод составных мембран позволяет также оценивать константы ассоциации ионных пар и ионных тройников в мембранах ИСЭ [36, 37].

Плотности токов обмена на границе сенсорной фазы (мембраны) и водного раствора оценивали главным образом путем измерений электро-

химического импеданса [9–15, 38, 39]. Измерения плотностей токов обмена на ИСЭ представляют трудности. Фактически, измеряют величины сопротивлений межфазного переноса заряда. Последние на несколько порядков меньше объемного сопротивления мембран, поскольку удельное сопротивление мембран ИСЭ составляет порядка  $10^5$  Ом · м. Это затрудняет регистрацию сопротивления переноса заряда, соединенного последовательно с объемом мембраны, поэтому имеется только небольшое количество сообщений с надежными данными о токах обмена на ИСЭ [11, 13, 15, 39]. Нам известна только одна работа, в которой константы устойчивости комплексов ион–ионофор и плотности токов обмена параллельно измеряли с одними и теми же мембранами [15]. Исследование было проведено с  $\text{Li}^+$ -селективными электродами на основе ионофора  $\text{Li}^+$ . Константы устойчивости комплексов измеряли методом составных мембран, а плотности токов обмена – методом импеданса. Интересно, что коэффициенты селективности к ионам  $\text{Li}^+$  в присутствии ионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$  почти одинаково хорошо коррелируют как с равновесными, так и с кинетическими данными.

Импульсные методы (особенно метод импульса тока: хронопотенциометрия) пригодны как для измерения объемного сопротивления мембран, так и для регистрации поляризационных кривых  $\eta$  как функции времени [40]. Эти кривые обычно представляют собой суперпозицию затухающей экспоненты и концентрационной поляризации, пропорциональной квадратному корню из времени:

$$\eta = i \left[ R \left( 1 - e^{-\frac{t}{RC}} \right) + N\sqrt{t} \right], \quad (1)$$

$$N = \frac{2RT}{F^2\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{c_+\sqrt{D_+}} + \frac{1}{c_-\sqrt{D_-}} \right). \quad (2)$$

Здесь  $\eta$  – поляризация,  $i$  – плотность поляризующего тока,  $t$  – время,  $R$  – поляризационное сопротивление,  $C$  – параллельная ему емкость. Иногда эти параметры можно отнести к сопротивлению межфазного переноса заряда и емкости двойного электрического слоя на границе мембрана/раствор, но утверждать это в общем виде сложно. Фактор  $N$  связан с концентрацией заряженных частиц  $c_+$ ,  $c_-$  и их коэффициентами диффузии  $D_+$ ,  $D_-$  в мембранах. С помощью таких измерений иногда удается оценить степень ассоциации комплексов ион–ионофор с ионообменником в мембране, а также коэффициенты диффузии частиц [32, 37, 41]. Однако надежность этих оценок невелика вследствие большого числа упрощений при выводе уравнения (1).

Бубака [42] предложил хронопотенциометрический тест для быстрой оценки качества твердо-

контактных ИСЭ. Поляризационная кривая позволяет предсказать, насколько выбранная комбинация из (1) электропроводящего субстрата (например, стеклогуглерода), (2) переходного слоя (чаще всего электропроводящего полимера или углеродного материала с развитой поверхностью) и (3) сенсорной мембраны перспективна в смысле стабильности потенциала ИСЭ во времени. Это исследование сочетало академическую значимость с практической.

Согласно современным взглядам на механизм потенциометрического отклика ИСЭ, в пределах выполнения нернстовской функции объемное сопротивление мембран должно быть постоянным. Очевидно, что необменная сорбция электролита из раствора в мембрану приводит к снижению ее объемного сопротивления, но в этом случае потенциалы ИСЭ отклоняются от закона Нернста. Замещение основных ионов мешающими может вызвать изменения объемного сопротивления мембраны, если это замещение влечет за собой изменение степени ассоциации мембранного электролита. Опять-таки, это замещение приводит к отклонениям от нернстовского отклика вплоть до полной потери чувствительности к основному иону. Существуют, однако, признаки непостоянства объемного сопротивления мембран ИСЭ в диапазоне их нернстовского отклика [15, 43]. Более того, вариацию объемного сопротивления  $\text{K}^+$ -селективной мембраны использовали для разработки кондуктометрического сенсора на ионы  $\text{K}^+$  [43]. Систематическое исследование объемного сопротивления мембран ИСЭ, селективных к ионам  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{NO}_3^-$ , выполненное с помощью хронопотенциометрических и импедансных измерений, выявило следующий тренд: объемное сопротивление исследованных мембран приблизительно постоянно в диапазоне концентраций соответствующего электролита от 0.1 до 0.001 М и существенно возрастает при дальнейшем разбавлении [44–47]. Более того, основная часть изменений (90–95% от всего эффекта) происходит в течение нескольких минут после изменения концентрации [44, 45, 47]. Обнаружено, что объемное сопротивление мембран коррелирует с поглощением ими воды из раствора, которое регистрировали гравиметрически [47, 48]. Известно, что вода в мембранах образует капельки размером от ~16 нм, которые распределены по мембране неравномерно: приповерхностные слои обогащены водой [49–52]. Впервые эти данные были получены с использованием добавок окрашенных солей [49, 50] или хромоионофоров [51, 52]. В работе [48] эти сведения были подтверждены с помощью ATR-FTIR-имаджинга профилей поливинилхлорида (ПВХ), пластификатора *o*-нитрофенилоктилового эфира (*o*-НФОЭ) и воды в  $\text{Cd}^{2+}$ -селектив-

ных мембранах. Показано [48], что основная часть воды локализована в пределах 50 мкм от поверхности мембраны, а на глубине более 150 мкм вода не обнаружена. Высказано предположение о том, что капельки воды в мембранах затрудняют диффузию липофильных комплексов ион–ионофор и ионообменников, поскольку липофильные частицы локализованы в связанной органической фазе мембраны и вынуждены обходить капельки воды, поэтому их средняя длина пути возрастает. Таким образом, концентрация частиц в органической фазе мембраны постоянна, обеспечивая нернстовский отклик ИСЭ, тогда как сопротивление возрастает по мере увеличения сорбции воды [48, 53].

Может показаться, что эти данные представляют только академический интерес. Однако показано [53], что поглощение воды и объемное сопротивление мембран ИСЭ на самом деле зависят от ионной силы раствора или от общей концентрации ионов, а не от концентрации иона, к которому селективна мембрана. Это открывает возможность определения не только активностей, но также и концентраций ионов одним и тем же сенсором. ИСЭ в потенциометрическом (бестоковом) режиме измерений дает сведения об активности аналита, а измерения его сопротивления позволяют оценить ионную силу образца. Когда последняя известна, активность может быть пересчитана в концентрацию с помощью, например, теории Дебая–Хюккеля.

**Ионселективные электроды в вольтамперометрическом режиме: фундаментальные исследования и возможности аналитического применения.** Вольтамперометрия с электрохимически активными аналитами на электродах, изготовленных из электронного проводника (благородного металла или материала на основе углерода с немодифицированной или модифицированной поверхностью), предполагает наличие окислительно-восстановительной реакции на границе между электродом и водным раствором [54]. Объемные сопротивления электрода и раствора не затрудняют измерения. Мембраны ИСЭ, как правило, обладают высоким сопротивлением, и проведение вольтамперометрических измерений с такими объектами намного труднее. Из-за высокого омического сопротивления ИСЭ с мембранами толщиной 0.2–0.7 мм не дают пиков в режиме циклической вольтамперометрии (ЦВ) и ведут себя как высокоомные резисторы. Хорваи [55] смог получить пики на кривых ЦВ с мембранами из ПВХ, пластифицированного *o*-НФОЭ и содержащего хлориды тетрагексиламмония или тетрафениларсония, когда эти катионы присутствовали в водной фазе. По-видимому, мембраны в этом случае обладали сравнительно небольшим сопротивлением из-за высокой концентрации хлоридов тетрагексиламмония или тетрафениларсония в фазе

мембраны. Группа Петрухина [56] сообщала о вольтамперометрическом определении ионов  $\text{NH}_4^+$  с использованием различных каликсаренов в качестве нейтральных ионофоров и тетра(*n*-хлорфенил)бората калия (КСТФБ) в качестве ионообменника в жидком *o*-НФОЭ. Сопротивление сенсорной фазы было низким из-за отсутствия ПВХ, так как система состояла из жидких фаз.

Несколько других примеров успешных вольтамперометрических измерений с относительно толстыми мембранами относятся к фундаментальным электрохимическим исследованиям. Методом квадратно-волновой вольтамперометрии с ПВХ-мембранами Серна [57] измерил стандартные потенциалы переноса ионов диалкиламидазолия и алкилпиридиния из воды в *o*-НФОЭ. Амемия и соавт. [58] получили важные результаты, относящиеся к механизму переноса ионов через границу раздела мембран ИСЭ и водного раствора. Путем ЦВ-измерений показано, что ионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  образуют комплексы с соответствующими нейтральными ионофорами непосредственно на границе мембрана/раствор, в отличие от термодинамически эквивалентного двухстадийного механизма, основанного на простом переносе иона из воды в мембрану с последующим комплексообразованием в ее объеме.

Использование тонких мембран облегчает вольтамперометрические измерения с ИСЭ и делает их более пригодными для аналитических применений. Невысокая механическая прочность тонких мембран из пластифицированного ПВХ требует применения так называемой “твердоконтактной конструкции”, в которой сенсорная мембрана наносится на твердый субстрат методом полива или спин-коатинга, а внутренний водный раствор отсутствует [2, 5, 6].

Вольтамперометрическое определение клинически важных электроактивных веществ, особенно в реальных объектах, например в крови, часто оказывается проблематичным из-за отравления электродов. Линднер и соавт. [59] систематически исследовали электроды из стеклоуглерода, модифицированные мембранами из пластифицированного ПВХ, подобными мембранам, используемым в потенциометрических ИСЭ. Показано, что покрытие из ПВХ резко снижает отравление сенсоров. Кроме того, улучшилась селективность из-за различия в коэффициентах распределения гидрофобных аналитов и гидрофильных примесей между образцами и ПВХ-мембраной. В числе успешно определяемых аналитов (в скобках даны пределы обнаружения, ПО, мкМ) были амитриптин (0.03), арипипразон (0.009), циталопрам (0.008), пропофол (0.03), рапамицин (0.003), сертралин (0.13) и зортресс (0.01). Помимо практических результатов представлено также детальное теоретическое рассмотрение факторов, влияю-

щих на селективность и чувствительность измерений.

Группа Бонда [60] разработала вольтамперометрические ИСЭ на  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  с мембранами толщиной менее 1 мкм, содержащими тетрацианохинодиметан в качестве электрохимически активного агента. В случае сенсора на катионы перенос целевого иона из водной фазы в мембрану, облегченный ионофором, происходит в ходе восстановления электрохимически активного агента, присутствующего в мембране, что обеспечивает сохранение электронейтральности. В той же роли электроактивного агента для обеспечения электронейтральности функционализированные катионные [6]хелицены использовали для определения ионов  $\text{Na}^+$  с ИСЭ, содержащим  $\text{Na}^+$ -селективный ионофор [61], и для определения  $\text{CO}_3^{2-}$  с ИСЭ на основе ионофора, селективного к анионам  $\text{CO}_3^{2-}$  [62].

Присутствие электроактивных агентов в мембране ИСЭ может вызвать чувствительность к редокс-агентам в образцах, что, очевидно, нежелательно. Устранение этого недостатка основано на применении проводящих полимеров (ПП) в качестве переходных слоев между электропроводящим субстратом и ионопроводящей сенсорной мембраной. В таких вольтамперометрических ИСЭ, когда ион переходит из водного раствора в мембрану или обратно, электронейтральность поддерживается соответствующим окислением или восстановлением ПП с переходом также иона допанта между слоями ПП и мембраны. В этом случае необходимости в присутствии электроактивных агентов в мембране нет. В этих исследованиях решающие результаты были достигнуты научными группами Амеии и Баккера.

Амеия и соавт. [63–67] опубликовали ряд статей, посвященных субнанолярному определению ионов методом инверсионной вольтамперометрии с твердоконтактными ИСЭ с мембранами толщиной ~0.7 мкм. На золотые электроды, модифицированные перхлоратом поли-3-октилтиофена (ПОТ- $\text{ClO}_4$ ), наносили мембрану, содержащую ПВХ, *o*-НФОЭ и тетра(пентафторфенилборат) тетрадециламмония (ТДДАТФФБ). Методом инверсионной вольтамперометрии ион  $\text{ClO}_4^-$  определяли с ПО 0.2–5 нМ на фоне деионизованной воды, коммерческой бутилированной воды и водопроводной воды [63]. Золотые электроды, модифицированные ПОТ- $\text{ClO}_4$  или поли-3,4-этилендиокситиофеном, допированным ТФФБ (ПЭДОТ-ТФФБ), и покрытые тонкими мембранами, содержащими ПВХ, *o*-НФОЭ и ТДДАТФФБ, использовали для определения тетрапропиламмония и гексафторарсената с ПО 0.1 нМ [64]. При определении аниона гексафторарсената перенос аналита из раствора образца в

мембрану сопровождается окислением ПОТ, и анион ТФФБ<sup>-</sup> компенсирует положительный заряд ПОТ<sup>+</sup>. Напротив, при определении катиона тетрапропиламмония перенос аналита из раствора в мембрану приводит к дедопированию ПЭДОТ, и ТФФБ<sup>-</sup> компенсирует заряд тетрапропиламмония в мембранном слое. В двух указанных случаях электроны соответственно переходят из слоя ПП на металл, или обратно. Инверсионную вольтамперометрию использовали также для определения ионов  $\text{K}^+$  и  $\text{NH}_4^+$  на нанолярном уровне с применением золотых электродов, модифицированных ПЭДОТ-ТФФБ, покрытых мембраной, содержащей валиномицин, методом спин-коатинга [65]. В случае протамина (антидот гепарина) показано, что сигнал ИСЭ вплоть до 0.038 мг/мл обусловлен обратимой адсорбцией протамина на границе мембрана/раствор [66]. Вольтамперометрический режим делает возможными мультиионные измерения: один и тот же ИСЭ используется для определения нескольких ионов. В ходе сканирования потенциала сначала в мембрану переходит ион, который селективно связывается ионофором. По мере расходования ионофора основной ион заменяется следующим по энергетической выгодности при дальнейшей развертке потенциала. Таким образом с ИСЭ, содержащим  $\text{Na}^+$ -селективный ионофор, получены пики, отвечающие содержанию ионов  $\text{Na}^+$ , а при более положительных потенциалах – пики, связанные с концентрациями ионов  $\text{Ba}^{2+}$  или  $\text{Sr}^{2+}$ . С  $\text{Li}^+$ -ионофором в мембране ИСЭ показал пики, обусловленные присутствием ионов  $\text{Li}^+$ , а при более положительных потенциалах – ионов  $\text{Ca}^{2+}$  [67].

Возможности применения мультиионных измерений тщательно исследовали Баккер и соавт. [68, 69]. В отличие от подхода Амеии, мембраны ИСЭ содержали несколько ионофоров, каждый из которых облегчал перенос соответствующего иона из фазы образца в фазу мембраны ИСЭ. С мембранами толщиной ~300 нм, содержащими ионофоры на  $\text{Li}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  и нанесенными на поверхность слоя ПОТ- $\text{ClO}_4$  на стеклоуглероде, получены ЦВ-кривые с хорошо разрешенными пиками, обусловленными переносом ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  [68]. Похожий ИСЭ с мембраной, содержащей ионофоры на ионы  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ , позволил одновременно определять эти три аналита в диапазоне от 0.1 до 100 мМ. Фактически хорошие пики получались и в случае ионов  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$ , если соответствующие ионофоры также присутствовали в мембране, но эти пики частично перекрывались пиками, отвечающими ионам  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$  [69].

Важно, что закономерности вольтамперометрии с электродами (например, из стеклоуглеро-

да), модифицированными проводящими полимерами, покрытыми в свою очередь тонкими мембранами на основе ионофоров, сильно отличаются от закономерностей классической вольтамперометрии с электродами без мембранных покрытий. В классической вольтамперометрии в идеале ток пика пропорционален концентрации аналита в растворе, а потенциал пика является характеристикой той или иной редокс-реакции, происходящей на границе электрода с раствором образца [54]. Напротив, в вольтамперометрии с электродами, модифицированными ПП и покрытыми ионопроводящей мембраной, ток пика не зависит от концентрации аналита в образце, тогда как потенциал пика меняется по мере изменения концентрации раствора. Более того, потенциал пика зависит от активности аналита, а не от его концентрации. Мы полагаем, что эти закономерности заслуживают специального рассмотрения, которое приведено ниже. Теория, объясняющая эти закономерности, была разработана Баккером и соавт. [68, 70, 71]. Суть теории в следующем. Рассмотрим электрод, например из стеклоуглерода, модифицированного слоем ПП, например, ПОТ, который присутствует в двух формах: нейтральной (восстановленной) ПОТ и окисленной ПОТ<sup>+</sup>. Слой ПП в свою очередь покрыт слоем ионселективной мембраны. Мембрана содержит ионофор, селективный к катиону М<sup>+</sup>, и ионообменник MR с липофильным анионом R<sup>-</sup>. Последний распределен между слоем ПП, компенсируя положительный заряд ПОТ<sup>+</sup>, и мембранным слоем, компенсируя заряд катиона М<sup>+</sup>. Предполагается, что диффузией частиц в мембране и в слое ПП можно пренебречь (осложнения, связанные с диффузией, рассмотрены в работах [70, 71]). Предполагается также, что процессы на границах между ПП и мембраной и между мембраной и раствором происходят быстро, поэтому обе границы находятся в состоянии электрохимического равновесия даже в условиях приложенного внешнего потенциала. Соответственно, межфазные потенциалы на границе ПП/мембрана (E<sub>p</sub>) и мембрана/раствор (E<sub>M</sub>) следуют закону Нернста с S ≈ 2.303RT/F:

$$E_p = E_p^0 - S \lg \frac{c_{\text{ПОТ}}}{c_{\text{ПОТ}^+}}, \quad (3)$$

$$E_M = E_M^0 + S \lg \frac{a_M}{c_M}. \quad (4)$$

Члены E<sub>p</sub><sup>0</sup>, E<sub>M</sub><sup>0</sup> заданы стандартными химическим потенциалом частиц, вовлеченных в формирование межфазных электрических потенциалов и считаются постоянными. Величины c<sub>ПОТ</sub>, c<sub>ПОТ<sup>+</sup></sub>, a<sub>M</sub>, и c<sub>M</sub> относятся к концентрациям ПОТ и ПОТ<sup>+</sup> в слое ПП, активности М<sup>+</sup> в водном рас-

творе и концентрации М<sup>+</sup> в мембране. При развертке приложенного потенциала в направлении более положительных значений, ПП окисляется и электрон с него переходит на стеклоуглерод. Положительный заряд ПП компенсируется переносом аниона обменника R<sup>-</sup> из мембраны в слой ПП. В свою очередь катион М<sup>+</sup> выходит из мембраны в водную фазу. Именно таким образом ток протекает через такой ИСЭ. Для приложенного потенциала E<sub>appl</sub> получим:

$$E_{\text{appl}} = \text{Const} + E_p + E_M = E_p^0 + E_M^0 - S \left( \lg \frac{c_{\text{ПОТ}}}{c_{\text{ПОТ}^+}} - \lg \frac{a_M}{c_M} \right). \quad (5)$$

Член уравнения (5) Const включает вклады от электрода сравнения, потенциала жидкостного соединения в области контакта электролитического ключа с раствором и потенциала на границе слоя ПП и стеклоуглерода, которые считаем постоянными. ПП не выходит за пределы своего слоя, поэтому общая концентрация ПП (независимо от формы) в этом слое постоянна:

$$c_{\text{ПОТ}}^{\text{общ}} = c_{\text{ПОТ}} + c_{\text{ПОТ}^+}. \quad (6)$$

В отличие от ПП, анион R<sup>-</sup> присутствует как в слое ПП, так и в мембране, постоянным является общее количество R<sup>-</sup> в ИСЭ как целом. Далее, согласно теории Баккера [68], мы полагаем, что либо объемы слоя ПП и слоя мембраны одинаковы, либо одинаковы их части, вовлеченные в электрохимический процесс. Тогда для общей концентрации R<sup>-</sup> можно записать:

$$c_R^{\text{общ}} = c_M + c_{\text{ПОТ}^+}. \quad (7)$$

Теперь уравнение (5) можно переписать следующим образом:

$$E_{\text{appl}} - S \lg a_M = \text{Const} + E_p^0 + E_M^0 - S \frac{(c_{\text{ПОТ}}^{\text{общ}} - c_{\text{ПОТ}^+})(c_R^{\text{общ}} - c_{\text{ПОТ}^+})}{c_{\text{ПОТ}^+}}. \quad (8)$$

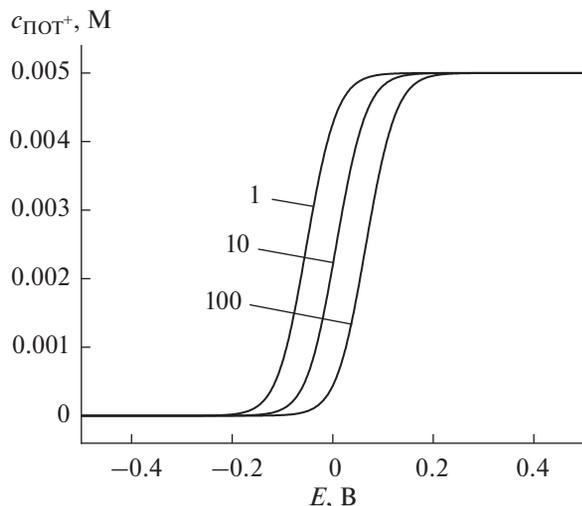
Введя вспомогательный параметр:

$$\alpha = 10^{-\frac{E_{\text{appl}} - S \lg a_M}{S}} \quad (9)$$

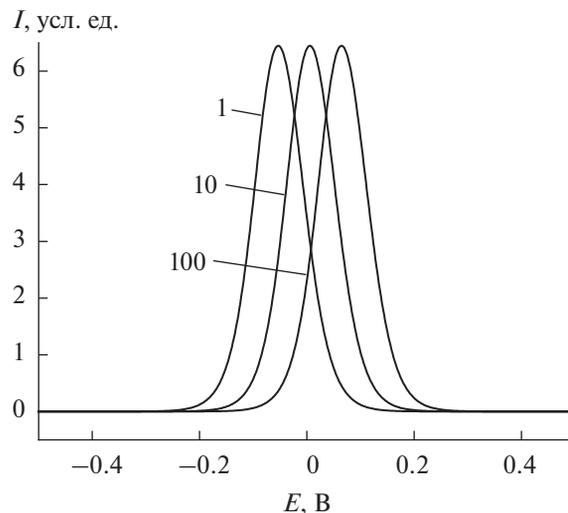
и комбинируя уравнения (3)–(9) получим для c<sub>ПОТ<sup>+</sup></sub>:

$$\alpha c_{\text{ПОТ}^+} = c_{\text{ПОТ}}^{\text{общ}} c_R^{\text{общ}} - c_{\text{ПОТ}}^{\text{общ}} c_{\text{ПОТ}^+} - c_{\text{ПОТ}^+} c_R^{\text{общ}} + c_{\text{ПОТ}^+}^2. \quad (10)$$

Это квадратное уравнение имеет следующее решение:



**Рис. 1.** Кривые зависимости  $c_{\text{ПОТ}^+}$  от приложенного потенциала при  $c_{\text{ПОТ}}^{\text{общ}} = 0.005$  М,  $c_{\text{R}}^{\text{общ}} = 0.01$  М и  $a_{\text{M}}$ , равной 1, 10 или 100 мМ.



**Рис. 2.** Симуляция кривых тока при  $c_{\text{ПОТ}}^{\text{общ}} = 0.005$  М,  $c_{\text{R}}^{\text{общ}} = 0.01$  М и  $a_{\text{M}}$ , равной 1, 10 или 100 мМ. Скорость развертки 100 мВ/с.

$$c_{\text{ПОТ}^+} = \frac{(c_{\text{ПОТ}}^{\text{общ}} + c_{\text{R}}^{\text{общ}} + \alpha) - \sqrt{(c_{\text{ПОТ}}^{\text{общ}} + c_{\text{R}}^{\text{общ}} + \alpha)^2 - 4c_{\text{ПОТ}}^{\text{общ}}c_{\text{R}}^{\text{общ}}}}{2} \quad (11)$$

Наконец, примем во внимание, что приложенный потенциал меняется во времени со скоростью развертки  $\nu$  от начального значения  $E_{\text{исх}}$  в сторону более положительных значений:

$$E_{\text{appl}} = E_{\text{исх}} + \nu t. \quad (12)$$

Дальнейшие результаты представляют собой симуляцию линейной развертки потенциала в предположении  $\text{Const} + E_{\text{P}}^0 + E_{\text{M}}^0 = 0$  и  $E_{\text{исх}} = -0.5$  В, проведенную на основе теории Баккера. Кривые зависимости  $c_{\text{ПОТ}^+}$  от приложенного потенциала приведены на рис. 1. Данные относятся к случаю  $c_{\text{ПОТ}}^{\text{общ}} = 0.005$  М и  $c_{\text{R}}^{\text{общ}} = 0.01$  М и трем значениям активности иона  $\text{M}^+$  в растворе: 1, 10 и 100 мМ. Видно, что кривые, по существу, представляют собой кривые титрования. В самом деле, когда приложен внешний потенциал и протекает ток, ПП окисляется. Постепенно, весь ПОТ превращается в ПОТ<sup>+</sup>. С точностью до постоянного слагаемого приложенный потенциал равен сумме  $E_{\text{P}} + E_{\text{M}}$ , а  $E_{\text{M}}$  подчиняется закону Нернста, поэтому десятикратное изменение активности аналита в растворе приводит к изменению значения  $E_{\text{M}}$  на  $2.303RT/F$  мВ. Таким образом, при одном и том же значении приложенного потенциала величина  $E_{\text{P}}$  оказывается

на  $2.303RT/F$  менее положительной, и окисление ПОТ в ходе развертки потенциала соответственно запаздывает. Поэтому кривая сдвигается в сторону более положительных потенциалов.

Ток представляет собой производную заряда по времени, поэтому кривые тока должны быть кривыми дифференциального титрования. Пики тока возникают вследствие того, что в точке перегиба кривой титрования ее производная проходит через максимум. Результаты симуляции той же системы, что и выше, приведены на рис. 2. Ток пика обусловлен скоростью окисления ПОТ в ПОТ<sup>+</sup>. Она зависит от скорости развертки потенциала, но не от состава раствора, поэтому и ток пика не зависит от состава образца.

Можно задать вопрос: а куда же исчез фактор природы редокс-реакции? Он никуда не исчез: если мы заменим один ПП, например ПОТ, другим, например ПЭДОТ, кривые, показанные на рис. 1 и 2, сдвинутся.

Поскольку ток определяется скоростью окисления ПОТ в ПОТ<sup>+</sup>, т.е. скоростью развертки потенциала, следует ожидать линейной зависимости тока (в том числе тока пика) от скорости развертки, что иллюстрирует рис. 3. Здесь наблюдается аналогия с классической вольтамперометрией процессов, лимитированных скоростью реакции на электроде.

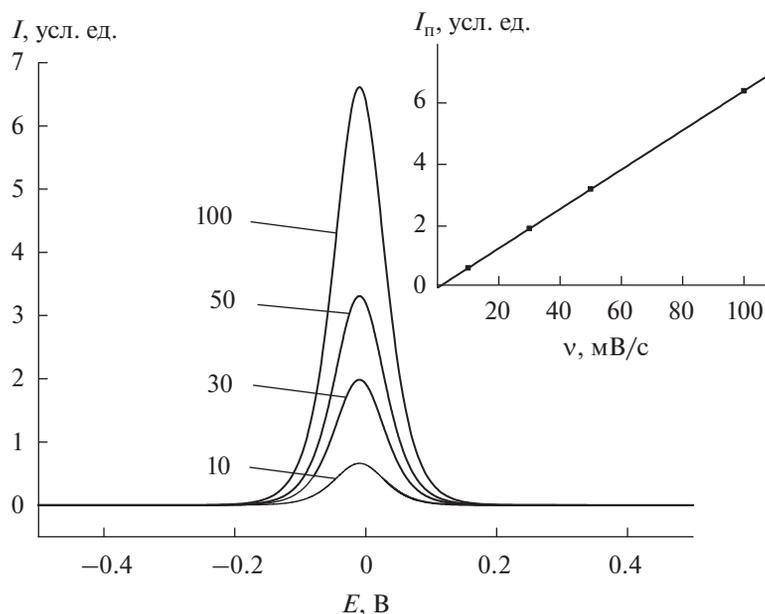


Рис. 3. Зависимость тока от приложенного потенциала при скоростях развертки 10, 30, 50 и 100 мВ/с, случай  $c_{\text{ПОТ}}^{\text{общ}} = 0.005 \text{ М}$ ,  $c_{\text{R}}^{\text{общ}} = 0.01 \text{ М}$  и  $a_{\text{M}} = 10 \text{ мМ}$ . Во вставке зависимость тока пика от скорости развертки.

Предсказания теории подтверждены экспериментальными данными [66–71].

**Ионселективные электроды в режиме (хроно)амперометрии и кулонометрии при постоянном потенциале.** Метод ионселективной кулонометрии предложен Бубакой и соавт. [72–76]. Фактически здесь измеряют ток, а заряд получают путем интегрирования тока во времени. Главное преимущество данного метода по сравнению с потенциометрией при нулевом токе – сильное повышение чувствительности: 0.1% вместо 1–5% [76]. Электроды представляют собой стержни из стеклоуглерода с электрохимически сформированным слоем ПП поли-3,4-этилендиокситиофена, допированного полистиролсульфонатом (ПЭДОТ-ПСС), покрытым нанесенной методом полива или спин-коатинга ПВХ-мембраной. Толщина мембран лежала в диапазоне  $\sim(5–10)$  мкм, т.е. была больше, чем при вольтамперометрических измерениях, но намного меньше, чем при потенциометрии нулевого тока. Первоначально исследовали только  $\text{K}^+$ -селективные ИСЭ [72–74, 76]. Позднее было показано, что этот метод может быть применен также для определения ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  [77],  $\text{Cl}^-$  [75] и  $\text{NO}_3^-$  [78].

Идея метода состоит в следующем. Потенциал  $I^{z_I}$ -селективного электрода как целого искусственно поддерживается постоянным с помощью потенциостата, тогда как межфазный потенциал на границе мембраны ИСЭ и раствора откликается на изменение активности иона  $I^{z_I}$  в растворе

по закону Нернста. Несоответствие между искусственно зафиксированным потенциалом ИСЭ как целого и изменениями межфазного потенциала компенсируется спонтанным протеканием тока через электрод. В первый момент после смены состава раствора соответствующее изменение межфазного потенциала на границе мембрана/раствор компенсируется омическим падением потенциала главным образом на объеме мембраны, так как сопротивление слоя ПП, стеклоуглеродного субстрата и других частей ячейки существенно ниже. Протекание тока приводит к окислению или восстановлению ПП и соответствующим изменениям потенциалов на границах мембрана/ПП и ПП/субстрат. Это изменение потенциала вносит вклад в компенсацию указанного выше несоответствия, и ток со временем затухает. В ходе этого процесса слой ПП перезаряжается, и величина заряда может быть получена интегрированием тока во времени.

Теория хроноамперометрического и кулонометрического отклика ИСЭ предполагает, что ИСЭ можно представить как резистор (мембрана) и конденсатор (слой ПП), соединенные последовательно [75]. Соответствующее уравнение для тока  $i_t$ , протекающего через ИСЭ в момент времени  $t$  после внезапной смены активности иона  $I^{z_I}$  от начального значения  $a_I^{\text{исх}}$  до конечного  $a_I^{\text{кон}}$  может быть записано следующим образом:

$$i_t = \frac{RT}{z_I F} \ln \frac{a_I^{\text{исх}}}{a_I^{\text{кон}}} \frac{1}{R} e^{-\frac{t}{R_{\text{мем}} C_{\text{пол}}}}. \quad (13)$$

Здесь  $R_{\text{мем}}$  — это сопротивление мембраны, а  $C_{\text{пол}}$  — емкость слоя ПП. Соответствующий заряд  $Q_t$ , накопленный за время  $t$ , описывается следующим образом:

$$Q_t = \frac{RT}{z_I F} \ln \frac{a_I^{\text{исх}}}{a_I^{\text{кон}}} c_{\text{пол}} \left( 1 - e^{-\frac{t}{R_{\text{мем}} C_{\text{пол}}}} \right). \quad (14)$$

Движущей силой протекания тока и накопления заряда является изменение активности соответствующего иона в растворе. Поэтому такая кулонометрия дает информацию об активности, а не о концентрации ионов, в отличие от классической кулонометрии, при которой ток задан гальваностатом.

Выше отмечено, что главным преимуществом кулонометрического сигнала является повышение чувствительности анализа. Это достигается путем увеличения емкости слоя ПП между мембраной и субстратом, см. также уравнение (14) [76]. Продемонстрирована чувствительность к изменению концентрации на 0.1% по отношению к ее исходному значению. Кулонометрические измерения позволили увидеть изменения концентрации ионов  $K^+$  на 0.1 мМ в образце сыворотке крови, содержащем 4.4 мМ  $K^+$  [76]. Здесь речь идет о концентрации, а не об активности ввиду постоянства ионной силы образцов. С точки зрения чувствительности, кулонометрический режим измерений намного превосходит потенциометрию, где чувствительность отклика ИСЭ к ионам  $I^{z_I}$  лимитирована фактором Нерста  $RT/z_I F$ .

С другой стороны, кулонометрические измерения требуют относительно длительного времени для накопления сигнала. С этой точки зрения использование величины тока вместо заряда в качестве аналитического сигнала может иметь преимущество [79]. Однако смена состава раствора требует времени. Это создает неопределенность реального времени, отвечающего значению  $t = 0$  в уравнениях (13), (14). Более того, сигнал, измеренный в ходе процедуры смены раствора, включает шумы, вызванные соответствующими манипуляциями и перемешиванием. Поэтому величина тока в момент  $t = 0$  не может быть точно измерена. Напротив, чувствительность величины накопленного заряда к неопределенности значения  $t = 0$  по очевидным причинам намного меньше. В связи с этим, в таких измерениях обычно используют заряд, а не ток в качестве аналитического сигнала.

Включение коммерчески доступного электронного конденсатора последовательно с ИСЭ

позволяет резко сократить время отклика в кулонометрических измерениях [80], хотя и ценой снижения чувствительности. Использование конденсатора последовательно с ИСЭ позволяет проводить кулонометрические измерения с классическими ИСЭ, содержащими внутренний раствор и внутренний электрод, например Ag/AgCl [81].

Другой подход, направленный на сокращение времени отклика в кулонометрических измерениях, основан на фиттинге кривых ток–время и заряд–время к уравнениям (13), (14), ожидаемым из теории [82]. Это исследование выполнено с  $K^+$ -ИСЭ на основе валиномицина в качестве модельной системы. Показано, что уравнения (13), (14) не всегда дают успешный фиттинг экспериментальных кривых. Сделан вывод о том, что протекающий через мембрану ИСЭ ток вызывает концентрационную поляризацию. Для учета этого обстоятельства уравнения (13), (14) модифицировали введением коттрелловского слагаемого, что дало следующие уравнения:

$$i_t = \frac{RT}{z_I F} \ln \frac{a_I^{\text{исх}}}{a_I^{\text{кон}}} \left[ \frac{1}{R_{\text{мем}}} e^{-\frac{t}{R_{\text{мем}} C_{\text{пол}}}} + \left( \frac{N}{2} \right) t^{-1/2} \right], \quad (15)$$

$$Q_t = \frac{RT}{z_I F} \ln \frac{a_I^{\text{исх}}}{a_I^{\text{кон}}} \left[ c_{\text{пол}} \left( 1 - e^{-\frac{t}{R_{\text{мем}} C_{\text{пол}}}} \right) + N t^{1/2} \right]. \quad (16)$$

Фактор  $N$  зависит от  $A_E$  — площади сечения ИСЭ,  $c_I$  — концентрации заряженных частиц в мембране и  $D_I$  — их коэффициентов диффузии:  $N = 2FA_E D_I^{1/2} c_I (\pi^{1/2} t^{1/2})^{-1}$  [83]. Экспериментально подтвердилось, что ток и заряд в произвольный момент времени  $t$  линейно зависят от логарифма активности иона в растворе (или его концентрации, если ионная сила постоянна) [82]. Этот результат согласуется с уравнениями (13)–(16) и поэтому служит дополнительным подтверждением теории. С практической точки зрения это означает, что линейные зависимости тока и заряда от активности иона аналита (относящиеся к одному и тому же времени) могут быть использованы как градуировочные. Это дает возможность останавливать измерения, не дожидаясь полного затухания тока и выхода кривой заряда на насыщение. Таким способом определена концентрация ионов  $K^+$  в образцах сыворотки крови — с использованием градуировки по модельным растворам с постоянной ионной силой 145 мМ [82].

Карякин и сотр. [84] показали, что амперометрические измерения при постоянном потенциале особенно перспективны в режиме проточно-инжекционного анализа. Печатные угольные электроды, модифицированные функционализированным борнатом полианилином или берлинской лазурью, успешно использованы для ампе-

рометрического определения лактата в человеческом поте. Строго говоря, эти исследования не относятся к мембранам на основе ионофоров. Однако перспективные результаты получены также с  $K^+$ -селективными и  $Na^+$ -селективными ИСЭ (стеклоуглерод/ПЭДОТ-ПСС/ПВХ-мембрана) в проточно-инжекционных амперометрических измерениях при постоянном потенциале [85].

\* \* \*

Ионселективные мембраны на основе ионофоров традиционно применялись для анализа только в условиях равновесия или стационарного состояния в составе потенциометрических ИСЭ и оптодов. Измерения в условиях ненулевого тока использовались только в исследованиях механизма отклика таких сенсоров. Однако в настоящее время мембраны на основе ионофоров все шире применяются для анализа в нестационарных условиях, когда через сенсор протекает ток. Эти режимы измерений (вольтамперометрия, и хроноамперометрия и кулонометрия при постоянном потенциале) позволяют проводить многоцелевой анализ с одним и тем же сенсором и существенно улучшить чувствительность анализа. Вне сомнения, мы увидим дальнейшее развитие этих методов в ближайшем будущем.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 19-03-00259.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stefanac Z., Simon W.* In vitro Verhalten von Macroretaliden in Membranen als Grundlage für hochselektive kationenspezifische Elektrodensystem // *Chimia*. 1966. V. 20. № 12. P. 436.
2. *Bakker E., Bühlmann P., Pretsch E.* Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. 1. General characteristics // *Chem. Rev.* 1997. V. 97. № 8. P. 3083. <https://doi.org/10.1021/cr940394a>
3. *Bühlmann P., Pretsch E., Bakker E.* Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. 2. Ionophores for potentiometric and optical sensors // *Chem. Rev.* 1998. V. 98. № 4. P. 1593. <https://doi.org/10.1021/cr970113+>
4. *Lewenstam A.* Routines and challenges in clinical application of electrochemical ion-sensors // *Electroanalysis*. 2014. V. 26. P. 1171. <https://doi.org/10.1002/elan.201400061>
5. *Mikhelson K.N.* Ion-selective Electrodes (Lecture Notes in Chemistry. V. 81). Heidelberg—N.Y.—Dordrecht—London: Springer, 2013. 162 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-36886-8>
6. *Bobacka J., Ivaska A., Lewenstam A.* Potentiometric ion sensors // *Chem. Rev.* 2008. V. 108. P. 329. <https://doi.org/10.1021/cr068100w>
7. *Mikhelson K.N., Peshkova M.A.* Advances and trends in ionophore-based chemical sensors // *Russ. Chem. Rev.* 2015. V. 84. P. 555. <https://doi.org/10.1070/RCR4506>
8. *Zdrachek E., Bakker E.* Potentiometric sensing // *Anal. Chem.* 2021. V. 93. P. 72. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.0c04249>
9. *Cammann K., Rechnitz G.A.* Exchange kinetics at ion-selective membrane electrodes // *Anal. Chem.* 1976. V. 48. P. 856.
10. *Cammann K.* Exchange kinetics at potassium-selective liquid membrane electrodes // *Anal. Chem.* 1978. V. 50. P. 936. <https://doi.org/10.1021/ac50029a028>
11. *Xie S.-L., Cammann K.* Apparent ion-exchange current densities at valinomycin-based potassium ion-selective PVC membranes obtained with an AC-impedance method // *J. Electroanal. Chem.* 1987. V. 229. P. 243.
12. *Horvai G., Graf E., Toth K., Pungor E., Buck R.P.* Plasticized poly(vinyl chloride) properties and characteristics of valinomycin electrodes. 1. High-frequency resistances and dielectric properties // *Anal. Chem.* 1986. V. 58. P. 2735. <https://doi.org/10.1021/ac00126a034>
13. *Toth K., Graf E., Horvai G., Pungor E., Buck R.P.* Plasticized poly(vinyl chloride) properties and characteristics of valinomycin electrodes. 2. Low-frequency, surface-rate, and Warburg impedance characteristics // *Anal. Chem.* 1986. V. 58. P. 2741. <https://doi.org/10.1021/ac00126a035>
14. *Mikhelson K.N., Bobacka J., Lewenstam A., Ivaska A.* Potentiometric performance and interfacial kinetics of neutral ionophore based ISE membranes in interfering ion solutions before and after contact with primary ions // *Electroanalysis*. 2001. V. 13. P. 876. [https://doi.org/10.1002/15214109\(200106\)13:103.0.CO;2-#](https://doi.org/10.1002/15214109(200106)13:103.0.CO;2-#)
15. *Mikhelson K.N., Bobacka J., Ivaska A., Lewenstam A., Bochenska M.* Selectivity of lithium electrodes: Correlation with ion-ionophore complex stability constants and with interfacial exchange current densities // *Anal. Chem.* 2002. V. 74. P. 518. <https://doi.org/10.1021/ac0155660>
16. *Lindner E., Gyurcsanyi R.E., Buck R.P.* Tailored transport through ion-selective membranes for improved detection limits and selectivity coefficients // *Electroanalysis*. 1999. V. 11 P. 695. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1521-4109\(199907\)11:10/11%3c695::aid-elan695%3e3.0.co;2-g](https://doi.org/10.1002/(sici)1521-4109(199907)11:10/11%3c695::aid-elan695%3e3.0.co;2-g)
17. *Peshkova M.A., Sokalski T., Mikhelson K.N., Lewenstam A.* Obtaining Nernstian response of  $Ca^{2+}$ -selective electrode in a broad concentration range by tuned galvanostatic polarization // *Anal. Chem.* 2008. V. 80. P. 9181. <https://doi.org/10.1021/ac8013143>
18. *Peshkova M.A., Koltashova E.S., Khripoun G.A., Mikhelson K.N.* Improvement of the upper limit of the ISE Nernstian response by tuned galvanostatic polarization // *Electrochim. Acta*. 2015. V. 167. P. 187. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.139>
19. *Mi Y., Mathison S., Bakker E.* Polyion sensors as liquid junction-free reference electrodes // *Electrochim. Solid-State Lett.* 1999. V. 2. P. 198. <https://doi.org/10.1149/1.1390782>

20. *Shvarev A., Bakker E.* Reversible electrochemical detection of nonelectroactive polyions // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. P. 11192.  
<https://doi.org/10.1021/ja037167n>
21. *Bakker E., Meyerhoff M.E.* Ionophore-based membrane electrodes: new analytical concepts and non-classical response mechanisms // *Anal. Chim. Acta.* 2000. V. 466. P. 121.  
[https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)00883-7](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)00883-7)
22. *Gemene K.L., Shvarev A., Bakker E.* Selectivity enhancement of anion-responsive electrodes by pulsed chronopotentiometry // *Anal. Chim. Acta.* 2007. V. 583. P. 190.  
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.09.042>
23. *Zdrachek E., Bakker E.* Electrochemically switchable polymeric membrane ion-selective electrodes // *Anal. Chem.* 2018. V. 90. P. 7591.  
<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b01282>
24. *Izadyar A.* Stripping voltammetry at the interface between two immiscible electrolyte solutions: a review paper // *Electroanalysis.* 2018. V. 30. P. 2210.  
<https://doi.org/10.1002/elan.201800279>
25. *Морф В.* Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт. Пер. с англ. под ред. Петрухина О.М. М.: Мир, 1985. 289 с.
26. *Mikhelson K.N., Smirnova A.L.* A new equation for the electrical potential of liquid and PVC membranes containing both neutral carriers and ion-exchangers // *Sens. Actuators B.* 1992. V. 10. № 1. P. 47.
27. *Mikhelson K.N.* Ionselective electrodes in PVC matrix // *Sens. Actuators B.* 1994. V. 18. № 1–3. P. 31.
28. *Bakker E., Willer M., Lerchi M., Seller K., Pretsch E.* Determination of complex formation constants of neutral cation-selective ionophores in solvent polymeric membranes // *Anal. Chem.* 1994. V. 66. P. 516.
29. *Bakker E., Pretsch E.* Potentiometric determination of effective complex formation constants of lipophilic ion carriers within ion-selective electrode membranes // *J. Electrochem. Soc.* 1997. V. 144. № 5. P. 125.
30. *Мокров С.Б., Стефанова О.К.* Проявление в мембранном потенциале сопряженности потоков ионов и нейтрального комплексона на фоне содержащегося в мембране ионообменника. // *Электрохимия.* 1985. Т. 21. № 4. С. 540.
31. *Мокров С.Б., Стефанова О.К.* Оценка констант нестойкости комплексов нейтральных ионофоров и ионов в пленочных мембранах методом э.д.с. // *Электрохимия.* 1990. Т. 26. № 3. С. 294.
32. *Lutov V.M., Mikhelson K.N.* A new pH sensor with PVC-membrane: the analytical evaluation and mechanistic aspects // *Sens. Actuators B.* 1994. V. 19. № 1–3. P. 400.  
[https://doi.org/10.1016/0925-4005\(93\)01010-2](https://doi.org/10.1016/0925-4005(93)01010-2)
33. *Mi Y., Bakker E.* Determination of complex formation constants of lipophilic neutral ionophores in solvent polymeric membranes with segmented sandwich membranes // *Anal. Chem.* 1999. V. 71. P. 5279.  
<https://doi.org/10.1021/ac9905930>
34. *Qin Y., Mi Y., Bakker E.* Determination of complex formation constants of 18 neutral alkali and alkaline earth metal ionophores in poly(vinyl chloride) sensing membranes plasticized with bis(2-ethylhexyl)sebacate and o-nitrophenyloctyl ether // *Anal. Chim. Acta.* 2000. V. 421. № 2. P. 207.  
[https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)01038-2](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)01038-2)
35. *Shultz M.M., Stefanova O.K., Mokrov S.B., Mikhelson K.N.* Potentiometric estimation of the stability constants of ion-ionophore complexes in ion-selective membranes by sandwich membrane method: theory, advantages, and limitations // *Anal. Chem.* 2002. V. 74. P. 510.  
<https://doi.org/10.1021/ac015564f>
36. *Mikhelson K.N.* Numeric Simulation of Ion-site Association Effects in Ion-selective Electrode Response // *Electroanalysis.* 2003. V. 15. № 15–16. P. 1236.  
<https://doi.org/10.1002/elan.200302804>
37. *Peshkova M.A., Korobeynikov A.I., Mikhelson K.N.* Estimation of Ion-Site Association Constants in Ion-selective Electrode Membranes by Modified Segmented Sandwich Membrane Method // *Electrochim. Acta.* 2008. V. 53. P. 5819.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.03.030>
38. *Zhang W., Spichiger U.E.* An impedance study of Mg<sup>2+</sup>-selective membranes // *Electrochim. Acta.* 2000. V. 45. P. 2259.
39. *Mikhelson K.N.* AC-impedance studies of ion transfer across ionophore-based ion-selective membranes // *Chem. Anal.* 2006. V. 51. P. 853.
40. *Ivanova N.M., Podeshvo I.V., Goikhman M.Ya., Yakimanskii A.V., Mikhelson K.N.* Potassium-selective solid contact electrodes with poly(amidoacid) Cu(I) complex, electron-ion exchanging resin and different sorts of carbon black in the transducer layer // *Sens. Actuators B.* 2013. V. 186. P. 589.  
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.06.072>
41. *Михельсон К.Н., Лутов В.М., Сулко К., Стефанова О.К.* Исследование валиномицинсодержащих мембран одноимпульсным гальваностатическим методом // *Электрохимия.* 1988. Т. 24. № 11. С. 1487.
42. *Bobacka J.* Potential stability of all-solid-state ion-selective electrodes using conducting polymers as ion-to-electron transducers // *Anal. Chem.* 1999. V. 71. P. 4932.  
<https://doi.org/10.1021/ac990497z>
43. *Shvarev A.E., Rantsan D.A., Mikhelson K.N.* Potassium-selective conductometric sensor // *Sens. Actuators B.* 2001. V. 76. № 3. P. 500.
44. *Kondratyeva Ye.O., Solovyeva E.V., Khripoun G.A., Mikhelson K.N.* Non-constancy of the bulk resistance of ionophore-based ion-selective electrode: A result of electrolyte co-extraction or of something else? // *Electrochim. Acta.* 2018. V. 259. P. 458.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.10.176>
45. *Кондратьева Е.О., Соловьева Е.В., Хрипун Г.А., Михельсон К.Н.* Парадокс вариации объемного сопротивления мембран калиевых ионоселективных электродов в области нернстовского потенциометрического отклика // *Электрохимия.* 2019. Т. 55. № 11. С. 1371. (*Kondratyeva Ye.O., Solovyeva E.V., Khripoun G.A., Mikhelson K.N.* Paradox of the variation of the bulk resistance of potassium ion-selective electrode membranes within nernstian potentiometric response range // *Russ. J. Electrochem.* 2019. V. 55. № 11. P. 1118.  
<https://doi.org/10.1134/S1023193519110090>  
<https://doi.org/10.1134/S0424857019110100>

46. *Ivanova A., Mikhelson K.* Electrochemical properties of nitrate-selective electrodes: The dependence of resistance on the solution concentration // *Sensors*. 2018. V. 18. P. 2062. <https://doi.org/10.3390/s18072062>
47. *Kalinichev A.V., Solovyeva E.V., Ivanova A.R., Khripoun G.A., Mikhelson K.N.* Non-constancy of the bulk resistance of ionophore-based  $\text{Cd}^{2+}$ -selective electrode: a correlation with the water uptake by the electrode membrane // *Electrochim. Acta*. 2020. V. 334. Article 135541. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135541>
48. *Solovyeva E.V., Lu H., Khripoun G.A., Mikhelson K.N., Kazarian S.G.* In situ ATR-FTIR spectroscopic imaging of PVC, plasticizer and water in solvent-polymeric ion-selective membrane containing  $\text{Cd}^{2+}$ -selective neutral ionophore // *J. Membr. Sci.* 2020. V. 619. Article 118798. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118798>
49. *Harrison J.D., Li X.* Measurement of concentration profiles inside a nitrite ion selective electrode membrane // *Anal. Chem.* 1991. V. 63. P. 2168.
50. *Chan A.D.C., Li X., Harrison J.D.* Evidence for a water-rich surface region in poly(vinyl chloride)-based ion-selective electrode membranes // *Anal. Chem.* 1992. V. 64. P. 2512.
51. *Schneider B., Zwickl T., Federer B., Pretsch E.* Spectro-potentiometry: A new method for in situ imaging of concentration profiles in ion-selective membranes with simultaneous recording of potential-time transients // *Anal. Chem.* 1996. V. 68. P. 4342. <https://doi.org/10.1021/ac9604245>
52. *Zwickl T., Schneider B., Lindner E., Sokalski T., Schaller U., Pretsch E.* Chromoionophore-mediated imaging of water transport in ion-selective membranes // *Anal. Sci.* 1998. V. 14. P. 57. <https://doi.org/10.2116/analsci.14.57>
53. *Keresten V., Solovyeva E., Mikhelson K.* The Origin of the Non-Constancy of the Bulk Resistance of Ion-Selective Electrode Membranes within the Nernstian Response Range // *Membranes*. 2021. V. 11. Article 344. <https://doi.org/10.3390/membranes11050344>
54. *Compton R.G., Banks C.E.* Understanding Voltammetry. 2nd Ed. London: Imperial College Press, 2010. 444 p. ISBN-13: 978-1848165861, ISBN-10: 1848165862.
55. *Horvath V., Horvai G.* Cyclic voltammetric experiments with plasticized PVC membranes // *Anal. Chim. Acta*. 1993. V. 273. P. 145. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(93\)80153-C](https://doi.org/10.1016/0003-2670(93)80153-C)
56. *Золотов С.А., Владимирова Е.В., Дунаева А.А., Шупуло Е.В., Петрухин О.М., Вацуро И.М., Ковалев В.В.* Определение иона аммония вольтамперометрией на границе двух жидкостей с использованием каликсаренов в качестве нейтральных переносчиков // *Электрохимия*. 2014. Т. 50. № 10. С. 1045.
57. *Ortuno J.A., Serna C., Molina A., Torralba E.* Ion transfer square wave voltammetry of ionic liquid cations with a solvent polymeric membrane ion sensor // *Electroanalysis*. 2009. V. 21. P. 2297. <https://doi.org/10.1002/elan.200904684>
58. *Ishimatsu R., Izadyar A., Kabagambe B., Kim Y., Kim J., Amemiya S.* Electrochemical mechanism of ion\_ionophore recognition at plasticized polymer membrane/water interfaces // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. P. 16300. <https://doi.org/10.1021/ja207297q>
59. *Lindner E., Guzinski M., Pendley B., Chaum E.* Plasticized PVC membrane modified electrodes: Voltammetry of highly hydrophobic compounds // *Membranes*. 2020. V. 10. P. 202. <https://doi.org/10.3390/membranes10090202>
60. *Zhang J., Harris A.R., Cattrall R.W., Bond A.M.* Voltammetric ion-selective electrodes for the selective determination of cations and anions // *Anal. Chem.* 2010. V. 82. P. 1624. <https://doi.org/10.1021/ac902296r>
61. *Jarolimova Z., Bosson J., Labrador G.M., Lacour J., Bakker E.* Ion transfer voltammetry at thin films based on functionalized cationic helicenes // *Electroanalysis*. 2018. V. 30. P. 650. <https://doi.org/10.1002/elan.201700669>
62. *Jarolimova Z., Bosson J., Labrador G.M., Lacour J., Bakker E.* Ion transfer voltammetry in polyurethane thin films based on functionalised cationic helicenes for carbonate detection // *Electroanalysis*. 2018. V. 30. P. 1378. <https://doi.org/10.1002/elan.201800080>
63. *Kim Y., Amemiya S.* stripping analysis of nanomolar perchlorate in drinking water with a voltammetric ion-selective electrode based on thin-layer liquid membrane // *Anal. Chem.* 2008. V. 80. P. 6056. <https://doi.org/10.1021/ac8008687>
64. *Kim Y., Rodgers P.J., Ishimatsu R., Amemiya S.* Sub-nanomolar ion detection by stripping voltammetry with solid-supported thin polymeric membrane // *Anal. Chem.* 2009. V. 81. P. 7262. <https://doi.org/10.1021/ac900995a>
65. *Kabagambe B., Izadyar A., Amemiya S.* Stripping voltammetry of nanomolar potassium and ammonium ions using a valinomycin-doped double-polymer electrode // *Anal. Chem.* 2012. V. 84. P. 7979. <https://doi.org/10.1021/ac301773w>
66. *Garada M.B., Kabagambe B., Amemiya S.* Extraction or adsorption? Voltammetric assessment of protamine transfer at ionophore-based polymeric membranes // *Anal. Chem.* 2015. V. 87. P. 5348. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b00644>
67. *Greenawalt P.J., Amemiya S.* Voltammetric mechanism of multiion detection with thin ionophore-based polymeric membrane // *Anal. Chem.* 2016. V. 88. P. 5827. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b00397>
68. *Crespo G.A., Cuartero M., Bakker E.* Thin layer ionophore-based membrane for multianalyte ion activity detection // *Anal. Chem.* 2015. V. 87. P. 7729. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b01459>
69. *Cuartero M., Crespo G.A., Bakker E.* Ionophore-based voltammetric ion activity sensing with thin layer membranes // *Anal. Chem.* 2016. V. 88. P. 1654. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b03611>
70. *Yuan D., Cuartero M., Crespo G.A., Bakker E.* Voltammetric thin-layer ionophore-based films: Part 1. Experimental evidence and numerical simulations // *Anal. Chem.* 2017. V. 89. P. 586. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b03354>

71. Yuan D., Cuartero M., Crespo G.A., Bakker E. Voltammetric thin-layer ionophore-based films: Part 2. Semiempirical treatment // *Anal. Chem.* 2017. V. 89. P. 595. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b03355>
72. Hupa E., Vanamo U., Bobacka J. Novel ion-to-electron transduction principle for solid-contact ISEs // *Electroanalysis*. 2015. V. 27. P. 591. <https://doi.org/10.1002/elan.201400596>
73. Vanamo U., Hupa E., Yrjänä V., Bobacka J. New signal readout principle for solid-contact ion-selective electrodes // *Anal. Chem.* 2016. V. 88. P. 4369. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b04800>
74. Han T., Vanamo U., Bobacka J. Influence of electrode geometry on the response of solid-contact ion-selective electrodes when utilizing a new coulometric signal readout method // *ChemElectroChem*. 2016. V. 3. P. 2071. <https://doi.org/10.1002/celec.201600575>
75. Jarolímová Z., Han T., Mattinen U., Bobacka J., Bakker E. Capacitive model for coulometric readout of ion-selective electrodes // *Anal. Chem.* 2018. V. 90. P. 8700. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b02145>
76. Han T., Mattinen U., Bobacka J. Improving the sensitivity of solid-contact ion-selective electrodes by using coulometric signal transduction // *ACS Sens.* 2019. V. 4. P. 900. <https://doi.org/10.1021/acssensors.8b01649>
77. Han T., Mousavi Z., Mattinen U., Bobacka J. Coulometric response characteristics of solid contact ion-selective electrodes for divalent cations // *J. Sol. St. Electrochem.* 2020. V. 24. P. 2975. <https://doi.org/10.1007/s10008-020-04718-8>
78. Han T., Mattinen U., Mousavi Z., Bobacka J. Coulometric response of solid-contact anion-sensitive electrodes // *Electrochim. Acta.* 2021. V. 367. Article 13756. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137566>
79. Jaworska E., Pawłowski P., Michalska A., Maksymiuk K. Advantages of amperometric readout mode of ion-selective electrodes under potentiostatic conditions // *Electroanalysis*. 2019. V. 31. P. 343. <https://doi.org/10.1002/elan.201800649>
80. Kraikaew P., Sailapu S.K., Bakker E. Rapid constant potential capacitive measurements with solid contact ion-selective electrodes coupled to electronic capacitor // *Anal. Chem.* 2020. V. 92. P. 14174. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.0c03254>
81. Kraikaew P., Jeanneret S., Soda Y., Cherubini T., Bakker E. Ultrasensitive seawater pH measurement by capacitive readout of potentiometric sensors // *ACS Sens.* 2020. V. 5. P. 650. <https://doi.org/10.1021/acssensors.0c00031>
82. Kondratyeva Ye.O., Tolstopjatova E.G., Kirsanov D.O., Mikhelson K.N. Chronoamperometric and coulometric analysis with ionophore-based ionselective electrodes: A modified theory and the potassium ion assay in serum samples // *Sens. Actuators B.* 2020. V. 310. Article 127894. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.127894>
83. Bard L.J., Faulkner L.R. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. 2nd Ed. New York-Chichester-Weinheim-Brisbane-Singapore-Toronto: John Wiley & Sons Inc., 2001. 864 p. ISBN: 978-0-471-04372-0.
84. Zavolskova M.D., Nikitina V.N., Maksimova E.D., Karyakina E.E., Karyakin A.A. Constant potential amperometric flow-injection analysis of ions and neutral molecules transduced by electroactive (conductive) polymers // *Anal. Chem.* 2019. V. 91. P. 7495. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b00934>
85. Nikitina V.N., Maksimova E.D., Zavolskova M.D., Karyakin A.A. Flow injection amperometry as an alternative to potentiometry for solid contact ion-selective membrane-based electrodes // *Electrochim. Acta.* 2021. V. 377. Article 138074. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138074>

УДК 543.55:543.8

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ ДЛЯ ОДНОВРЕМЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕНОЛЬНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ

© 2022 г. Г. К. Зиятдинова<sup>a</sup>, \*, А. С. Жупанова<sup>a</sup>, Г. К. Будников<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет  
ул. Кремлевская, 18, Казань, 420008 Россия

\*e-mail: Ziyatdinovag@mail.ru

Поступила в редакцию 01.06.2021 г.

После доработки 13.07.2021 г.

Принята к публикации 23.08.2021 г.

Рассмотрены электрохимические сенсоры для одновременного определения природных или синтетических фенольных антиоксидантов, их аналитические характеристики, достоинства и недостатки. Данные систематизированы по типу чувствительного слоя сенсора, дающего отклик на целевые аналиты, включая углеродные наноматериалы, наночастицы оксидов металлов, полимерные покрытия и их различные сочетания. Уделено внимание способам получения рассматриваемых сенсоров, обсуждены их преимущества и недостатки. В заключении рассмотрены направления дальнейшего развития электроанализа структурно родственных фенольных антиоксидантов.

**Ключевые слова:** электрохимические сенсоры, углеродные наноматериалы, наночастицы металлов и их оксидов, полимерные покрытия, электрополимеризация, одновременное определение, фенольные соединения.

**DOI:** 10.31857/S004445022202013X

Определение структурно родственных органических соединений, в том числе и изомеров, при совместном присутствии является актуальной задачей современной аналитической химии. С одной стороны, структурно родственные соединения могут проявлять отличающиеся свойства, например биологическую активность. С другой стороны, селективное определение таких соединений необходимо для установления химического состава объектов исследования, контроля их качества и оценки биологической активности с целью дальнейшего практического применения.

Среди широкого круга биологически активных веществ следует выделить антиоксиданты, которые играют ключевую роль в системе антиоксидантной защиты живых организмов от вредного воздействия свободных радикалов и развития так называемого окислительного стресса [1]. Наиболее многочисленной является группа низкомолекулярных антиоксидантов, включающая большое число структурно родственных соединений, среди которых только фенольных антиоксидантов насчитывается более 10 тысяч соединений [2]. Именно эта группа антиоксидантов привлекает интерес ученых в течение последних 20 лет [3]. Классификация природных фенольных антиоксидантов по биогенетическому принципу (рис. 1) в зависимости от числа фенольных колец

в их структуре и типов фрагментов, соединяющих эти кольца, включает пять основных классов: фенольные кислоты (производные бензойной и коричной кислот), флавоноиды, танины (гидролизруемые и конденсированные), стильбены и лигнаны [3]. Все они являются вторичными метаболитами растительного происхождения [4], что обуславливает их структурное подобие, а следовательно, и сходство проявляемых химических свойств. Тем не менее для различных типов растительного сырья характерен свой набор классов фенольных антиоксидантов и их отдельных представителей, что приводит к огромному разнообразию этих соединений в природе.

Другая группа фенольных антиоксидантов представлена синтетическими пространственно-затрудненными фенолами (схема 1), которые обычно применяют в качестве стабилизаторов продуктов питания, а также растительных и технических масел для предотвращения их окисления [5]. Содержание таких антиоксидантов строго регламентировано и требует контроля, поскольку при высоких концентрациях они могут оказывать дозозависимое токсическое действие, включая карциногенез [6].

Таким образом, селективное определение природных или синтетических фенольных антиоксидантов является актуальной задачей, для ре-

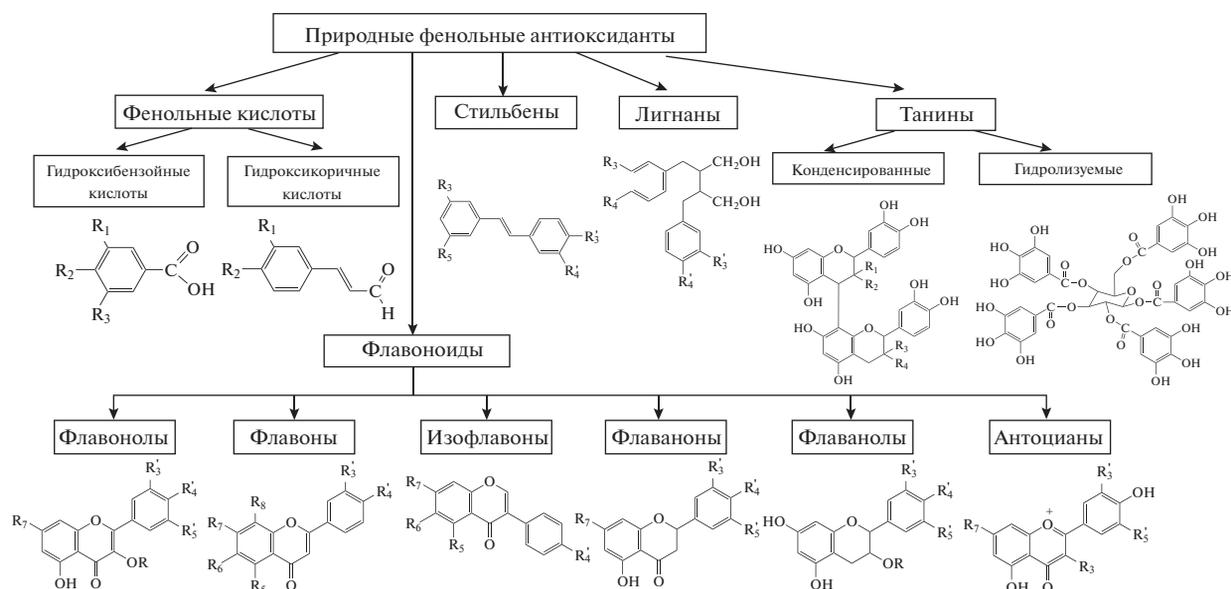


Рис. 1. Классификация природных фенольных антиоксидантов.

шения которой традиционно применяют хроматографические и электрофоретические методы с различными вариантами детектирования [3, 7–12].

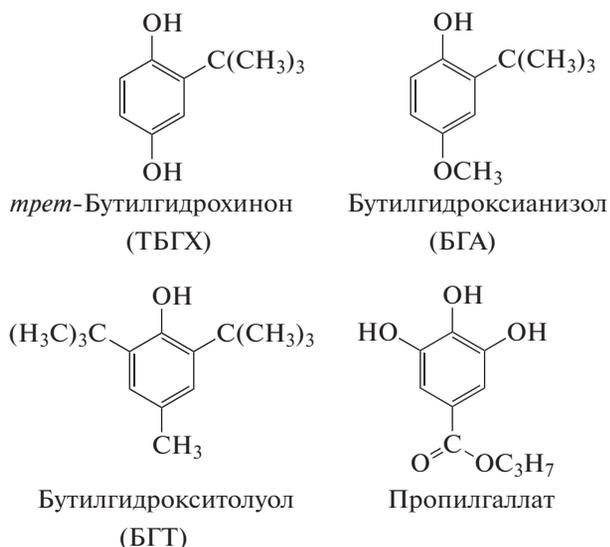


Схема 1. Синтетические пространственно-затрудненные фенолы.

Фенольные антиоксиданты достаточно легко вступают в реакции переноса электрона, что лежит в основе их антиоксидантного действия. Для их определения хорошо зарекомендовали себя методы электроанализа, характеризующиеся высокой чувствительностью, быстротой проведения измерений и относительно невысокой стоимостью анализа, а также возможностью миниатюризации, что делает их весьма привлекательными для решения подобного рода задач [3, 13, 14]. Вместе с тем существенный недостаток электро-

химических методов — низкая селективность определения структурно родственных аналитов при совместном присутствии в объектах сложного состава. Во многом это одна из причин ограниченного применения методов электроанализа на практике. Эту проблему удается успешно решать за счет активного развития электрохимических сенсоров.

В настоящее время для одновременного определения фенольных антиоксидантов предложены различные электрохимические сенсоры на основе химически модифицированных электродов. Имобилизация модификатора на поверхности сенсора изменяет его характеристики (обеспечивает увеличение скорости переноса электрона, концентрирование аналитов, уменьшение влияния матричных эффектов) [15], что открывает новые возможности в определении структурно родственных соединений, в том числе фенольных антиоксидантов. Однако число работ, посвященных одновременному определению фенольных антиоксидантов, невелико по сравнению с данными по определению индивидуальных соединений этой группы.

В настоящем обзоре обобщены литературные данные по электрохимическим сенсорам для одновременного определения природных или синтетических фенольных антиоксидантов и обсуждены их аналитические характеристики, достоинства и недостатки. Сочетание электрохимических сенсоров с хемометрической обработкой данных для одновременного определения фенольных антиоксидантов в данном сообщении не рассматривается.

### ОДНОВРЕМЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИРОДНЫХ ФЕНОЛЬНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ

Для структурно родственных фенольных антиоксидантов, как правило, не удается достичь электрохимического разрешения пиков или ступеней окисления при использовании традиционных углеродистых электродов. Это обусловлено близкими значениями энергии высшей занятой орбитали, с которой отрывается первый электрон на потенциалопределяющей стадии окисления. Тем не менее для представителей различных классов природных фенолов в ряде случаев удается наблюдать четкое разделение сигналов окисления, но число таких примеров ограничено. Так, возможно одновременное определение лютеолина и 3-гидроксифлавона на стержневом графитовом электроде в условиях квадратно-волновой анодной адсорбционной инверсионной вольтамперометрии в среде буферного раствора Бриттона–Робинсона с pH 3.0, содержащего 0.5 М  $\text{ClO}_4^-$ . Разность потенциалов окисления аналитов составляет 243 мВ, что свидетельствует об их независимом окислении. Диапазоны определяемых концентраций составляют 49.0–195 нМ для лютеолина и 117–1130 нМ для 3-гидроксифлавона с пределами обнаружения 1.34 и 5.15 нМ соответственно [16]. Показано, что кверцетин оказывает мешающее влияние при определении лютеолина. Данный подход протестирован на образцах биологических жидкостей с искусственно внесенными аналитами.

Дифференциально-импульсная вольтамперометрия на стеклоуглеродном электроде (СУЭ) позволяет определять кверцетин и лютеолин при совместном присутствии. Разность потенциалов окисления составляет 110 мВ на фоне фосфатного буферного раствора с pH 5.0, содержащего 78% метанола. Градуировочные зависимости линейны в диапазонах 0.0079–3.96 и 3.95–14.85 мкМ для кверцетина и 0.0065–3.26 и 3.26–12.25 мкМ для лютеолина. Пределы обнаружения составляют 2.2 и 1.8 нМ для кверцетина и лютеолина соответственно [17]. Проведено определение кверцетина и лютеолина в белом чае и мате.

Для одновременного определения общего содержания хлорогеновых кислот и ванилина в присутствии кофеина предложен допированный бором алмазный электрод после активации в катодной области потенциалов. В условиях квадратно-волновой адсорбционной инверсионной вольтамперометрии (время накопления 60 с при открытой цепи) на фоне 0.1 М  $\text{HNO}_3$  потенциалы окисления составляют 0.68 и 1.15 В для хлорогеновой кислоты и ванилина соответственно. Диапазоны определяемых содержаний равны 2.8–170 и 3.3–330 мкМ для хлорогеновой кислоты и ванилина соответственно с пределами обнаружения

0.40 и 0.38 мкМ. Метод апробирован на растворимом кофе с ванилью [18].

Для повышения селективности отклика в современном электроанализе активно применяют химически модифицированные электроды. Подбор подходящего модификатора позволяет управлять аналитическим сигналом определяемых соединений, его селективностью и чувствительностью. Для одновременного определения фенольных антиоксидантов в качестве модификаторов поверхности сенсоров применяют углеродные наноматериалы, наночастицы оксидов металлов, полимерные покрытия различной природы, поверхностно-активные вещества и их различные сочетания.

**Сенсоры на основе углеродных наноматериалов.** Углеродные наноматериалы (нанотрубки, графен, нановолокна) нашли широкое применение при создании электрохимических сенсоров. Высокая электропроводность, химическая инертность, большое соотношение краевых и базисных плоскостей, большая площадь эффективной поверхности сенсора за счет высокой степени шероховатости, а также возможность функционализации поверхности наноматериала обеспечивают более высокую чувствительность отклика на аналит при низкой концентрации или в сложной матрице, более низкие пределы обнаружения и быстрый перенос электрона по сравнению с традиционными углеродными материалами (стеклоуглеродом, угольной пастой, графитом), т.е. улучшение аналитических характеристик определения целевых аналитов, в том числе и антиоксидантов [19].

Электрохимические сенсоры на основе углеродных наноматериалов различных типов позволяют одновременно определять природные фенольные антиоксиданты: фенольные кислоты, ароматические альдегиды, ванилин и гваякол, флавоноиды. Соответствующие аналитические характеристики обобщены в табл. 1.

Создан ряд вольтамперометрических сенсоров на основе восстановленного оксида графена для одновременного определения природных фенольных антиоксидантов различных классов. Обычно оксид графена восстанавливают химическим способом с помощью боргидрида натрия, гидразина или сероводорода [30, 31], проявляющих токсичные свойства. В последнее время для химического восстановления оксида графена используют “зеленые восстановители”, например аскорбиновую или кофейную кислоты, танин и даже экстракты растительного сырья (зеленый чай, экстракты грибов, морковный сок и т.д.) [31]. Описано получение восстановленного оксида графена с применением поверхностно-активных веществ (ПАВ) [21]. Полученный восстановленный оксид графена диспергируют в подходящем

**Таблица 1.** Электрохимические сенсоры на основе углеродных наноматериалов для одновременного определения природных фенольных антиоксидантов и их аналитические характеристики

Сенсор	Режим	Аналит	$E_a$ , В; $E_k$ , В*	Фоновый электролит	PrO, мкМ	Диапазон определяемых содержаний, мкМ	Литература
Восстановленный оксид графена							
Электровосстановленный оксид графена/СУЭ	КВВ	Галловая кислота	0.545	Буферный раствор Бриттона–Робинсона с рН 2.1	30.8	20–144	[20]
		Протокатеховая кислота	0.635				
Наночешуйки графена/СУЭ	ДИВ	Гваякол	0.320	Фосфатный буферный раствор с рН 7.0, содержащий 0.1 М КСl	$0.72 \times 10^{-3}$ $0.12 \times 10^{-3}$	0.001–460 0.002–470	[21]
		Ванилин	0.480				
Нанолисты графена/СУЭ	АдКВВ	Гваякол	0.428	Фосфатный буферный раствор с рН 7.0	0.0050 0.0045	0.02–10.5 0.02–2.5	[22]
		Ванилин	0.596				
Графен/СУЭ	АдКВВ	Хлорогеновая кислота	0.53	Фосфатный буферный раствор с рН 2.5	0.0044 0.50	0.014–0.71 3.3–210	[23]
		Ванилин	0.83				
Углеродные нанотрубки							
МУНТ-УПЭ	РДИВ	Кверцетин	0.155	Буферный раствор Бриттона–Робинсона с рН 7.0	0.02 0.04	0.05–5.0 0.1–10	[24]
		Рутин	0.295*				
МУНТ-УПЭ	АдДИВ	Галловая кислота	0.580	Буферный раствор Бриттона–Робинсона с рН 2.0	0.27 $0.21 \times 10^{-3}$	2.50–7.50 0.005–0.025	[25]
		Эллаговая кислота	0.770				
МУНТ-УПЭ	АдДИВ	Эллаговая кислота	0.59	Буферный раствор Бриттона–Робинсона с рН 2.0	$0.21 \times 10^{-3}$ $0.67 \times 10^{-3}$	0.0075–0.021 0.0075–0.0275	[26]
		Танин	0.48				
МУНТ-моноукцинил-β-ЦД/СУЭ	КВВ	Кверцетин	0.23	Фосфатный буферный раствор с рН 7.2	– –	1.5–7.5 1.5–7.5	[27]
		Рутин	0.34				
Другие углеродные наноматериалы							
Оксид графита-ВММРF <sub>6</sub> /СУЭ	КВВ	Кверцетин	0.12*	Буферный раствор Бриттона–Робинсона с рН 3.29	0.03 0.01	0.04–0.1 0.03–1	[28]
		Рутин	0.51*				
Графитоподобный C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -хитозан/СУЭ	ДИВ	Кофейная кислота	0.30	Ацетатный буферный раствор с рН 4.5	1.96	5.55–166	[29]
		Феруловая кислота	0.51		25.6	25.7–154	

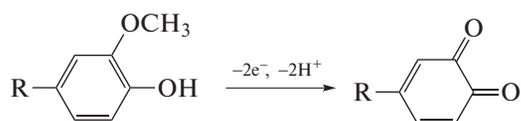
*Обозначения:* ПрО – предел обнаружения, СУЭ – стеклоуглеродный электрод, КВВ – квадратно-волновая вольтамперометрия, ДИВ – дифференциально-импульсная вольтамперометрия, АдКВВ – адсорбционная квадратно-волновая вольтамперометрия, МУНТ – многостенные углеродные нанотрубки, УПЭ – угольно-пастовый электрод, РДИВ – реверсивная дифференциально-импульсная вольтамперометрия, β-ЦД – β-циклодекстрин, ВММРF<sub>6</sub> – 1-бутил-3-метилмидазолий тексафторфосфат.

растворителе и наносят на поверхность сенсоров методом капельного испарения. Основными недостатками метода химического восстановления являются трудоемкость процедуры (более суток), использование различных дополнительных реагентов, что может приводить к загрязнению наноматериала, а также необходимость термической обработки.

Представляет практический интерес электрохимическое восстановление оксида графена, которое проводят в потенциодинамическом [20] или потенциостатическом [32] режимах. Дисперсию оксида графена наносят на электрод и 15-кратно циклируют потенциал в катодной области от 0 до  $-1.0$  В при скорости сканирования  $50$  мВ/с [20] или накладывают на электрод потенциал  $-1.2$  В в течение  $200$  с [32]. При этом исключается использование дополнительных реагентов, в том числе токсичных, значительно упрощается процесс и сокращается трудоемкость процедуры получения наноматериала.

Сенсор на основе электровосстановленного оксида графена предложен для одновременного определения галловой и протокатеховой кислот [20]. Разность потенциалов их окисления составляет  $90$  мВ, что не позволяет достичь полного разрешения пиков окисления и сказывается на полученных аналитических характеристиках фенольных кислот. Показана селективность отклика сенсора в присутствии лимонной, винной, аскорбиновой и щавелевой кислот, а также глюкозы. Однако не рассматривается возможное мешающее влияние других фенольных антиоксидантов, содержащихся в анализируемом соке манго.

Для одновременного определения ванилина и гваякола описаны сенсоры на основе химически восстановленного оксида графена [21, 22]. Идентичность электроактивного фрагмента в их структуре обуславливает одинаковый процесс окисления при близких потенциалах [21] (схема 2).



R = H (гваякол)  
-СОН (ванилин)

**Схема 2.** Электроокисление гваякола и ванилина.

Восстановление оксида графена в присутствии цетилтриметиламмония бромида в среде ледяной уксусной кислоты в сочетании с ультразвуковой и длительной термообработкой позволяет получить наночешуйки графена [21]. Сенсор на основе этого наноматериала дает отклики на гваякол и ванилин при совместном присутствии, разность потенциалов окисления которых в дифференциально-импульсном режиме регистрации сигнала

достигает  $160$  мВ. Преимуществом предложенного сенсора является высокая чувствительность (пределы обнаружения составляют доли нМ) и селективность отклика в присутствии широкого круга неорганических ионов, углеводов, фенолов, аминифенолов, карбоновых кислот, аминокислот, синтетических и природных фенольных антиоксидантов [21]. Восстановление оксида графена с помощью галлата натрия в диметилформамиде с ультразвуковой обработкой в течение трех часов приводит к образованию наночешуек графена [22]. Сенсор, полученный методом капельного нанесения образовавшейся дисперсии на поверхность СУЭ, обеспечивает значительное улучшение вольт-амперных характеристик гваякола и ванилина за счет реализации  $\pi$ - $\pi$  стэкинга графена и галлата натрия и образования водородных связей между гидроксильными группами фенолов и гидроксильными и карбоксильными группами галлата натрия. Разность потенциалов окисления гваякола и ванилина составляет  $168$  мВ, что позволяет проводить их одновременное определение. Полученные аналитические характеристики гваякола и ванилина уступают таковым для сенсора на основе наночешуек графена [21] в области низких концентраций, несмотря на использование предварительного концентрирования аналитов в течение  $2$  мин при потенциале открытой цепи. Сенсор демонстрирует селективность отклика на целевые аналиты в присутствии неорганических ионов ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{K}^{+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^{+}$ , и  $\text{SO}_4^{2-}$ ), углеводов (глюкозы, лактозы, мальтозы), лимонной, аскорбиновой и винной кислот, мочевины, аденина и гуанина [22].

Одновременное определение хлорогеновой кислоты и ванилина в кофе с ванилью успешно выполнено с помощью сенсора на основе графена, полученного восстановлением оксида графена с помощью гидразина гидрата кипячением при  $100^\circ\text{C}$  в течение  $24$  ч [23]. Использован режим адсорбционной квадратно-волновой вольтамперометрии ( $30$  с накопления при потенциале открытой цепи), обеспечивающей разность потенциалов окисления хлорогеновой кислоты и ванилина  $300$  мВ и повышение чувствительности определения. Однако сопоставление аналитических характеристик с полученными на допированном бором алмазном электроде [18] показывает улучшение лишь для хлорогеновой кислоты. Кроме того, установлено, что феруловая, галловая и кофейная кислоты оказывают мешающее влияние при определении хлорогеновой кислоты, что не позволяет проводить ее селективное определение в реальных объектах, например в кофе [23].

Таким образом, сенсоры на основе восстановленного оксида графена нашли применение при

определении фенольных кислот, гваякола и ванилина.

Различные типы углеродных нанотрубок активно используют в составе электрохимических сенсоров на природные фенольные антиоксиданты. Для их одновременного определения описаны сенсоры на основе многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), обеспечивающих значительное повышение чувствительности отклика за счет увеличения электроактивной площади сенсоров, электрокаталитических свойств МУНТ, а в ряде случаев – адсорбционного концентрирования аналитов на поверхности сенсоров. Для изготовления сенсоров используют два подхода: включение МУНТ в состав угольной пасты [24–26] или нанесение суспензий нанотрубок на электродную поверхность методом капельного испарения [27]. В последнем случае для предотвращения агрегации наноматериала обычно применяют либо предварительную функционализацию, либо диспергирующие агенты (ПАВ, полиэлектролиты) [19].

Представляет интерес сенсор на основе МУНТ в составе угольной пасты, функционирующий в условиях в условиях реверсивной дифференциально-импульсной вольтамперометрии для одновременного определения кверцетина и рутина [24]. Рутин является гликозидом кверцетина и окисляется обычно при близких потенциалах. Показано, что окисление кверцетина протекает по двум ступеням, и вторая ступень перекрывается с пиком окисления рутина, что не позволяет проводить их совместное определение. Однако пики восстановления окисленных форм рутина и кверцетина не перекрываются, что может быть использовано для количественного определения. Чувствительность определения кверцетина и рутина составила 4.90 и 2.43 мкА/мкМ соответственно. Сенсор апробирован на образцах сыворотки крови и мочи. Показано, что компоненты мочи адсорбируются на поверхности сенсора вместе с аналитами, что приводит к заметному снижению их отклика [24].

Показана возможность одновременного определения галловой кислоты и ее димера лактонного типа – эллаговой кислоты – с помощью сенсора на основе МУНТ [25]. Установлено, что окисление эллаговой кислоты контролируется адсорбцией, что объясняет более высокую чувствительность отклика сенсора, позволяющую определять эллаговую кислоту на наномолярном уровне. Описано аналитическое применение предложенного сенсора для индивидуального определения кислот. Аналогичный подход продемонстрирован на примере одновременного определения эллаговой кислоты и танина [26]. В обоих случаях не рассматривается селективность отклика предложенных сенсоров на целевые аналиты.

Разработан СУЭ, модифицированный МУНТ и моносукцинил- $\beta$ -циклодекстрином, для определения кверцетина и рутина [27]. Сенсор обеспечивает разность потенциалов пиков окисления 110 мВ, что достигается за счет включения моносукцинил- $\beta$ -циклодекстрина как допанта в состав чувствительного слоя. Это обеспечивает дополнительную стабилизацию за счет нековалентных взаимодействий (водородных связей, электростатических и Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий), а также создает стерические затруднения для включения рутина, имеющего в структуре дигликозидный остаток, в полость  $\beta$ -циклодекстрина.

При одновременном определении кверцетина и рутина вольтамперометрические сенсоры обычно дают более чувствительный отклик на кверцетин, что обусловлено стерическими факторами (присутствием гликозидного остатка в структуре рутина). Исключение составляет сенсор на основе оксида графита и ионной жидкости 1-бутил-3-метилимидазолий гексафторфосфата [28], отклик которого на рутин статистически достоверно выше, чем на кверцетин. Использование пиков восстановления флавоноидов позволяет увеличить разность их потенциалов до 390 мВ.

Графитоподобный нитрид углерода является достаточно новым углеродным двумерным материалом, сходным по структуре с графеном [29]. Он представляет собой слоистую структуру, обеспечивающую электронный перенос между слоями. Сенсор на основе этого материала в сочетании с хитозаном показал отклик на кофейную и феруловую кислоты. Основными недостатками сенсора являются мешающее влияние других фенольных соединений, особенно кверцетина, а также низкая чувствительность по отношению к феруловой кислоте, что не позволяет осуществлять ее прямое определение в реальных образцах.

Таким образом, сенсоры на основе углеродных наноматериалов позволяют одновременно определять некоторые фенольные антиоксиданты при совместном присутствии, однако их аналитические характеристики могут быть улучшены. Понизить пределы обнаружения и расширить диапазоны линейности отклика сенсоров можно только при использовании адсорбционного режима, что значительно увеличивает время измерения. Кроме того, при анализе реальных объектов возможно накопление других компонентов пробы и, следовательно, искажение результатов анализа. Другим недостатком таких сенсоров является недостаточная селективность отклика в присутствии структурно родственных соединений, что заметно ограничивает их практическое применение.

**Сенсоры на основе наночастиц оксидов металлов.** Сенсоры на основе электродов, модифицированных наночастицами оксидов металлов, не

получили широкого применения для одновременного определения природных фенольных антиоксидантов. Это обусловлено недостаточной селективностью этих материалов, что не позволяет получить хорошо разрешенные аналитические сигналы на вольтамперограммах. Для электрохимически активных наночастиц ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}$ ) характерен каталитический отклик, поэтому в присутствии структурно родственных соединений обычно получают интегральный отклик на все аналиты рассматриваемого типа. Наночастицы оксидов металлов в высших степенях окисления ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  и т.д.) не проявляют собственную электрохимическую активность в анодной области потенциалов, что позволяет регистрировать собственный отклик фенольных антиоксидантов на вольтамперометрамах. Такие наночастицы обеспечивают увеличение эффективной площади поверхности сенсоров, повышают проводимость и скорость переноса электрона, поэтому для одновременного определения соединений с идентичным строением электроактивного фрагмента такие сенсоры неприменимы. Тем не менее описано несколько примеров таких сенсоров для определения природных фенольных антиоксидантов различных классов, имеющих существенные отличия в структуре.

Угольно-пастовый электрод (УПЭ) с включенными наночастицами  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  предложен для одновременного определения синаповой и сиреневой кислот и рутина [33]. На дифференциально-импульсных вольтамперограммах в среде ацетатного буферного раствора с pH 4.8 регистрируются пики окисления рутина, синаповой и сиреневой кислот при 0.37, 0.42 и 0.55 В соответственно, форма которых позволяет проводить количественное определение аналитов, хотя полное разрешение пиков не достигается. Диапазоны определяемых содержаний составляют 0.3–3.0 мкМ для рутина, 0.9–8.0 мкМ для синаповой кислоты и 1.0–9.1 мкМ для сиреневой кислоты с пределами обнаружения 0.08, 0.22 и 0.26 мкМ соответственно. Сенсор апробирован на образцах белого и красного виноградного вина с внесенными аналитами.

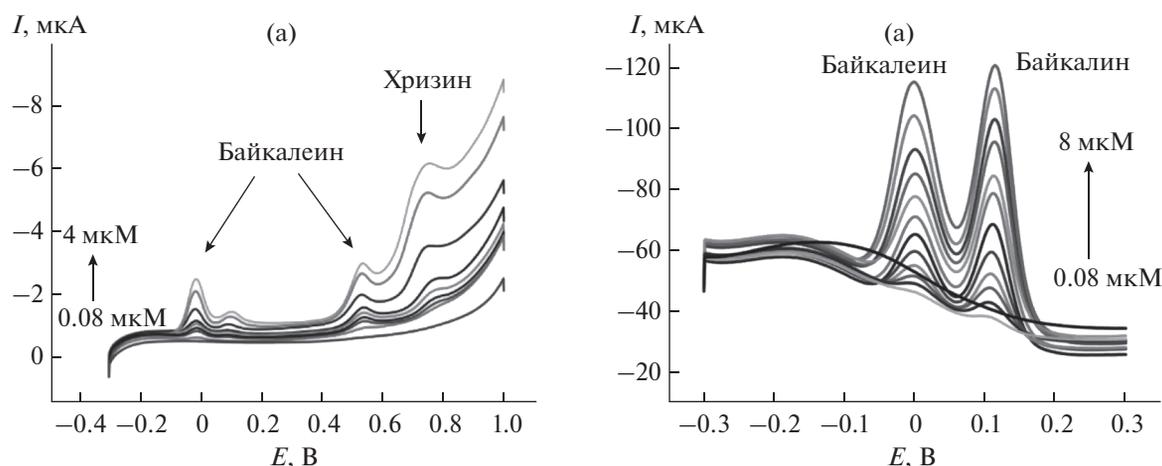
Для одновременного определения хризина и байкалеина – основных флавоноидов ороксилума индийского (*Oroxylum indicum*) предложен вольтамперометрический сенсор на основе УПЭ с включенными частицами  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  и хитозаном. На вольтамперограммах с линейной разверткой потенциала наблюдают хорошо разрешенные пики окисления хризина и байкалеина (рис. 2а). Байкалеин окисляется по двум ступеням при –0.082 и 0.529 В, а хризин при 0.764 В. Токи окисления линейно связаны с концентрацией аналитов в диапазоне 0.08–4 мкМ, а пределы обнаружения равны 0.03 и 0.05 мкМ для хризина и байкалеина со-

ответственно. Установлено, что 100-кратные избытки  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , L-гистидина, глицина, глюкозы, крахмала, сахарозы, мочевины, лимонной кислоты, 10-кратные избытки  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  не оказывают мешающего влияние. В присутствии 5-кратных избытков аскорбиновой и мочевой кислот наблюдается снижение или увеличение токов окисления байкалеина и хризина более чем на 5% [34]. Результаты определения байкалеина и хризина в ороксилуме индийском хорошо согласуются с данными хроматографии, что подтверждает отсутствие мешающего влияния матричных компонентов образца.

Включение в состав угольной пасты частиц  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  в хитозане позволяет проводить одновременное вольтамперометрическое определение байкалеина и его агликона байкалеина [35] (рис. 2б). Аналитические характеристики байкалеина сопоставимы с таковыми для сенсора [34]. Диапазон определяемых содержаний составляет 0.08–8 мкМ для обоих аналитов, а пределы обнаружения равны 0.03 мкМ для байкалеина и 0.05 мкМ для байкалеина. Сенсор позволяет определять аналиты в ходе *in vivo* гидролиза байкалеина, а также в препарате китайской медицины на основе корневищ шлемника (*Scutellariae*).

Сенсор на основе гибридных наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZnO$  типа ядро–оболочка показал чувствительный отклик на кверцетин и рутин при совместном присутствии [36]. В дифференциально-импульсном режиме в среде фосфатного буферного раствора с pH 7.0 регистрируются хорошо разрешенные пики окисления кверцетина и рутина при 0.15 и 0.27 В соответственно. Показано, что окисление флавоноидов протекает независимо. Отклик сенсора линейен в диапазонах 0.29–64.7 мкМ для кверцетина и 0.099–99 мкМ для рутина с пределами обнаружения 0.14 и 0.07 мкМ соответственно. Сенсор обеспечивает селективность отклика в присутствии неорганических ионов, мочевой, аскорбиновой и фолиевой кислот. Хлорогеновая кислота оказывает мешающее влияние. Описано практическое применение сенсора для анализа образцов лекарственного растительного сырья (бурачника лекарственного, ромашки и спаржи аптечной, дубровника, эстрагона и мяты болотной).

**Сенсоры на основе полимерных покрытий.** Полимерные покрытия активно используют в электрохимических сенсорах на антиоксиданты различной природы. Чаще всего применяют электрополимеризацию подходящих мономеров в условиях потенциодинамического электролиза. Контроль условий электрополимеризации *in situ* позволяет управлять толщиной, проводимостью и стабильностью полимерного покрытия [37]. В зависимости от природы мономера можно получать как проводящие, так и непроводящие по-



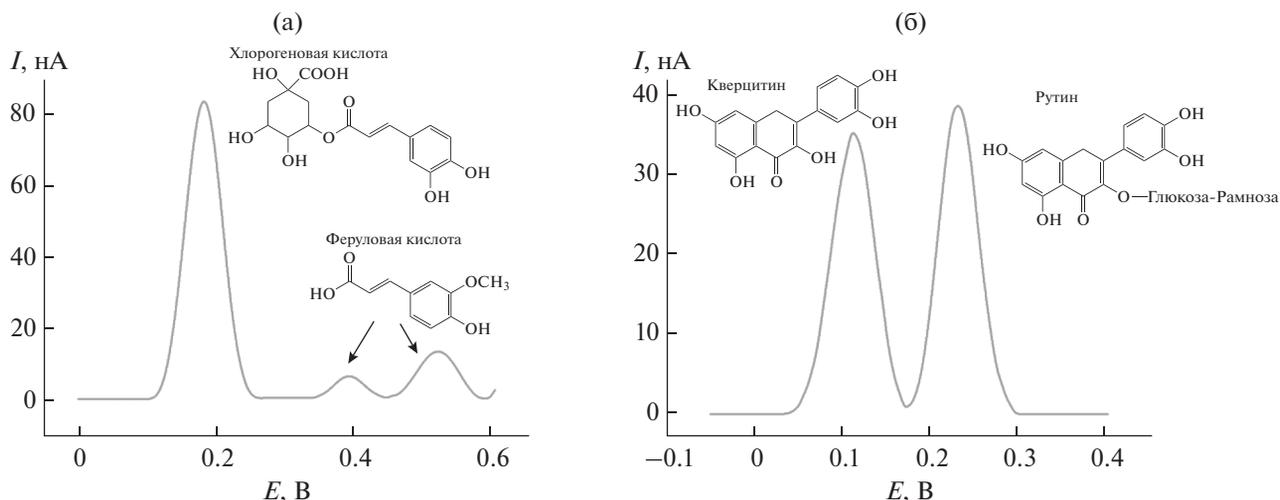
**Рис. 2.** (а): Вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала хризина и байкалеина при совместном присутствии на угольно-пастовом электроде, модифицированном частицами  $Ta_2O_5$  и хитозаном на фоне 0.1 М фосфатного буферного раствора рН 8.5. Адаптировано из работы [34] с разрешения Elsevier. (б): Дифференциально-импульсные вольтамперограммы байкалеина и байкалина при совместном присутствии на угольно-пастовом электроде, модифицированном композитом  $Ta_2O_5-Nb_2O_5$  с хитозаном на фоне 0.1 М фосфатного буферного раствора рН 7.4. Адаптировано из работы [35] с разрешения Elsevier.

крытия. Такие электроды отличаются простотой изготовления, воспроизводимостью и однородностью поверхности.

Разработаны чувствительные и селективные сенсоры на основе полифурфурала для одновременного определения природных фенольных антиоксидантов. Пленка полифурфурала содержит большое число активных центров и характеризуется высокой стабильностью. Она проявляет электрокаталитический эффект при окислении фенольных гидроксильных групп [38, 39]. Электрополимеризацию фурфурала проводили из его 0.01 М раствора в среде 0.06 М перхлората натрия в 0.06 М растворе NaOH пятикратным циклированием потенциала от 0.5 до 2.3 В со скоростью 100 мВ/с. Сенсор позволяет одновременно определять мирицетин и рутин в режиме квадратно-волновой вольтамперометрии на фоне буферного раствора Бриттона-Робинсона с рН 6.0, содержащего 0.5% этанола. Разность потенциалов окисления аналитов составляет 164 мВ. Диапазоны определяемых содержаний равны 0.05–10 мкМ для мирицетина и 0.001–10 мкМ рутина с пределами обнаружения 10 и 0.025 нМ соответственно [38]. Показано, что отклик сенсора в присутствии неорганических ионов, лимонной, винной, щавелевой и аскорбиновой кислот, цистина, глюкозы и допамина меняется статистически незначимо. Сенсор протестирован на образцах апельсинового сока. В условиях дифференциально-импульсной вольтамперометрии в среде фосфатного буферного раствора с рН 6.0 сенсор можно использовать для определения кверцетина и ресвератрола при совместном присутствии [39]. Градуировочные зависимости для определения

ресвератрола и кверцетина линейны в интервалах 0.8–8 и 0.8–12 мкМ соответственно. Пределы обнаружения составляют 0.4 мкМ для ресвератрола и 0.3 мкМ для кверцетина. К недостаткам сенсора можно отнести отсутствие данных о селективности его отклика на ресвератрол и кверцетин, а также об апробации на реальных объектах.

Другой подход к созданию электрохимических сенсоров на основе полимерных покрытий состоит в использовании природных полимеров – полисахаридов, в структуре которых присутствует большое число гидроксильных и карбонильных групп, что обуславливает их высокое сродство к фенольным соединениям [40]. Угольно-пастовый с включенным очищенным гуммиарабиком предложен для определения рутина и кверцетина при совместном присутствии [41]. Показано, что модификация поверхности электрода приводит к 2.8- и 3.3-кратному росту токов окисления кверцетина и рутина соответственно за счет увеличения реальной площади электрода и ее гидрофильности. Кроме того, ОН-группы в структуре гуммиарабика могут взаимодействовать с ОН-группами флавоноидов, обеспечивая их удержание на электроде. Количественное определение кверцетина и рутина проводят в условиях квадратно-волновой вольтамперометрии на фоне фосфатного буферного раствора с рН 6.0 в диапазоне 0.099–1.090 мкМ для обоих аналитов. Пределы обнаружения составили 0.029 и 0.058 мкМ для кверцетина и рутина соответственно. Разработанный сенсор применен для прямого определения кверцетина и рутина в свежих фруктах, а также в образцах мочи. Преимуществом сенсора



**Рис. 3.** (а): Дифференциально-импульсные вольтамперограммы с коррекцией базовой линии 1.0 мкМ смеси хлорогеновой и феруловой кислот на стеклоуглеродном электроде, модифицированном многостенными углеродными нанотрубками и поли(желтым “солнечным закатом”) на фоне фосфатного буферного раствора pH 7.0. (б): Дифференциально-импульсные вольтамперограммы с коррекцией базовой линии 0.10 мкМ смеси кверцетина и рутина на стеклоуглеродном электроде, модифицированном углеродными нановолокнами и политимолфталетином на фоне фосфатного буферного раствора pH 7.5.

является его стабильность при хранении при комнатной температуре.

Основным недостатком рассмотренных электрохимических сенсоров для одновременного определения природных фенольных антиоксидантов является недостаточная селективность отклика на целевые аналиты в присутствии структурно родственных соединений. Кроме того, в ряде случаев аналитические характеристики могут быть существенно улучшены. Для достижения этих целей созданы вольтамперометрические сенсоры на основе различных сочетаний модификаторов, композитов и гибридных покрытий.

**Сенсоры на основе сочетаний модификаторов.** Создание электрохимических сенсоров на основе комбинаций различных модификаторов электродной поверхности позволяет сочетать преимущества отдельных сомодификаторов, обеспечивая синергетический эффект. При этом важную роль играет природа аналитов, для определения которых планируется использовать созданные сенсоры.

Для одновременного определения природных фенольных антиоксидантов различных классов предложен ряд сенсоров на основе сочетаний углеродных наноматериалов, наночастиц металлов и их оксидов, полимерных покрытий (табл. 2). Такой подход к созданию сенсоров обеспечивает хорошо разрешенные вольтамперометрические сигналы фенольных антиоксидантов одного класса [42–44, 54, 59], агликонов и их гликозидов [46, 48, 55] и даже изомеров [45, 48] (рис. 3). Кроме того, высокая чувствительность отклика сен-

соров на целевые аналиты позволяет исключить адсорбционные режимы в квадратно-волновой и дифференциально-импульсной вольтамперометрии, что сокращает время измерения и снижает влияние матричных эффектов при анализе реальных объектов.

Для изготовления рассматриваемых сенсоров обычно применяют метод капельного испарения на поверхность СУЭ или печатных электродов. При этом возможно послойное нанесение сомодификаторов [42, 47, 50–57], каждый из которых предварительно получен химически [45, 47, 57] или электрохимически [50–56], на соответствующую подложку. Преимуществом электрохимического способа получения покрытий является простота, высокая воспроизводимость электродной поверхности и меньшая трудоемкость изготовления сенсоров. Альтернативный подход заключается в предварительном химическом синтезе необходимого нанокompозита или гибридного материала [43–46, 48, 49, 57–59], что обычно реализуется в несколько этапов (рис. 4), каждый из которых может занимать до суток и более, а также включает стадии отмывания и высушивания отдельных компонентов (от нескольких часов до суток). В целом подход предполагает расход большого числа реагентов и необходимость контроля структуры получающихся наноматериалов на каждой из стадий. Полученные гибридные наноструктуры или композиты диспергируют в подходящем растворителе и также наносят на поверхность сенсора методом капельного испарения, в том числе многократного [59]. В ряде случаев такой подход к созданию сенсоров оправ-

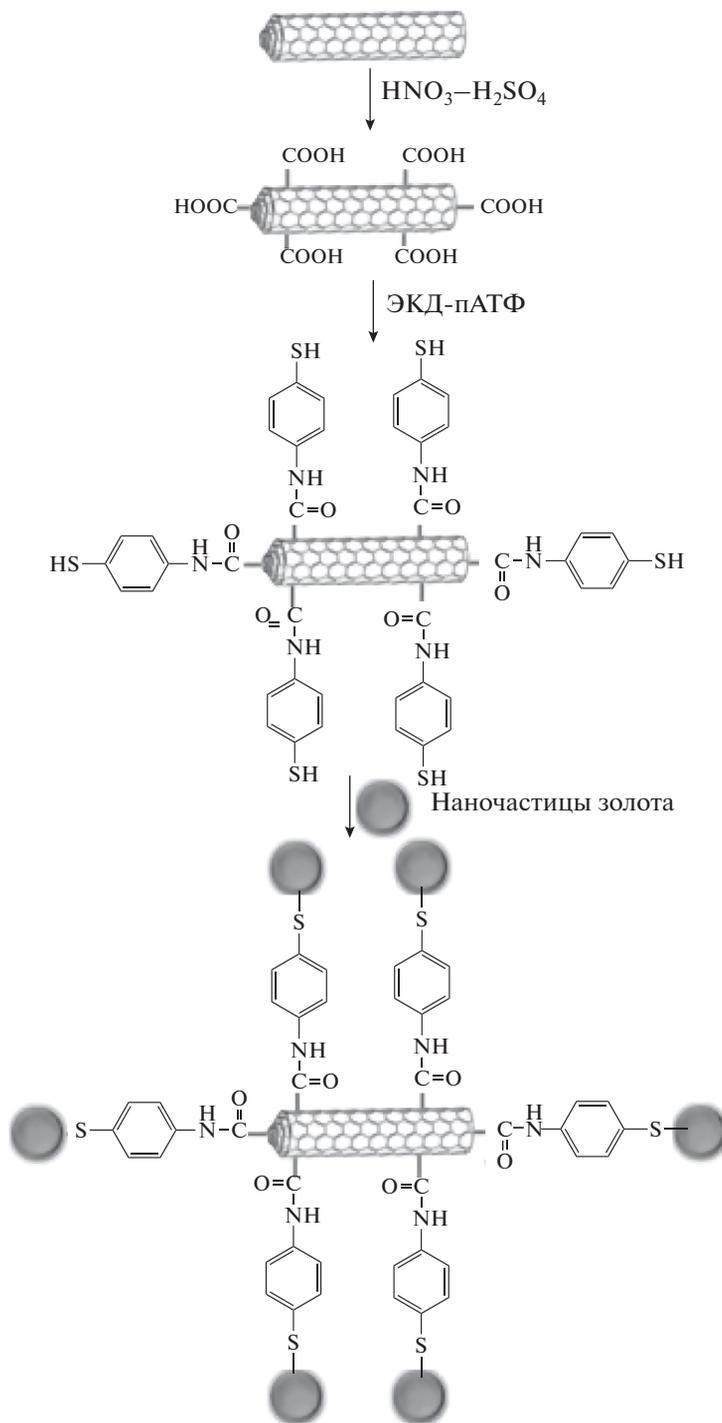
**Таблица 2.** Аналитические характеристики одновременного вольтамперометрического определения природных фенольных антиоксидантов с помощью сенсоров на основе сочетаний модификаторов

Сенсор	Метод	Аналит	PrO, мкМ	Диапазон определяемых содержаний, мкМ	Объект анализа	Литература
Цетилпиридиний бромид/УНВ/СУЭ	ДИВ	Сиреневый альдегид	0.53	2.5–30	Моделльные растворы	[42]
Наночастицы MnO <sub>2</sub> –оксид графена/СУЭ	ДИВ	Ванилин Гваякол Ванилин	1.17 0.0013 0.0015	5.0–40 0.03–30 0.03–8	Продукты питания	[43]
Наночастицы ZnO <sub>2</sub> /Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Восстановленный оксид графена/Допированный фтором SnO <sub>2</sub>	ДИВ	Галловая кислота Кофейная кислота	1.56 × 10 <sup>-3</sup> 0.62 × 10 <sup>-3</sup>	(6.24–477.68) × 10 <sup>-3</sup> (2.48–524.90) × 10 <sup>-3</sup>	Зеленый и черный чай, черный и красный рис, фруктовые соки	[44]
Наночастицы Ag–2-аминоэтантол функционализированный оксид графена/СУЭ	КВВ	Протокатеховая кислота Кверцетин	1.35 × 10 <sup>-3</sup> 0.033	(5.40–424.96) × 10 <sup>-3</sup> 0.010–5.0	Виноградное вино	[45]
Наночастицы Au– <i>n</i> -аминогидрофенол функционализированные МУНТ/СУЭ	КВВ	Морин Кверцетин	0.0033 0.33 × 10 <sup>-3</sup>	0.010–5.0 0.0010–0.050	Апельсиновый и яблочный соки	[46]
Наночастицы Au–Ag/МУНТ – сульфат функционализированный графен/СУЭ	ДИВ	Рутин Магниферин Икариин	0.33 × 10 <sup>-3</sup> 0.017 0.017	0.0010–0.050 0.05–500 0.05–100	Корневища немарренны асфоделивидной	[47]
Наночастицы Ru–каликс[4]амидо-краун-5 функционализированный восстановленный оксид графена/СУЭ	КВВ	Кверцетин Рутин Морин	0.020 × 10 <sup>-3</sup> 0.020 × 10 <sup>-3</sup> 0.020 × 10 <sup>-3</sup>	(0.10–10) × 10 <sup>-3</sup> (0.10–10) × 10 <sup>-3</sup> (0.10–10) × 10 <sup>-3</sup>	Виноградное вино	[48]
Наночастицы Pt@Восстановленный оксид графена@МУНТ/СУЭ	ДИВ	Мирицетин Рутин	0.01 0.005	0.05–50 0.05–50	Апельсиновый сок с искусственно добавленными аналитами	[49]
Наночастицы Pt/полипиронин/карбоксиллированные МУНТ/СУЭ	ДИВ	Мирицетин Рутин	0.003 0.0017	0.01–15 0.01–15		[50]

Таблица 2. Окончание

Сенсор	Метод	Аналит	PrO, мкМ	Диапазон определяемых содержаний, мкМ	Объект анализа	Литература
Наночастицы Pt/поли( <i>o</i> -фенилендиамин)/СУЭ	ДИВ	Протокатеховая кислота	0.7	1–35	Мелисса лекарственная	[51]
Поли(пирокатахиновый фиолетовый)/ОУНТф/СУЭ	ДИВ	Розмариновая кислота Галловая кислота	0.7 0.12	2–10 0.75–10, 10–100	Коньяки и бренди	[52]
Поли(желтый “солнечный закят”)/МУНТ/СУЭ	ДИВ	Эллаговая кислота Хлорогеновая кислота	0.11 0.076	0.75–7.5, 7.5–100 0.10–4.0	Кофе	[53]
Полиалломин/ОУНТф/СУЭ	ДИВ	Феруловая кислота	0.098	0.5–4.0		
Политимолфталейн/УНВ/СУЭ	ДИВ	Гесперидин	0.029	0.1–2.5, 2.5–25	Апельсиновые и грейп-фрутовые соки	[54]
		Нарингин	0.020	0.1–2.5, 2.5–25		
		Кверцетин	0.0073	0.025–1.0	Липы <i>Tilia L.</i> цветки и лук репчатый	[55]
		Рутин	0.0047	0.025–1.0		
Поли(5-амино-2-меркапто-1,3,4-тиадиазол)/допированные азотом углеродные сферические частицы/СУЭ	ДИВ	Галловая кислота Кофейная кислота	0.82 0.30	5–128 5–128	Виноградный сок	[56]
Частицы гидрогеля поли(N-изопропилакриламид-акриловой кислоты)/МУНТ/СУЭ	ДИВ	ЛUTEОЛИН	$14.5 \times 10^{-6}$	0.0001–5	Томаты	[57]
		Байкалеин	$44.4 \times 10^{-6}$	0.005–35		
Тиолированный $\beta$ -ЦД–наночастицы Au@перилен-3,4,9,10-тетракарбоновая кислота–одностенные углеродные наногорны/СУЭ	ДИВ	Мирицетин	0.0038	0.01–10	Сыворотка крови	[58]
		Рутин	0.0044	0.01–10		
Композит из углеродной сажи–слоистых структур WS <sub>2</sub> –наночастиц Au, покрытых катехином/УПЭ печатный	ДИВ	Кофейная кислота Синаповая кислота <i>n</i> -Кумаровая кислота	0.10 0.40 0.40	0.3–112 1.2–125 1.3–125	Продукты питания	[59]

Обозначения: PrO – предел обнаружения, УНВ – углеродные нановолокна, ДИВ – дифференциально-импульсная вольтамперметрия, КВВ – квадратно-волновая вольтамперметрия, ОУНТф – одностенные углеродные нанотрубки, функционализированные полиаминобензолсульфоновой кислотой,  $\beta$ -ЦД –  $\beta$ -циклодекстрин.



**Рис. 4.** Схематическая диаграмма синтеза нанокompозита наночастиц  $\text{Au/n-MWCNT}$ . Адаптировано из работы [46] с разрешения Elsevier. ЭКД-пАТФ – 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимид – *n*-аминотиофенол.

дан, поскольку полученный модификатор обеспечивает высокую чувствительность и селективность отклика сенсора, например, на галловую кофейную и протокатеховую кислоты при сов-

местном присутствии [44] или изомеры морин и кверцетин [45].

Самым распространенным является использование различных углеродных наноматериалов в

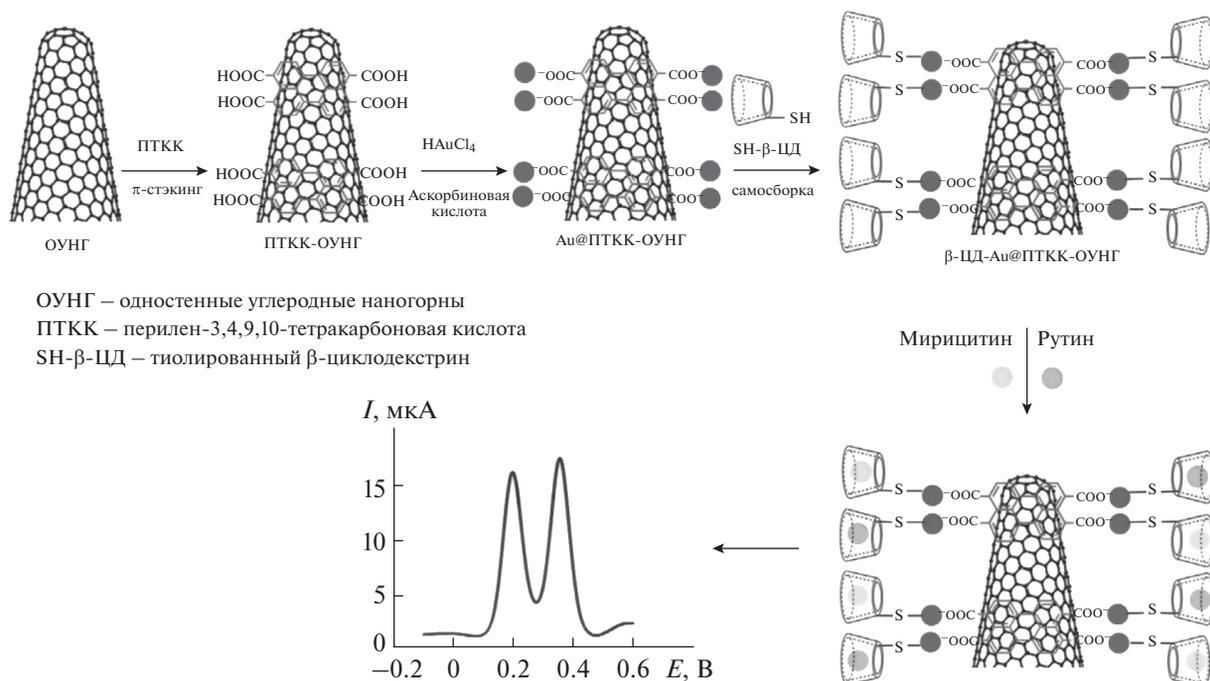


Рис. 5. Схематическое изображение наногрида β-ЦД-Au@ПТКК-ОУНГ для одновременного электрохимического определения мирицитина и рутина. Адаптировано из работы [58] с разрешения Elsevier.

качестве подложки для иммобилизации других модификаторов. Возможность достаточно простой и разнообразной функционализации углеродных наноматериалов позволяет получать композитные покрытия с наночастицами металлов, например золота [46], серебра [45], рутения [48] и платины [49], и оксидов металлов [43, 44]. С другой стороны, присутствие углеродных наноматериалов обеспечивает высокую проводимость и шероховатость поверхности, что способствует увеличению количества сомодификатора на поверхности сенсора и его равномерному распределению. Так, например, использование углеродных нанотрубок для последующего электрохимического получения непроявляющих полимеров на основе красителей и индикаторов (алюминона [53], желтого солнечного заката [54] и тимолфталейна [55]) способствует стабилизации полимерной пленки и обеспечивает достаточную скорость электронного переноса и проводимость электрода. Следует отметить, что отклик целевых аналитов зависит от условий получения полимерного покрытия (фоновый электролит, концентрации мономера, а также потенциала и времени электролиза для потенциостатического режима и электрохимического окна, числа циклов и скорости сканирования потенциала для потенциодинамического режима) [52–55]. При этом в качестве контролируемых параметров используют разность потенциалов и токи окисления рассматриваемых пар аналитов.

Оригинальный сенсор на основе наногридного материала, состоящего из тиолированного β-циклодекстрина, наночастиц золота и одностенных углеродных наногорнов, функционализированных перилен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислотой (рис. 5), дает возможность одновременного определения мирицитина и рутина [58]. Функционализированные углеродные наногорны характеризуются высокой площадью поверхности и проводимостью, а β-циклодекстрин за счет способности к супрамолекулярному распознаванию образует комплексы включения с мирицитином и рутином, что приводит к их концентрированию на электродной поверхности и статистически значимому увеличению токов окисления по сравнению с сенсором на основе наночастиц золота и одностенных углеродных наногорнов, функционализированных перилен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислотой.

Сенсор на основе композита из углеродной сажи, слоистых структур WS<sub>2</sub> и покрытых катехином наночастиц золота проявляет уникальную долгосрочную стабильность [59]. Отклик сенсора на кофейную, синаповую и *n*-кумаровую кислоты при совместном присутствии снижается на 5% при хранении в течение двух месяцев и остается практически неизменным в течение последующих четырех месяцев, что является достижением для электрохимических сенсоров. Кроме того, сенсор позволяет проводить до 15 последовательных измерений без пассивации поверхности

(снижение токов окисления кофейной, синаповой и *n*-кумаровой кислот не превышает 2, 3 и 3% соответственно). Для некоторых из рассмотренных сенсоров отклик стабилен в течение от 2 недель [47, 58] до 2 месяцев [44, 48].

Несмотря на низкие пределы обнаружения и возможность одновременного определения фенольных кислот и флавоноидов на уровне нМ, для ряда сенсоров рассмотрено мешающее влияние лишь типичных соединений (неорганических ионов, углеводов, органических кислот, в том числе мочевой и аскорбиновой) [49, 50, 56, 57, 59] или вовсе отсутствуют данные по селективности отклика [42, 45]. Учитывая, что реальные объекты содержат различные типы окисляющихся при близких значениях потенциалов фенольных антиоксидантов, необходима информация об их возможном мешающем влиянии. Использование метода добавок не дает сведения о селективности отклика, так как в этом случае может регистрироваться интегральный сигнал, который пропорционален количеству введенного фенольного антиоксиданта. Кроме того, некоторые сенсоры апробированы на образцах, в которых не содержатся целевые аналиты. Например, описано определение мирецитина и рутина в апельсиновом соке [49, 50], основными фенольными антиоксидантами которого являются флаваноны, в частности гесперидин [60].

Для ряда сенсоров установлена селективность в присутствии структурно родственных фенольных антиоксидантов [44, 46, 47, 51–55, 58], что является их преимуществом по сравнению с аналогами. Так, сенсор на основе *n*-аминотиофенол функционализированных МУНТ и наночастиц золота дает селективный отклик на кверцетин и рутин в присутствии других флавоноидов (нарингина, гесперидина, нарингенина и кемпферола) [46]. Показано, что сиреневый альдегид и ванилин не мешают определению галловой и эллаговой кислот в коньяках и бренди на СУЭ, модифицированном одностенными углеродными нанотрубками, функционализированными полиаминобензолсульфоновой кислотой, и поли(пирокатехиновым фиолетовым) [52]. Достижением можно считать селективность отклика сенсора на основе нанокompозита восстановленного оксида графена с наночастицами  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{ZrO}_2$  на галловую, кофейную и протокатеховую кислоты в присутствии 1500-кратных избытков ванилина, 2,5-дигидроксibenзойной, синаповой, *n*-кумаровой и ванилиновой кислот, 1000-кратных избытков *n*-гидроксibenзойной кислоты, витаминов  $\text{B}_1$  и  $\text{B}_2$ , 500-кратных избытков морина гидрата, рутина, эллаговой кислоты, глюкозы и 100-кратного избытка аскорбиновой кислоты [44].

Таким образом, сенсоры на основе сочетаний модификаторов характеризуются высокими опе-

рационными характеристиками, демонстрируют высокую чувствительность и селективность отклика на природные фенольные антиоксиданты одного класса, в том числе и изомеры.

### ОДНОВРЕМЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПРОСТРАНСТВЕННО- ЗАТРУДНЕННЫХ ФЕНОЛОВ

Для пространственно-затрудненных фенолов (пропилгаллата, *трет*-бутилгидрохинона (ТБГХ), бутилгидроксианизола (БГА) и бутилгидрокситолуола (БГТ)) характерно двухэлектронное окисление с образованием *n*-хинонов (для ТБГХ и БГА) или *n*-метилехинона (для БГТ) [61–63] и *o*-хинона в случае пропилгаллата [64]. Присутствие метильной группы в *пара*-положении к фенольному гидроксилу в структуре БГТ обуславливает его окисление в более положительной области потенциалов по сравнению с остальными рассматриваемыми соединениями, поэтому одновременное определение БГТ в смесях с БГА, ТБГХ и пропилгаллатом не представляет сложностей. Эта задача успешно решена на углеродном дисковом микроэлектроде [65], СУЭ [66], золотом [67] и допированном бором алмазном электроде [62]. Как правило, токи окисления БГТ ниже, чем для остальных аналитов, поэтому используют ПАВ-содержащие среды [66] и химически модифицированные электроды [68], что обеспечивает смещение потенциалов окисления в область меньших значений и повышение чувствительности определения. Соответствующие аналитические характеристики представлены в табл. 3.

Окисление ТБГХ, БГА и пропилгаллата на электродах из углеродистых материалов и благородных металлов протекает при близких потенциалах [66, 69–72], что приводит к частичному перекрытию пиков окисления. Один из подходов к решению этой проблемы – использование проточного анализа с амперометрическим детектированием. Так, порционный инъекционный анализ с импульсным амперометрическим детектированием на СУЭ позволяет одновременно определять ТБГХ и БГА в диапазоне 1–1000 мкМ с пределами обнаружения 75 и 73 нМ соответственно [83]. Одновременное определение ТБГХ, пропилгаллата и БГА возможно на СУЭ в условиях проточно-инъекционного анализа с мультиимпульсным амперометрическим детектированием [84]. Диапазоны определяемых содержаний синтетических фенолов составляют 2–100 мкМ для ТБГХ, 1–100 для пропилгаллата и 0.8–100 мкМ для БГА.

Другой подход к одновременному определению ТБГХ, БГА и пропилгаллата заключается в разработке химически модифицированных электродов-сенсоров. Анализ публикаций по различ-

Таблица 3. Аналитические характеристики одновременного вольтамперометрического определения синтетических фенольных антиоксидантов

Сенсор	Метод	Аналит	ПрО, мкМ	Диапазон определяемых содержаний, мкМ	Литература
Допированный бором алмазный электрод	КВВ	БГА	0.14	0.60–10	[62]
Углеволоконный дисковый микроэлектрод	ДИВ	БГТ	0.25	0.60–10	[65]
СУЭ в присутствии 0.1 М додецилсульфата натрия	ДИВ	БГА	0.055	0.17–3300	
		БГТ	0.27	0.82–4181	[66]
		БГА	0.18	2.34–1170	
		БГТ	3.5	6.15–615	
		ТБГХ	0.23	2.02–1010	
		БГТ	3.5	6.15–615	[68]
$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ в полиэфирной смоле—УПЭ	КВВ	БГА	0.072	0.34–41	
		БГТ	0.093	0.34–41	
Ацетиленовая сажа/Золотой электрод	КВВ	ТБГХ	0.028	0.30–100	[69]
		Пропилгаллат	0.043	0.70–100	
Пастовый электрод на основе наноуглеродной сажи в присутствии 0.60 мМ ЦПБ	КВВ	ТБГХ	0.07	0.23–120	[71]
МУНТ—Вгij® 35/СУЭ в мицеллярной среде Вгij® 35	ДИВ	БГА	0.08	0.26–130	
		ТБГХ	0.26	1.0–1000	[72]
		БГА	0.15	0.50–7.5, 10–750	
Печатный электрод на основе карбоксилированных МУНТ в присутствии 500 мкМ ЦТАБ	ВА	ТБГХ	0.341	0.50–10	[73]
Печатный электрод на основе карбоксилированных МУНТ в присутствии 200 мкМ ЦТАБ	ВА	БГА	0.176	0.50–10	[74]
		ТБГХ	0.487	1.0–10	
Графен/холин/СУЭ	ДИВ	Пропилгаллат	0.104	1.0–10	
		БГА	0.518	1.0–10	[75]
Наночастицы Au/СУЭ	ДВА	ТБГХ	0.14	0.40–120	
		БГА	0.19	0.60–200	[76]
		ТБГХ	0.48	1.2–16.8	
		БГА	0.22	0.55–8.3	
		БГТ	0.36	0.91–10	
		ТБГХ	0.31	0.60–42.2	[77]
		БГА	0.23	0.56–55.6	
Наночастицы Au/электровос-становленный оксид графена/СУЭ	ВА	ТБГХ	0.045	0.1–500	[78]
		БГА	0.036	0.1–500	
Тетрасульфозамещенный фталоцианин меди(II)—восстановленный оксид графена/СУЭ	ДИВ	ТБГХ	0.134	0.80–65	[79]
Полые пористые трехслойные наносферы ZnO@оксид графена/СУЭ	КВВ	БГА	0.0438	0.30–60	
“Колочие” нанотрубки Au—Pt/пероксидаза хрена/Наночастицы Au—графен/СУЭ	ВА	БГА	0.26	1.66–277	[80]
Поли(карминовая кислота)/МУНТ/СУЭ	ДИВ	Пропилгаллат	0.11	0.47–471	[81]
		ТБГХ	0.36	0.50–75	
		БГА	0.23	0.25–75	
ПМО ТБГХ на основе поли(метакриловой кислоты-гемина)—карбоксилированные МУНТ/СУЭ	ДИВ	ТБГХ	0.85	2.84–150	[82]
		БГА	0.50	1.66–150	

Обозначения: ПрО — предел обнаружения, КВВ — квадратно-волновая вольтамперометрия, ДИВ — дифференциально-импульсная вольтамперометрия, ЦПБ — цетилпиридиний бромид, ВА — вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала, ЦТАБ — цетилтриметиламмоний бромид, ДВА — цетилтриметиламмоний бромид, ДВА — дифференциальная вольтамперометрия первого порядка, ПМО — полимер с молекулярными отпечатками.

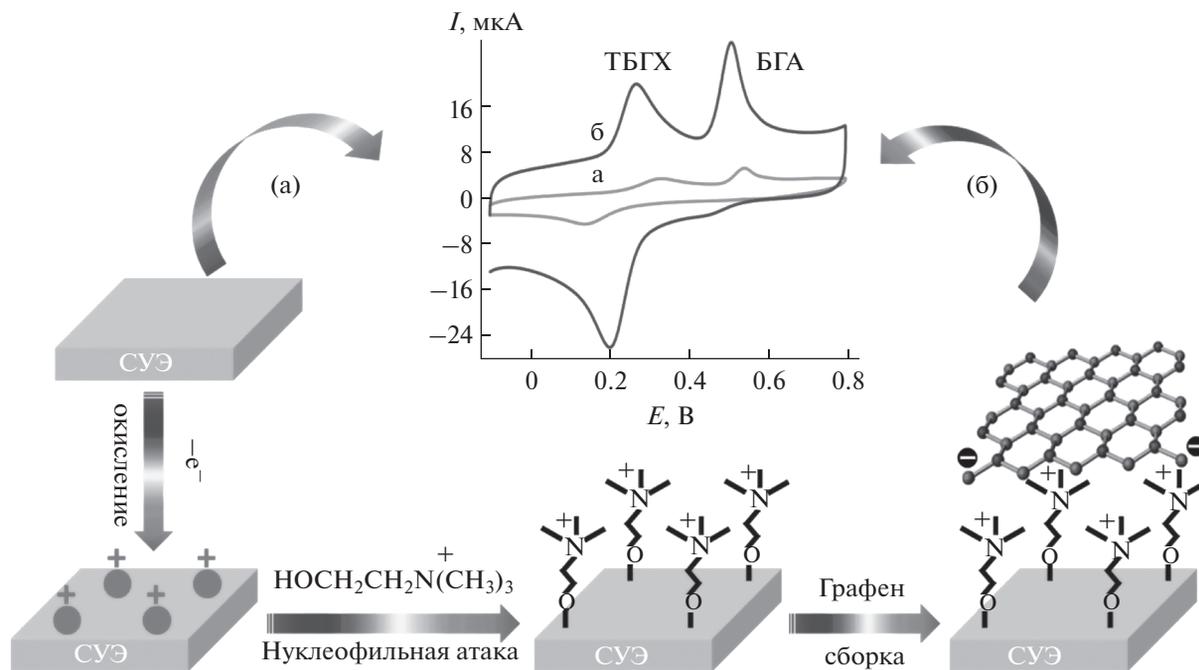


Рис. 6. Схематический механизм сборки графена на поверхности, функционализированной монослоем холина, для электрохимического детектирования антиоксидантов. Цитируется из работы [75] с разрешения Elsevier.

ным типам модификаторов показал, что наибольшее число работ посвящено углеродным наноматериалам [71–75, 83, 84]. Следует отметить, что значительное улучшение формы вольтамперограмм и разрешения пиков, а также увеличение токов окисления достигается с использованием ПАВ как в качестве диспергирующего агента для МУНТ [72], так и в составе фонового электролита [71–74]. Это объясняется улучшением растворимости аналитов в водно-органических средах в присутствии ПАВ. Так, использование мицеллярной среды неионогенного Brij® 35 позволяет полностью исключить органический растворитель и определять ТБГХ и БГА в водной среде [72]. Для печатных электродов на основе МУНТ показано, что катионные ПАВ (цетилпиридиний и цетилтриметиламмоний бромид) в концентрациях ниже критической концентрации мицеллообразования обеспечивают статистически значимое увеличение токов окисления. Это обусловлено адсорбцией ПАВ на электродной поверхности и их гидрофобными взаимодействиями с молекулами аналитов, что обеспечивает их солюбилизацию и концентрирование на электродной поверхности [71, 73, 74]. Такое влияние катионных ПАВ согласуется с данными для природных фенольных антиоксидантов [42, 85–87]. Кроме того, присутствие ПАВ на поверхности сенсора предотвращает ее пассивацию.

Электростатическое взаимодействие положительно заряженного холина и отрицательно заря-

женных листов графена обеспечивает структурирование электродной поверхности и высокую скорость переноса электрона, что приводит к росту токов окисления ТБГХ и БГА и смещению потенциалов окисления в область меньших значений (рис. 6). Разность потенциалов пиков достигает 238 мВ, что позволяет проводить их одновременное определение [75].

Другие типы модификаторов (наночастицы металлов, оксидов металлов, полимерные покрытия, их сочетания с наноматериалами) не получили широкого применения в качестве чувствительного слоя сенсоров. Наночастицы золота [76], в том числе в сочетании с углеродными наноматериалами [77], а также тетрасульфозамещенного фталоцианина меди(II) [78] проявляют электрокаталитический эффект при окислении синтетических фенольных антиоксидантов, что позволяет незначительно улучшить аналитические характеристики аналитов. Сочетание электрополимеризованной карминовой кислоты с МУНТ обеспечивает достоверное увеличение эффективной площади поверхности сенсора и скорости переноса электрона, что приводит к улучшению отклика ТБГХ и БГА по сравнению с СУЭ [81]. Форма вольтамперограмм позволяет проводить их одновременное определение в широком диапазоне концентраций при разности потенциалов окисления 195 мВ.

Представляет интерес сенсор на основе полимера с молекулярными отпечатками ТБГХ на основе композита поли(метакриловой кислоты-ге-

мина) и карбоксилированных МУНТ, характеризующийся селективным откликом на ТБГХ в присутствии аскорбиновой кислоты, эпинефрина, БГА, пирокатехина, допамина, гидрохинона, ацетаминофена и пропилгаллата [82]. Показана возможность одновременного определения ТБГХ и БГА с помощью предложенного сенсора. Полученные аналитические характеристики уступают другим сенсорам (табл. 3).

В целом можно отметить, что все рассмотренные сенсоры характеризуются сопоставимыми аналитическими характеристиками при определении низких содержаний синтетических фенольных антиоксидантов, которые позволяют анализировать реальные объекты. Типичными примерами являются жировые продукты питания (пищевые [69, 72, 75–77, 79–82] и косметические [74] масла, сливочное масло [69], картофельные чипсы [80], майонез и маргарин [68, 71, 82]) и биодизель [71, 73, 78, 82]. Учитывая химический состав этих образцов, показана селективность отклика описанных сенсоров на синтетические фенольные антиоксиданты в присутствии неорганических ионов, аскорбиновой и лимонной кислот,  $\alpha$ -токоферола, ретинола, а также других фенольных соединений (фенола, нитро- и хлорфенолов, amino- и гидроксibenзойных кислот), в том числе пропилгаллата и БГТ при определении ТБГХ и БГА.

\* \* \*

Обобщая представленный материал, следует отметить, что в настоящее время имеется достаточно большое разнообразие электрохимических сенсоров для одновременного определения природных или синтетических фенольных антиоксидантов, характеризующихся в ряде случаев высокими чувствительностью и селективностью. Это достигается главным образом за счет использования наноразмерных модификаторов поверхности сенсора, причем более низкие пределы обнаружения и достаточно широкие диапазоны определяемых концентраций аналитов достигнуты при сочетании нескольких типов модификаторов. Следует отметить, что изготовление таких сенсоров является сложной и длительной процедурой, которая предусматривает многостадийный синтез каждого из сомодификаторов и контроль его структуры. Использование электрохимических способов получения модифицирующих покрытий предпочтительно, так как они менее трудоемки, обеспечивают возможность контроля толщины покрытий и равномерности их распределения на поверхности сенсора. Дальнейшее развитие в области электрохимических сенсоров на фенольные антиоксиданты связано с исследованием и разработкой новых химически модифицированных электродов с высокими аналитическими и

операционными характеристиками, позволяющими одновременно определять изомеры, что пока практически не рассматривается. Актуальной задачей остается расширение числа одновременно определяемых фенольных антиоксидантов одного класса, например гидроксibenзойных или гидроксикоричных кислот, флавоноидов одного подкласса и т.д. Для решения этой задачи необходимы либо принципиально новые типы модификаторов с уникальной селективностью по отношению к целевым аналитам, что может быть реализовано путем направленного синтеза с применением методов молекулярного моделирования, либо дальнейшее усложнение состава и структуры гибридных и композитных материалов для обеспечения селективности отклика сенсоров. Другим подходом является создание электрохимических сенсоров, дающих отклик на нано- и пикомолярные концентрации фенольных антиоксидантов, что может обеспечить высокую селективность определения и значительно расширить область практического применения таких сенсоров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Halliwell B., Gutteridge J.M.C.* Free Radicals in Biology and Medicine. 5th ed. Oxford: Oxford University Press, 2015. 896 p. <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780198717478.003.0003>
2. *Li A.N., Li S., Zhang Y.J., Xu X.R., Chen Y.M., Li H.B.* Resources and biological activities of natural polyphenols // *Nutrients*. 2014. V. 6. № 12. P. 6020 <https://doi.org/10.3390/nu6126020>
3. *Зиятдинова Г.К., Будников Г.К.* Антиоксиданты специй как объекты аналитической химии // *Журн. аналит. химии*. 2018. Т. 73. № 10. С. 739. (*Ziyatdinova G.K., Budnikov H.C.* Spice antioxidants as objects of analytical chemistry // *J. Anal. Chem*. 2018. V. 73. № 10. P. 946. ) <https://doi.org/10.1134/S106193481810012X>
4. *Lattanzio V.* Phenolic compounds: Introduction / *Natural Products. Phytochemistry, Botany and Metabolism of Alkaloids, Phenolics and Terpenes* / Eds. Ramawat K.G., Mérillon J.M. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2013. P. 1544. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-22144-6\\_57](https://doi.org/10.1007/978-3-642-22144-6_57)
5. *Hudson B.J.F.* Food Antioxidants. London: Elsevier, 1990. 317 p.
6. *Sherwin E.R.* Antioxidants / *Food Additives* / Eds. Branen A.L., Davidson P.M., Salminen S. N.Y.: Marcel Dekker Inc., 1990. P. 139.
7. *Ignat I., Volf I., Popa V.I.* Analytical methods of phenolic compounds / *Natural Products. Phytochemistry, Botany and Metabolism of Alkaloids, Phenolics and Terpenes* / Eds. Ramawat K.G., Mérillon J.M. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2013. P. 2061. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-22144-6\\_56](https://doi.org/10.1007/978-3-642-22144-6_56)
8. *Kafkas N.E., Kosar M., Öz A.T., Mitchell A.E.* Advanced analytical methods for phenolics in fruits //

- J. Food Qual. 2018. V. 2018. Article ID 3836064. <https://doi.org/10.1155/2018/383606>
9. *Kalogiouri N.P., Samanidou V.F.* Advances in the optimization of chromatographic conditions for the separation of antioxidants in functional foods // *Rev. Sep. Sci.* 2019. V. 1. № 1. P. 17. <https://doi.org/10.17145/rss.19.003>
  10. *Huck C.W., Stecher G., Scherz H., Bonn G.* Analysis of drugs, natural and bioactive compounds containing phenolic groups by capillary electrophoresis coupled to mass spectrometry // *Electrophoresis.* 2005. V. 26. № 7–8. P. 1319. <https://doi.org/10.1002/elps.200410315>
  11. *Cesla P., Fischer J., Jandera P.* Separation of phenolic acids and flavone natural antioxidants by two-dimensional method combining liquid chromatography and micellar electrokinetic capillary chromatography // *Electrophoresis.* 2010. V. 31. № 13. P. 2200. <https://doi.org/10.1002/elps.200900689>
  12. *Milevskaya V.V., Prasad S., Temerdashev Z.A.* Extraction and chromatographic determination of phenolic compounds from medicinal herbs in the *Lamiaceae* and *Hypericaceae* families: A review // *Microchem. J.* 2019. V. 145. P. 1046. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.11.041>
  13. *Ziyatdinova G., Budnikov H.* Electroanalysis of antioxidants in pharmaceutical dosage forms: state-of-the-art and perspectives // *Monatsh. Chem.* 2015. V. 146. № 5. P. 741. <https://doi.org/10.1007/s00706-014-1376-5>
  14. *Chiorcea-Paquim A.M., Enache T.A., De Souza Gil E., Oliveira-Brett A.M.* Natural phenolic antioxidants electrochemistry: Towards a new food science methodology // *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 2020. V. 19. № 4. P. 1680. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12566>
  15. *Будников Г.К., Евтюгин Г.А., Майстренко В.Н.* Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине. М.: Бинном. Лаборатория знаний, 2012. 419 с.
  16. *Temerk Y., Ibrahim H., Schuhmann W.* Simultaneous anodic adsorptive stripping voltammetric determination of luteolin and 3-hydroxyflavone in biological fluids using renewable pencil graphite electrodes // *Electroanalysis.* 2019. V. 31. № 6. P. 1095. <https://doi.org/10.1002/elan.201900066>
  17. *Karaboduk K., Hasdemir E.* Simultaneous determination of quercetin and luteolin in mate and white tea samples by voltammetry // *Rev. Roum. Chim.* 2020. V. 65. № 4. P. 375. <https://doi.org/10.33224/rch.2020.65.4.07>
  18. *Alpar N., Yardim Y., Şentürk Z.* Selective and simultaneous determination of total chlorogenic acids, vanillin and caffeine in foods and beverages by adsorptive stripping voltammetry using a cathodically pretreated boron-doped diamond electrode // *Sens. Actuators B.* 2018. V. 257. P. 398. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.10.100>
  19. *Ziyatdinova G., Budnikov H.* Carbon nanomaterials and surfactants as electrode surface modifiers in organic electroanalysis // *Nanoanalytics: Nanoobjects and Nanotechnologies in Analytical Chemistry* / Ed. Shtykov S.N. Berlin, Boston: De Gruyter, 2018. P. 223. <https://doi.org/10.1515/9783110542011-007>
  20. *Abdel-Hamid R., Bakr A., Newair E.F., Garcia.* Simultaneous voltammetric determination of gallic and protocatechuic acids in mango juice using a reduced graphene oxide-based electrochemical sensor // *Beverages.* 2019. V. 5. № 1. Article 17. <https://doi.org/10.3390/beverages5010017>
  21. *Kalaiyarasi J., Meenakshi S., Pandian K., Gopinath S.C.B.* Simultaneous voltammetric determination of vanillin and guaiacol in food products on defect free graphene nanoflakes modified glassy carbon electrode // *Microchim. Acta.* 2017. V. 184. № 7. P. 2131 <https://doi.org/10.1007/s00604-017-2161-z>
  22. *Li C., Fu J., Tan X., Song X., Li Q.* A simple and effective strategy based on sodium gallate-exfoliated graphene for the simultaneous voltammetric determination of guaiacol and vanillin // *Anal. Methods.* 2019. V. 11. № 32. P. 4099. <https://doi.org/10.1039/C9AY01018A>
  23. *Yiğit A., Alpar N., Yardım Y., Çelebi M., Şentürk Z.* A graphene-based electrochemical sensor for the individual, selective and simultaneous determination of total chlorogenic acids, vanillin and caffeine in food and beverage samples // *Electroanalysis.* 2018. V. 30. № 9. P. 2011. <https://doi.org/10.1002/elan.201800229>
  24. *Lin X.-Q., He J.-B., Zha Z.-G.* Simultaneous determination of quercetin and rutin at a multi-wall carbon-nanotube paste electrodes by reversing differential pulse voltammetry // *Sens. Actuators B.* 2006. V. 119. № 2. P. 608. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.01.016>
  25. *Ghoreishi S.M., Behpour M., Khayatkashani M., Motaghedifard M.H.* Simultaneous determination of ellagic and gallic acid in *Punica granatum*, *Myrtus communis* and *Itriphal* formulation by an electrochemical sensor based on a carbon paste electrode modified with multi-walled carbon nanotubes // *Anal. Methods.* 2011. V. 3. № 3. P. 636. <https://doi.org/10.1039/C0AY00691B>
  26. *Ghoreishi S.M., Behpour M., Khayatkashani M., Motaghedifard M.H.* New applied method for simultaneous determination of ellagic and tannic acid by multi-wall carbon nanotube paste electrode: Application in quantification *Punica granatum* and *Quercus infectoria* // *Digest J. Nanomater. Biostruct.* 2011. V. 6. № 2. P. 625.
  27. *Jin J.-H., Kim H., Jung S.* Electrochemical selectivity enhancement by using monosuccinyl  $\beta$ -cyclodextrin as a dopant for multi-wall carbon nanotube-modified glassy carbon electrode in simultaneous determination of quercetin and rutin // *Biotechnol. Lett.* 2009. V. 31. № 11. Article 1739. <https://doi.org/10.1007/s10529-009-0066-6>
  28. *Guo J., Kong W., Wang L., Ren H., Sun X., Ye B., Shen Q.* Simultaneous determination of rutin and quercetin at a graphite oxide and ionic liquid modified electrode by square wave voltammetry // *Sens. Lett.* 2013. V. 11. № 3. P. 603. <https://doi.org/10.1166/sl.2013.2823>
  29. *Jing L., Lin J., Fei Q., Tang H., Yang X., Sun C.* Simultaneous quantitation of caffeic acid and ferulic acid based on graphite-like  $C_3N_4$ /chitosan modified film //

- Int. J. Electrochem. Sci. 2017. V. 12. № 9. P. 8504.  
<https://doi.org/10.20964/2017.09.48>
30. *Feng M., Feng H.* Effect of reducing agent on the chemical reduction of graphene oxides // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2013. V. 13. № 2. P. 937.  
<https://doi.org/10.1166/jnn.2013.6005>
  31. *De Silva K.K.H., Huang H.-H., Joshi R.K., Yoshimura M.* Chemical reduction of graphene oxide using green reductants // *Carbon.* 2017. V. 119. P. 190.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.04.025>
  32. *Liu L., Gou Y., Gao X., Zhang P., Chen W., Feng S., Hu F., Li Y.* Electrochemically reduced graphene oxide-based electrochemical sensor for the sensitive determination of ferulic acid in *A. sinensis* and biological samples // *Mater. Sci. Eng. C.* 2014. V. 42. P. 227.  
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.05.045>
  33. *Pwavodi P.C., Ozyurt V.H., Asir S., Ozsoz M.* Electrochemical sensor for determination of various phenolic compounds in wine samples using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles modified carbon paste electrode // *Micromachines.* 2021. V. 12. № 3. Article 312.  
<https://doi.org/10.3390/mi12030312>
  34. *Xie Z., Li G., Fu Y., Sun M., Ye B.* Sensitive, simultaneous determination of chrysin and baicalein based on Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-chitosan composite modified carbon paste electrode // *Talanta.* 2017. V. 165. P. 553.  
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.01.021>
  35. *Xie Z., Lu W., Yang L., Li G., Ye B.* A voltammetry sensor platform for baicalein and baicalin simultaneous detection in vivo based on Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>@CTS composite // *Talanta.* 2017. V. 170. P. 358.  
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.04.022>
  36. *Arvand M., Daneshvar S.* Facile strategy for preparation of core/shell-structured zinc oxide-magnetite hybrids for quantification of quercetin and rutin in pharmaceutical herbs // *J. Anal. Chem.* 2019. V. 74. № 9. P. 920.  
<https://doi.org/10.1134/S106193481909003X>
  37. *Li X., Niu Q., Li G., Zhan T., Sun W.* Electropolymerization of brilliant cresyl blue on carbon ionic liquid electrode and electrocatalytic application for the voltammetric determination of ascorbic acid // *J. Braz. Chem. Soc.* 2011. V. 22. № 3. P. 422.  
<https://doi.org/10.1590/S0103-50532011000300003>
  38. *Huang J., Shen X., Hu Q., Ma Y., Bai S., Yue G., Yu X., Zeng Q., Wang L.* High sensitivity simultaneous determination of myricetin and rutin using a polyfurfural film modified glassy carbon electrode // *RSC Adv.* 2016. V. 6. № 98. P. 95435.  
<https://doi.org/10.1039/C6RA20459G>
  39. *Fu Y., Lin Y., Chen T., Wang L.* Study on the polyfurfural film modified glassy carbon electrode and its application in polyphenols determination // *J. Electroanal. Chem.* 2012. V. 687. P. 25.  
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.09.040>
  40. *Mbokou Foukmeniok S., Ilboudo O., Njanja E., Tapsoba I., Pontie M., Kenfack I.T.* New electrochemical carbon paste electrode (CPE) based on Arabic Gum modifier and dedicated to 4-aminophenol // *J. Appl. Electrochem.* 2019. V. 49. № 6. P. 575.  
<https://doi.org/10.1007/s10800-019-01300-7>
  41. *Mbokou Foukmeniok S., Ilboudo O., Karanga Y., Tapsoba I., Njanja E., Kenfack I.T.* Direct and simultaneous quantification of rutin and quercetin in natural fruits base on purified Arabic Gum modified carbon paste electrode // *SN Appl. Sci.* 2019. V. 1. № 5. Article 385.  
<https://doi.org/10.1007/s42452-019-0413-8>
  42. *Зиятдинова Г.К., Козлова Е.В., Зиганшина Э.Р., Будников Г.К.* Применение электрода, модифицированного углеродными нановолокнами и катионным ПАВ, для вольтамперометрического определения сиреневого альдегида и ванилина при совместном присутствии // *Бутлеровские сообщения.* 2015. Т. 42. № 6. С. 132.
  43. *Gan T., Shi Z., Deng Y., Sun J., Wang H.* Morphology-dependent electrochemical sensing properties of manganese dioxide-graphene oxide hybrid for guaiacol and vanillin // *Electrochim. Acta.* 2014. V. 147. P. 157.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.09.116>
  44. *Puangjan A., Chaayasith S.* An efficient ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/reduced graphene oxide nanocomposite electrochemical sensor for simultaneous determination of gallic acid, caffeic acid and protocatechuic acid natural antioxidants // *Electrochim. Acta.* 2016. V. 211. P. 273.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.04.185>
  45. *Yola M.L., Gupta V.K., Eren T., Şenc A.E., Atar N.* A novel electro analytical nanosensor based on graphene oxide/silver nanoparticles for simultaneous determination of quercetin and morin // *Electrochim. Acta.* 2014. V. 120. P. 204.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.12.086>
  46. *Yola M.L., Atar N.* A novel voltammetric sensor based on gold nanoparticles involved in p-aminothiophenol functionalized multi-walled carbon nanotubes: Application to the simultaneous determination of quercetin and rutin // *Electrochim. Acta.* 2014. V. 119. P. 24.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.12.028>
  47. *Zhai H., Wang H., Wang S., Chen Z., Wang S., Zhou Q., Pan Y.* Electrochemical determination of mangiferin and icariin based on Au-AgNPs/MWNTs-SGSs modified glassy carbon electrode // *Sens. Actuators B.* 2018. V. 255. № 2. P. 1771.  
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.08.196>
  48. *Elçin S., Yola M.L., Eren T., Girgin B., Atar N.* Highly selective and sensitive voltammetric sensor based on ruthenium nanoparticle anchored calix[4]amidocrown-5 functionalized reduced graphene oxide: simultaneous determination of quercetin, morin and rutin in grape wine // *Electroanalysis.* 2016. V. 28. № 3. P. 611.  
<https://doi.org/10.1002/elan.201500495>
  49. *Tursynbolat S., Bakytkarim Y., Huang J., Wang L.* Highly sensitive simultaneous electrochemical determination of myricetin and rutin via solid phase extraction on a ternary Pt@r-GO@MWCNTs nanocomposite // *J. Pharm. Anal.* 2019. V. 9. № 5. P. 358.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpha.2019.03.009>
  50. *Liu C., Huang J., Wang L.* Electrochemical synthesis of a nanocomposite consisting of carboxy-modified multi-walled carbon nanotubes, polythionine and platinum nanoparticles for simultaneous voltammetric determination of myricetin and rutin // *Microchim. Acta.* 2018. V. 185. № 9. Article 414.  
<https://doi.org/10.1007/s00604-018-2947-7>
  51. *Özdokur K.V., Koçak Ç.C.* Simultaneous determination of rosmarinic acid and protocatechuic acid at poly(o-

- phenylenediamine)/pt nanoparticles modified glassy carbon electrode // *Electroanalysis*. 2019. V. 31. № 12. P. 2359.  
<https://doi.org/10.1002/elan.201900144>
52. Ziyatdinova G., Guss E., Morozova E., Budnikov H., Davletshin R., Vorobev V., Osin Yu. Simultaneous voltammetric determination of gallic and ellagic acids in cognac and brandy using electrode modified with functionalized SWNT and poly(pyrocatechol violet) // *Food Anal. Methods*. 2019. V. 12. № 10. P. 2250.  
<https://doi.org/10.1007/s12161-019-01585-6>
  53. Зиятдинова Г.К., Гусс Е.В., Морозова Е.В., Будников Г.К. Электрод на основе электрополимеризованного желтого “солнечного заката” для одновременного вольтамперометрического определения хлорогеновой и феруловой кислот // *Журн. аналит. химии*. 2021. Т. 76. № 3. С. 268. (Ziyatdinova G.K., Guss E.V., Morozova E.V., Budnikov H.C. An electrode based on electropolymerized sunset yellow for the simultaneous voltammetric determination of chlorogenic and ferulic acids // *J. Anal. Chem.* 2021. V. 76. № 3. P. 371.)  
<https://doi.org/10.1134/S1061934821030163>
  54. Zhupanova A., Guss E., Ziyatdinova G., Budnikov H. Simultaneous voltammetric determination of flavanones using an electrode based on functionalized single-walled carbon nanotubes and polyaluminum // *Anal. Lett.* 2020. V. 53. № 13. P. 2170.  
<https://doi.org/10.1080/00032719.2020.1732402>
  55. Гусс Е.В., Зиятдинова Г.К., Жупанова А.С., Будников Г.К. Вольтамперометрическое определение кверцетина и рутина при совместном присутствии на электроде, модифицированном политимолфталейном // *Журн. аналит. химии*. 2020. Т. 75. № 4. С. 348. (Guss E.V., Ziyatdinova G.K., Zhupanova A.S., Budnikov H.C. Voltammetric determination of quercetin and rutin in their simultaneous presence on an electrode modified with polythymolphthalein // *J. Anal. Chem.* 2020. V. 75. № 4. P. 526.)  
<https://doi.org/10.1134/S106193482004005X>
  56. Kumar D.R., Sayed M.S., Baynosa M.L., Shim J.-J. 5-Amino-2-mercapto-1,3,4-thiadiazole coated nitrogen-doped-carbon sphere composite for the determination of phenolic compounds // *Microchem. J.* 2020. V. 157. Article 105023.  
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105023>
  57. Ma Y., Kong Y., Xu J., Deng Y., Lu M., Yu R., Yuan M., Li T., Wang J. Carboxyl hydrogel particle film as a local pH buffer for voltammetric determination of luteolin and baicalin // *Talanta*. 2020. V. 208. Article 120373.  
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120373>
  58. Ran X., Yang L., Zhang J., Deng G., Li Y., Xie X., Zhao H., Li C.-P. Highly sensitive electrochemical sensor based on  $\beta$ -cyclodextrine-gold@3,4,9,10-perylene tetracarboxylic acid functionalized single-walled carbon nanohorns for simultaneous determination of myricetin and rutin // *Anal. Chim. Acta.* 2015. V. 892. P. 85.  
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.08.046>
  59. Della Pelle F., Rojas D., Silveri F., Ferraro G., Fratini E., Scroccarello A., Escarpa A., Compagnone D. Class-selective voltammetric determination of hydroxycinnamic acids structural analogs using a WS<sub>2</sub>/catechin-capped AuNPs/carbon black-based nanocomposite sensor // *Microchim. Acta.* 2020. V. 187. № 5. Article 296.  
<https://doi.org/10.1007/s00604-020-04281-z>
  60. Tomás-Barberán F.A., Clifford M.N. Flavanones, chalcones and dihydrochalcones – nature, occurrence and dietary burden // *J. Sci. Food Agric.* 2000. V. 80. № 7. P. 1073.  
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0010\(20000515\)80:7<1073::AID-JSFA568>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0010(20000515)80:7<1073::AID-JSFA568>3.0.CO;2-B)
  61. Рогинский В.А. Фенольные антиоксиданты. Реакционная способность и эффективность. М.: Наука, 1988. 247 с.
  62. Medeiros R.A., Rocha-Filho R.C., Fatibello-Filho O. Simultaneous voltammetric determination of phenolic antioxidants in food using a boron-doped diamond electrode // *Food Chem.* 2010. V. 123. № 3. P. 886.  
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.05.010>
  63. Ziyatdinova G., Khuzina A., Budnikov H. Determination of sterically hindered phenols and  $\alpha$ -tocopherol by cyclic voltammetry // *Anal. Lett.* 2012. V. 45. № 12. P. 1670.  
<https://doi.org/10.1080/00032719.2012.677788>
  64. Gunckel S., Santander P., Cordano G., Ferreira J., Munoz S., Nunez-Vergara L.J., Squella J.A. Antioxidant activity of gallates: An electrochemical study in aqueous media // *Chem. Biol. Interact.* 1998. V. 114. № 1–2. P. 45.  
[https://doi.org/10.1016/S0009-2797\(98\)00041-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2797(98)00041-6)
  65. Jakubczyk M., Michalkiewicz S. Electrochemical behavior of butylated hydroxyanisole and butylated hydroxytoluene in acetic acid solutions and their voltammetric determination in pharmaceutical preparations // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2018. V. 13. № 5. P. 4251.  
<https://doi.org/10.20964/2018.05.76>
  66. Зиятдинова Г.К., Зиганшина Э.Р., Оскина К.С., Будников Г.К. Вольтамперометрическое определение пространственно-затрудненных фенолов в самоорганизующихся средах на основе ПАВ // *Журн. аналит. химии*. 2014. Т. 69. № 8. С. 825. (Ziyatdinova G.K., Ziganshina E.R., Os'kina K.S., Budnikov H.C. Voltammetric determination of sterically hindered phenols in surfactant-based self-organized media 2014. V. 69. № 8. P. 750.)  
<https://doi.org/10.1134/S1061934814080140>
  67. Tomášková M., Chýlková J., Jehlička V., Navrátil T., Švancara I., Šešlovská R. Simultaneous determination of BHT and BHA in mineral and synthetic oils using linear scan voltammetry with a gold disc electrode // *Fuel*. 2014. V. 123. P. 107.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.01.052>
  68. Freitas K.H.G., Fatibello-Filho O. Simultaneous determination of butylated hydroxyanisole (BHA) and butylated hydroxytoluene (BHT) in food samples using a carbon composite electrode modified with Cu<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> immobilized in polyester resin // *Talanta*. 2010. V. 81. № 3. P. 1102.  
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.02.004>
  69. Thomas A., Kumar K.G. Electro-catalytic resolution and simultaneous determination of two phenolic antioxidants // *J. Electrochem. Soc.* 2018. V. 165. № 9. P. B351.  
<https://doi.org/10.1149/2.0241809jes>

70. Hoffmann da Rocha A.A., Casagrande M., de Souza Schaulmlöffel L., da Silva Y.P., Sartori Piatnicki C.M. Simultaneous voltammetric determination of TBHQ and PG in biodiesel-ethanol at a Pt ultramicroelectrode // *Energy Fuels*. 2017. V. 31. № 7. P. 7076. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00204>
71. Angelis P.N., de Cássia Mendonça J., Rocha L.R., Capelari T.B., Prete M.C., Segatelli M.G., Borsato D., Tarley C.R.T. Feasibility of a nano-carbon black paste electrode for simultaneous voltammetric determination of antioxidants in food samples and biodiesel in the presence of surfactant // *Electroanalysis*. 2020. V. 32. № 6. P. 1198. <https://doi.org/10.1002/elan.201900479>
72. Ziyatdinova G., Os'kina K., Ziganshina E., Budnikov H. Simultaneous determination of TBHQ and BHA on a MWNT-Brij® 35 modified electrode in micellar media // *Anal. Methods*. 2015. V. 7. № 19. P. 8344. <https://doi.org/10.1039/C5AY01973G>
73. Caramit R.P., de Freitas Andrade A.G., de Souza J.B.G., de Araujo T.A., Viana L.H., Trindade M.A.G., Ferreira V.S. A new voltammetric method for the simultaneous determination of the antioxidants TBHQ and BHA in biodiesel using multi-walled carbon nanotube screen-printed electrodes // *Fuel*. 2013. V. 105. P. 306. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.06.062>
74. Caramit R.P., Araújo A.S.A., Fogliatto D.K., Viana L.H., Trindade M.A.G., Ferreira V.S. Carbon-nanotube-modified screen-printed electrodes, a cationic surfactant, and a peak deconvolution procedure: Alternatives to provide satisfactory simultaneous determination of three synthetic antioxidants in complex samples // *Anal. Methods*. 2015. V. 7. № 9. P. 3764. <https://doi.org/10.1039/C4AY02875A>
75. Wang P., Han C., Zhou F., Lu J., Han X., Wang Z. Electrochemical determination of *tert*-butylhydroquinone and butylated hydroxyanisole at choline functionalized film supported graphene interface // *Sens. Actuators B*. 2016. V. 224. P. 885. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.10.098>
76. Lin X., Ni Y., Kokot S. Glassy carbon electrodes modified with gold nanoparticles for the simultaneous determination of three food antioxidants // *Anal. Chim. Acta*. 2013. V. 765. P. 54. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.12.036>
77. Yue X., Song W., Zhu W., Wang J., Wang Y. In situ surface electrochemical co-reduction route towards controllable construction of AuNPs/ERGO electrochemical sensing platform for simultaneous determination of BHA and TBHQ // *Electrochim. Acta*. 2015. V. 182. P. 847. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.162>
78. Carvalho R.M.S., Neto S.Y., Silva F.C., Damos F.S., Luz R. de C.S. A sensitive sensor based on CuTSPc and reduced graphene oxide for simultaneous determination of the BHA and TBHQ antioxidants in biodiesel samples // *Electroanalysis*. 2016. V. 28. № 12. P. 2930. <https://doi.org/10.1002/elan.201600187>
79. Gan T., Zhao A.-x., Wang S.-h., Lv Z., Sun J.-y. Hierarchical triple-shelled porous hollow zinc oxide spheres wrapped in graphene oxide as efficient sensor material for simultaneous electrochemical determination of synthetic antioxidants in vegetable oil // *Sens. Actuators B*. 2016. V. 235. P. 707. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.05.137>
80. Wu L., Yin W., Tang K., Li D., Shao K., Zuo Y., Ma J., Liu J., Han H. Enzymatic biosensor of horseradish peroxidase immobilized on Au-Pt nanotube/Au-graphene for the simultaneous determination of antioxidants // *Anal. Chim. Acta*. 2016. V. 933. P. 89. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.06.020>
81. Ziyatdinova G., Guss E., Budnikov H. Amperometric sensor based on MWNT and electropolymerized carminic acid for the simultaneous quantification of TBHQ and BHA // *J. Electroanal. Chem.* 2020. V. 859. Article 113885. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.113885>
82. Moretti E. dos S., Oliveira F.M., Scheel G.L., Dall'Antônia L.H., Borsato D., Kubota L.T., Segatelli M.G., Tarley C.R.T. Synthesis of surface molecularly imprinted poly(methacrylic acid-hemin) on carbon nanotubes for the voltammetric simultaneous determination of antioxidants from lipid matrices and biodiesel // *Electrochim. Acta*. 2016. V. 212. P. 322. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.06.174>
83. Tormin T.F., Cunha R.R., Richter E.M., Munoz R.A.A. Fast simultaneous determination of BHA and TBHQ antioxidants in biodiesel by batch injection analysis using pulsed-amperometric detection // *Talanta*. 2012. V. 99. P. 527. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.06.024>
84. Baval D., Economou A., Zima J., Barek J., Dejmekova H. Simultaneous determination of *tert*-butylhydroquinone, propyl gallate, and butylated hydroxyanisole by flow-injection analysis with multiple-pulse amperometric detection // *Talanta*. 2018. V. 178. P. 231. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.09.032>
85. Ziyatdinova G., Ziganshina E., Budnikov H. Electrooxidation of morin on glassy carbon electrode modified by carboxylated single-walled carbon nanotubes and surfactants // *Electrochim. Acta*. 2014. V. 145. P. 209. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.08.062>
86. Зиятдинова Г.К., Козлова Е.В., Зиганшина Э.Р., Будников Г.К. Электрохимическое окисление сиреневого альдегида на ПАВ-модифицированном электроде // *Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки*. 2014. Т. 156. Кн. 4. С. 29.
87. Ziyatdinova G., Kozlova E., Ziganshina E., Budnikov H. Surfactant/carbon nanofibers modified electrode for the determination of vanillin // *Monatsh. Chem*. 2016. V. 147. № 1. P. 191. <https://doi.org/10.1007/s00706-015-1559-8>

УДК 543.257.1:661.185.1

## ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ДЛЯ МУЛЬТИСЕНСОРНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНИОННЫХ И НЕИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

© 2022 г. Е. Г. Кулапина<sup>а</sup>, \*, Н. М. Макарова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского  
ул. Астраханская, 83, Саратов, 410012 Россия

\*e-mail: kulapinaeg@mail.ru

Поступила в редакцию 26.05.2021 г.

После доработки 25.06.2021 г.

Принята к публикации 23.08.2021 г.

Рассмотрены немодифицированные и модифицированные твердоконтактные потенциометрические сенсоры на основе ассоциатов алкилсульфатов с комплексными соединениями медь(II)–органический реагент и алкилсульфатов алкилпиридиния для определения синтетических анионных поверхностно-активных веществ (ПАВ). Проведено сравнение электроаналитических свойств сенсоров. Введение в состав пластифицированных поливинилхлоридных мембран соединений алкилсульфатов с катионными комплексами меди(II) с пиридином, 2,2'-дипиридиллом, 1,10-фенантролином, N,N'-бис(салицилиден)этилендиамином (электродноактивные соединения, ЭАС) позволяет создать сенсоры на анионные ПАВ (АПАВ) с улучшенными электроаналитическими характеристиками (диапазон определяемых концентраций  $1 \times 10^{-2}$ – $2 \times 10^{-7}$  М,  $c_{\min} = 1 \times 10^{-7}$  М, время отклика 8–9 с, в растворах с концентрацией не ниже  $1 \times 10^{-4}$  М дрейф потенциала 2–3 мВ/сут, срок службы 12 мес). Рассмотренные соединения малорастворимы ( $K_s = n \times 10^{-22}$ – $n \times 10^{-20}$ ) и термически устойчивы (80–90°C). В качестве ЭАС-мембран сенсоров на неионные ПАВ (НПАВ) перспективно использование ассоциатов тетрафенилбората с комплексными соединениями барий(II)–полиэтоксилат с различным числом оксиэтильных групп ( $n = 10$ –100). На основании электродных, динамических, транспортных, селективных свойств, параметров перекрестной чувствительности АПАВ- и НПАВ-сенсоров обосновано их применение при мультисенсорном определении гомологов алкилсульфатов натрия, полиоксиэтилированных нонилфенолов в модельных смесях, природных водах, технических препаратах.

**Ключевые слова:** потенциометрические сенсоры, поверхностно-активные вещества, электродноактивные соединения, мультисенсорные системы, электронный язык.

DOI: 10.31857/S0044450222020086

Необходимость определения синтетических поверхностно-активных веществ (СПАВ) обусловлена их широким использованием в промышленности и в быту и вследствие этого присутствием в сточных водах. СПАВ являются одними из основных загрязнителей окружающей среды. Многие из них не разлагаются в окружающей среде и негативно влияют на развитие флоры и фауны и здоровье человека. СПАВ отличаются большим разнообразием, неоднородны по составу гидрофобной и гидрофильной частей их молекул [1]. Контроль содержания этих токсикантов в присутствии органических и неорганических веществ затруднен ввиду многообразия типов СПАВ и широкого диапазона их содержаний: от следов в бытовых стоках до десятков процентов в промышленных сточных водах [2]. Определение

ионных ПАВ предполагает нахождение их молекулярно-массового распределения по гидрофобному радикалу, неионных – по степени оксиэтилирования (гидрофильности).

Методы определения СПАВ обобщены и систематизированы в обзорах [3, 4]. Отмечено, что для их суммарного и отдельного определения применяют спектроскопические, электрохимические, хроматографические, электрофоретические методы.

С целью определения примесей анионных поверхностно-активных веществ (АПАВ) в молоке разработана новая процедура, основанная на одновременном осаждении белка и жидкостно-жидкостной микроэкстракции ионной пары, образованной аналитами и метиленовым синим [5].

Описан простой способ определения анионного ПАВ в водных мицеллярных растворах методом поверхностного натяжения, основанный на образовании ионного ассоциата зеленого цвета додецилбензолсульфоната натрия и катионного красителя бриллиантового зеленого в кислой среде [6]. Предложен масс-спектрометрический метод экспрессного определения АПАВ и катионных ПАВ (КПАВ) в пробах воды. Восемь КПАВ и четыре АПАВ вещества могут быть одновременно определены в положительном или отрицательном режиме без предварительной обработки образца и хроматографического разделения. Время анализа составило всего 10 с [7].

Разработан [8] метод одновременного определения АПАВ (линейный алкилбензолсульфонат, четыре гомолога) и неионного ПАВ (НПАВ) (линейный этоксилат спирта) в промышленных сточных водах прачечных. Поверхностно-активные вещества идентифицировали и определяли с использованием онлайн твердофазной экстракции в сочетании с жидкостной хроматографией/тандемной масс-спектрометрией.

Идентификация и определение НПАВ в природных водах с помощью ультраВЭЖХ с масс-спектрометрическим детектированием высокого разрешения предложены авторами работы [9]. Рассмотрена возможность определения НПАВ прямым электрораспылением приготовленного образца в масс-спектрометр. Пределы определения ПАВ при выбранных условиях варьировали от 0.1 до 0.5 нг/мл; диапазон определяемых содержаний от 1 до 1000 нг/мл. Ряд методов предполагает предварительное концентрирование СПАВ [5, 6, 10].

Перспективным экспрессным методом является потенциометрия с ПАВ-селективными электродами [2]. Разработанные к настоящему времени потенциометрические ПАВ-сенсоры позволяют определять либо индивидуальные ПАВ, либо суммарное содержание ПАВ отдельных типов в различных объектах [2]. Авторами работ [2, 11] исследованы два типа мембранных сенсоров на основе органических ионообменников (АПАВ-, КПАВ-сенсоры и сенсоры на основе комплексных соединений  $[Me-NПАВ]^{2+}$  с тетрафенилборатом (НПАВ-сенсоры)). Направленный поиск новых электродноактивных соединений, обеспечивающих надежное, воспроизводимое и селективное определение аналитов, а также оптимизация конструкций сенсоров наряду с их простотой, доступностью и низкой стоимостью позволяют модернизировать современные сенсорные технологии [12–15].

Новый твердотельный потенциометрический датчик для определения АПАВ предложен авторами работы [12]. Сенсорный материал в жидкой мембране состоит из многостенных углеродных

нанотрубок, химически функционализированных четвертичной аммониевой группой и тетрафенилборат-анионом. Угловые коэффициенты электродных функций составили 59.3 мВ на декаду активности для додецилсульфата и додецилбензолсульфоната натрия, пределы обнаружения  $2.0 \times 10^{-7}$  и  $1.5 \times 10^{-7}$  соответственно, среднее время отклика 5 с. Сенсор позволяет селективно определять додецилсульфат натрия в присутствии НПАВ [12].

Простой, недорогой и удобный потенциометрический датчик поверхностно-активных веществ на основе ионной пары 1,3-дигексадецил-1Н-бензо[d]имидазол-3-иум-тетрафенилборат предложен в работе [13] для определения КПАВ в средствах личной гигиены и дезинфицирующих растворах. Датчик чувствителен к додецилсульфат- и тетрафенилборат-ионам, возможно раздельное определение катионных и неионных ПАВ методом потенциометрического титрования.

Сенсор на основе восстановленного оксида графена, закрепленный родамином В, использован для обнаружения всех типов ПАВ с пределом определения  $1 \times 10^{-6}$  М [14]. Концентрацию ПАВ определяли путем количественного высвобождения родамина В из графеновых материалов.

Высокочувствительный потенциометрический датчик для определения АПАВ изготовлен на основе ионного ассоциата диметилдиоктадецил-аммония–тетрафенилбората, который встроен в жидкую поливинилхлоридную (ПВХ)-мембрану [15]. Угольный порошок использовали для иммобилизации ионофора в мембране, что значительно снизило ее омическое сопротивление и уменьшило дрейф сигнала. Сенсор демонстрирует отклик на додецилбензолсульфонат (ДБС) и додецилсульфат натрия (ДДС) в водных растворах (55.3 и 58.5 мВ на декаду активности) в диапазоне от  $3.2 \times 10^{-7}$  до  $4.6 \times 10^{-3}$  М для ДДС и от  $2.5 \times 10^{-7}$  до  $1.2 \times 10^{-3}$  М для ДБС [15].

С целью миниатюризации, упрощения изготовления сенсоров, возможности проведения измерений в “полевых условиях” и в малых объемах проб методом трафаретной печати получают планарные сенсоры (screen-printed), селективные к анионным и неионным ПАВ [16–20].

Для получения планарных ПАВ-сенсоров, обладающих стабильными и воспроизводимыми характеристиками, оптимизирован состав углеродсодержащих чернил сенсоров и установлено его влияние на их электроаналитические свойства [19, 20]. Проведено сравнение электроаналитических свойств планарных ПАВ-сенсоров с углеродсодержащими чернилами, содержащими графит и углеродные нанотрубки (УНТ), полианилин. Оптимальным является введение в состав

углеродсодержащих чернил УНТ и соединений алкилсульфатов с  $[\text{CuR}_n]$  [18].

Авторы работ [21, 22] сравнили электрохимические свойства угольно-пастовых, проволочных, графитовых и ПВХ-мембранных электродов и потенциометрических устройств, содержащих screen-printed электрод и электрод сравнения, разработанные для определения ионных ПАВ в различных объектах (водных стоках, лекарственных средах, детергентах). Изучено влияние природы и содержания пластификатора, материала подложки, растворителя, а также размера и содержания частиц углерода в графитовых чернилах на электрохимические свойства сенсоров. В работе [17] предложены планарные сенсоры с мембранами, содержащими ионные жидкости, позволяющие определять додецилсульфат натрия и хлорид цетилпиридиния ( $c_{\text{min}} = 1.2$  и  $5.8$  мкг соответственно).

Перспективно использование в качестве активных компонентов мембран ПАВ-сенсоров производных циклодекстринов, а также различных модификаторов [23, 24].

Принципиально новый подход для отдельного определения гомологов ПАВ может быть связан с применением неселективных сенсоров – мульти-сенсорных систем. Мультисенсорный подход вместе с соответствующим программным обеспечением дает возможность извлекать с известной точностью информацию как о составе, так и о концентрации отдельных компонентов в сложных смесях. Известно применение мультисенсорных систем типа “электронный язык” для определения неорганических и ряда органических веществ в технологических растворах, природных водах, пищевых и биологических образцах [25, 26].

В настоящем обзоре рассмотрены новые потенциометрические сенсоры на основе соединений алкилсульфатов и катионных комплексов меди(II) с некоторыми органическими реагентами, закономерности влияния природы активных компонентов на электроаналитические, транспортные свойства мембран на их основе, массивы неселективных сенсоров с высокой перекрестной чувствительностью для отдельного определения гомологов анионных и неионных ПАВ в многокомпонентных системах.

Представлен обзор оригинальных исследований авторов настоящей публикации по твердо-контактным сенсорам с пластифицированными ПВХ-мембранами (электронный проводник – графит). В качестве модификаторов использованы полианилины (ПАНИ, эмеральдин), углеродные нанотрубки, наночастицы  $\text{NiZnFeO}$ .

Исследовали гомологи алкилсульфатов натрия общей формулы  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OSO}_3\text{Na}$  ( $n = 10$  (децилсульфат, ДС), 12 (додецилсульфат, ДДС), 13 (тридецилсульфат, ТДС), 14 (тетрадецилсульфат, ТТДС), 16

(гексадецилсульфат, ГДС), полиоксиэтилированных нонилфенолов  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}$  ( $m = 10-100$ ), спирт синтанол ДС-10  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}$  ( $n = 10-18$ ,  $m = 8-10$ ) с содержанием основного вещества 89–99%, а также катионные ПАВ (хлориды алкилпиридиния  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$  ( $n = 12$  (додецилпиридиний), 16 (цетилпиридиний, ЦП), 18 (октадецилпиридиний) и некоторые представители четвертичных аммониевых солей).

В качестве ЭАС-мембран АПАВ-сенсоров использовали соединения алкилсульфатов с катионными комплексами меди(II) с органическими реагентами (пиридином, 2,2'-дипиридиллом, 1,10-фенантролином, N,N'-бис(салицилиден)этилендиамин (Salen)) (схема 1), а также алкилсульфаты алкилпиридиния; для мембран НПАВ-сенсоров использовали соединения состава барий–полиоксиэтилированные нонилфенолы–тетрафенилборат ( $[\text{Ba-НФ}_m]\text{TФБ}_2$ , где  $m = 10$  (НФ-10), 12 (НФ-12), 18 (НФ-18), 22 (НФ-22), 30 (НФ-30), 40 (НФ-40), 60 (НФ-60), 100 (НФ-100)).

Концентрацию ЭАС в мембранах варьировали в интервале 0.01–10.0%, массовые соотношения ПВХ : ДБФ составляли 1 : 3 и 1 : 2 для сенсоров, чувствительных к анионным и неионным ПАВ соответственно, толщина мембран – 0.3–0.5 мм.

Использовали следующие методы исследования: потенциометрию, спектрофотометрию, ИК-спектроскопию, метод приложенного напряжения, сканирующую электронную микроскопию, элементарный анализ, термогравиметрию, ВЭЖХ, рентгенофазовый анализ, а также экстракционно-фотометрический метод и математические методы распознавания образов.

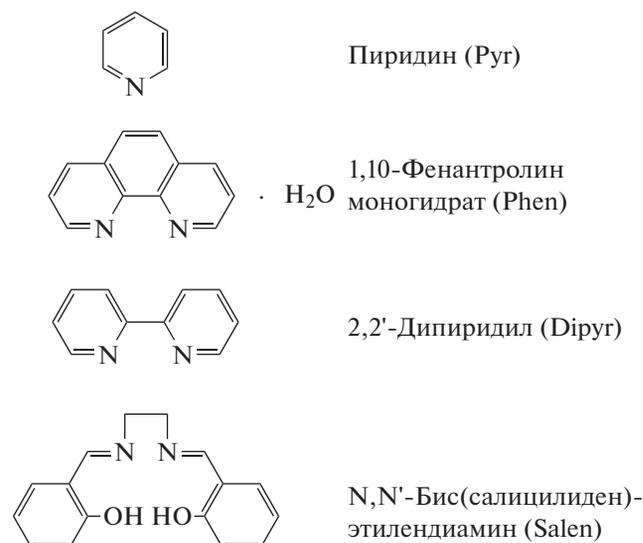


Схема 1. Названия и формулы органических реагентов, используемых для синтеза электродноактивных соединений.

**Примеры соединений состава металл–органический реагент и смешанолигандных комплексов,**

условия их образования и некоторые характеристики приведены в работах [27–33]. Физико-химические свойства алкилсульфатов с катионными комплексами металлов и некоторыми органическими реагентами подробно рассмотрены Макаровой и Кулапиной в работах [34, 35]. Отмечено, что опубликованы лишь единичные работы по исследованию соединений металл–реагент–ПАВ для создания потенциометрических ПАВ-сенсоров [36–38]. Синтезированы комплексы производных этилендиамина и 1,4-диаминобутана, содержащие от одного до четырех углеводородных цепей, с медью(II) и ДДС, которые использованы в качестве ЭАС в мембранах потенциометрических сенсоров [37]. Этилендиамин связывает атом меди(II) полностью в соотношении 1 : 2, N-додецилэтилендиамин – в соотношении 1 : 3, N,N'-дидодецилэтилендиамин – 1 : 4; полная координация двух молекул N,N,N',N'-дидодецилэтилендиамина двумя атомами азота одной молекулы и одним атомом азота второй молекулы не достигается, вероятно, из-за стерических затруднений. Введение ДДС вызывает изменение спектров поглощения комплексов меди с диаминами. Стабильными и воспроизводимыми электрохимическими характеристиками обладает сенсор на основе соединения меди(II) с N,N'-дидодецилэтилендиамином и с ДДС.

Авторы работ [39–42] предложили вводить в состав активных компонентов мембран потенциометрических сенсоров комплексные катионы медь(II)–R (где R – Pуг, Phen, Dipyг), образующие малорастворимые соединения с анионами алкилсульфатов натрия (ДС, ДДС, ТТДС, ТДС, ГДС), а также соединения меди(II) с N,N'-бис(салицилиден)этилендиамином, используемым в качестве нейтрального переносчика. Установлены оптимальные условия их получения, определены соотношение компонентов, растворимость, термическая устойчивость. Составы соединений Cu(II)–Pуг, Cu(II)–Dipyг(Phen) и Cu(II)–Salen были определены спектрофотометрическим и потенциометрическим методами и составили 1 : 4, 1 : 2 и 1 : 1 соответственно. Полученные результаты согласуются с данными элементного анализа [42–44]. Ассоциированные частицы металлокомплексов образуются как с отдельными дифильными противоионами ПАВ, которые находятся в растворе до достижения их критической концентрации мицеллообразования, так и в составе их мицелл [45].

В ИК-спектрах органических реагентов и комплексов с ионами металла обнаружены [35] соответствующие характеристические полосы поглощения и их смешения, что является доказательством комплексобразования в системах Me(II)–R и образование соединений с ДДС. По данным термического анализа установлено, что исследуемые мембраноактивные компоненты являются

индивидуальными термически стойкими соединениями, которые не содержат существенных количеств воды в кристаллических решетках. Результаты рентгенофазового анализа показали наличие в целом одной основной фазы во всех исследуемых соединениях, которые являются низко симметричными. Фазы Cu, CuO, Cu(OH)<sub>2</sub> на дифрактограммах проявляются с низкой интенсивностью что свидетельствует об их малом содержании (менее 2%) в исследуемых соединениях [35].

Стехиометрическое соотношение реагирующих компонентов в соединениях [CuR<sub>n</sub>]<sup>2+</sup>(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>OSO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup> составляет 1 : 2, произведение растворимости ( $K_s$ ) –  $n \times 10^{-22} - n \times 10^{-20}$ . Для алкилсульфатов алкилпиридиния значения  $K_s$  изменяются в интервале  $n \times 10^{-11} - n \times 10^{-15}$ . С увеличением гидрофобности алкилсульфатов, входящих в состав новых мембраноактивных соединений, их растворимость уменьшаются. По данным спектроскопического, потенциометрического, элементного, термогравиметрического и рентгенофазового анализа установлено, что соединения медь(II)–R–алкилсульфат являются малорастворимыми, термически устойчивыми и могут быть использованы в качестве мембраноактивных компонентов твердоконтактных потенциометрических сенсоров, чувствительных к АПАВ [34, 35, 40–42].

Ниже рассмотрены электроаналитические свойства АПАВ-сенсоров на основе различных мембраноактивных компонентов.

**Поверхностные и объемные свойства мембран потенциометрических АПАВ-сенсоров, потенциометрический отклик в растворах ДДС.** Для создания сенсоров, чувствительных к алкилсульфатам натрия, в качестве активных компонентов мембран выбрали соединения алкилсульфатов с катионными комплексами меди(II) и некоторыми органическими реагентами (Pуг, Dipyг, Phen, Salen), а также с катионами алкилпиридиния ( $c_{\text{ЭАС}} = 0.1 - 5.0\%$ ) [39].

Электроаналитические характеристики немодифицированных и модифицированных твердоконтактных мембранных сенсоров в растворах ДДС в зависимости от природы и концентрации ЭАС приведены в табл. 1. Угловые коэффициенты электродных функций близки к теоретическим (нернстовским) значениям, что свидетельствует о переносе однозарядных ДДС-ионов. Отклонение электродных функций от линейности связано с растворимостью активных компонентов мембран при концентрациях ниже  $2 \times 10^{-7}$  ( $1 \times 10^{-6}$ ) М и мицеллообразованием при концентрациях свыше  $1 \times 10^{-4} - 5 \times 10^{-2}$  М.

Все исследуемые сенсоры проявляют чувствительность к ДДС и могут быть использованы для

**Таблица 1.** Электрохимические характеристики немодифицированных и модифицированных твердоконтактных сенсоров на основе различных электродноактивных соединений в растворах додецилсульфата натрия ( $c_{\text{ЭАС}} = 1\%$ ,  $n = 3$ ,  $P = 0.95$ )

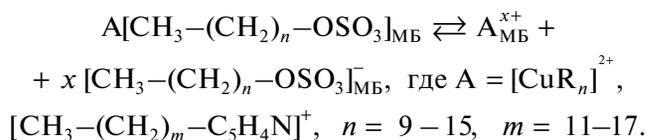
Электродноактивное соединение	Интервал линейной зависимости $E = f(c)$ , М	$S \pm \Delta S$ , мВ/рс	$c_{\text{min}}$ , М	$t_{0.95}$ ( $10^{-4} \rightarrow 10^{-3}$ М), с
[Cu(Pyр) <sub>4</sub> ]ДС	$5 \times 10^{-7} - 0.01$	$48 \pm 1$	$4 \times 10^{-7}$	9–15
[Cu(Pyр) <sub>4</sub> ]ДДС <sub>2</sub>	$3 \times 10^{-7} - 0.01$	$55 \pm 2$	$2 \times 10^{-7}$	
[Cu(Pyр) <sub>4</sub> ]ТДС <sub>2</sub>	$3 \times 10^{-7} - 0.01$	$59 \pm 1$	$2 \times 10^{-7}$	
[Cu(Pyр) <sub>4</sub> ]ТТДС <sub>2</sub>	$3 \times 10^{-7} - 0.01$	$60 \pm 1$	$2 \times 10^{-7}$	
[Cu(Pyр) <sub>4</sub> ]ГДС <sub>2</sub>	$3 \times 10^{-7} - 0.01$	$61 \pm 2$	$2 \times 10^{-7}$	
[Cu(Dipyr) <sub>2</sub> ]ДС	$5 \times 10^{-7} - 0.01$	$49 \pm 1$	$4 \times 10^{-7}$	7–12
[Cu(Dipyr) <sub>2</sub> ]ДДС <sub>2</sub>	$2 \times 10^{-7} - 0.01$	$57 \pm 1$	$1 \times 10^{-7}$	
[Cu(Dipyr) <sub>2</sub> ]ТДС <sub>2</sub>	$2 \times 10^{-7} - 0.01$	$56 \pm 2$	$1 \times 10^{-7}$	
[Cu(Dipyr) <sub>2</sub> ]ТТДС <sub>2</sub>	$2 \times 10^{-7} - 0.01$	$62 \pm 1$	$1 \times 10^{-7}$	
[Cu(Dipyr) <sub>2</sub> ]ГДС <sub>2</sub>	$2 \times 10^{-7} - 0.01$	$63 \pm 1$	$1 \times 10^{-7}$	
[Cu(Phen) <sub>2</sub> ]ДС	$5 \times 10^{-7} - 0.01$	$46 \pm 2$	$4 \times 10^{-7}$	6–12
[Cu(Phen) <sub>2</sub> ]ДДС <sub>2</sub>	$2 \times 10^{-7} - 0.01$	$57 \pm 2$	$1 \times 10^{-7}$	
[Cu(Phen) <sub>2</sub> ]ТДС <sub>2</sub>	$2 \times 10^{-7} - 0.01$	$58 \pm 2$	$1 \times 10^{-7}$	
[Cu(Phen) <sub>2</sub> ]ТТДС <sub>2</sub>	$2 \times 10^{-7} - 0.01$	$59 \pm 1$	$1 \times 10^{-7}$	
[Cu(Phen) <sub>2</sub> ]ГДС <sub>2</sub>	$2 \times 10^{-7} - 0.01$	$63 \pm 2$	$1 \times 10^{-7}$	
[Ag(Phen) <sub>2</sub> ]ДДС	$1 \times 10^{-6} - 0.01$	$53 \pm 1$	$9 \times 10^{-7}$	15
Phen–ДДС	$5 \times 10^{-5} - 0.01$	$52 \pm 2$	$8 \times 10^{-6}$	30
[CuSalen]	$5 \times 10^{-7} - 0.01$	$49 \pm 2$	$4 \times 10^{-7}$	6
[CuSalen]ДДС	$8 \times 10^{-7} - 0.01$	$50 \pm 2$	$7 \times 10^{-7}$	7
[CuSalen] (с добавкой ЦП, $c_{\text{ЦП}} = 1\%$ )	$4 \times 10^{-7} - 0.01$	$58 \pm 2$	$3 \times 10^{-7}$	5
[NiSalen]	$1 \times 10^{-6} - 0.01$	$43 \pm 2$	$8 \times 10^{-7}$	13
[NiSalen]ДДС	$1 \times 10^{-6} - 0.01$	$47 \pm 2$	$8 \times 10^{-7}$	12
[NiSalen] (с добавкой ЦП, $c_{\text{ЦП}} = 1\%$ )	$1 \times 10^{-6} - 0.01$	$49 \pm 2$	$8 \times 10^{-7}$	10
ЦП–ДДС ( $c_{\text{ПАНИ}} = 1\%$ )	$5 \times 10^{-7} - 0.01$	$57 \pm 1$	$4 \times 10^{-7}$	25
ЦП–ДДС ( $c_{\text{НТ}} = 1\%$ )	$5 \times 10^{-7} - 0.01$	$52 \pm 1$	$4 \times 10^{-7}$	25
ЦП–ДДС ( $c_{\text{НТ}} = 7\%$ )	$5 \times 10^{-7} - 0.01$	$51 \pm 1$	$4 \times 10^{-7}$	24
ЦП–ДДС ( $c_{\text{NiZnFeO}} = 1\%$ )	$5 \times 10^{-7} - 0.01$	$50 \pm 1$	$4 \times 10^{-7}$	12
[Cu(Pyр) <sub>4</sub> ]ДДС <sub>2</sub> ( $c_{\text{ПАНИ}} = 1\%$ )	$1 \times 10^{-7} - 0.01$	$49 \pm 2$	$9 \times 10^{-8}$	12
[Cu(Pyр) <sub>4</sub> ]ДДС <sub>2</sub> ( $c_{\text{НТ}} = 1\%$ )	$1 \times 10^{-7} - 0.01$	$50 \pm 2$	$9 \times 10^{-8}$	11
ДДП–ДС	$1 \times 10^{-6} - 0.01$	$55 \pm 2$	$9 \times 10^{-7}$	30–35
ДДП–ДДС	$1 \times 10^{-6} - 0.01$	$54 \pm 2$	$9 \times 10^{-7}$	
ДДП–ТДС	$1 \times 10^{-6} - 0.01$	$56 \pm 1$	$9 \times 10^{-7}$	
ДДП–ТТДС	$1 \times 10^{-6} - 0.01$	$57 \pm 2$	$9 \times 10^{-7}$	
ДДП–ГДС	$1 \times 10^{-6} - 0.01$	$57 \pm 2$	$9 \times 10^{-7}$	
ЦП–ДС	$1 \times 10^{-6} - 0.01$	$55 \pm 2$	$9 \times 10^{-7}$	30–35
ЦП–ДДС	$1 \times 10^{-6} - 0.01$	$58 \pm 4$	$9 \times 10^{-7}$	
ЦП–ТДС	$1 \times 10^{-6} - 0.01$	$59 \pm 1$	$9 \times 10^{-7}$	
ЦП–ТТДС	$1 \times 10^{-6} - 0.01$	$60 \pm 2$	$9 \times 10^{-7}$	
ЦП–ГДС	$1 \times 10^{-6} - 0.01$	$64 \pm 1$	$9 \times 10^{-7}$	

определения анионных ПАВ. Возникновение мембранного потенциала АПАВ-сенсоров в растворах алкилсульфатов натрия связано со следующими последовательно протекающими процессами:

1. Диссоциация ионообменника в фазе мембраны:



Введение в состав активных компонентов комплексных соединений меди(II) с органическими реагентами приводит к улучшению электроаналитических характеристик сенсоров на их основе: расширяется концентрационный интервал линейности зависимости  $E = f(c)$ , снижается предел обнаружения ДДС до  $1 \times 10^{-7}$  М, повышается воспроизводимость потенциалов, что, вероятно, связано с увеличением заряда комплексного катиона меди(II) по сравнению с катионами алкилпиридиния и уменьшением растворимости ЭАС. Устойчивые комплексные соединения меди(II) с N-донорными хелатообразующими органическими реагентами образуют прочные, малорастворимые соединения с гомологами алкилсульфатов натрия, которые обеспечивают высокую ионообменную способность мембранных композиций на их основе. Сенсоры проявляют чувствительность к алкилсульфатам натрия и могут быть использованы для их определения. Наилучшими электрохимическими характеристиками облада-



2. Ионный обмен на границе раздела мембрана—раствор:

ют сенсоры на основе соединений алкилсульфатов с Cu(II) и Py (Phen, Dipy): интервал концентраций  $2 \times 10^{-7}$  ( $3 \times 10^{-7}$ )– $1 \times 10^{-2}$  ( $5 \times 10^{-4}$ ) М; угловой коэффициент (49–64) мВ/рс, время отклика не более 9 с в концентрированных растворах и 16 с в разбавленных растворах алкилсульфатов, дрейф потенциала 2–3 мВ/сут, срок эксплуатации 12 мес [39–42]. Наблюдается некоторое возрастание углового коэффициента электродных функций с увеличением длины углеводородного радикала алкилсульфатов, что, вероятно, связано с увеличением при этом гидрофобности анионов и их ассоциатов с катионными комплексами меди(II). Содержание активных компонентов в пластифицированных мембранах влияет на электродные свойства сенсоров в растворах ДДС (рис. 1) Оптимальное содержание ЭАС в мембранной композиции составляет 0.5–1.0% (ЦП–ДДС) и 0.5–2.0% (Cu–R–ДДС): наклон электродных функций приближается к нернстовскому и составляет 55–63 мВ/рс.

Динамика установления стационарного потенциала сенсоров зависит от природы ЭАС, концентрации растворов потенциалоопределяющих ионов, скорости перемешивания. Наименьшим временем отклика (8–9 с) обладают сенсоры на основе соединений  $[\text{CuR}_n]\text{ДДС}_2$  в растворах ДДС с концентрацией выше  $1 \times 10^{-4}$  М. На время отклика сенсоров, вероятно, влияют два процесса: скорость реакции переноса заряда через границу раздела мембрана—раствор, приводящей к образованию двойного электрического слоя (кинетический фактор) и диффузия определяемого иона через неподвижный слой в мембранную фазу (диффузионный фактор) [3].

Дрейф потенциала во времени для сенсоров на основе алкилсульфатов больше (4–5 мВ/сут), чем для сенсоров, содержащих соединения медь(II)–R–алкилсульфат (2–3 мВ/сут). Установлено, что природа ЭАС существенно не влияет на срок эксплуатации сенсоров. Твердоконтактные сенсоры на основе соединений медь(II)–R–алкилсульфаты сохраняют стабильные и воспроизводимые электрохимические характеристики (интервал линейности и угловой коэффициент электродной функции) в течение 12 мес. Величины ЭДС сенсоров в растворах ДДС практически не изменяются

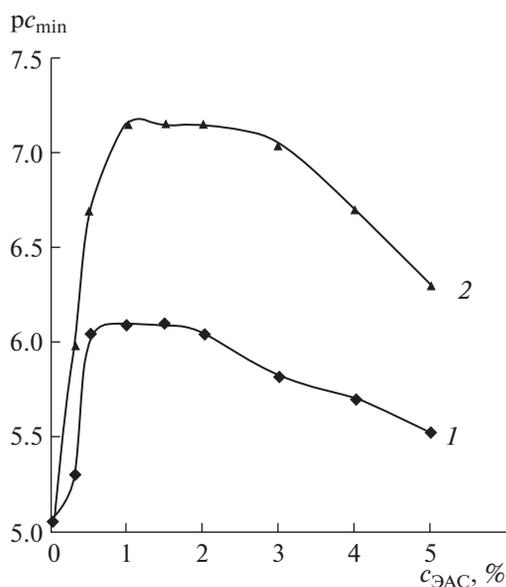


Рис. 1. Зависимость предела обнаружения додецилсульфата натрия от содержания электроактивного соединения в мембране. ЭАС: ЦП–ДДС (1),  $[\text{Cu}(\text{Phen})_2]\text{ДДС}_2$  (2).

при варьировании ионной силы (0.001–0.1 М) и кислотности (рН 3–10).

Для снижения сопротивления и стабилизации потенциала на границе раздела электронный проводник–раствор АПАВ в мембраны вводили различные модификаторы: полианилин, углеродные нанотрубки, наночастицы NiZnFeO. Введение указанных выше модификаторов снижает предел обнаружения АПАВ до  $4 \times 10^{-7}$  М (ЦП–ДДС) и  $9 \times 10^{-8}$  М ( $[\text{Cu}(\text{Pyr})_4]\text{ДДС}_2$ ) (табл. 1), сопротивление мембран (рис. 2) и не влияет на время отклика и дрейф потенциала.

В качестве активных компонентов мембран АПАВ-сенсоров использовали нейтральные переносчики  $[\text{MeSalen}]\text{ДДС}$  без добавки и в присутствии катионогенной добавки ЦП. Оптимальные электрохимические характеристики характерны для соединений, содержащих в составе медь(II). Введение катионной добавки приводит к увеличению углового коэффициента электродных функций (табл. 1).

Таким образом, наилучшие электроаналитические характеристики получены для сенсоров на основе соединений алкилсульфатов (ДДС, ТДС, ТТДС, ГДС) с катионными комплексами меди(II) и Pyr, Dipyr и Phen, что, возможно, связано с их большей устойчивостью по сравнению с  $[\text{CuSalen}]$ . При использовании последнего связывание ДДС осуществляется, вероятно, только за счет электростатического взаимодействия с медью(II).

Для оценки ионной селективности и механизма функционирования потенциометрических сенсоров исследованы их объемные свойства: сопротивление,  $c_{\text{ЭАС}}$ , константы диссоциации ЭАС в мембранах, проницаемость, потоки ионов, коэффициенты распределения и диффузии, сорбционная емкость в условиях диффузионного массопереноса и постоянного тока [46–48].

Установлены зависимости характеристик мембранного транспорта от следующих параметров: времени и условий эксперимента, природы и концентрации ЭАС в мембранах, природы и концентрации диффундирующих анионов, толщины мембран [46–48]. Показано, что коэффициент диффузии, проницаемость и поток ионов не являются постоянными и специфическими свойствами мембраны; они могут зависеть от ее толщины, природы и типа диффундирующих частиц.

Для мембран на основе алкилсульфатов алкилпиридиния и  $\text{Cu}-\text{R}-\text{ДДС}$  равновесие на границе раздела устанавливается в течение 60 и 40 мин соответственно. Введение в мембранную композицию  $[\text{Cu}(\text{R})_n]\text{ДДС}_2$  снижает сопротивление в ~2 раза по сравнению с алкилсульфатами алкилпиридиния благодаря дополнительной электронной проводимости ионов металла. На-

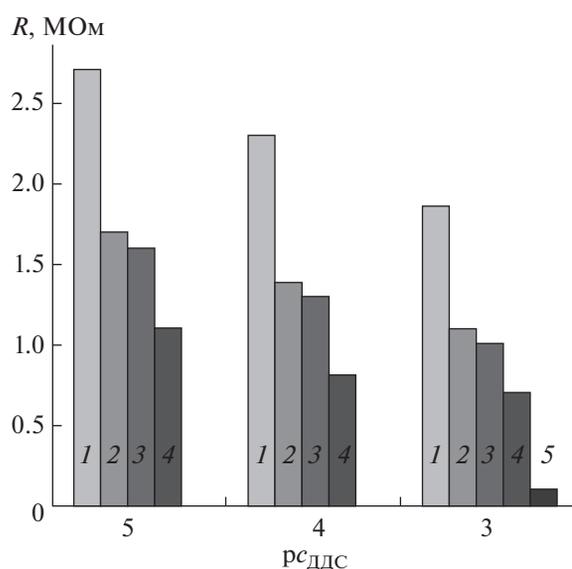


Рис 2. Зависимость сопротивления мембран от концентрации растворов додецилсульфата натрия для различных электродноактивных соединений: ЦП–ДДС (1),  $[\text{Cu}(\text{Pyr})_4]\text{ДДС}_2$  (2),  $[\text{Cu}(\text{Dipyr})_2]\text{ДДС}_2$  (3),  $[\text{Cu}(\text{Phen})_2]\text{ДДС}_2$  (4), ЦП–ДДС с УНТ (5).  $c_{\text{ЭАС}} = 1\%$ .

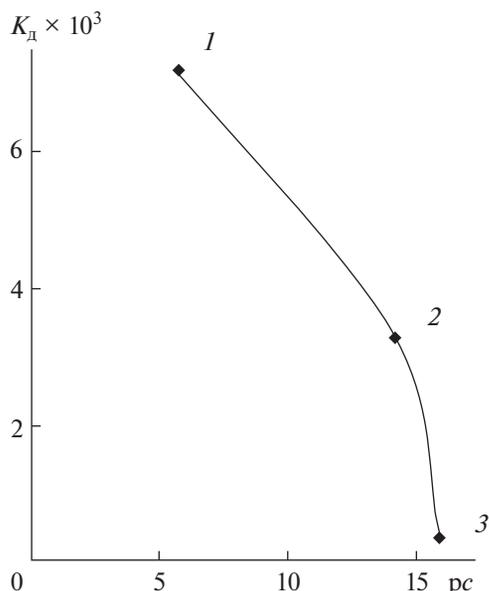
личие модификаторов (ПАНИ, УНТ, NiZnFeO) в мембранной композиции также вызывает снижение сопротивления (рис. 2).

С увеличением гидрофобности алкилсульфатов, входящих в состав ЭАС, стационарное сопротивление незначительно возрастает, что, вероятно, связано с уменьшением его подвижности в фазе мембраны.

Кажущиеся константы диссоциации ( $K_d$ ) ДДС с катионными комплексами меди(II) (Pyr, Dipyr, Phen) в фазе мембран определяли графическим методом Краусса–Брея по стационарным значениям удельной электропроводности [49, 50]. Рассчитанные кажущиеся константы диссоциации ЭАС в фазе мембран уменьшаются с увеличением показателя константы нестойкости  $pK$  комплексных катионов  $[\text{Cu}(\text{R})_n]^{2+}$ , входящих в состав ЭАС: чем устойчивее комплексный катион, тем меньше константа диссоциации ЭАС в мембранной композиции (рис. 3).

Таким образом, на основании количественных характеристик мембранного транспорта показано, что ЭАС в фазе мембраны находятся в диссоциированном состоянии и переносчиками зарядов в мембранах являются алкилсульфат-анионы.

**Мультисенсорные системы типа “электронный язык” для раздельного определения гомологов анионных и неионных ПАВ.** Современные сенсорные технологии, базирующиеся на различных методах анализа (вольтамперометрия, спектроскопия, потенциометрия) представляют собой перспек-



**Рис. 3.** Зависимость константы диссоциации электродноактивных соединений в фазе мембран от показателя константы нестойкости комплексных катионов  $[\text{Cu}(\text{R})_n]^{2+}$ :  $[\text{Cu}(\text{Pyр})_4]^{2+}$  (1),  $[\text{Cu}(\text{Dipyр})_2]^{2+}$  (2),  $[\text{Cu}(\text{Phen})_2]^{2+}$  (3).

тивное направление в области раздельного определения различных органических и неорганических соединений и создания мультисенсорных систем типа “электронный язык”. Основные типы сенсоров и чувствительных материалов, применяемых в мультисенсорных системах, а также принципы их функционирования и основные направления практического применения рассмотрены в работах [25, 26].

Существенный вклад в исследование и разработку систем потенциометрических сенсоров на основе широкого круга мембранных материалов (халькогенидные стекла, допированные различными металлами, пластифицированные полимеры, содержащие активные вещества, поликристаллические композиции и др.) внесла группа ученых Санкт-Петербургского государственного университета под руководством профессора Ю.Г. Власова [51–61].

Основными условиями функционирования сенсоров в массивах является их низкая селективность и высокая перекрестная чувствительность, стабильность и воспроизводимость откликов в сложных жидких объектах [25, 58, 61]. Для создания мультисенсорных систем типа “электронный язык” чаще всего используют следующие типы сенсоров: электрохимические (потенциометрические, вольтамперометрические), спектроскопические (УФ-сенсоры, флуоресцентные и др.), колориметрические [25, 26, 51–61]. Мультисен-

сорный подход дает возможность получить информацию как о составе, так и о концентрациях отдельных компонентов в сложных объектах. Мультисенсорные системы разрабатывают и применяют для анализа пищевых продуктов и напитков, лекарственных препаратов, биологических жидкостей, модельных растворов, растворов промышленного производства [62–71].

Сырье для производства продуктов бытовой химии, технические препараты, сточные воды промышленных предприятий и другие объекты представляют собой системы сложного состава, содержащие смеси ПАВ различной природы. Это объясняет актуальность проблемы эффективного разделения ПАВ в сочетании с последующим определением индивидуальных ПАВ как в промышленных объектах, так и в объектах окружающей среды. В последнее время активно ведутся работы по мультисенсорному определению ПАВ, при этом недостатки прямого потенциометрического метода минимизированы [72–75].

**Селективные свойства потенциометрических АПАВ-сенсоров.** Сенсоры на основе различных ЭАС обладают чувствительностью к гомологам алкилсульфатов натрия (ДС, ТДС, ТТДС, ГДС). Наклон электродных функций сенсоров в растворах алкилсульфатов натрия приближается к нернстовскому для однозарядных ионов, следовательно, сенсоры могут быть использованы для их определения в широких концентрационных интервалах. Наименьший предел обнаружения ( $c_{\min} = 1 \times 10^{-7}$  М) характерен для  $[\text{Cu}(\text{R})_n]\text{ДДС}_2$  ( $\text{R} = \text{Pyр}, \text{Phen}, \text{Dipyр}$ ).

Для сенсоров на основе соединений ДДС с катионными комплексами меди(II) и Pyр (Phen, Dipyр), а также на основе алкилсульфатов алкилпиридиния, например ЦП–ДДС, ряд мешающего влияния анионов на результаты потенциометрического определения ДДС близок к ряду липофильности анионов Гофмейстера и свидетельствует о ионообменном механизме отклика сенсоров. Определению ДДС не мешают 100-кратный избыток неионного ПАВ синтанола-ДС-10, 300-кратные избытки нитратов, бромидов, хлоридов и даже 10000-кратные количества сульфатов. Для сенсоров, содержащих  $[\text{Cu}–\text{Salen}]$ ,  $[\text{Cu}–\text{Salen}]\text{ДДС}$  и  $[\text{Cu}–\text{Salen}]$  с добавкой ЦП, наблюдаются некоторые отклонения от ряда Гофмейстера, что, вероятно, связано с возможным взаимодействием мешающих анионов с ионами меди(II). Неселективность сенсоров незначительно увеличивается с увеличением гидрофобности алкилсульфатов натрия (ДДС < ТДС < ТТДС < ГДС), что обусловлено уменьшением подвижности ионов в мембране.

**Перекрестная чувствительность ПАВ-сенсоров.** Наиболее перспективно использование в составе мультисенсорных систем неселективных сенсоров с высокой перекрестной чувствительностью

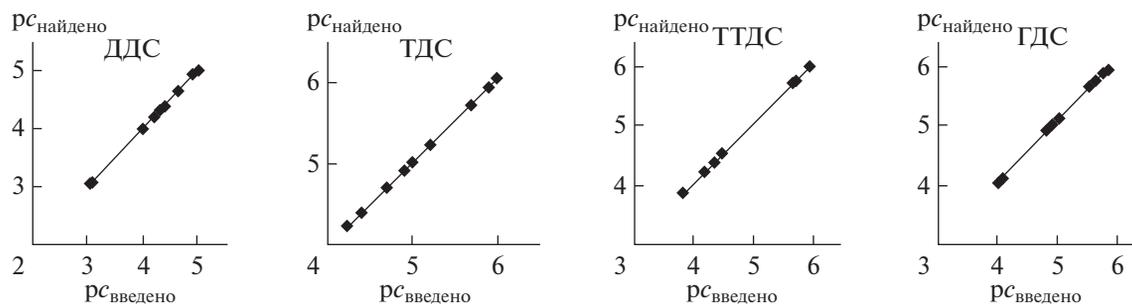


Рис. 4. Результаты определения алкилсульфатов натрия в четырехкомпонентных смесях [42].

(ПЧ), т.е. чувствительностью к максимальному числу определяемых компонентов в сложных растворах. Для АПАВ-сенсоров оценены параметры перекрестной чувствительности: средний наклон электродной функции сенсора  $S_{cp}$ , фактор неселективности  $F$ , фактор воспроизводимости  $K$  [25, 60].

Для исследуемых АПАВ-сенсоров величина  $S_{cp}$  изменяется в диапазоне  $50 < S_{cp} < 64$ , фактор неселективности лежит в диапазоне  $1.4 < F < 10.4$ , фактор воспроизводимости  $99.6 < K < 261.1$ . Параметры ПЧ НПАВ-сенсоров имеют значения  $S_{cp}$  (22–33),  $F$  (3.6–11.6) и  $K$  (115.7–146.7) и свидетельствуют о стабильности и воспроизводимости потенциалов исследуемых сенсоров. Применяют два различных подхода к выбору ПАВ-сенсоров на основе различных ЭАС для мультисенсорных систем: учитывают их селективность или перекрестную чувствительность.

Для анализа трех-, четырех- и пятикомпонентных смесей гомологов алкилсульфатов натрия были сформированы массивы АПАВ-сенсоров с мембранами различного состава, содержащие соединения  $[Cu(R)_n]$ –алкилсульфат,  $[CuSalen]$  с добавкой ЦП и алкилсульфаты алкилпиридиния. Максимальное число сенсоров составляло 21. Концентрация определяемых гомологов алкилсульфатов натрия изменялась в диапазоне  $1 \times 10^{-6}$ – $1 \times 10^{-4}$  М. Аналитические сигналы от массива сенсоров обрабатывали методом искусственных нейронных сетей (ИНС) Statistica 6.1. Критерием оптимальной архитектуры сети являлась минимизация ошибок. Для обработки входных сигналов использовали известный подход, основанный на распределении входных данных на три набора: градуировочный (обучающий), валидационный, тестовый (2 : 1 : 1) [25, 26, 72, 74, 75].

Градуировочные (обучающие) смеси используют для обучения нейронной сети, валидационные – для выбора сетей с оптимальной архитектурой, контроля процесса обучения, предотвращения переобучения сети, тестовые смеси позволяют оценить достоверность полученной градуировочной модели и контролировать качество прогнози-

рования. Входными данными для обучения и тестирования сети являются значения потенциалов сенсоров, а выходными – значения концентрации ( $pc$ ). Отклики сенсоров измеряли не менее трех раз в каждой смеси. В качестве исходных данных использовали усредненные значения потенциалов сенсоров массива. Методами обучения нейронных сетей с архитектурой трехслойного перцептрона являлись алгоритм обратного распространения ошибок и метод сопряженных градиентов. Предварительную обработку данных проводили методами центрирования и нормирования. Скоррелированность сигналов сенсоров контролировали методом главных компонент (Unscrambler 4.0), который позволяет визуализировать сходства и различия в поведении сенсоров. О коррелированности судили по взаимному положению точек на графике счетов, полученных для 21 сенсора с различным составом мембран в пятикомпонентных смесях.

С использованием мультисенсорных систем и метода ИНС проведено раздельное определение гомологов алкилсульфатов натрия в трех–пятикомпонентных смесях [43, 74, 75]. В качестве примера на рис. 4 представлены результаты определения гомологов алкилсульфатов натрия в четырехкомпонентных смесях ( $R^2 = 0.99$ – $1.00$ ). Показано, что наименьшая средняя относительная погрешность определения гомологов алкилсульфатов натрия в анализируемых смесях получена при использовании 20 сенсоров в массиве.

Результаты обучения нейронной сети в многокомпонентной смеси можно использовать при последующих анализах контрольных смесей, содержащих равное или меньшее число компонентов. Таким образом, мультисенсорный подход с математической обработкой данных позволяет проводить раздельное определение гомологов алкилсульфатов натрия в многокомпонентных смесях при их совместном присутствии в реальных объектах [74, 75].

**Количественный анализ многокомпонентных смесей гомологов полиоксиэтилированных нонилфенолов.** Для анализа трех-, четырех- и пятиком-

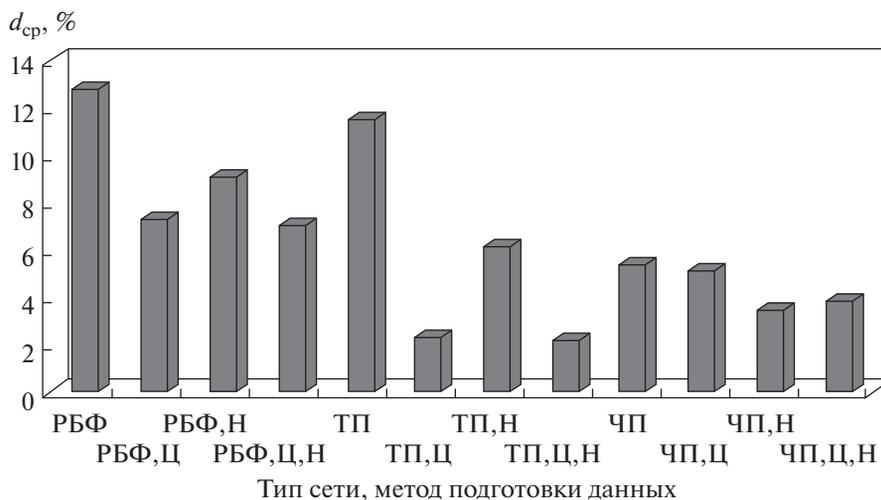


Рис. 5. Распределение средних относительных погрешностей определения гомологов нонилфенолов в трехкомпонентных смесях в зависимости от архитектуры нейронной сети и способов предварительной подготовки данных (Н – нормирование, Ц – центрирование) [74].

понентных смесей гомологов нонилфенолов (НФ-*m*) сформированы массивы из восьми твердоконтактных мембранных НПАВ-сенсоров с различными составами мембран:  $[BaHФ-m]TФБ_2$ , где  $m = 10, 12, 18, 22, 30, 40, 60, 100$ ; ТФБ – тетрафенилборат. Концентрации определяемых НФ-*m* изменяли в интервалах  $1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-3}$  ( $3 \times 10^{-3}$ ) М. Аналитические сигналы от массива НПАВ-сенсоров обрабатывали методом ИНС [72, 73].

Для обработки данных от массивов сенсоров выбрали три оптимальные архитектуры сети: трехслойный перцептрон (ТП), четырехслойный перцептрон (ЧП), радиальные базисные функции (РБФ). Первый слой нейронов, реализующий связь с входными данными, состоял из 3–8 нейронов (согласно числу сенсоров в массиве), второй (внутренний/скрытый) слой – из 6–12 нейронов для многослойных перцептронов (МП) и 8, 13 для РБФ, третий (четвертый) слой, характеризующий конечный результат, – из 3 или 4 нейронов, соответствующих концентрации искомым трех компонентов без учета или с учетом их суммы соответственно.

Средние относительные погрешности определения нонилфенолов в трехкомпонентных модельных смесях с помощью метода ИНС (РБФ, ТП, ЧП), архитектуры сети и метода предварительной обработки данных (центрирование, нормирование) представлены на рис. 5.

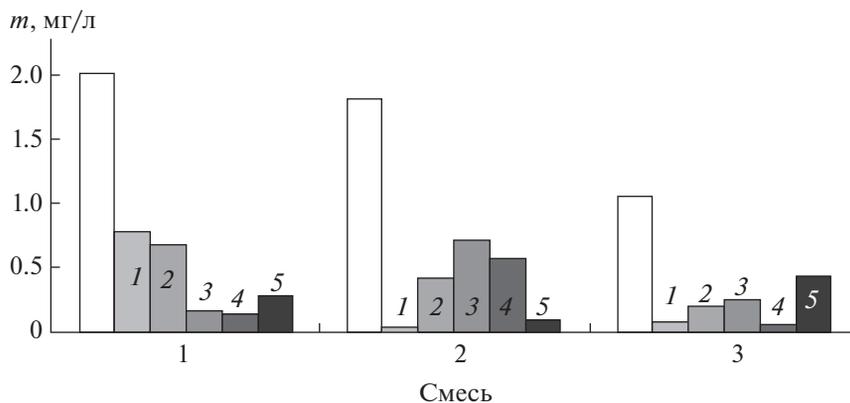
Условия обработки: время – 5 мин (МП), 30 с. (РБФ), выбор сетей с наименьшей погрешностью определения. При обработке данных массива сенсоров в трехкомпонентных смесях с помощью РБФ установлено оптимальное количество нейронов в скрытом слое – 12; оптимальное число сенсоров – 8. Оптимальным является трехслой-

ный перцептрон с 8 входными сигналами и 12 нейронами в скрытом слое. Наименьшая средняя относительная погрешность определения в трехкомпонентных смесях обнаружена при архитектуре сети: ТП 8–12–4 с предварительной обработкой данных методом центрирования и нормирования.

Результаты отдельного определения полиоксигенированных нонилфенолов в многокомпонентных смесях представлены на диаграмме (рис. 6).

\*\*\*

Таким образом, предложены немодифицированные и модифицированные твердоконтактные потенциометрические сенсоры, чувствительные к гомологам анионных и неионных поверхностно-активных веществ. Показано, что использование в качестве активных компонентов мембран соединений алкилсульфатов с катионными комплексами меди с некоторыми органическими реагентами приводит к улучшению электроаналитических свойств АПАВ-сенсоров. Сенсоры пригодны для определения индивидуальных ПАВ, их суммарного содержания в различных объектах, в проточных системах, микрообъемах проб, сорбции ПАВ на полититанате калия и других сорбентах, применяемых для определения ПАВ растительного происхождения. С помощью массивов АПАВ, НПАВ-сенсоров и метода ИНС возможно раздельное определение гомологов алкилсульфатов, полиоксигенированных нонилфенолов в многокомпонентных модельных смесях, искусственно загрязненных природных водах, а также оценка гомологического распределения АПАВ в



**Рис. 6.** Раздельное определение гомологов полиоксиэтилированных нонилфенолов в пятикомпонентных модельных смесях. Введено, суммарное содержание гомологов – неокрашенный столбец. Найдено: НФ-12 (1), НФ-18 (2), НФ-22 (3), НФ-60 (4), НФ-100 (5) [74].

технических препаратах. Перспективными направлениями применения потенциометрических сенсоров является определение ПАВ растительного происхождения (экосурфактантов) – сапонинов, относящихся к неионным ПАВ, определение ПАВ в потоке сточных вод промышленных предприятий, выпускающих продукты бытовой химии, для раздельного определения ПАВ различных типов при их совместном присутствии, изучение влияния сорбции ПАВ различных типов на морфологию поверхности полититаната калия и других сорбентов. Необходимо комплексное исследование влияние модификаторов – углеродных нанотрубок, наночастиц, полианилина на электроаналитические свойства твердоконтактных (трубчатых и планарных) ПАВ-сенсоров, механизма действия модификаторов с применением современных физико-химических методов исследования.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. СПб: Профессия, 2007. 239 с.
2. Кулапина Е.Г., Чернова Р.К., Кулапин А.И. Потенциометрические сенсоры для определения синтетических поверхностно-активных веществ. Саратов: Научная книга, 2008. 179 с.
3. Кулапина Е.Г., Чернова Р.К., Макарова Н.М., Погорелова Е.С. Методы определения синтетических поверхностно-активных веществ // Обзорный журн. по химии. 2013. Т. 4. № 1. С. 297.
4. Базель Я.Р., Антал И.П., Лавра В.М., Кормош Ж.А. Методы определения анионных поверхностно-активных веществ // Журн. аналит. химии. 2014. Т. 69. № 3. С. 228. (Bazel Ya.R., Antal I.P., Lavra V.M., Kormosh Zh.A. Methods for the determination of anionic surfactants // J. Anal. Chem. 2014. V. 69. № 3. P. 211.)
5. Acevedo M.S.M.S.F., Lima M.J.A., Nascimento C.F., Rocha F.R.P. A green and cost-effective procedure for determination of anionic surfactants in milk with liquid-liquid microextraction and smartphone-based photometric detection // Microchem. J. 2018. V. 143. P. 259.
6. Sini K., Idouhar M., Ahmia A.C., Ferradj A., Tazerouti A. Spectrophotometric determination of anionic surfactants: Optimization by response surface methodology and application to Algiers bay wastewater // Environ. Monitor. Assess. 2017. V. 12. № 189. P. 646.
7. Min K., Yang Q., Zhong X., Yan D., Luo W., Fang Z., Xiao J., Maa M., Chen B. Rapid analysis of anionic and cationic surfactants in water by paper spray mass spectrometry // Anal. Methods. 2021. V. 13. № 8. P. 986.
8. Motteran F., Gomes P.C.F.L., Silva E.L., Varesche M.B.A. Simultaneous determination of anionic and nonionic surfactants in commercial laundry wastewater and anaerobic fluidized bed reactor effluent by online column-switching liquid chromatography/tandem mass spectrometry // Sci. Total Environ. 2017. V. 580. P. 1120.
9. Амелин В.Г., Большаков Д.С. Идентификация и определение неионогенных поверхностно-активных веществ методом ультра высокоэффективной жидкостной хроматографии- масс-спектрометрии высокого разрешения // Журн. аналит. химии. 2021. Т. 76. № 2. С. 166. (Amelin V.G., Bol'shakov D.S. Identification and determination of nonionic surfactants by ultrahigh-performance liquid chromatography-high-resolution mass spectrometry // J. Anal. Chem. 2021. V. 76. № 2. P. 226.)
10. Моросанова М.А., Моросанова Е.И. Твердофазно-спектрофотометрическое определение катионных поверхностно-активных веществ на основе системы кремний-титановый ксерогель-пирокатехиновый фиолетовый // Журн. аналит. химии. 2021. Т. 76. № 1. С. 59. (Morosanova M.A., Morosanova E.I. Solid-phase spectrophotometric determination of surfactants based on the system silicon-titanium xerogel – pyrocatechol violet // J. Anal. Chem. 2021. V. 76. № 1. P. 73.)
11. Чернова Р.К., Кулапина Е.Г., Матерова Е.А., Кулапин А.И., Третьяченко Е.В. Электрохимические и

- аналитические свойства электродов, селективных к поверхностно-активным веществам // Журн. аналит. химии. 1995. Т. 50 № 7. С. 705. (Chernova R.K., Kulapina E.G., Kulapin A.I., Materova E.A. *Tret'yachenko E.V.* Electrochemical and analytical properties of surfactant-selective electrodes // J. Anal. Chem. 1995. V. 50. № 7. P. 643.)
12. Budetić M, Samardžić M, Ravnjak G. A new solid-state anionic surfactant-selective sensor based on functionalized MWCNT // Talanta. 2021. V. 226. P. 122196.
  13. Sakač N., Marković D., Šarkanj B., Madunić-Čačić D. Direct potentiometric study of cationic and nonionic surfactants in disinfectants and personal care products by new surfactant sensor based on 1,3-dihexadecyl-1H-benzo[d]imidazol-3-ium // Molecules. 2021. V. 26. № 5. P. 1366.
  14. Usha G., Prakash R., Karpagalakshmi K., Ramalakshmi S. A graphene oxide-based fluorescent sensor for surfactants // Anal. Methods. 2019. V. 11. № 45. P. 5826.
  15. Samardžić M., Galović O., Hajduković M., Sak-Bosnar M. A novel, fast responding, low noise potentiometric sensor containing a carbon-based polymeric membrane for measuring surfactants in industrial and environmental applications // Talanta. 2017. V. 162. P. 316.
  16. Mohamed G.G., Ali T.A., El-Shahat M.F., Migahed M.A., Al-Sabagh A.M. Novel screen-printed electrode for the determination of dodecyltrimethylammonium bromide in water sample // Drug Test. Anal. 2012. V. 4. № 12. P. 1009.
  17. Chernyshov D.V., Khrenova M.G., Pletnev I.V., Shvedene N.V. Screen-printed ion-selective electrodes covered with membranes containing ionic liquids // Mendeleev Commun. 2008. V. 18. № 2. P. 88.
  18. Макарова Н.М., Кулапина Е.Г. Планарные электроды на основе углеродных нанотрубок для потенциометрического определения гомологов алкилсульфатов натрия // Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70. № 7. С. 764. (Makarova N.M., Kulapina E.G. Planar electrodes based on carbon nanotubes for the potentiometric determination of homologous sodium alkyl sulfates // J. Anal. Chem. 2015. V. 70. № 7. P. 879.)
  19. Макарова Н.М., Кулапина Е.Г. Планарные потенциометрические сенсоры на основе углеродных материалов для определения додецилсульфата натрия // Электрохимия. 2015. Т. 51. № 7. С. 757. (Makarova N.M., Kulapina E.G. Planar potentiometric sensors based on carbon materials for determination of sodium dodecyl sulfate // Russ. J. Electrochem. 2015. V. 51. № 7. P. 672.)
  20. Макарова Н.М., Кулапина Е.Г. Планарные сенсоры для определения полиоксиэтилированных соединений // Электрохимия. 2017. Т. 53. № 11. С. 1432. (Makarova N.M., Kulapina E.G. Planar sensors for determination of polyoxyethylated compounds // Russ. J. Electrochem. 2017. V. 53. № 11. P. 1266.)
  21. Mohamed G.G., Ali T.A., El-Shahat M.F., Al-Sabagh A.M., Migahed M.A., Khaled E. Potentiometric determination of cetylpyridinium chloride using a new type of screen-printed ion selective electrodes // Anal Chim Acta. 2010. V. 673. № 1. P. 79.
  22. Khaled E., Mohamed G.G., Awad T. Disposal screen-printed carbon paste electrodes for the potentiometric titration of surfactants // Sens. Actuators B: Chem. 2008. V. 135. № 1. P. 74.
  23. Chang Y.H., Woi P.M., Alias Ya. The selective electrochemical detection of dopamine in the presence of ascorbic acid and uric acid using electro-polymerised- $\beta$ -cyclodextrin incorporated f-MWCNTs/polyaniline modified glassy carbon electrode // J. Microchem. 2019. V. 148. P. 322.
  24. Frag E.Y., Mohamed M.E., El-Sanafery S.S., El-Bo-raey H.A. Carbon potentiometric sensors modified with beta-cyclodextrin as a carrier for the determination of bisoprolol fumarate International // J. Electrochem. Sci. 2019. V. 14. № 7. P. 6603.
  25. Легин А.В., Рудницкая А.М., Власов Ю.Г. “Электронный язык” системы химических сенсоров для анализа водных сред / Проблемы аналитической химии. Т. 14. Химические сенсоры / Под ред. Власова Ю.Г. М.: Наука, 2011. С. 79.
  26. Кулапина Е.Г., Макарова Н.М. Мультисенсорные системы в анализе жидких и газовых объектов. Саратов: изд. центр “Наука”, 2010. 165 с.
  27. Chaiyo S., Chailapakul O., Sakai T., Teshima N., Siangproh W. Highly sensitive determination of trace copper in food by adsorptive stripping voltammetry in the presence of 1,10-phenanthroline // Talanta. 2013. V. 108. P. 1.
  28. Bodoki A., Hangan A., Oprean L., Alzuet G., Castiņeiras A., Borrás J. Oxidative DNA cleavage by copper ternary complexes of 1,10-phenanthroline and ethylenediamine-sulfonamide derivatives // Polyhedron. 2009. V. 28. № 13. P. 2537.
  29. Vignesh G., Arunachalam S., Vignesh S., James R.A. BSA binding and antimicrobial studies of branched polyethylenimine-copper(II)-bipyridine/phenanthroline complexes // Spectrochim. Acta A. 2012. V. 96. P. 108.
  30. Chandreleka S., Ramya K., Chandramohan G., Dhanasekaran D., Priyadarshini A., Panneerselvam A. Antimicrobial mechanism of copper(II) 1,10-phenanthroline and 2,2'-bipyridyl complex on bacterial and fungal pathogens // J. Saudi Chem. Soc. 2014. V. 18. № 6. P. 953.
  31. Moghimi A. Separation of trace amount Cu (II) using octadecyl silica membrane disks-nano graphene modified N,N-disalicylideneethylenediamine // J. Chem. Health Risks. 2014. V. 4. № 2. P. 15.
  32. Veitía M.S.I., Dumas F., Morgant G., Sorenson J.R.J., Frapart Y., Tomas A. Synthesis, structural analysis and anticonvulsant activity of a ternary Cu(II) mononuclear complex containing 1,10-phenanthroline and the leading antiepileptic drug valproic acid // Biochimie. 2009. V. 91. № 10. P. 1286.
  33. Lakshmipraba J., Arunachalam S., Solomon R.V., Venuganalingam P., Riyasdeen A., Dhivya R., Akbarsha M.A. Surfactant-copper(II) Schiff base complexes: synthesis, structural investigation, DNA interaction, docking studies, and cytotoxic activity // J. Biomol. Struct. Dyn. 2015. V. 33. № 4. P. 877.
  34. Кулапина Е.Г., Макарова Н.М. Соединения алкилсульфатов с катионными комплексами металлов и

- некоторыми органическими реагентами как активные компоненты мембран потенциометрических сенсоров // Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 8. С. 575. (*Kulapina E.G., Makarova N.M.* Alkyl sulfate compounds with cationic metal complexes and some organic reagents as active membrane components of potentiometric sensors // *J. Anal. Chem.* 2018. V. 73. № 8. P. 735.)
35. *Кулапина Е.Г., Макарова Н.М., Скапцов А.А.* Физико-химические свойства соединений алкилсульфатов и катионных комплексов меди(II) с некоторыми органическими реагентами // Журн. общей химии. 2017. Т. 87. № 10. С. 1660. (*Kulapina E.G., Makarova N.M., Skaptsov N.M.* Physicochemical properties of compounds of alkyl sulfates and cationic copper(II) complexes with some organic reagents // *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. V. 87. № 10. P. 2320.)
  36. *Иняев И.В., Крупнова Т.Г., Голованов В.И.* Электрохимические свойства ионоселективных электродов для определения ди-(2-этилгексил) фосфатов // Вести Челябинского ун-та. 2001. Сер. 4. № 1. С. 28.
  37. *Щипунов Ю.А., Шумилина Е.В.* Ассоциаты додецилсульфата с комплексами меди с алкильными производными диаминов. Оптические свойства и ионселективные электроды // Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51. № 7. С. 758. (*Shchipunov Y.A., Shumilina E.V.* Associates of dodecyl sulfate with complexes of copper with alkyl derivatives of diamines. Optical properties and ion-selective electrodes // *J. Anal. Chem.* 1996. V. 51. № 7. P. 698.)
  38. *Sasikala K., Arunachalam S.* Antimicrobial activity, spectral studies and CMC determination of some surfactant-copper(II) complexes // *J. Chem. Biol. Phys. Sci.* 2012. V. 2. № 2. P. 708.
  39. *Макарова Н.М., Кулапина Е.Г.* Потенциометрические сенсоры для определения анионных и неионных поверхностно-активных веществ в промывных водах // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 6. С. 12.
  40. *Makarova N.M., Kulapina E.G.* A new potentiometric sensors for determination of sodium alkylsulfates // *Procedia Engineering.* 2014. V. 87. P. 284.
  41. *Makarova N.M., Kulapina E.G.* New potentiometric screen-printed sensors for determination of homologous sodium alkylsulfates // *Sens. Actuators B: Chem.* 2015. V. 210. P. 817.
  42. *Makarova N.M., Kulapina E.G.* New potentiometric sensors based on ionic associates of sodium dodecylsulfate and cationic complexes of copper(II) with some organic reagents // *Electroanalysis.* 2015. V. 27. № 3. P. 621.
  43. *Макарова Н. М., Кулапина Е.Г.* Потенциометрические сенсоры на основе новых активных компонентов при мультисенсорном определении гомологов анионных поверхностно-активных веществ // Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72. № 4. С. 369. (*Makarova N.M., Kulapina E.G.* Potentiometric sensors based on new active components in the multisensor determination of homologues anionic surfactants // *J. Anal. Chem.* V. 72. № 4. P. 421.)
  44. *Огородникова Н.П., Зейналова С.А., Исенова А.З.* Фотометрическое изучение взаимодействия компактной меди с глицином // Вестник АГТУ. 2007. № 4. С. 158.
  45. *Мирсайязнова С.А., Зиятдинова А.Б., Амиров Р.Р.* Салицилатные комплексы железа(III) в растворах поверхностно-активных веществ // Коллоид. журн. 2011. Т. 73. № 4. С. 497. (*Mirsaizyanova S.A., Ziyatdinova A.B., Amirov R.R.* Iron(III) salicylate complexes in surfactant solutions // *Colloid J.* 2011. V. 73. № 4. P. 509.)
  46. *Макарова Н.М., Кулапина Е. Г., Погорелова Е.С., Захаревич А.М.* Влияние гидрофобности ПАВ на характеристики транспортных процессов в поливинилхлоридных пластифицированных мембранах на основе гомологов алкилсульфатов и алкилпиридиния // Мембраны и мембранные технологии. 2014. Т. 4. № 2. С. 128. (*Makarova N.M., Pogorelova E.S., Kulapina E.G., Zakharevich A.M.* Influence of hydrophobicity of surfactant hydrophobicity of alkyl sulfates and alkyl pyridinium on the transport characteristics of plasticized polyvinyl chloride membranes // *Petroleum Chem.* 2015. V. 55. № 5. P. 411.)
  47. *Кулапина Е.Г., Макарова Н.М., Михалева О.В.* Транспортные свойства пластифицированных поливинилхлоридных мембран на основе алкилсульфатов алкилпиридиния в условиях диффузионного массопереноса и постоянного тока // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 12. С. 1438. (*Kulapina E.G., Makarova N.M., Mikhaleva O.V.* Transport properties of plasticized polyvinyl chloride membranes based on alkylpyridinium alkylsulfates under conditions of diffusion mass transfer and constant current // *Russ. J. Electrochem.* 2008. V. 44. № 12. P. 1339.)
  48. *Кулапина Е.Г., Погорелова Е.С., Кулапина О.И., Макарова Н.М., Мурсалов Р.К., Анкина В.Д.* Ионный транспорт различных веществ в полимерных и биологических мембранах. Саратов: Саратовский источник, 2020. 111 с.
  49. *Фиалков Ю.Я., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.А.* Физическая химия неводных растворов. Л.: Химия, 1973. 376 с.
  50. *Кулапина Е.Г., Погорелова Е.С., Макарова Н.М., Бажанова Л.А.* Физико-химические свойства тетрафенилборатов и додецилсульфатов тетраалкиламмония // Журн. неорг. химии. 2013. Т. 58. № 1. С. 117. (*Kulapina E.G., Pogorelova E.S., Makarova N.M., Bazhanova L.A.* Physicochemical properties of tetraalkylammonium tetraphenylborates and tetraalkylammonium dodecylsulfates // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2013. V. 58. № 1. P. 112.)
  51. *Власов Ю.Г., Легин А.В.* Химические сенсоры на пороге XXI века: от единичных “селективных” сенсоров до систем неспецифичных (неселективных) сенсоров (“электронный нос”, “электронный язык”) / Б.П. Никольский. Жизнь, труды, школа. СПб: Изд. СПб, 2000. С. 267.
  52. *Власов Ю.Г., Легин А.В., Рудницкая А.М.* Электронный язык – системы химических сенсоров для анализа водных сред // Рос. хим. журн. (Журн. рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. 52. № 2. С. 101.
  53. *Власов Ю.Г., Легин А.В., Рудницкая А.М.* Мультисенсорные системы типа электронный язык – новые возможности создания и применения химиче-

- ских сенсоров // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 2. С. 141.
54. *Ciosek P., Wróblewski W.* Sensor arrays for liquid sensing—electronic tongue systems // *Analyst*. 2007. V. 132. № 10. P. 963.
55. *Bratov A., Abramova N., Ipatov A.* Recent trends in potentiometric sensor arrays—A review // *Anal. Chim. Acta*. 2010. V. 678. № 2. P. 149.
56. *Vagin M., Winquist F.* Electronic noses and tongues in food safety assurance / High Throughput Screening for Food Safety Assessment. Woodhead Publishing, 2015. P. 265.
57. *Ha D., Sun Q., Su K., Wan H., Li H., Xu N., Sun F., Zhuang L., Hu N., Wang P.* Recent achievements in electronic tongue and bioelectronic tongue as taste sensors // *Sens. Actuators B: Chem*. 2015. V. 207. P. 1136.
58. *Vlasov Y., Legin A., Rudnitskaya A.* Cross-sensitivity evaluation of chemical sensors for electronic tongue: determination of heavy metal ions // *Sens. Actuators B: Chem*. 1997. V. 44. № 1–3. P. 532.
59. *Di Natale C., Davide F., Brunink J., D'Amico A., Vlasov Y.G., Legin A.V., Rudnitskaya A.M.* Multicomponent analysis of heavy metal cations and inorganic anions in liquids by a non-selective chalcogenide glass sensor array // *Sens. Actuators B: Chem*. 1996. V. 34. № 1–3. P. 539.
60. *Legin A., Vlasov Yu., Rudnitskaya A.* Cross-sensitivity of chalcogenide glass sensors in solutions of heavy metal ions // *Sens. Actuators B*. 1996. V. 34. № 1–3. P. 456.
61. *Vlasov Yu., Legin A., Rudnitskaya A., Di Natale C., D'Amico A.* Nonspecific sensor arrays (“electronic tongue”) for chemical analysis of liquids (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem*. 2005. V. 77. № 11. P. 1965.
62. *Кирсанов Д.О., Легин А.В., Бабаин В.А., Меднова О.В., Власов Ю.Г.* Новые сенсоры и мультисенсорные системы (“Электронный язык”) для анализа растворов обработанного ядерного топлива // *Вестник СПбГУ. Серия 4. Физика. Химия*. 2007. № 4.
63. *Kirsanov D., Khaydukova M., Tkachenko L., Legin A., Babain V.* Potentiometric sensor array for analysis of complex rare earth mixtures // *Electroanalysis*. 2011. V. 24. № 1. P. 121.
64. *Sadrieh N., Brower J., Yu L., Doub W., Straughn A., Machado S., Pelsor F., Martin E.S., Moore T., Reepmeyer J., Toler D., Nguyepho A., Roberts R., Schurmann D.J., Nasr M., Buhse L.* Stability, dose uniformity, and palatability of three counterterrorism drugs— human subject and electronic tongue studies // *Pharm. Res*. 2005. V. 22. № 10. P. 1747.
65. *Miyanaga Y., Tanigake A., Nakamura T., Kobayashi Y., Ikezaki H., Taniguchi A., Matsuyama K., Uchida T.* Prediction of the bitterness of single, binary – and multiple-component amino acid solutions using a taste sensor // *Int. J. Pharm*. 2002. V. 248. № 1–2. P. 207.
66. *Rudnitskaya A., Kirsanov D., Blinov, Y., Legin E., Seleznev B., Clapham D., Ives R.S., Saunders K.A., Legin A.* Assessment of bitter taste of pharmaceuticals with multisensor system employing 3 way PLS regression // *Anal. Chim. Acta*. 2013. V. 770. P. 45.
67. *Ciosek P., Wesoly M., Zabadaj M., Lisecka J., Sołtohub K., Cal K., Wróblewski W.* Towards flow-through/flow injection electronic tongue for the analysis of pharmaceuticals // *Sens. Actuators B: Chem*. 2015. V. 207. P. 1087.
68. *Mortensen J., Legin A., Ipatov A., Rudnitskaya A., Vlasov Yu., Hjuler K.* A flow injection system based on chalcogenide glass sensors for the determination of heavy metals // *Anal. Chim. Acta*. 2000. V. 403. № 1–2. P. 273.
69. *Wei Z., Wang J.* Tracing floral and geographical origins of honeys by potentiometric and voltammetric electronic tongue // *Comput. Electron. Agric*. 2014. V. 108. P. 112.
70. *Pein M., Kirsanov D., Ciosek P., Manel del Valle, Yaroshenko I., Wesoly M., Zabadaj M., Gonzalez-Calabuig A., Wróblewski W., Legin A.* Independent comparison study of six different electronic tongues applied for pharmaceutical analysis // *J. Pharm. Biomed. Anal*. 2015. V. 114. P. 321.
71. *Yaroshenko I., Kirsanov D., Kartsova L., Bhattacharyy N., Sarkar S., Legin A.* On the application of simple matrix methods for electronic tongue data processing: Case study with black tea samples // *Sens. Actuators B: Chem*. 2014. V. 191. C. 67.
72. *Makarova N.M., Kulapina E.G.* Multisensor systems for separate determination of homologous anionic and non-ionic surfactants // *Electroanalysis*. 2006. V. 18. № 13–14. P. 1389.
73. *Makarova N.M., Kulapina E.G.* Quantification of binary and ternary mixtures of homologous nonylphenol polyethoxylates using the potentiometric sensor array // *Electroanalysis*. 2009. V. 21. № 3–5. P. 521.
74. *Макарова Н.М., Кулапина Е.Г., Колотвин А.А., Погорелова Е.С.* Определение гомологов анионных поверхностно-активных веществ в технических препаратах с использованием мультисенсорной системы и ВЭЖХ // *Журн. аналит. химии*. 2017. Т. 72 № 1. С. 69. (*Makarova N.M., Kulapina E.G., Pogorelova E.S., Kolotvin A.A.* Determination of homologous anion surfactants in technical preparations using a multisensor system and HPLC // *J. Anal. Chem*. 2017. V. 72. № 1. P. 87.)
75. *Михалева Н.М., Кулапина Е.Г., Колотвин А.А., Лобачев А.Л.* Определение гомологического распределения алкилбензолсульфонатов натрия в технических препаратах сульфанола // *Журн. аналит. химии*. 2007. Т. 62. № 11. С. 1205. (*Mikhaleva N.M., Kulapina E.G., Kolotvin A.A., Lobachev A.L.* Determination of the homologous distribution of sodium alkylbenzenesulfonates in commercial sulfonol preparations // *J. Anal. Chem*. 2007. V. 62. № 11. P. 1088.)

УДК 543.9+544.6

## ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПОЛИЭТИЛЕНИМИН–ДНК В СОСТАВЕ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ ПОВРЕЖДЕНИЙ ДНК

© 2022 г. А. Н. Маланина<sup>а</sup>, \*, Ю. И. Кузин<sup>а</sup>, А. Н. Иванов<sup>а</sup>, Г. К. Зиятдинова<sup>а</sup>,  
Д. Н. Шурпик<sup>а</sup>, И. И. Стойков<sup>а</sup>, Г. А. Евтюгин<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Казанский федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова  
ул. Кремлевская, 18, Казань, 420008 Россия

\*e-mail: malanast@mail.ru

Поступила в редакцию 20.06.2021 г.

После доработки 26.08.2021 г.

Принята к публикации 26.08.2021 г.

Разработан вольтамперометрический ДНК-сенсор на основе полиэлектролитных комплексов полиэтиленimina и ДНК, получаемых путем самосборки из растворов компонентов на стеклоуглеродном электроде. С помощью циклической вольтамперометрии исследованы условия получения и характеристики проницаемости комплекса для низкомолекулярных редокс-индикаторов, различающихся по механизму взаимодействия с ДНК (метиленовый синий и метиленовый зеленый). Формирование полиэлектролитного комплекса независимо подтверждено измерением поверхностного плазмонного резонанса. Токи пика окисления-восстановления метиленового синего и метиленового зеленого по-разному менялись в зависимости от числа слоев комплекса и природы внешнего слоя, что обусловлено различными механизмами связывания индикаторов молекулами ДНК и варьированием плотности сборки полиэлектролитов комплекса. Увеличение концентрации полиионов с 0.1 до 10 мкг/мл подавляло влияние заряда внешнего слоя на токи индикаторов. Полиэлектролитные покрытия опробованы для регистрации специфических взаимодействий ДНК, включая интеркалирование противораковым препаратом доксорубицином, термическую и химическую денатурацию ДНК. Показано, что введение в состав слоя декакарбокислированного пиллар[5]арена повышает чувствительность сигнала метиленового синего к термической денатурации ДНК. Сравнение изменения токов пика метиленового синего и метиленового зеленого позволяет различать механизм повреждения ДНК и отдельно учитывать вклад рассмотренных химических и физических повреждающих факторов. Разработанный ДНК-сенсор позволяет полуколичественно оценивать протекторное действие антиоксидантов, снижающих влияние активных форм кислорода на ДНК в составе биосенсора.

**Ключевые слова:** ДНК-сенсор, полиэлектролитные комплексы, вольтамперометрия, окислительное повреждение ДНК, метиленовый синий, метиленовый зеленый.

**DOI:** 10.31857/S0044450222020104

Современный этап развития электрохимических биосенсоров характеризуется особым вниманием к совершенствованию подходов к сборке чувствительного слоя для ускорения отклика, повышения его селективности и чувствительности в отношении аналитов, востребованных, прежде всего, в медицине и фармацевтике [1–3]. Одним из актуальных направлений модификации поверхности электрохимических сенсоров является сборка полиэлектролитных комплексов (ПЭК), состоящих из высокомолекулярных соединений, включающих способные к ионизации или заряженные функциональные группы. В зависимости от заряда функциональных групп полиэлектро-

литы подразделяют на катионные (полиаллиламин гидрохлорид, полиэтиленимин (ПЭИ), полидиаллилдиметиламмоний хлорид) и анионные (полистиролсульфонат, поливинилсульфат, полиметакриловая кислота, нафион, ДНК). Благодаря электростатическим взаимодействиям заряженные молекулы полиэлектролитов могут участвовать в послойной сборке ПЭК на твердой подложке, включая поверхность электрода – преобразователя сигнала сенсора и биосенсора. Благодаря легкости реализации процессов самосборки и возможностям управления ими путем выбора соответствующих полиэлектролитов формирование ПЭК получило широкое распространение при со-

здании современных сенсоров [4]. При этом успех модификации электрода зависит от большого числа экспериментальных факторов – это длина полимерной молекулы полиэлектролита, ее жесткость, число заряженных центров, ионная сила раствора и др. [5]. Тем не менее простота методики формирования ПЭК путем последовательного капельного нанесения разноименно заряженных полиэлектролитов и возможность контроля толщины покрытий по числу стадий добавления компонентов слоя, проницаемость ПЭК для низкомолекулярных ионов, включая электрохимические активные индикаторы, а также совместимость с протоколами нековалентной иммобилизации биокомпонента биосенсоров обуславливают большой интерес к таким методам создания электрохимических сенсоров и биосенсоров. Материалы на основе ПЭК применяли в составе сенсоров для определения ионов металлов [6–8], аминокислот [9], биомаркеров онкологических заболеваний [10], раковых клеток [11], полициклических ароматических углеводов [12], а также при создании антикоррозионных покрытий [13]. При необходимости ПЭК могут включать относительно некрупные молекулы и даже наночастицы, такие как комплекс меди(II) с тетрасульфонатным производным фталоцианина [14], наночастицы золота [15] и платины [16], ионы ферроциния [17]. Полиэлектролитные комплексы хорошо зарекомендовали себя в составе биосенсоров на основе ДНК [18–20] и ферментов [21–24]. Кроме того, ПЭК используют для иммобилизации бактерий [25]. Полиэтиленимин – аморфный органический полимер с жесткой структурой, включающей полярные аминогруппы и гидрофобные виниловые фрагменты, – нашел применение в составе электрохимических и оптических сенсоров как носитель рецепторных и вспомогательных молекул [26–31].

ДНК-сенсоры привлекают медиков, фармацевтов, экологов и биотехнологов благодаря актуальности регистрации химических и физических факторов, влияющих на структуру биополимера и проявление его биохимических функций. Это же касается синтетических аналогов ДНК – аптамеров, структура которых устанавливается, исходя из селективности связывания биомолекул [32, 33]. Собственные электрохимические сигналы двухцепочечных молекул ДНК нашли применение в работе ДНК-сенсоров, однако они проявляют необходимую чувствительность к анализам при использовании относительно коротких фрагментов нуклеиновых кислот [34]. Высокомолекулярные молекулы ДНК малоактивны на электродах в силу стерических ограничений при

окислении азотистых оснований. Регистрация биоспецифических взаимодействий с участием таких молекул возможна в основном косвенным путем, например, по сигналам интеркалятора валлирубицина, меняющего свою активность при реакции с двухцепочечными молекулами ДНК из тимуса теленка и молок лосося [35]. В подобного рода биосенсорах важное значение имеет сохранение нативной структуры ДНК и ее вовлеченность в цепь переноса электрона. Это открывает перспективы применения таких биосенсоров для регистрации повреждения ДНК под действием химических и физических факторов, а также для регистрации гибридизации комплементарных последовательностей ДНК, сопровождающейся перестройкой конфигурации молекул в составе поверхностного слоя биосенсора [36]. Иммобилизация ДНК в ПЭК в этой связи является актуальным направлением, позволяющим рассчитывать на улучшение аналитических и операционных характеристик таких биосенсоров [37].

Данная работа посвящена вольтамперметрическому исследованию формирования на поверхности стеклоуглеродного электрода (СУЭ) ПЭК на основе ПЭИ и нативной двухцепочечной ДНК из молок лосося. Рассмотрены различия во взаимодействии диффузионно свободных редокс-индикаторов (метиленовый синий и метиленовый зеленый) с молекулами ДНК и влияние таких различий на их вольт-амперный отклик. Впервые предложено включение в состав ПЭК декакарбоксилированного пиллар[5]арена P[5]A-(COOH)<sub>10</sub> как одного из анионных компонентов комплекса и оценено влияние данного компонента на регистрацию повреждений ДНК и протекторного действия антиоксидантов чая, а также на определение доксорубина, противоракового препарата цитостатического действия.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реагенты.** Использовали двухцепочечную ДНК из молок лосося (средняя молекулярная масса 4.6 кДа) (Fluka, Германия), доксорубин гидрохлорид, метиленовый синий (МС) и метиленовый зеленый (МЗ), ПЭИ (средняя молекулярная масса 10 кДа) и 11-меркаптоундекановую кислоту (МУК) (Sigma-Aldrich, Германия). Макроцикл P[5]A-(COOH)<sub>10</sub> (схема 1) синтезирован на кафедре органической химии КФУ. Все реагенты использовали без дополнительной очистки.

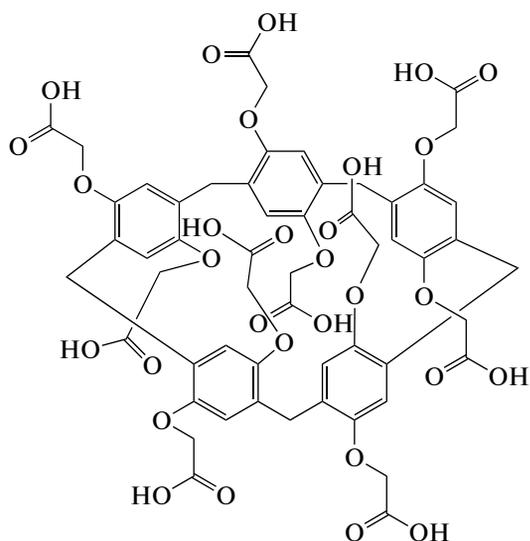


Схема 1. Структурная формула декарбоксилированного пиллар [5]арена.

**Вольтамперометрические измерения** проводили в 0.05 М ацетатном буферном растворе с рН 4.54 в присутствии 0.1 мМ МЗ или МС в режиме постоянно-токовой вольтамперометрии с помощью потенциостата-гальваностата AUTOLAB PGSTAT 302N (Metrohm Autolab, Нидерланды). В качестве рабочих электродов использовали СУЭ, изготовленные из стеклоглеродных стержней СУ2000 диаметром 1.7 мм (НИИГрафит, Москва) в изолирующем корпусе из политетрафторэтилена, снабженном стальным токосъемником на резьбовом соединении. Противоелектродом служил платиновый электрод, электродом сравнения — хлоридсеребряный электрод Ag/AgCl/3.0 М KCl (Metrohm AG, Херисау, Швейцария). Измерения проводили в нетермостатируемой трехэлектродной ячейке объемом 5 мл. Данные обрабатывали с помощью программного продукта GPES (Metrohm Autolab, Нидерланды).

**Измерение поверхностного плазмонного резонанса (ППР).** Сигналом служило изменение резонансного угла падения лазерного излучения (670 нм), выраженное в миллиградусах (мград,  $m^\circ$ ) и измеренное с помощью анализатора поверхностного плазмонного резонанса AUTOLAB ESPRIT (Metrohm Autolab, Нидерланды). Динамический диапазон регистрации сигнала ППР составлял 4000  $m^\circ$ . Сенсором служил стеклянный диск (марка стекла ВК-7) диаметром 25 мм с золотым покрытием толщиной 48 нм, который помещали на полуцилиндрическую призму в слайдере оптического блока анализатора. Измерительную ячейку объемом 120 мкл фиксировали поверх стеклянного сенсора со стороны золотого покрытия, рабочая площадь электрода ограничивалась отверстием ячейки на стороне контакта с сенсором и составляла 5  $mm^2$ .

#### Модификация стеклоглеродного электрода.

Электрод механически полировали, промывали водой и этанолом и закрепляли в штативе рабочей поверхностью вверх. После этого на рабочую поверхность наносили 2 мкл ПЭИ в ацетатном буферном растворе (100 нг/мл), электрод закрывали пластиковой пробиркой для предотвращения высыхания на 6 мин, далее промывали дистиллированной водой. Процедуру повторяли, чередуя нанесение ПЭИ и ДНК (100 нг/мл). В некоторых случаях вместо ДНК в ПЭК аналогичным образом вводили P[5]A-(COOH)<sub>10</sub> (2 мкл 10 мкМ раствора на электрод).

#### Оценка повреждения ДНК и защитного эффекта компонентов чая.

Для термической денатурации 1 мг/мл раствор нативной ДНК нагревали в течение 30 мин при 90°C в твердотельном термостате с последующим переносом и охлаждением в ледяной воде в течение 5 мин. Полученный раствор немедленно использовали для иммобилизации ДНК в составе биосенсора. При изучении действия противоракового препарата доксорубинина ДНК-сенсор инкубировали в 5 мкМ растворе интэркалятора в воде в течение 20 мин, после чего регистрировали циклические вольтамперограммы (ЦВА) в растворе МС или МЗ. Окисление ДНК проводили в растворе состава 0.4 мМ CuSO<sub>4</sub> и 14.3 мМ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в течение 1 ч. После этого раствор окисленной ДНК использовали для формирования ПЭК на электроде. При изучении защитного действия образцы пакетированного черного чая без добавок, доступные в торговой сети, заваривали в соответствии с рекомендациями производителя, охлаждали до комнатной температуры, разбавляли ацетатным буферным раствором (5, 10 и 15 об. %) и добавляли к раствору ДНК на стадии ее окисления. После этого измеряли сигнал ДНК-сенсора по МС или МЗ, как описано выше.

**Оценку интегральной антиоксидантной емкости чая** проводили кулонометрически по реакции с электрогенерированным бромом на анализаторе Эксперт-006 (ООО “Эконикс-Эксперт”, Россия) [38]. Электрогенерацию брома осуществляли из 0.2 М раствора KBr в 0.1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (20 мл, аликвота чая 50 мкл) на платиновом электроде при постоянной силе тока 5.0 мА в ячейке с разделенными электродными пространствами. В качестве катода использовали платиновую проволоку. Конечную точку титрования определяли биперометрически с платиновыми электродами ( $\Delta E = 200$  мВ). Интегральную антиоксидантную емкость чая выражали как количество электричества, затраченное на титрование, в пересчете на 100 мл образца.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### Характеристика образования полиэлектролитного комплекса полиэтиленимин—ДНК путем изме-

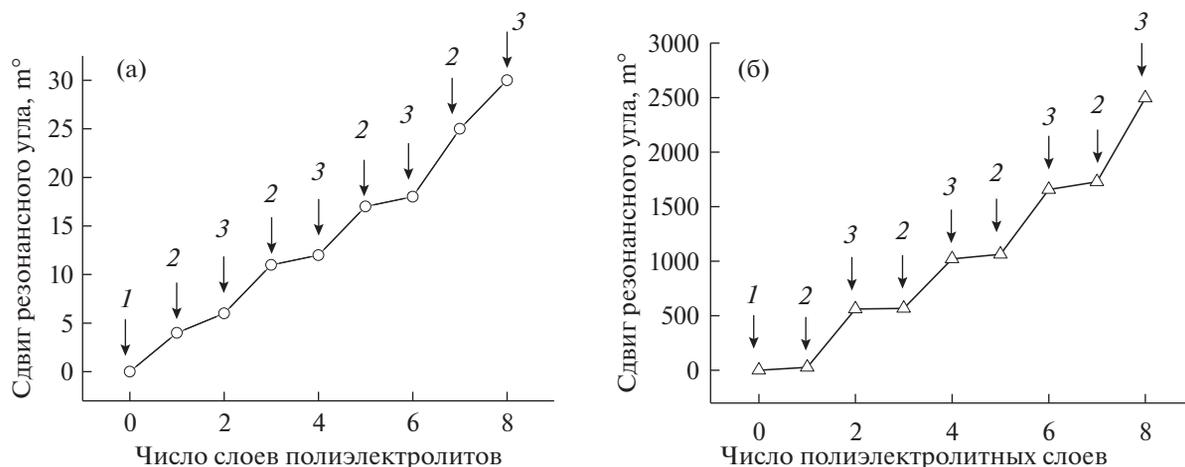


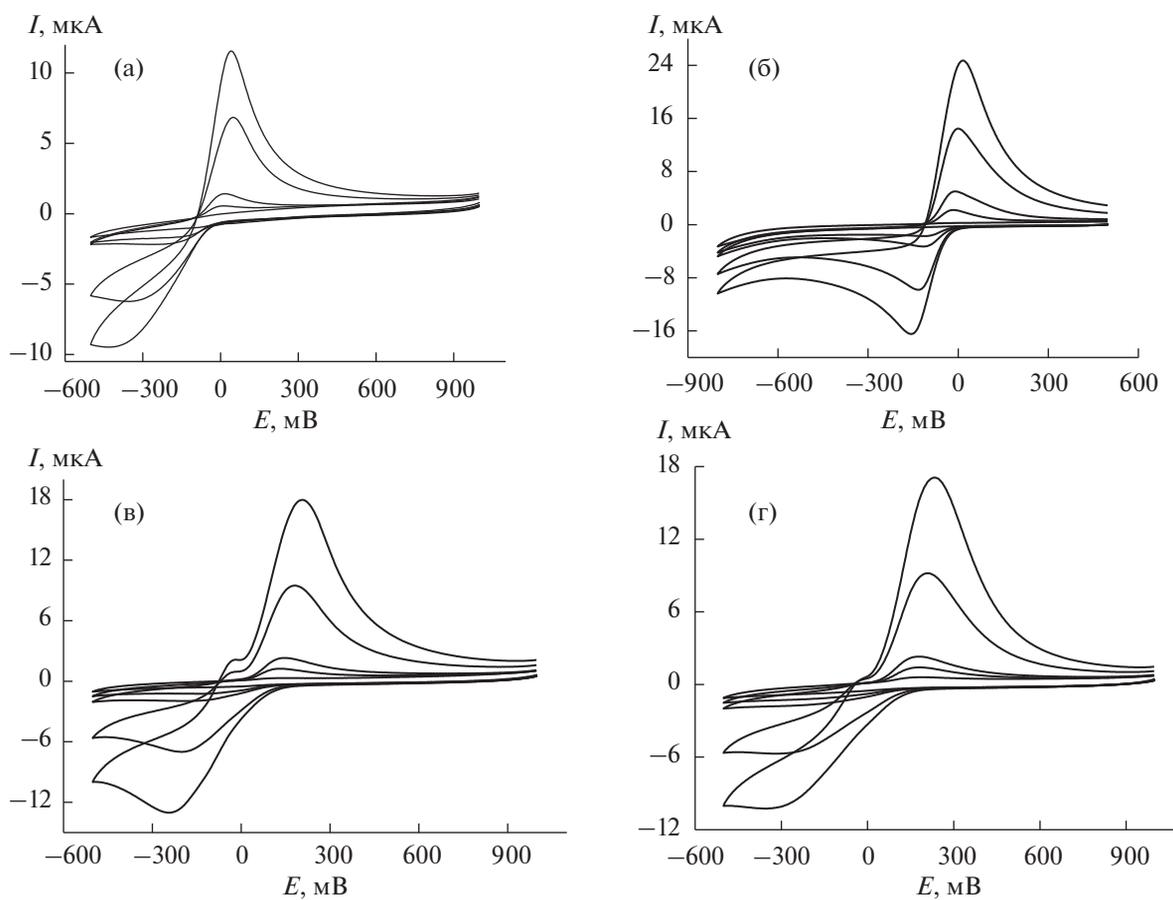
Рис. 1. Зависимость сигнала поверхностного плазмонного резонанса от числа слоев полиэтиленимина и ДНК для концентрации полиэлектролитов 0.1 (а) и 0.1 мг/мл (б). Стрелками обозначена последовательность нанесения слоев: 1 – 11-меркаптоундекановая кислота, 2 – полиэтиленимин, 3 – ДНК.

рения поверхностного плазмонного резонанса. Анализ поверхностного плазмонного резонанса является высокочувствительным оптическим методом, вариантом эллипсометрии, который позволяет с высокой чувствительностью характеризовать процессы на границе раздела двух оптически прозрачных сред (стеклянных призм) с нанесенным на одну из них тонким слоем золота. Помимо количественной характеристики различных биохимических взаимодействий, его применяют также для мониторинга сборки ПЭК [39]. Суть метода заключается в измерении угла полного внутреннего отражения. В присутствии тонкого слоя золота часть энергии электромагнитного излучения поглощается в пленке металла, вызывая образование так называемых плазмонов – синхронно перемещающихся в пленке металла пакетов свободных электронов с идентичными макрохарактеристиками. При достижении условия образования плазмонов рассеяние электромагнитной энергии в пленке скачкообразно возрастает, т.е. наблюдается резонансное поглощение излучения. Резонансный угол регистрируется как узкая полоса поглощения в окне детектора отраженного излучения. Любые процессы на границе раздела фаз меняют условия полного отражения и величину резонансного угла.

Для подтверждения формирования ПЭК проводили эксперименты по сборке покрытий ПЭИ–ДНК на поверхности золотой пленки сенсора. Предварительно поверхность золота обрабатывали 10 мМ спиртовым раствором МУК для формирования отрицательно заряженного монослоя как основы сборки ПЭК. В дальнейшем значение сигнала ППР для золота, покрытого МУК, принимали нулевой точкой отсчета изменения резонансного угла (рис. 1). Для формирования

ПЭК через проточную ячейку с сенсором последовательно прокачивали растворы ПЭИ и ДНК. Непрореагировавшие компоненты удаляли промывкой буферным раствором (см. “Экспериментальную часть”). Полученные сенсограммы (рис. 2) демонстрируют увеличение сигнала с ростом числа слоев полиэлектролитов, что отвечает формированию и накоплению ПЭК. Для больших концентраций полиэлектролитов можно заметить формирование “ступеней” с незначительным изменением сигнала (рис. 1а). Это связано с частичным уходом молекул полииона из внешнего слоя ПЭК при его погружении в раствор противоположно заряженного полиэлектролита в результате конкурентных взаимодействий с противоионами на поверхности сенсора и в растворе. Для меньших концентраций полиэлектролитов такая картина наблюдается лишь для первых трех слоев ПЭИ–ДНК (рис. 1б). По-видимому, в этом случае из состава комплекса удаляется ПЭИ, в отличие от ПЭК, соответствующего высочайшим концентрациям полиэлектролитов. Однако поскольку при последовательном увеличении общего числа слоев продолжают наблюдаться изменения резонансного угла, полной отмывки материала с поверхности сенсора не происходит.

**Вольтамперометрическое исследование формирования полиэлектролитного комплекса полиэтиленимин–ДНК.** Для контроля процессов сборки ПЭК на поверхности СУЭ использовали два диффузионно свободных редокс-индикатора: метиленовый синий и метиленовый зеленый. Оба соединения относятся к классу фенотиазинов и участвуют в электродной реакции с переносом двух электронов и одного протона водорода. Метиленовый синий способен интеркалировать двухцепочечную ДНК. Включение в состав био-



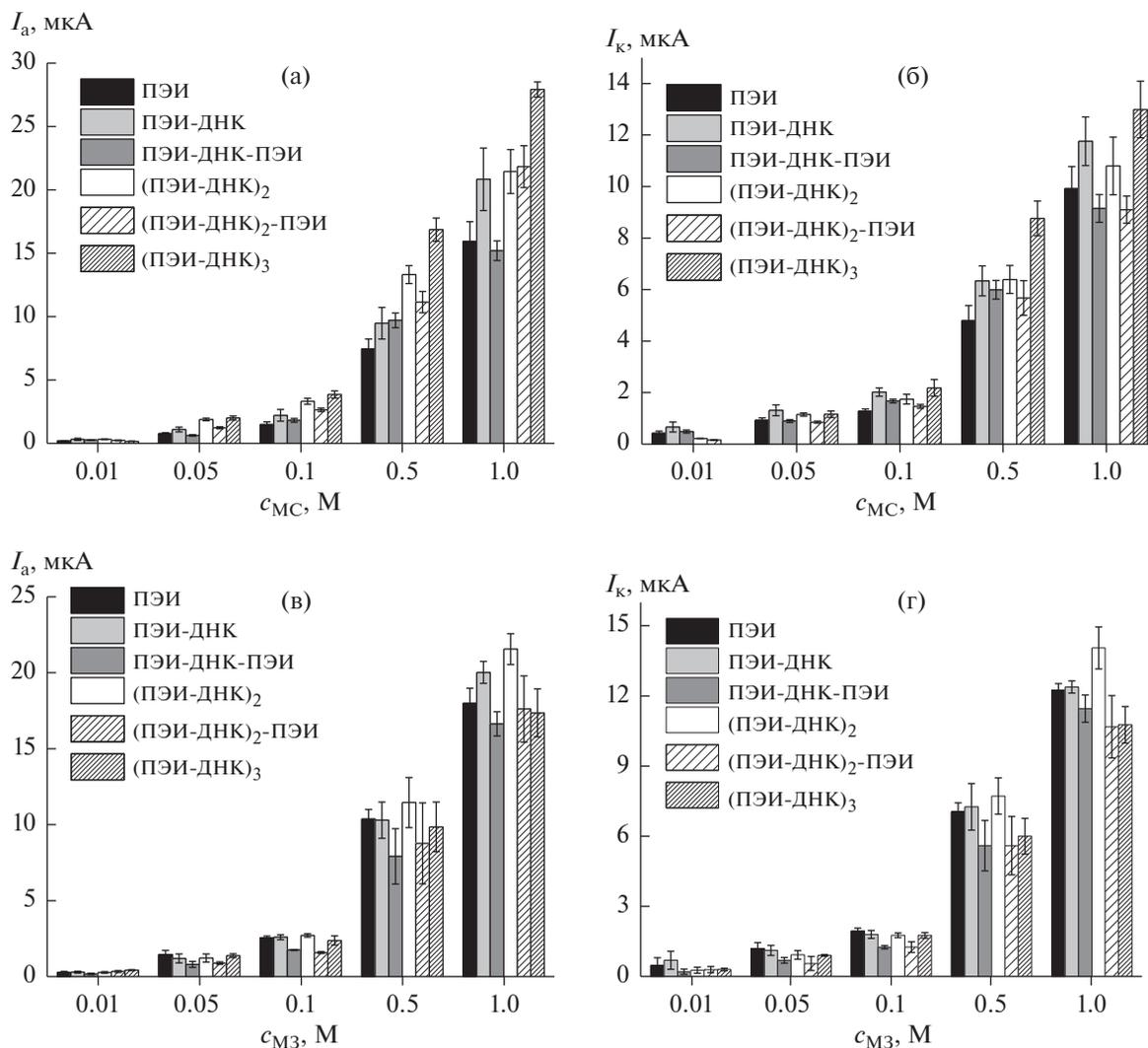
**Рис. 2.** Циклические вольтамперограммы 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 и 1.0 мМ метиленового синего (а, б) и метиленового зеленого (в, г), полученные на стеклоуглеродном электроде, модифицированном полиэтиленимином (а, в) и (полиэтиленимин–ДНК)<sub>3</sub> (б, г), в 0.05 М ацетатном буферном растворе с рН 4.54.

полимера меняет его активность в электродных реакциях [40], что позволяет использовать МС для мониторинга процессов гибридизации ДНК и фрагментов аптамеров [41]. Метиленовый зеленый из-за наличия в фенотиазиновом ядре нитрогруппы такой способностью не обладает и взаимодействует с молекулами ДНК в основном электростатически по бороздкам двухцепочечной молекулы ДНК. По этой причине МЗ чаще используют как медиатор электронного переноса в составе ферментативных биосенсоров [42, 43].

Для вольтамперометрического изучения ПЭК на поверхности СУЭ регистрировали ЦВА на модифицированных электродах при различных концентрациях МС и МЗ (рис. 2, 3). При переходе от одно- (ПЭИ) к шестислойным (ПЭИ–ДНК)<sub>3</sub> покрытиям для МС наблюдали значительный сдвиг тока пика восстановления (рис. 3а, 3б), что связано с электростатическим отталкиванием редокс-индикатора от положительно заряженного слоя поликатиона. Аккумуляция отрицательно заряженных молекул ДНК в составе модифицирующего слоя приводила к накоплению МС у по-

верхности СУЭ. В результате на ЦВА наблюдали уменьшение разности потенциалов и увеличение токов пиков красителя. Для МЗ значительных изменений указанных параметров при переходе к (ПЭИ–ДНК)<sub>3</sub> не наблюдали (рис. 3в, 3г). Таким образом, дополнительного концентрирования редокс-индикатора, установленного в случае МС, в случае МЗ не происходит. Более того, разность потенциалов пиков МЗ на ЦВА при увеличении числа слоев полиионов в ПЭК возрастала, что свидетельствует о торможении переноса электрона через слой ПЭК. Интересно, что положение пиков окисления МЗ и МС сохраняется независимо от состава покрытия СУЭ. Вероятно, это связано с образованием в катодной реакции незаряженной восстановленной формы красителя, которая в меньшей степени испытывает притяжение и отталкивание со стороны полиионов.

Варьирование концентраций МС и МЗ показало следующие различия в поведении этих редокс-индикаторов в зависимости от заряда внешнего слоя ПЭК (присутствия в нем ПЭИ или ДНК) (рис. 4). В экспериментах с МС токи пиков

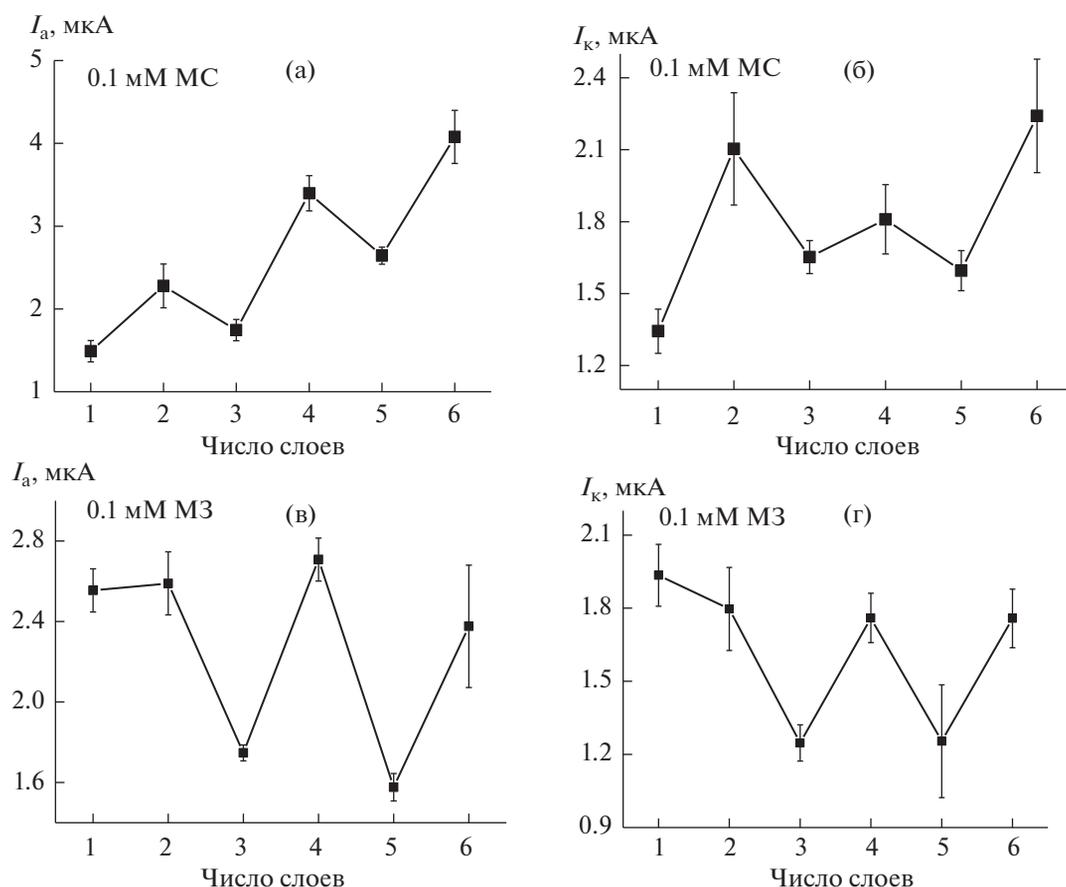


**Рис. 3.** Концентрационные зависимости токов пиков окисления (а, в) и восстановления (б, г) метиленового синего (а, б) и метиленового зеленого (в, г) на стеклоуглеродном электроде, модифицированном полиэлектролитными комплексами различного состава. Приведены средние значения и доверительные интервалы, рассчитанные для трех индивидуальных ДНК-сенсоров.

окисления/восстановления росли с увеличением числа слоев ПЭК (рис. 4а, 4б). Для МЗ токи пика были стабильны и несколько снижались в том же ряду (рис. 4в, 4г). Другое заметное различие — зависимость токов пиков окисления/восстановления МС и МЗ от наличия шестого слоя ДНК в составе ПЭК. Для всех исследуемых концентраций МС токи пика резко увеличиваются на СУЭ, модифицированном (ПЭИ-ДНК)<sub>3</sub>, тогда как для МЗ происходит, по-видимому, смывание шестого слоя при увеличении концентрации редокс-индикатора до 1 мМ и стабилизация токов на уровне, зарегистрированном на пятислойном ПЭК. Наиболее вероятно, это объясняется нарушением стабильности комплекса в результате нековалентного взаимодействия молекул МЗ с ДНК по бороздкам двойной спирали. Такое взаимо-

действие частично компенсирует отрицательный заряд биомолекулы, уменьшая электростатическое связывание между слоями ПЭИ и ДНК. Для МС регистрируемые токи пика возрастают с увеличением концентрации красителя до 1 мМ. Вероятно, интеркалированная ДНК более прочно связывается с ПЭИ за счет увеличения доступности центров связывания из-за повышения объема биомолекулы в результате интеркалирования и стерического разделения зарядов рибозофосфатных групп остова.

Для более детального рассмотрения выявленных закономерностей необходимо обратиться к зависимостям тока от числа слоев для постоянной концентрации редокс-индикатора. Для первых двух слоев (нанесение ПЭИ и ДНК) происходит незначительное изменение токов пика МЗ



**Рис. 4.** Зависимости токов окисления (а, в) и восстановления (б, г) метиленового синего (а, б) и метиленового зеленого (в, г) от числа слоев полиэлектролитов в полиэлектролитном комплексе. 0.05 М ацетатный буферный раствор с рН 4.54. Приведены средние значения и доверительные интервалы, рассчитанные для трех индивидуальных ДНК-сенсоров.

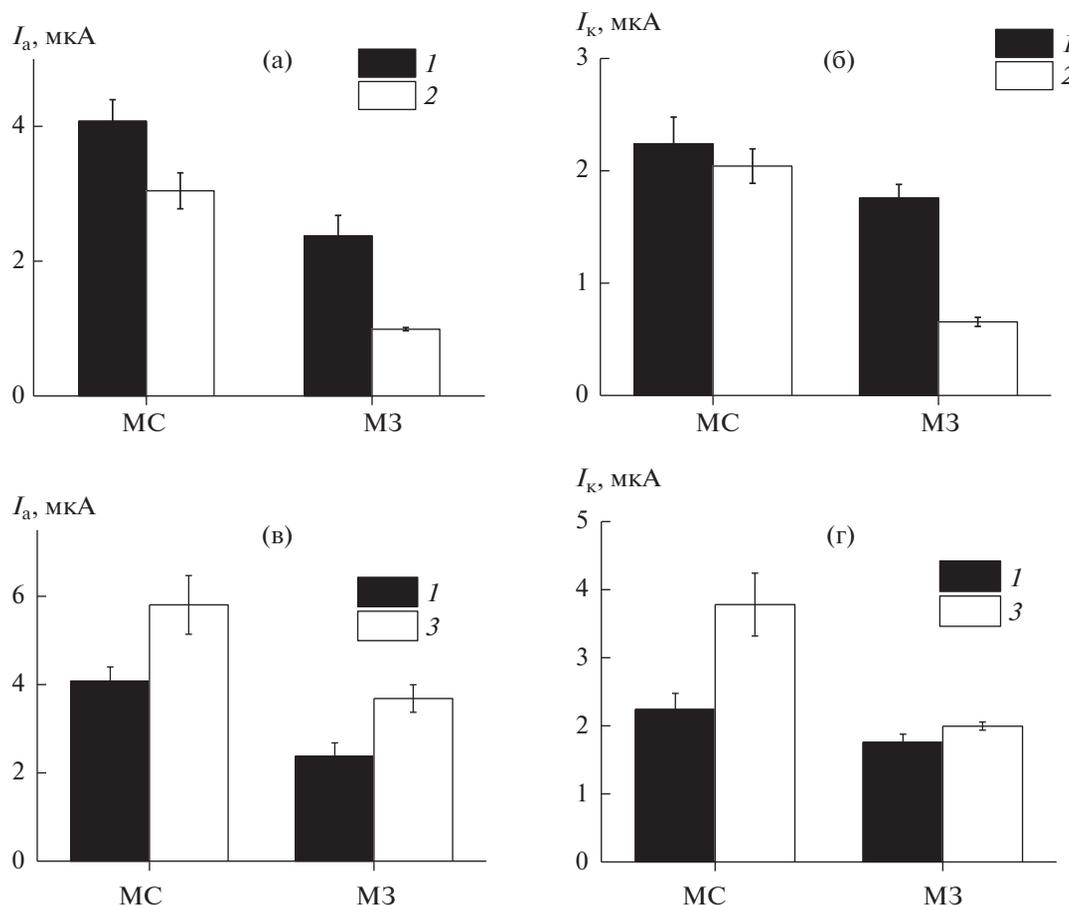
вследствие взаимной диффузии компонентов, но уже с третьего слоя (покрытие ПЭИ–ДНК–ПЭИ) токи снижаются в результате отталкивания молекул редокс-индикатора от положительно заряженных молекул ПЭИ и в связи с продолжающимся процессом уплотнения слоев ПЭК. Затем снова следует рост токов пика, обусловленный электростатическим притяжением между молекулами МЗ и отрицательно заряженными молекулами ДНК (покрытие ПЭИ–ДНК–ПЭИ–ДНК). В случае МС нековалентное взаимодействие с ДНК реализуется в том числе за счет интеркаляции красителя между азотистыми основаниями. При этом изменяется занимаемый молекулой ДНК объем. Она деформируется, что увеличивает доступность отрицательных зарядов рибозофосфатных групп остова ДНК для электростатических взаимодействий с ПЭИ и редокс-индикатором. Относительные изменения тока в случае МС имеют менее выраженный характер, но “пилообразная” форма зависимости сохраняется. Также подтвердилась отмеченная ранее тенденция увеличения

токов пика МС при переходе от одно- к шестислойным покрытиям.

При увеличении концентрации используемых полиэлектролитов до 10 мкг/мл тенденция к общему снижению токов МЗ с ростом числа слоев в покрытии сохраняется. Однако стоит отметить, что зависимость уже не имеет “пилообразной” формы и для МЗ, и для МС. Это можно объяснить усиленной внутренней диффузией слоев ПЭК друг относительно друга, при которой влияние заряда внешнего слоя частично нивелируется.

Для подтверждения перспективности изученных ПЭК в составе биосенсора были проведены эксперименты с интеркалированием ДНК, а также с ее химическим и термическим повреждением.

Доксорубин – цитостатический противораковый препарат, интеркалирующий ДНК и нарушающий тем самым процессы роста, развития и деления раковых клеток. Для изучения его влияния на характеристики биосенсора использовали ПЭК состава (ПЭИ–ДНК)<sub>3</sub>. Биосенсор инкуби-

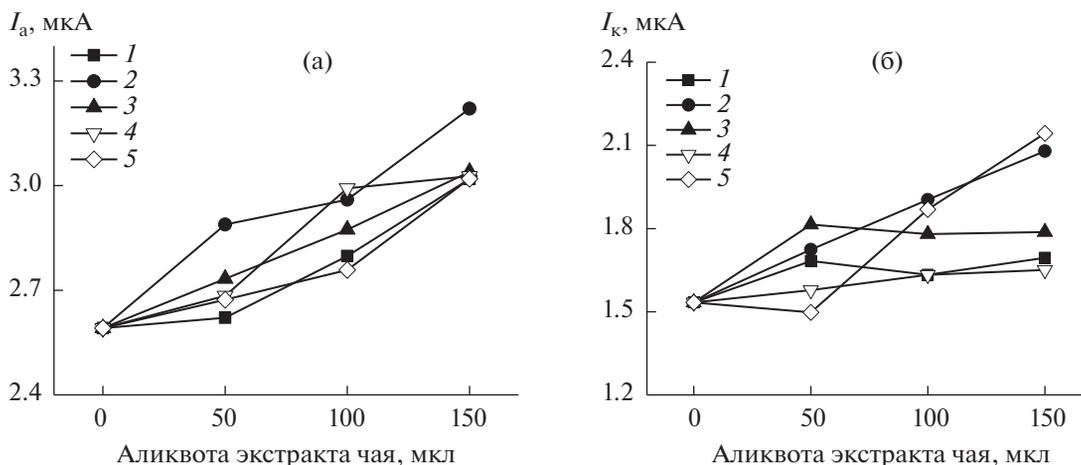


**Рис. 5.** Токи пиков окисления (а, в) и восстановления (б, г) метиленового синего и метиленового зеленого для покрытий (полиэтиленимин-ДНК)<sub>3</sub>, содержащих нативную (1), интеркалированную доксорубицином (2) и термически денатурированную ДНК (3). Приведены средние значения и доверительные интервалы, рассчитанные для трех индивидуальных ДНК-сенсоров.

ровали в 5 мкМ растворе доксорубина в течение 20 мин, после чего промывали и переносили в ацетатный буферный раствор с 0.1 мМ МС или МЗ. Токи пиков окисления и восстановления редокс-индикаторов сопоставлены на рис. 5а, 5б. Как видно, после интеркалирования токи окисления/восстановления редокс-индикаторов снижаются. Причиной может быть преобладающий вклад уплотнения сформированного покрытия после интеркаляции ДНК. Выше отмечено, что в процессе интеркаляции изменяется конфигурация биомолекулы и отрицательные заряды на её поверхности становятся более доступными, поэтому появляется возможность взаимной диффузии слоев, что вызывает пространственные затруднения для подхода индикатора к поверхности электрода. К тому же в условиях эксперимента молекулы доксорубина заряжены положительно за счет протонирования аминогруппы, что компенсирует отрицательный заряд фосфатных групп ДНК, снижая притяжение положительно

заряженных молекул фенотиазинных индикаторов.

Термическую денатурацию ДНК проводили при 90°C в течение 30 мин. При такой обработке молекулы двухцепочечной ДНК частично дегбридируются из-за разрыва водородных связей и нарушения стэкинга между азотистыми основаниями, удерживающими двойную спираль нативных молекул биополимера. После резкого охлаждения раствор денатурированной ДНК использовали для формирования шестислойного ПЭК. Полученные токи пиков МС и МЗ на вольтамперограммах сравнивали с аналогичными характеристиками для молекул нативной ДНК (рис. 5б, 5в). Как видно, изменения токов пиков редокс-индикаторов имеют направление, противоположное наблюдаемому в эксперименте с доксорубицином. Молекулы денатурированной ДНК несут отрицательные заряды, более доступные для электростатических взаимодействий по причине большей гибкости одноцепочечной ДНК. Как следствие, значительное количество отрица-



**Рис. 6.** Зависимости токов пиков окисления (а) и восстановления (б) 0.1 мМ раствора метиленового синего на стеклоуглеродном электроде, модифицированном (полиэтиленимин-ДНК)<sub>3</sub>, при предварительном окислении ДНК смесью 0.4 мМ CuSO<sub>4</sub> и 14.3 мМ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> от объема добавляемой в окислительную смесь аликвоты экстракта пяти образцов (1–5) пакетированного черного чая.

тельных зарядов ДНК остается нескомпенсированным, поэтому электростатическое притяжение положительно заряженных молекул медиатора к ПЭК увеличивается несмотря на уплотнение слоя.

Поскольку дискриминация сигнала определяется изменением электростатических взаимодействий в ПЭК, представляло интерес ввести в состав поверхностного слоя дополнительные модификаторы с высокой плотностью отрицательного заряда. Для этого выбрали декакарбоксилированное производное пиллар[5]арена (схема 1). Его введение в состав шестислойного ПЭК (ПЭИ–ДНК)<sub>3</sub> в качестве четвертого слоя вдвое увеличило разность сигналов МС, отвечающих нативной и термически денатурированной ДНК. Эффект проявляется независимо от положения макроцикла в ПЭК, однако разница токов пика выше для пилларарена, занимающего место внутри слоя (четвертая позиция). Это облегчает различение образцов нативной и поврежденной ДНК и позволяет отдельно учесть влияние интеркалирования и повреждения структуры ДНК.

Окислительное повреждение ДНК выполняли смесью Cu<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в течение часа [44]. После этого раствор окисленной ДНК использовали для формирования многослойных покрытий на поверхности СУЭ. Предварительные эксперименты показали максимальную разницу между нативной и окисленной ДНК при использовании в качестве индикатора МС и при нанесении на СУЭ шестислойного ПЭК. Такую конфигурацию биосенсора использовали для дальнейших экспериментов. Установили снижение сигнала МС при переходе от нативной к окисленной ДНК. Химическое окисление молекул ДНК сопровождается

не только окислением азотистых оснований, но и раскручиванием биомолекулы и обрывами цепей [45]. Эти изменения негативно сказываются на интеркаляционном накоплении МС и создают дополнительные диффузионные затруднения переноса МС в результате уплотнения ПЭК, включающего фрагментированные биомолекулы. Интересно, что добавление экстракта чая, содержащего антиоксиданты, способствует защите молекул ДНК от активных форм кислорода. Сигнал МС растет с увеличением объема добавляемого экстракта и снижается при его разбавлении (рис. 6). Изменения тока МС коррелируют с оценкой антиоксидантных свойств чая с помощью кулонометрического титрования электрогенерированным бромом. Результаты двух методов приведены

**Таблица 1.** Сравнение данных кулонометрического титрования экстрактов чая и сигнала 0.1 мМ метиленового синего ДНК-сенсора на основе полиэлектролитного комплекса (полиэтиленимин-ДНК)<sub>3</sub> при использовании в качестве источника активных форм кислорода смеси 0.4 мМ CuSO<sub>4</sub> и 14.3 мМ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Образец	Интегральная антиоксидантная емкость, Кл/100 мл	Ток пика окисления МС при аликвоте экстракта чая 0.05 мл
1	308 ± 9	2.62 ± 0.13
2	594 ± 6	2.89 ± 0.11
3	420 ± 9	2.73 ± 0.11
4	446 ± 7	2.68 ± 0.16
5	412 ± 8	2.67 ± 0.18

*Примечание:* использовали образцы пакетированного черного чая без вкусовых добавок, доступные в розничной торговой сети.

в табл. 1. Хотя полной корреляции не наблюдается, можно говорить о синхронности изменения показателей при анализе образцов чая с различным содержанием антиоксидантов. Таким образом, разработанные ДНК-сенсоры на основе ПЭК могут в перспективе найти применение в контроле защитного действия антиоксидантов в чае и продуктах питания.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 17-13-01208).*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Huo B., Hu Y., Gao Z., Li G.* Recent advances on functional nucleic acid-based biosensors for detection of food contaminants // *Talanta*. 2021. V. 222. P. 121565. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121565>
2. *Miao J., Du K., Li X., Xu X., Dong X., Fang J., Cao W., Wei Q.* Ratiometric electrochemical immunosensor for the detection of prolactin based on the ratios of SiO<sub>2</sub>-Fc-COOH-Au and UiO-66-TB complexes // *Biosens. Bioelectron.* 2021. V. 171. P. 112713. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2020.112713>
3. *Alvarez-Malmagro J., García-Molina G., De Lacey A.L.* Electrochemical biosensors based on membrane-bound enzymes in biomimetic configurations // *Sensors*. 2020. V. 20. № 12. P. 3393. <https://doi.org/10.3390/s20123393>
4. *Škugor Rončević I., Krivić D., Buljac M., Vladislavić N., Buzuk M.* Polyelectrolytes assembly: a powerful tool for electrochemical sensing application // *Sensors*. 2020. V. 20. № 11. P. 3211. <https://doi.org/10.3390/s20113211>
5. *Volodkin D., Von Klitzing R.* Competing mechanisms in polyelectrolyte multilayer formation and swelling: Polycation-polyanion pairing vs. polyelectrolyte-ion pairing // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2014. V. 19. № 1. P. 25. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2014.01.001>
6. *Gutiérrez-Pineda E., Andreozzi P., Diamanti E., Anguiano R., Ziolo R.F., Moya S.E., José Rodríguez-Presa M., Gervasi C.A.* Effects of valinomycin doping on the electrical and structural properties of planar lipid bilayers supported on polyelectrolyte multilayers // *Bioelectrochemistry*. 2021. V. 138. P. 107688. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2020.107688>
7. *Han S., Yamamoto S., Polyrvas A.G., Malliaras G.G.* Microfabricated ion-selective transistors with fast and super-nernstian response // *Adv. Mater.* 2020. V. 32. № 48. P. 2004790. <https://doi.org/10.1002/adma.202004790>
8. *Nikolaev K.G., Kalmykov E.V., Shavronskaya D.O., Nikitina A.A., Stekolshchikova A.A., Kosareva E.A., Zenkin A.A., Pantiukhin I.S., Orlova O.Y., Skalny A.V., Skorb E.V.* ElectroSens platform with a polyelectrolyte-based carbon fiber sensor for point-of-care analysis of Zn in blood and urine // *ACS Omega*. 2020. V. 5. № 30. P. 18987. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02279>
9. *Яркаева Ю.А., Дубровский Д.И., Зильберг Р.А., Майстренко В.Н., Корнилов В.М.* Вольтамперометрический сенсор на основе композита 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты для распознавания и определения энантиомеров тирозина // *Журн. аналит. химии*. 2020. Т. 75. № 12. С. 1108. (*Yarkaeva Yu.A., Dubrovskii D.I., Zil'berg R.A., Maistrenko V.N., Kornilov V.M.* A voltammetric sensor based on a 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic acid composite for the recognition and determination of tyrosine enantiomers // *J. Anal. Chem.* 2020 V. 75 № 12. P. 1537. <https://doi.org/10.1134/S1061934820110143>) <https://doi.org/10.31857/S0044450220110146>
10. *Zhong H., Zhao C., Chen J., Chen M., Luo T., Tang W., Liu J.* Electrochemical immunosensor with surface-confined probe for sensitive and reagentless detection of breast cancer biomarker // *RSC Adv.* 2020. V. 10. № 38. P. 22291. <https://doi.org/10.1039/d0ra01192d>
11. *Wang J., Wang X., Tang H., Gao Z., He S., Li J., Han S.* Ultrasensitive electrochemical detection of tumor cells based on multiple layer CdS quantum dots-functionalized polystyrene microspheres and graphene oxide – Polyaniline composite // *Biosens. Bioelectron.* 2018. V. 100. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2017.07.077>
12. *Pang Y., Huang Y., Li W., Feng L., Shen X.* Conjugated Polyelectrolyte/Graphene multilayer films for simultaneous electrochemical sensing of three monohydroxylated polycyclic aromatic hydrocarbons // *ACS Appl. Nano Mater.* 2019. V. 2. № 12. P. 7785. <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b01821>
13. *Udoh I.I., Shi H., Liu F., Han E.H.* Microcontainer-based waterborne epoxy coatings for AA2024-T3: Effect of nature and number of polyelectrolyte multilayers on active protection performance // *Mater. Chem. Phys.* 2020. V. 241. P. 122404. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122404>
14. *Shaik M., Rao V., Gupta M., Pandey P.* Layer-by-layer self-assembling copper tetrasulfonated phthalocyanine on carbon nanotube modified glassy carbon electrode for electro-oxidation of 2-mercaptoethanol // *Thin Solid Films*. 2012. V. 526. P. 256. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.10.121>
15. *Zanardi C., Terzi F., Zanfagnini B., Pigani L., Seeber R., Lukkari J., Ääritalo T.* Effective catalytic electrode system based on polyviologen and Au nanoparticles multilayer // *Sens. Actuators B: Chem.* 2010. V. 144. № 1. P. 92. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.10.041>
16. *dos Santos M., Wrobel E., dos Santos V., Quináia S., Fujiwara S., Garcia J., Pessôa C.A., Scheffer E.W., Wohnrath K.* Development of an electrochemical sensor based on LbL films of Pt nanoparticles and humic acid // *J. Electrochem. Soc.* 2016. V. 163. № 9. P. B499. <https://doi.org/10.1149/2.1001609jes>
17. *Mathi S., Gupta P., Kumar R., Nagarale R., Sharma A.* Ferrocenium ion confinement in polyelectrolyte for electrochemical nitric oxide sensor // *ChemistrySelect*. 2019. V. 4. № 13. P. 3833. <https://doi.org/10.1002/slct.201803674>
18. *Kim G.J., Yoon K.J., Kim I.S., Kim K.O.* Characterization of nano-structured poly( $\epsilon$ -caprolactone) membranes with DNA-doped polypyrrole via sonication-induced layer-by-layer assembly // *Text. Res. J.* 2019. V. 89. № 7. P. 1267. <https://doi.org/10.1177/0040517518767154>

19. Bronder T., Poghossian A., Scheja S., Wu C., Keusgen M., Mewes D., Schöning M.J. DNA immobilization and hybridization detection by the intrinsic molecular charge using capacitive field-effect sensors modified with a charged weak polyelectrolyte layer // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2015. V. 7. № 36. P. 20068. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b05146>
20. Yoshida K., Kashimura Y., Kamijo T., Ono T., Dairaku T., Sato T., Kashiwagi Y., Sato K. Decomposition of glucose-sensitive layer-by-layer films using hemin, DNA, and glucose oxidase // *Polymers*. 2020. V. 12. № 2. P. 319. <https://doi.org/10.3390/polym12020319>
21. Salem S.R., Sullivan J.L., Topham P.D., Tighe B.J. Supramolecular host-guest carrier based on maltose-modified hyperbranched polymer and polyelectrolyte multilayers: Toward stable and reusable glucose biosensor // *Polymer Bulletin*. 2020. V. 77. № 6. P. 3143. <https://doi.org/10.1007/s00289-019-02902-z>
22. Lee S.W., Kang T.H., Lee S.K., Lee K.Y., Yi H. Hydrodynamic layer-by-layer assembly of transferable enzymatic conductive nanonetworks for enzyme-sticker-based contact printing of electrochemical biosensors // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018. V. 10. № 42. P. 36267. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b13070>
23. Berninger T., Bliem C., Piccinini E., Azzaroni O., Knoll W. Cascading reaction of arginase and urease on a graphene-based FET for ultrasensitive, real-time detection of arginine // *Biosens. Bioelectron.* 2018. V. 115. P. 104. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2018.05.027>
24. Salvo-Comino C., García-Hernández C., García-Cabezón C., Rodríguez-Méndez M.L. Discrimination of milks with a multisensor system based on layer-by-layer films // *Sensors*. 2018. V. 18. № 8. P. 2716. <https://doi.org/10.3390/s18082716>
25. Gammoudi I., Mathelié-Guinlet M., Benabdallah Z., Moroté F., Kahli H., Beven L., Kalfat R., Othmane A., Delville M.H., Grauby-Heywang C., Dejous C., Cohen-Bouhacina T. Revisiting of the physico-chemical properties of polyelectrolyte multilayers for a fine tuning of the immobilization of bacteria or nanoparticles // *Thin Solid Films*. 2020. V. 713. P. 138345. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.138345>
26. Yang D., Yang H., Guo X., Zhang H., Jiao C., Xiao W., Guo P., Wang Q., He D. Robust polyethylenimine electrolyte for high performance and thermally stable atomic switch memristors // *Adv. Funct. Mater.* 2020. V. 30. № 50. P. 2004514. <https://doi.org/10.1002/adfm.202004514>
27. Wang Q., Cheng X., Li H., Yu F., Wang Q., Yu M., Liu D., Xia, J. A novel DNA quantum dots/apramer-modified gold nanoparticles probe for detection of *Salmonella typhimurium* by fluorescent immunoassay // *Mater. Today Commun.* 2020. V. 25. P. 101428. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101428>
28. Zhang S., Li K.B., Pan Y., Han D.M. Ultrasensitive detection of ochratoxin A based on biomimetic nanochannel and catalytic hairpin assembly signal amplification // *Talanta*. 2020. V. 220. P. 121420. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121420>
29. Ghanei-Motlagh M., Hosseinifar A. A novel amperometric hydrogen peroxide sensor based on gold nanoparticles supported on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@polyethyleneimine // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2020. V. 100. № 5. P. 591. <https://doi.org/10.1080/03067319.2019.1637859>
30. Zhou T., Su Z., Wang X., Luo M., Tu Y., Yan J. Fluorescence detections of hydrogen peroxide and glucose with polyethyleneimine-capped silver nanoclusters // *Spectrochim. Acta A*. 2021. V. 244. P. 118881. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118881>
31. Park J.J., Kim Y., Lee C., Kook J.-W., Kim D., Kim J.-H., Hwang K.-S., Lee J.-Y. Colorimetric visualization using polymeric core-shell nanoparticles: Enhanced sensitivity for formaldehyde gas sensors // *Polymers*. 2020. V. 12. № 5. P. 998. <https://doi.org/10.3390/polym12050998>
32. Oberhaus F.V., Frense D., Beckmann D. Immobilization techniques for aptamers on gold electrodes for the electrochemical detection of proteins: A review // *Biosensors*. 2020. V. 10. № 5. P. 45. <https://doi.org/10.3390/bios10050045>
33. Prante M., Segal E., Scheper T., Bahnemann J., Walter J. Aptasensors for point-of-care detection of small molecules // *Biosensors*. 2020. V. 10. № 9. P. 108. <https://doi.org/10.3390/bios10090108>
34. Zhang L., Luo K., Li D., Zhang Y., Zeng Y., Li J. Chiral molecular imprinted sensor for highly selective determination of D-carnitine in enantiomers via dsDNA-assisted conformation immobilization // *Anal. Chim. Acta*. 2020. V. 1136. P. 82. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.08.046>
35. Ibrahim M., Ibrahim H., Almandil N.B., Sayed M.A., Kawde A.N., Aldaqdouq Y. A novel platform based on Au-CeO<sub>2</sub>@MWCNT functionalized glassy carbon microspheres for voltammetric sensing of valrubicin as bladder anticancer drug and its interaction with DNA // *Electroanalysis*. 2020. V. 32. № 10. P. 2146. <https://doi.org/10.1002/elan.202060125>
36. Shu Q., Liao F., Hong N., Cheng L., Lin Y., Cui H., Su J., Ma G., Wei G., Zhong Y., Xiong J., Fan H. A novel DNA sensor of homogeneous electrochemical signal amplification strategy // *Microchem. J.* 2020. V. 156. P. 105223. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104777>
37. Bronder T.S., Jessing M.P., Poghossian A., Keusgen M., Schöning M.J. Detection of PCR-amplified tuberculosis DNA fragments with polyelectrolyte-modified field-effect sensors // *Anal. Chem.* 2018. V. 90. № 12. P. 7747. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b01807>
38. Низамова А.М., Зиятдинова Г.К., Будников Г.К. Электрогенерированный бром – кулонометрический реагент для оценки биодоступности полифенолов // *Журн. аналит. химии*. 2011. Т. 66. № 3. С. 308. (Nizamova A.M., Ziyatdinova G.K., Budnikov H.C. Electrogenerated bromine as a coulometric reagent for the estimation of the bioavailability of polyphenols // *J. Anal. Chem.* 2011. V. 66. № 3. P. 301.) <https://doi.org/10.1134/S1061934811010114>
39. Ivanov A.N., Kuzin Y.I., Evtugyn G.A. SPR sensor based on polyelectrolyte complexes with DNA inclusion // *Sens. Actuators B: Chem.* 2019. V. 281. P. 574. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.10.156>

40. *Weng C., Li X., Lu Q., Yang W., Wang J., Yan X., Li B., Sakran M., Hong J., Zhu W., Zhou X.* A label-free electrochemical biosensor based on magnetic biocomposites with DNAzyme and hybridization chain reaction dual signal amplification for the determination of  $Pb^{2+}$  // *Microchim. Acta.* 2020. V. 187. № 10. P. 1. <https://doi.org/10.1007/s00604-020-04548-5>
41. *Su S., Ma J., Xu Y., Pan H., Zhu D., Chao J., Weng L., Wang L.* Electrochemical analysis of target-induced hairpin-mediated aptamer sensors // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2020. V. 12. № 42. P. 48133. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c12897>
42. *Song Y., Shen Y., Gong C., Chen J., Xu M., Wang L., Wang L.* A novel glucose biosensor based on Tb@mesoporous metal-organic frameworks/carbon nanotube nanocomposites // *ChemElectroChem.* 2017. V. 4. № 6. P. 1457. <https://doi.org/10.1002/celec.201600895>
43. *da Silva W., Queiroz A.C., Brett C.M.* Nanostructured poly(phenazine)/ $Fe_2O_3$  nanoparticle film modified electrodes formed by electropolymerization in ethaline—deep eutectic solvent. Microscopic and electrochemical characterization // *Electrochim. Acta.* 2020. V. 347. P. 136284. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136284>
44. *Stoewe R., Prütz W.A.* Copper-catalyzed DNA damage by ascorbate and hydrogen peroxide: Kinetics and yield // *Free Radic. Biol. Med.* 1987. V. 3. № 2. P. 97. [https://doi.org/10.1016/S0891-5849\(87\)80003-5](https://doi.org/10.1016/S0891-5849(87)80003-5)
45. *Breen A.P., Murphy J.A.* Reactions of oxyl radicals with DNA // *Free Radic. Biol. Med.* 1995. V. 18. № 6. P. 1033. [https://doi.org/10.1016/0891-5849\(94\)00209-3](https://doi.org/10.1016/0891-5849(94)00209-3)

УДК 543.554.6:544.725.2:544.623:547.826.1

## ПЕРФТОРСУЛЬФОКАТИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ С ФУНКЦИОналиЗИРОВАННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ В ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИХ СЕНСОРАХ ДЛЯ АНАЛИЗА ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2022 г. А. В. Паршина<sup>а, \*</sup>, Е. Ю. Сафронова<sup>б</sup>, Т. С. Колганова<sup>а</sup>,  
Г. З. Хабтемариам<sup>а</sup>, О. В. Бобрешова<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Воронежский государственный университет  
Университетская пл., 1, Воронеж, 394018 Россия

<sup>б</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук  
Ленинский просп., 31, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: parshina\_ann@mail.ru

Поступила в редакцию 01.06.2021 г.

После доработки 24.07.2021 г.

Принята к публикации 23.08.2021 г.

Перфторированные сульфокатионообменные мембраны МФ-4СК, модифицированные углеродными нанотрубками (УНТ) с карбоксильными и сульфогруппами, исследованы в качестве материалов потенциометрических перекрестно чувствительных сенсоров для определения никотиновой кислоты в растворах фармацевтических препаратов. Установлено влияние концентрации УНТ и протонодонорных свойств их поверхности на равновесные и транспортные свойства мембран и характеристики сенсоров. Влияние мешающих ионов гидроксония на отклик сенсоров в растворах никотиновой кислоты снижается при использовании образцов мембран, содержащих 0.5 и 1.0 мас. % УНТ-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Для данных образцов предел обнаружения ионов никотиновой кислоты в водных растворах составил  $1.0 \times 10^{-5}$  М, а относительная погрешность и значение  $s_r$  при определении никотиновой кислоты в таблетках – 0.8–1.3 и 5% соответственно. Наилучшие характеристики определения действующего и вспомогательного веществ в инъекциях никотиновой кислоты достигнуты при использовании системы ПД-сенсоров на основе мембран, содержащих 1.0 мас. % УНТ-COO<sup>-</sup> и 1.5 мас. % УНТ-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Относительная погрешность и значение  $s_r$  при определении никотиновой кислоты в инъекциях составили 3 и 0.9% соответственно.

**Ключевые слова:** потенциометрический сенсор, мультисенсорная система, перфторированная сульфокатионообменная мембрана, углеродные нанотрубки, ионный транспорт, никотиновая кислота, фармацевтический препарат.

DOI: 10.31857/S0044450222020116

Никотиновая кислота входит в состав препаратов, применяемых при атеросклерозе [1, 2]. В фармакопее для анализа препаратов никотиновой кислоты рекомендованы титриметрические, спектрофотометрические, ВЭЖХ-методики и микробиологический тест с использованием микроорганизмов *Lactobacillus plantarum*. Для определения никотиновой кислоты в препаратах со сложной матрицей и физиологических жидкостях разработаны масс-спектрометрические методики [3] в сочетании с экстракционным [4, 5] и хроматографическим [5] концентрированием и разделением, а также методики ВЭЖХ с электрохимическим детектированием [6]. Большое внимание уделено

определению никотиновой кислоты в фармацевтических и физиологических средах с использованием вольтамперометрических сенсоров [7–12] (табл. 1). Для повышения величины и разрешения пика окисления аналита в них используют различные электроды и модификаторы (графитовую пасту с восстановленным оксидом графена и полимером с молекулярными отпечатками [7]; композит на основе углеродных нанотрубок (УНТ) и TiO<sub>2</sub>, легированного лантаном [8]; пасту на основе графита и 5,10,15,20-тетракис(4-метоксифенил)-21Н,23Н-порфина кобальта(II) [9]; золото [10], в том числе покрытое монослоем меркаптоуксусной кислоты [11]; стеклоуглерод, модифи-

цированный УНТ [12]). Большинство описанных сенсоров характеризуется низкими пределами обнаружения и значениями рабочих концентраций (табл. 1), что позволяет снижать влияние мешающих компонентов посредством многократного разбавления объекта анализа. В то же время подготовка проб требует особого внимания. Кроме того, высокая воспроизводимость результатов для данных сенсоров достигается при условии специальной подготовки материала сенсора перед каждым измерением или после небольшой серии измерений [7–12] (табл. 1).

Для анализа фармацевтических препаратов с относительно высоким содержанием действующих веществ и не слишком сложным компонентным составом перспективно применение потенциометрических сенсоров. Однако возможности разработки новых материалов для потенциометрических сенсоров не так разнообразны, как для вольтамперометрических. Для определения никотиновой кислоты описан твердоконтактный потенциометрический сенсор на основе графитового электрода и пластифицированной поливинилхлоридной мембраны с ионной парой катиона аналита и аниона борорганического соединения [13]. Диапазон определяемых концентраций и предел обнаружения никотиновой кислоты с помощью этого сенсора составляют  $1.0 \times 10^{-6}$ – $1.0 \times 10^{-2}$  и  $0.70 \times 10^{-6}$  М соответственно (табл. 1). Характеристики сенсора установлены только для случая анализа модельных растворов.

Возможность миниатюризации, простота эксплуатации и хранения обуславливают преимущественный интерес к твердоконтактным потенциометрическим сенсорам по сравнению с сенсорами с внутренним раствором сравнения [14]. Однако в работах [15–18] показана возможность улучшения аналитических характеристик потенциометрических сенсоров с внутренним раствором посредством увеличения расстояния между границами ионообменной мембраны с раствором сравнения и исследуемым раствором. Это позволяет минимизировать трансмембранный перенос ионов, поэтому отклик сенсора является потенциал Доннана (ПД) [16, 17]. Кроме того, оригинальная конструкция ПД-сенсоров устраняет ряд эксплуатационных проблем и позволяет использовать гибридные ионообменные материалы [16–18]. Для определения органических амфолитов перспективно применение в ПД-сенсорах перфторированных сульфокатионообменных мембран типа Nafion®, содержащих наночастицы допантов различной природы [16–18]. Модификация мембран не столько обеспечивает повышение селективности ПД-сенсоров к аналитам, сколько позволяет варьировать их перекрестную чувствительность посредством изменения условий сорбции определяемых и мешающих ионов. Дополни-

тельными сорбционными центрами для аналитов могут выступать фрагменты расположенных в порах мембраны допантов. Кроме того, совокупное действие электростатических, осмотических и упругих сил, обусловленное присутствием допанта в порах или матрице мембраны, позволяет варьировать ее проницаемость для ионов с разными знаками заряда и размерами. В работах [17, 19] отмечено положительное влияние на характеристики ПД-сенсоров введения УНТ в перфторированные сульфосодержащие мембраны. Следует заметить, что углеродные наноматериалы широко используются в различных электрохимических устройствах благодаря высоким проводимости и площади поверхности, их сорбционным и другим свойствам [20–22]. Таким образом, можно предположить, что для определения никотиновой кислоты целесообразно использование в качестве допанта для перфторированных сульфокатионообменных мембран УНТ с функционализированной поверхностью (с карбоксильными и сульфогруппами), поскольку они способны к электростатическим и гидрофобным взаимодействиям с аналитом и существенно влияют на микроструктуру гибридной мембраны.

Цель настоящей работы – разработка перекрестно чувствительных ПД-сенсоров на основе перфторированных сульфосодержащих мембран МФ-4СК (российский аналог Nafion®), поверхностно модифицированных УНТ, для анализа фармацевтических препаратов никотиновой кислоты.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реагенты и материалы.** Использовали 10%-ный (по массе) раствор перфторсульфополимера МФ-4СК в литиевой форме в диметилформамиде (ДМФА) (ОАО “Пластполимер”, Россия; эквивалентная масса  $EW = 1100$ ); многостенные УНТ Таунит S12 (ООО “НаноТехЦентр”, Россия; внешний диаметр 20–40 нм, внутренний диаметр 5–10 нм, длина до 10 мкм, получены каталитическим пиролизом-CVD углеводородов на Ni/Mg катализаторе); азотная кислота ос. ч., >70%  $HNO_3$  (Химмед, Россия); *n*-толуолсульфоновая кислота (97.5%; Acros, Бельгия); D-глюкоза (гидратированная форма, Merck, Германия); этанол (95%; Ферейн, Россия); соляная кислота ос. ч., 35–38%  $HCl$  (Химмед, Россия); хлорид калия х. ч. (Химмед, Россия); гидрокарбонат натрия стандарт-титр (НПО “РЕАГЕНТ”, Россия); 3-пиридинкарбоновая кислота (никотиновая кислота, ≥99%, Sigma-Aldrich, США); таблетки “Никотиновая кислота” (ОАО “Фармстандарт-Уфимский витаминный завод”, Россия); раствор для инъекций “Никотиновая кислота БУФУС” (Renewal, “ПФК Обновление”, Россия); вода деионизованная (сопротивление 18.2 МОм).

Объект	Метод; состав сенсора	$c, \text{M}/c_{\text{min}}^*, \text{M}$	Правильность, %/ $s_T^*, \%$	Проведение анализа	Литература
Плазма	Дифференциальная импульсная вольтамперометрия; графитовый пастовой электрод, оксид графена, молекулярно импринтированный полимер	$1.0 \times 10^{-9}$ – $0.2 \times 10^{-9}$ $\times 10^{-6}$ / $8.0 \times 10^{-9}$	92.5–94.5/– 96.3–98.0/– 95.3–102.8/–	Косвенный метод определения; механическая очистка поверхности электрода после каждого измерения	[7]
Моча					
Таблетки (Sobhan Pharma, Иран)					
Моча	Циклическая вольтамперометрия; пастовой электрод: смесь парафина и УНТ/La–TiO <sub>2</sub>	$1.0 \times 10^{-6}$ – $1.2 \times 10^{-4}$ / $2.7 \times 10^{-7}$	101.8/2.6	Рабочий диапазон pH 7.0–10.0; механическая полировка и очистка поверхности электрода перед каждым измерением	[8]
Поливитаминовые сиропы	Дифференциальная импульсная вольтамперометрия; графитовый пастовой микродатчик, NaF <sub>100</sub> , комплекс порфирин–Co	$1.00 \times 10^{-7}$ – $1.00 \times 10^{-4}$ / $3.03 \times 10^{-8}$	94.2–105.1/ 0.74–1.21	Рабочее значение pH 3.9; периодическая механическая полировка и очистка поверхности электрода	[9]
Таблетки (Xiangfan Pharmaceutical Com., Китай)	Циклическая вольтамперометрия; поликристаллический Au-электрод	$2.7 \times 10^{-6}$ – $2.4 \times 10^{-3}$ / $0.27 \times 10^{-6}$	92.6–101.8/–	Рабочее значение pH 5.0; механическая, ультразвуковая и электрохимическая (1.0 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) полировка и очистка поверхности электрода перед каждым измерением	[10]
Модельные растворы	Циклическая вольтамперометрия; Au-электрод, монослой мер-каптоуксусной кислоты	$0.45 \times 10^{-6}$ – $0.8 \times 10^{-3}$ / $0.14 \times 10^{-6}$	–/2.0	Рабочее значение pH 7.4; электрохимическая очистка поверхности электрода в 1.0 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> после 80 измерений	[11]
Модельные растворы	Циклическая вольтамперометрия; стеклоуглеродный электрод, пленка многостенных УНТ	$2 \times 10^{-7}$ – $4 \times 10^{-5}$ / $8 \times 10^{-8}$	–/5.4 99.2–102.2/–	Рабочее значение pH 6.5; электрохимическая очистка поверхности электрода в фосфатном буфере (pH 6.5) после каждого измерения	[12]
Таблетки					
Модельные растворы	Прямая потенциометрия; графитовый электрод, ПВХ-мембрана с ионной парой протонированный аналит/анион борорганического соединения	$1.00 \times 10^{-6}$ – $0.01/0.70 \times 10^{-6}$	–/–	Рабочий диапазон pH 3.00–3.50	[13]

\* $c_{\text{min}}$  — предел обнаружения,  $s_T$  — относительное стандартное отклонение.

**Получение гибридных мембран.** Углеродные нанотрубки с функционализированной поверхностью получали путем обработки коммерческих УНТ по методикам, описанным в работах [23, 24]. Карбоксилирование УНТ проводили обработкой 30%-ной  $\text{HNO}_3$  при  $90^\circ\text{C}$  в течение 1 ч [23]. Сульфирование УНТ проводили в гидротермальных условиях в присутствии *n*-толуолсульфоновой кислоты и D-глюкозы при  $180^\circ\text{C}$  в течение 24 ч [23, 24]. Полученные дисперсии центрифугировали, промывали деионизованной водой до нейтральной реакции среды, промывали этанолом и сушили при  $110^\circ\text{C}$  в течение 12 ч. Полученные образцы обозначали как УНТ- $\text{COO}^-$ , УНТ- $\text{SO}_3^-$ . Ионообменную емкость (ИОЕ) образцов устанавливали титриметрически, ее значения составили 0.17 мг-экв/г для УНТ- $\text{COO}^-$  и 0.27 мг-экв/г для УНТ- $\text{SO}_3^-$ .

На основе раствора перфторсульфополимера и функционализированных УНТ получали мембраны, объемно модифицированные по всей площади образца, и мембраны с градиентным распределением допанта по площади образца (объемно модифицирована только половина полоски мембраны). Первые использовали для исследования равновесных и транспортных свойств, вторые – для организации ПД-сенсоров. В качестве образцов сравнения получали немодифицированные мембраны.

Мембраны МФ-4СК/УНТ- $\text{COO}^-$  и МФ-4СК/УНТ- $\text{SO}_3^-$  получали отливкой из раствора полимера, смешанного с навеской предварительно подготовленных УНТ- $\text{COO}^-$  и УНТ- $\text{SO}_3^-$  для получения образцов с 0.5, 1.0, 1.5 мас. % допанта. Для формирования материалов, объемно модифицированных по всей площади, 15 мл полученной смеси подвергали обработке в заполненной водой ультразвуковой (УЗ) ванне RK-100 (Vandelin electronic, Германия; частота 35 кГц) в течение 2 ч, не допуская нагревания раствора полимера до температуры выше  $50^\circ\text{C}$ . Мощность УЗ оценивали калориметрическим методом, она составила 4.0 Вт. Полученную однородную взвесь из раствора полимера и допанта выливали на стеклянную поверхность и удаляли растворитель путем сушки при  $60^\circ\text{C}$  (12 ч),  $80^\circ\text{C}$  (1 ч),  $100^\circ\text{C}$  (1 ч),  $120^\circ\text{C}$  (1 ч),  $80^\circ\text{C}$  (4 ч). На заключительном этапе образцы подвергали горячему прессованию под давлением 5 МПа при  $110^\circ\text{C}$  в течение 3 мин для обеспечения лучшей прочности.

Образцы с градиентным распределением допанта по площади получали с помощью специальной ячейки, одновременно выливая с одной стороны раствор полимера без УЗ-обработки, а с другой – раствор полимера с допантом после УЗ-обработки. Ширина размытой зоны при переходе

от модифицированной части к немодифицированной не превышала 5 мм для образцов длиной 6 см. Ее наличие не препятствовало использованию мембран в ПД-сенсорах, так как в процессе измерения мембрана длиной 6 см погружается в исследуемый раствор и раствор сравнения только концами на глубину  $\sim 3$  мм, а состав в объеме мембраны не изменяется. Отсутствие допанта в части мембраны, контактирующей с раствором сравнения, обеспечивает близость составов раствора сравнения и раствора внутри мембраны, а также нивелирует ПД на границе раствор сравнения/мембрана.

Для приведения к стандартным условиям образцы мембран кондиционировали по методике, описанной в работе [17], а затем переводили в  $\text{K}^+$ -форму и хранили в гидратированном виде в деионизованной воде. В ПД-сенсорах использовали мембраны в  $\text{K}^+$ -форме для снижения влияния продуктов диссоциации воды на величину и стабильность отклика, а также для обеспечения полноты процесса “регенерации” мембран после контакта с растворами аналитов. Между сериями повторных ( $\sim 100$ ) измерений мембраны сначала выдерживали в 0.1 М растворе KCl в течение 30 мин при постоянном перемешивании, затем помещали в деионизованную воду для хранения до последующих измерений. Для “регенерации” после длительного использования (до трех месяцев) мембраны выдерживали в 2 М растворе KCl в течение 72 ч и промывали деионизованной водой.

Следует отметить, что в полученных материалах функциональные группы ковалентно связаны с матрицей полимера или УНТ, а УНТ не вымываются из мембраны после длительного использования. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, размер УНТ в матрице мембран варьируется от 7 до 35 нм [23].

**Методы и оборудование.** ИК-спектры мембран в сухом состоянии регистрировали на ИК-спектрометре Nicolet iS5 (Thermo Scientific, США) с преобразованием Фурье с приставкой НПВО (кристалл алмаза).

Плотность растворов полимера, в том числе содержащих допант, определяли до и после УЗ-обработки с помощью портативного плотномера Densito (Mettler Toledo, Швейцария) при  $(25.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ . Вязкость растворов определяли непосредственно после обработки, а также через несколько дней с помощью вибрационного вискозиметра SV-1A (A&D, Япония) при  $(25.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ . Значение динамической вязкости ( $\eta$ , мПа·с) рассчитывали как отношение вязкости к плотности раствора. Калибровку проводили по двум точкам с помощью стандартов вязкости Brookfield (США) 5 и 10 мПа·с.

Для определения ИОЕ (мг-экв/г) навеску УНТ или мембраны в сухом состоянии массой  $\sim 0.3$  г выдерживали в 50 мл 0.1 М раствора NaCl ( $V_{\text{NaCl}}$ , л) в течение 12 ч при постоянном перемешивании. Затем раствор NaCl с УНТ титровали 0.05 М раствором NaOH. Раствор соли отделяли от мембраны и титровали 0.05 М раствором NaOH. Рассчитывали ИОЕ (мг-экв/г) как отношение массы ионообменных групп к массе сухого катионита.

Влагосодержание ( $\omega(\text{H}_2\text{O})$ , мас. %) мембран определяли по разнице массы сухого и гидратированного образца. Термический анализ образцов проводили с использованием термовесов Netzsch-TG 209 F1 (Германия) в платиновых тиглях в атмосфере аргона в диапазоне температур от 25 до 150°C.

Ионную и электронную проводимость мембран определяли при 30°C в контакте с деионизованной водой. Измерения проводили с помощью моста переменного тока Elins E-1500 (Россия) в диапазоне частот 10 Гц–3 МГц на симметричных ячейках углерод/мембрана/углерод с активной площадью поверхности 1 см<sup>2</sup>. Величину электронной проводимости находили из сопротивления при постоянном токе. Электронная проводимость всех образцов оказалась пренебрежимо малой (менее 1% от общей проводимости). Величину ионной проводимости ( $\sigma$ , Ом<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>) рассчитывали из сопротивления, найденного по отсечке на оси активных сопротивлений годографа импеданса. Погрешность определения величины удельной проводимости составляла менее 10%.

Для определения диффузионной проницаемости образец помещали в ячейку между двух камер, объем каждой из которых составлял 32 см<sup>3</sup>. В одной камере находился 0.5 М раствор KCl, в другой – 0.02 М раствор KCl. С помощью кондуктометра Эксперт-002 (ООО “Эконикс-эксперт”, Россия) измеряли величину удельной электрической проводимости раствора в камере, в которой изначально находился 0.02 М раствор KCl. Диффузионную проницаемость ( $P$ , см<sup>2</sup>/с) для мембран рассчитывали по формуле (1). Погрешность определения величины диффузионной проницаемости составляла 1%.

$$P = \frac{dc V l}{dt S \Delta c}, \quad (1)$$

где  $V$  – объем раствора (32 см<sup>3</sup>);  $l$  – толщина мембраны, см;  $\Delta c$  – градиент концентрации, мМ;  $t$  – время, с;  $S$  – активная площадь мембраны (4.9 см<sup>2</sup>).

Схема ячейки для оценки откликов системы ПД-сенсоров на основе мембран разного состава подробно описана в работе [16]. Мембраны не являются жестко закрепленными в корпусе сенсоров, а соединяют раствор сравнения и исследуемый раствор подобно мостикам, поэтому отсутствуют проблемы, связанные с транспортировкой, хране-

нием, заменой раствора сравнения и обслуживанием мембраны. Мембраны концом модифицированной части погружали в общий корпус с исследуемым раствором, а противоположным (немодифицированным) концом – в отдельные секции с раствором сравнения (1 М KCl). Напряжение электрохимических цепей (Ag|AgCl, 1 М KCl|мембрана|исследуемый раствор|нас. KCl, AgCl|Ag), включающих мембраны разного состава, измеряли с помощью хлоридсеребряных электродов ЭСр-10103 (ООО “Эконикс-эксперт”, Россия), подключенных к многоканальному потенциометру. Одновременно измеряли pH исследуемого раствора стеклянным электродом ЭС-10301/4 (ООО “Эконикс-эксперт”, Россия).

Хронопотенциометрически установлено, что уже через несколько секунд после контакта ПД-сенсора с исследуемым раствором разброс значений отклика не превышал разброс значений при дублировании эксперимента, а его последующее изменение не превышало 13 мВ/ч. Для оценки предела обнаружения ( $c_{\text{min}}$ , М) и ширины диапазона концентраций, в котором наблюдается линейная зависимость отклика от логарифма концентрации аналита, определяли значения отклика ПД-сенсоров в деионизованной воде и растворах никотиновой кислоты в диапазоне концентраций  $1.0 \times 10^{-7}$ –0.1 М. За предел обнаружения принимали заданное значение концентрации никотиновой кислоты, при котором среднее значение отклика в растворе превышало значение отклика в фоновом растворе не менее чем на утроенное стандартное отклонение отклика в фоновом растворе.

Градуировочные зависимости получали не для всего линейного диапазона, а для участка, выбранного с учетом состава таблеток и растворов для инъекций никотиновой кислоты. Вследствие отличия матричного состава лекарственных форм для их анализа получали разные градуировочные уравнения. Градуировку выполняли методом многомерного регрессионного анализа в растворах никотиновой кислоты с концентрацией от  $1.0 \times 10^{-4}$  до 0.1 М (pH 3.42–4.74) (уравнение (2)), а также в растворах, содержащих никотиновую кислоту и NaHCO<sub>3</sub> с концентрациями компонентов от  $1.0 \times 10^{-4}$  до 0.01 М (pH 3.69–5.82) (уравнение (3)). В исследуемых растворах никотиновая кислота находится преимущественно в форме цвиттер-ионов (NA<sup>±</sup>) (pK<sub>a</sub>(–COOH) = 2.08, pK<sub>b</sub>(≡NH<sup>+</sup>) = 4.82). Кроме того, неорганические катионы, присутствующие в градуировочных растворах и объектах анализа, участвуют в формировании отклика ПД-сенсоров. Градуировочные уравнения (2), (3) учитывали влияние определяемых (NA<sup>±</sup>, Na<sup>+</sup>) и мешающих ионов (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) на отклик ПД-сенсоров.

$$\Delta\varphi_D = b_0 + b_1pNa + b_2pH, \quad (2)$$

$$\Delta\varphi_D = b_0 + b_1pNa + b_2pH + b_3pNa, \quad (3)$$

где  $\Delta\varphi_D$  – величина отклика ПД-сенсора, мВ;  $pNa$  – отрицательный десятичный логарифм молярной концентрации ионов  $Na^+$ ;  $pNa$  – отрицательный десятичный логарифм молярной концентрации цвиттер-ионов  $NA^\pm$ ;  $b_0$  – свободный член градуировочного уравнения, мВ;  $b_i$  – коэффициенты чувствительности ПД-сенсора к соответствующим ионам, мВ/рс.

Дисперсию воспроизводимости отклика ПД-сенсора ( $s_{\text{восп}}^2$ , мВ<sup>2</sup>) находили как среднее значение дисперсии отклика для матрицы градуировочных растворов. Значения разности между экспериментальными значениями откликов ПД-сенсоров и значениями откликов, полученными по уравнению регрессии, являлись оценками систематических погрешностей уравнений ( $\epsilon$ , мВ). Корреляцию между значениями отрицательного десятичного логарифма молярной концентрации ионов в градуировочных растворах (для оценки обусловленности уравнений), а также между откликами пар ПД-сенсоров (для оценки возможности объединения их в массив) оценивали по  $r$ -критерию.

Для определения концентраций аналитов в растворах фармацевтических препаратов находили корни градуировочного уравнения (2) или корни системы градуировочных уравнений (3) для выбранных перекрестно чувствительных ПД-сенсоров. Экспериментальными данными для расчета концентраций являлись значения откликов ПД-сенсоров и pH в объекте анализа. Для оценки правильности установленную концентрацию аналита сравнивали с заявленной производителем, а также с найденной стандартным методом. Для оценки воспроизводимости определения аналитов рассчитывали относительное стандартное отклонение ( $s_r$ , %).

Согласно рекомендациям Государственной Фармакопеи РФ в качестве стандартного метода определения никотиновой кислоты в препаратах использовали спектрофотометрию. Анализ выполняли с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-1800 (Япония) при  $\lambda_{\text{max}} = 260$  нм. Для градуировки готовили растворы никотиновой кислоты в 0.1 М HCl. Зависимость оптической плотности ( $A$ ) растворов от концентрации никотиновой кислоты описывается линейным уравнением (4) в диапазоне от  $1.0 \times 10^{-5}$  до  $5.0 \times 10^{-4}$  М:

$$A = 5.2 \times 10^3 c. \quad (4)$$

В одной таблетке препарата “Никотиновая кислота” содержится 50 мг никотиновой кислоты, а также нерастворимые и/или недиссоциированные в воде вспомогательные вещества

(2.010 мг кальция стеарата, 47.503 мг крахмала кукурузного, 98.477 мг сахарозы, 2.010 мг талька). Для потенциометрического анализа одну таблетку препарата растворяли в деионизованной воде для получения 100 мл раствора. Для спектрофотометрического анализа одну таблетку препарата растворяли в 0.1 М HCl для получения 250 мл раствора, а затем разбавляли его в 10 раз 0.1 М HCl.

Раствор для инъекций “Никотиновая кислота БУФУС” (Россия) содержит 10 мг/мл (0.081 М) никотиновой кислоты (действующее вещество), а также  $NaHCO_3$  (вспомогательное вещество для коррекции pH) и воду очищенную. Растворы для инъекций для потенциометрического анализа готовили разбавлением в 50 раз деионизованной водой, а для спектрофотометрического анализа – разбавлением в 1000 раз 0.1 М раствором HCl.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Свойства гибридных мембран.** Структура перфторированных сульфокатионообменных мембран сформирована гидрофобной матрицей и гидрофильными порами, связанными между собой каналами. Вдоль внутренней поверхности пор располагаются фиксированные сульфогруппы. Углеродные нанотрубки имеют гидрофобную природу, поэтому преимущественно располагаются в гидрофобной матрице мембран, а функционализация поверхности УНТ гидрофильными группами способствует частичному их расположению в порах [17]. При описании свойств гибридных мембран МФ-4СК/УНТ- $COO^-$  и МФ-4СК/УНТ- $SO_3^-$  нужно принимать во внимание изменение состава и морфологии полимера в растворе вследствие его УЗ-обработки. В ходе УЗ-обработки существенно уменьшается вязкость раствора полимера: от  $\eta = 86.1$  мПа · с для исходного раствора до 45.8 мПа · с для раствора полимера после УЗ-обработки без допанта и до 55–60 мПа · с для растворов после УЗ-обработки в присутствии допантов. В работе [25] показано, что УЗ-обработка спиртовых растворов Nafion® также приводит к существенному уменьшению их вязкости. Это происходит в результате деагломерации макромолекул в растворах и из-за уменьшения средней молекулярной массы полимера. Последнее связано с разрывом C–C связей основной цепочки и более подробно описано в работе [25].

По данным ИК-спектроскопии (рис. 1) в результате модификации положение основных линий мембран МФ-4СК не меняется. В спектрах как исходной, так и модифицированных мембран присутствуют линии, соответствующие асимметричным и симметричным колебаниям групп  $CF_2$  основных цепочек ( $1207$  и  $1148$  см<sup>-1</sup>), деформационным колебаниям групп  $CF_2$  ( $624$  см<sup>-1</sup>), симмет-

ричным колебаниям эфирных групп С–О–С в боковых цепочках ( $980\text{ см}^{-1}$ ), симметричным валентным колебаниям сульфогрупп ( $1056\text{ см}^{-1}$ ). При этом в ИК-спектрах гибридных мембран появляется полоса в области валентных колебаний групп С=О карбоновых кислот ( $\nu \sim 1740\text{ см}^{-1}$ , см. вставку), что свидетельствует о наличии некоторого количества карбоксильных групп в модифицированных образцах. Карбоксильные группы могут появляться, как при УЗ-обработке раствора полимера в местах отрыва боковых и разрыва основных цепочек [25], так и на поверхности УНТ при их подготовке [23].

Ионообменная емкость мембран незначительно понижается от  $0.90\text{ мг-экв/г}$  для исходной мембраны до  $0.82\text{--}0.85\text{ мг-экв/г}$  для гибридных.

Собственная ИОЕ УНТ- $\text{COO}^-$  и УНТ- $\text{SO}_3^-$  существенно ниже, чем перфторсульфополимера. Уменьшение ИОЕ гибридных мембран связано с уменьшением доли ионпроводящего полимера в гибридной мембране, а также с тем, что при УЗ-обработке происходит отрыв некоторого количества функциональных сульфогрупп мембраны, что приводит к снижению ИОЕ материалов.

В результате модификации УНТ влагосодержание мембран несколько увеличивается по сравнению с исходной мембраной МФ-4СК, несмотря на гидрофобную природу допанта (табл. 2). Наиболее вероятно, что это является следствием УЗ-воздействия на раствор полимера. Деагломерация и уменьшение длины макромолекул способствуют более выгодному укладыванию полимерных цепей в процессе формирования мембран. В результате этого формируется более разветвленная система пор и каналов, и размер таких пор может быть больше, чем в мембране, полученной из необработанного раствора. Кроме того, сульфирование поверхности допанта позволяет добиться дополнительного увеличения влагосодержания мембран, которое достигает наибольших значений для образца МФ-4СК/0.5 мас. % УНТ- $\text{SO}_3^-$ .

Ионная проводимость мембран меняется в зависимости от типа допанта и его количества (рис. 2а). При внедрении 0.5 мас. % УНТ- $\text{COO}^-$  и УНТ- $\text{SO}_3^-$  проводимость мембраны увеличивается на 15 и 35% соответственно по сравнению с немодифицированным образцом МФ-4СК. При увеличении концентрации УНТ- $\text{COO}^-$  до 1.0 и 1.5% проводимость становится меньше, чем для исходной мембраны. Увеличение концентрации УНТ- $\text{SO}_3^-$  также приводит к постепенному снижению проводимости, однако ее значения превышают таковые для исходной мембраны.

Диффузионная проницаемость мембран практически не меняется при внедрении 0.5 мас. % УНТ- $\text{COO}^-$  и УНТ- $\text{SO}_3^-$  (рис. 2б) и возрастает при

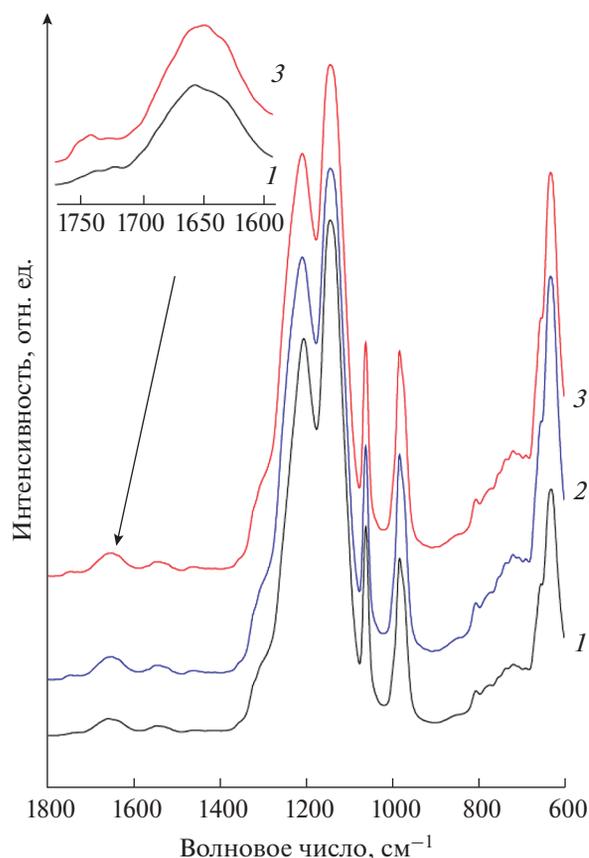
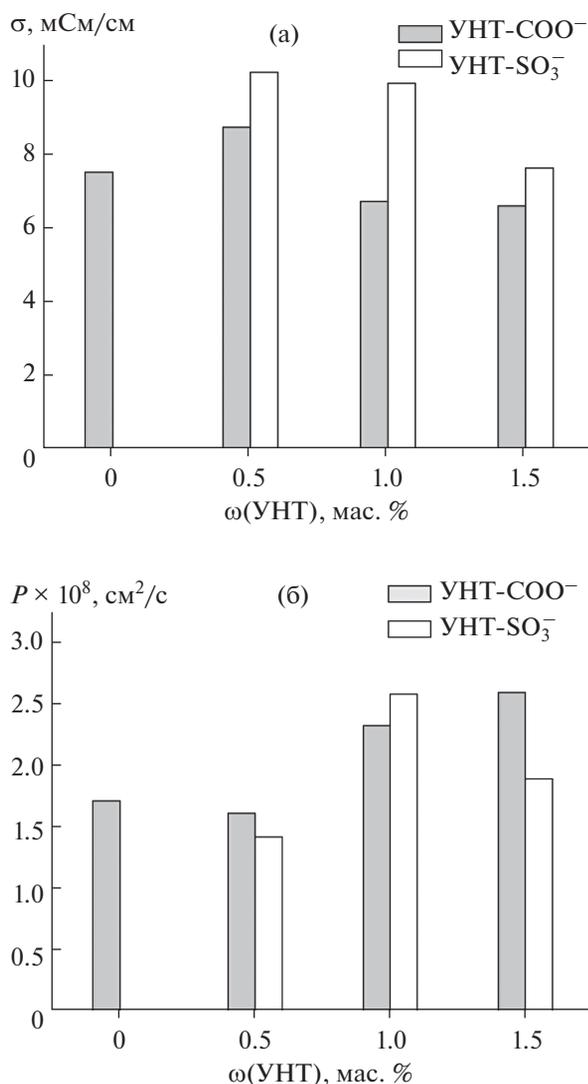


Рис. 1. Фрагменты ИК-спектров мембран МФ-4СК (1), МФ-4СК/1.5 мас. % УНТ- $\text{COO}^-$  (2) и МФ-4СК/1.5 мас. % УНТ- $\text{SO}_3^-$  (3) в сухом состоянии.

увеличению количества допанта по сравнению с проницаемостью исходной мембраны МФ-4СК. При этом для образцов МФ-4СК/УНТ- $\text{COO}^-$  наблюдается монотонный рост диффузионной проницаемости с увеличением концентрации допанта, а для образцов МФ-4СК/УНТ- $\text{SO}_3^-$  максимум достигается при 1.0 мас. % допанта. Видимо, присутствие в порах допанта с функциональными

Таблица 2. Влагосодержание материалов на основе мембраны МФ-4СК в  $\text{K}^+$ -форме в контакте с водой

Допант	$\omega(\text{допант})$ , мас. %	$\omega(\text{H}_2\text{O})$ , мас. %
–	–	$11.6 \pm 0.2$
УНТ- $\text{COO}^-$	0.5	$13.9 \pm 0.1$
	1.0	$12.1 \pm 0.1$
	1.5	$12.2 \pm 0.2$
УНТ- $\text{SO}_3^-$	0.5	$14.1 \pm 0.1$
	1.0	$13.9 \pm 0.3$
	1.5	$12.3 \pm 0.2$



**Рис. 2.** Ионная проводимость при 30°C (а) и диффузионная проницаемость 0.5 М раствора КСl (б) для мембран МФ-4СК, МФ-4СК/УНТ- $\text{COO}^-$  и МФ-4СК/УНТ- $\text{SO}_3^-$  в  $\text{K}^+$ -форме.

группами, одноименно заряженными с группами на стенках пор мембраны, способствует расширению пор, однако при достижении определенной концентрации является препятствием для транспорта анионов и незаряженных частиц. Также нельзя исключить повышение жесткости матрицы с увеличением концентрации в ней УНТ, что препятствует расширению пор и гидратации мембран.

Учитывая результаты исследования равновесных и транспортных свойств мембран, можно заключить, что локализация УНТ- $\text{SO}_3^-$  в порах мембран более вероятна, чем УНТ- $\text{COO}^-$ . Вследствие этого они могут участвовать в сорбции воды и пе-

реносе катионов. При этом изменение размеров внутриспорового пространства мембран происходит немонотонно в зависимости от концентрации и типа функциональных групп на поверхности допанта.

**Характеристики ПД-сенсоров на основе гибридных мембран.** Для исходной мембраны МФ-4СК и модифицированных образцов диапазон концентраций, в котором наблюдается линейная зависимость отклика ПД-сенсоров от логарифма концентрации никотиновой кислоты, составил  $1.0 \times 10^{-6}$ –0.1 М. Значения коэффициентов градуировочных уравнений ПД-сенсоров в растворах никотиновой кислоты определяли на участке линейного диапазона от  $1.0 \times 10^{-4}$  до 0.1 М (рН 3.45–4.30) (рис. 3). ПД-сенсоры на основе исходной и гибридных мембран характеризуются высокой чувствительностью к никотиновой кислоте (27.4–35.4 мВ/рс, рис. 3). Это обусловлено тем, что цвиттер-ионы никотиновой кислоты, поступая в мембрану посредством необменной сорбции, переходят в катионную форму за счет протонирования аминогруппы в пиридиновом цикле. Это становится возможным из-за более низкого значения рН внутриспорового раствора (на ~2 единицы [26]) вследствие вытеснения ионов гидроксила из фазы катионообменной мембраны (доннановское исключение).

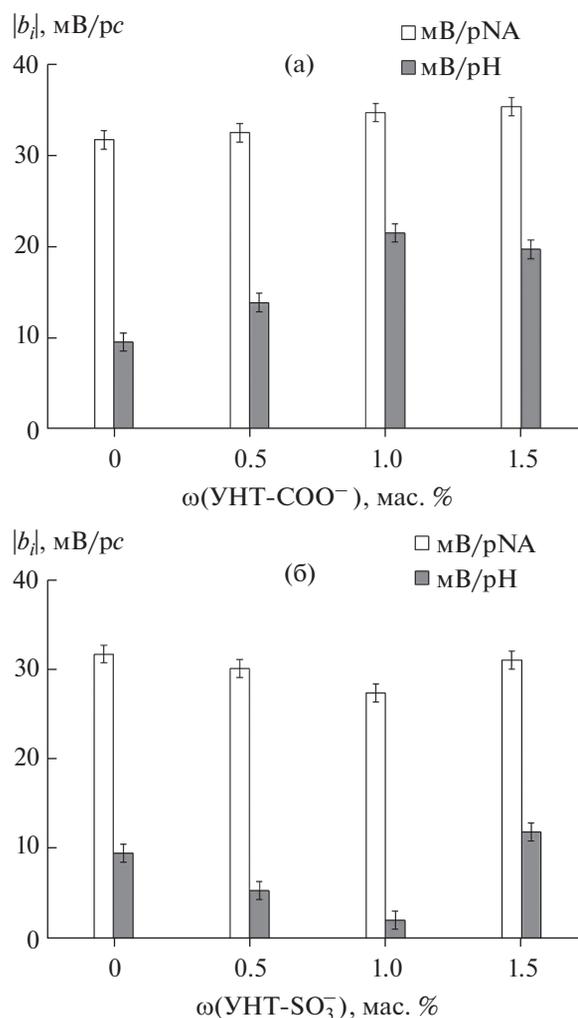
Увеличение влагосодержания и диффузионной проницаемости мембран при введении УНТ- $\text{COO}^-$  способствует поглощению цвиттер-ионов никотиновой кислоты из исследуемого раствора, что приводит к увеличению чувствительности ПД-сенсоров к ним (рис. 3а). Учитывая некоторое снижение ИОЕ модифицированных образцов, рост чувствительности ПД-сенсоров к ионам никотиновой кислоты также может свидетельствовать о влиянии на ее концентрацию в мембране гидрофобных взаимодействий между пиридиновым циклом и поверхностью УНТ. Однако одновременно с этим повышается чувствительность ПД-сенсоров к мешающим ионам гидроксония (рис. 3а). Возможно, встраивание катионов никотиновой кислоты в двойной электрический слой, сформированный сульфогруппами мембраны и катионами  $\text{K}^+$  (исходные мембраны находятся в  $\text{K}^+$ -форме), приводит к удалению друг от друга фиксированных групп и дополнительному расширению пор. В результате доступность сульфогрупп для ионов гидроксония повышается.

Чувствительность ПД-сенсоров на основе мембран, содержащих УНТ- $\text{SO}_3^-$ , соизмерима или несколько ниже, чем при использовании немодифицированного образца (рис. 3б). Видимо, из-за присутствия в порах мембран наночастиц УНТ- $\text{SO}_3^-$  возникают стерические ограничения

для дополнительной сорбции объемных цвиттер-ионов никотиновой кислоты. В то же время поступившие в мембрану частицы аналита могут взаимодействовать с сульфогруппами полимера и допанта, исключая ионы гидроксония из ионного обмена. При концентрации УНТ- $\text{SO}_3^-$  0.5 и 1.0 мас. % чувствительность ПД-сенсоров к ионам гидроксония снижается до 5.4 и 2.1 мВ/рС (рис. 3б), что позволяет использовать данные образцы для определения никотиновой кислоты без коррекции рН объекта анализа. Предел обнаружения никотиновой кислоты с помощью ПД-сенсоров на их основе составил  $1.0 \times 10^{-5}$  М.

Для анализа препаратов, содержащих никотиновую кислоту и  $\text{NaHCO}_3$ , выполняли градуировку ПД-сенсоров в растворах соответствующих компонентов с концентрациями от  $1.0 \times 10^{-4}$  до 0.1 М (рН 3.75–5.83). Коэффициенты градуировочных уравнений, разброс экспериментальных значений откликов ПД-сенсоров относительно значений откликов, полученных по градуировочным уравнениям, а также дисперсия воспроизводимости отклика представлены в табл. 3. Для исходного образца МФ-4СК чувствительность ПД-сенсоров к ионам  $\text{Na}^+$  ниже, чем к ионам никотиновой кислоты и дополнительно снижается при введении функционализированных УНТ (табл. 3). Это обусловлено высоким сродством аминогруппы никотиновой кислоты к сульфогруппам мембраны и является дополнительным подтверждением эффективности взаимодействия ионов никотиновой кислоты с сорбционными центрами полимера и допанта. Более высокие значения рН и присутствие ионов  $\text{Na}^+$  в многокомпонентных растворах приводит к снижению чувствительности ПД-сенсоров к ионам гидроксония по сравнению с таковой в индивидуальных растворах никотиновой кислоты (рис. 3, табл. 3). Общие тенденции изменения перекрестной чувствительности ПД-сенсоров к ионам никотиновой кислоты и гидроксония в исследованных индивидуальных и многокомпонентных растворах сходны, но во втором случае менее выражены (рис. 3, табл. 3). Наименьшая корреляция откликов ПД-сенсоров наблюдалась при использовании мембран МФ-4СК, содержащих 1.0 мас. % УНТ- $\text{COO}^-$  и УНТ- $\text{SO}_3^-$ , поэтому их выбрали для организации мультисенсорной системы.

**Анализ фармацевтических препаратов.** Согласно заявленному производителем составу препарата “Никотиновая кислота”, растворы для потенциометрического анализа, полученные растворением одной таблетки в 100 мл деионизованной воды, содержали  $0.41 \times 10^{-2}$  М никотиновой кислоты при рН  $3.801 \pm 0.009$ , а для спектрофотометрического —  $1.6 \times 10^{-4}$  М (одна таблетка на 2.5 л раствора в 0.1 М НСl). В табл. 4 представлены результаты



**Рис. 3.** Зависимость чувствительности ПД-сенсоров на основе мембран МФ-4СК/УНТ- $\text{COO}^-$  (а) и МФ-4СК/УНТ- $\text{SO}_3^-$  (б) к ионам никотиновой кислоты ( $\text{NA}^+$ ) и  $\text{H}_3\text{O}^+$  в водных растворах ( $1.0 \times 10^{-4}$ –0.1 М, рН 3.45–4.30).

определения ионов никотиновой кислоты в исследуемых растворах ( $c$ , М) и ее рассчитанные содержания в одной таблетке препарата ( $c$ , мг) обоими методами, а также результаты оценки правильности определения. Относительное стандартное отклонение результатов определения никотиновой кислоты с помощью ПД-сенсоров на основе мембран МФ-4СК, содержащих 0.5 и 1.0 мас. % УНТ- $\text{SO}_3^-$ , составило 5%, а относительная погрешность определения (относительно состава, заявленного производителем) — 0.8 и 1.3% (табл. 4). При этом погрешность определения никотиновой кислоты с помощью ПД-сенсоров на основе данных образцов относительно концентрации, найденной спектрофотометрически, составила 3 и 1.3% (табл. 4).

**Таблица 3.** Характеристики градуировочных уравнений ПД-сенсоров в растворах, содержащих никотиновую кислоту и  $\text{NaHCO}_3$  ( $1.0 \times 10^{-4}$ – $0.01$  М, рН 3.75–5.83)

Допант	$\omega$ (допант), мас. %	Уравнение	$\epsilon$ , мВ	$s_{\text{воспр}}^2$ , мВ <sup>2</sup>
–	–	$\Delta\varphi_D = -47.7 - 20.74\text{pNA} - 0.29\text{pH} - 13.88\text{pNa}$	0.02–5	6
УНТ- $\text{COO}^-$	0.5	$\Delta\varphi_D = -46.6 - 20.40\text{pNA} - 0.59\text{pH} - 14.01\text{pNa}$	0.05–6	5
	1.0	$\Delta\varphi_D = -65.5 - 23.07\text{pNA} + 2.3\text{pH} - 11.41\text{pNa}$	0.15–6	4
	1.5	$\Delta\varphi_D = -61.9 - 22.36\text{pNA} + 1.78\text{pH} - 12.73\text{pNa}$	0.7–7	5
УНТ- $\text{SO}_3^-$	0.5	$\Delta\varphi_D = -57.2 - 21.71\text{pNA} + 0.81\text{pH} - 12.66\text{pNa}$	0.3–6	3
	1.0	$\Delta\varphi_D = -55.2 - 22.67\text{pNA} + 0.77\text{pH} - 12.37\text{pNa}$	0.5–7	4
	1.5	$\Delta\varphi_D = -57.12 - 21.35\text{pNA} + 0.48\text{pH} - 12.63\text{pNa}$	0.3–6	4

**Таблица 4.** Результаты определения ионов никотиновой кислоты ( $\text{NA}^\pm$ ) и  $\text{Na}^+$  в препарате “Никотиновая кислота” (таблетки) с помощью ПД-сенсоров на основе мембран МФ-4СК, содержащих 0.5 и 1.0 мас. % УНТ- $\text{SO}_3^-$

Характеристика	Спектрофотометрия	МФ-4СК/0.5 мас. % УНТ- $\text{SO}_3^-$	МФ-4СК/1.0 мас. % УНТ- $\text{SO}_3^-$
$c(\text{NA}^\pm)$ , М (раствор препарата)	$(1.667 \pm 0.005) \times 10^{-4}$	$(0.40 \pm 0.02) \times 10^{-2}$	$(0.41 \pm 0.02) \times 10^{-2}$
$c(\text{NA}^\pm)$ , мг (препарат, 1 таблетка)	$51.29 \pm 0.16$	$50 \pm 2$	$51 \pm 2$
$s_r(\text{NA}^\pm)$ , %	0.5	5	5
Отн. погрешность, %	3	0.8	1.3

При разбавлении препарата “Никотиновая кислота БУФУС” (раствор для инъекций) в 50 и 1000 раз для потенциометрического и спектрофотометрического анализа соответственно теоретическая концентрация никотиновой кислоты в растворах составляет  $0.16 \times 10^{-2}$  М (рН  $5.66 \pm 0.02$ ) и  $0.81 \times 10^{-4}$  М. В табл. 5 представлены значения концентрации действующего и вспомогательного веществ, найденные с помощью двух массивов ПД-сенсоров (на основе мембран, содержащих 1.0 мас. % УНТ- $\text{COO}^-$  и 0.5 мас. % УНТ- $\text{SO}_3^-$ , и мембран, содержащих 1.0 мас. % УНТ- $\text{COO}^-$  и 1.5 мас. % УНТ- $\text{SO}_3^-$ ), а также концентрация никотиновой кислоты, установленная спектрофотометрически. Относительное стандартное отклонение определения ионов никотиновой кислоты с помощью данных массивов ПД-сенсоров составило 1.1 и 0.9%, а ионов  $\text{Na}^+$  – 1.2 и 1.0%. Для выбранных пар мембран относительная погрешность потенциометрического определения действующего вещества составила 5 и 3% относительно теоретической (табл. 5), а для результатов определения по стандартной методике она составила 13 и 11% соответственно (табл. 5).

Таким образом, достигнутые показатели правильности и воспроизводимости результатов определения никотиновой кислоты в фармацев-

тических препаратах с помощью ПД-сенсоров на основе мембран МФ-4СК с функционализированными УНТ находятся в тех же диапазонах, что и для известных вольтамперометрических сенсоров [7, 9, 10, 12] (табл. 1). Сравнение характеристик ПД-сенсоров с описанным в работе [13] потенциометрическим сенсором осложнено отсутствием для него оценки правильности и воспроизводимости результатов определения никотиновой кислоты. Рабочий диапазон рН для большинства описанных сенсоров [8, 11, 13] существенно отличается от рН растворов препаратов никотиновой кислоты, поэтому необходима корректировка рН объекта анализа. Градуировка ПД-сенсоров учитывает влияние на их отклик ионов гидроксония и позволяет определять катионы  $\text{Na}^+$ . Кроме того, предложенный способ не требует специальной подготовки материалов сенсоров к анализу и их градуировочные характеристики не претерпевают значимых изменений в течение длительного периода.

По сравнению с методиками, рекомендованными в фармакопейных статьях для анализа фармацевтических препаратов никотиновой кислоты, предложенные сенсоры характеризуются небольшой продолжительностью анализа, позволяют выполнять совместное определение действующего и вспомогательного веществ без дополнительных ре-

**Таблица 5.** Результаты определения ионов никотиновой кислоты ( $\text{NA}^{\pm}$ ) и  $\text{Na}^+$  в препарате “Никотиновая кислота БУФУС” (раствор для инъекций)

Характеристика	Спектрофотометрия	Массив ПД-сенсоров на основе мембран МФ-4СК	
		1.0 мас. % УНТ- $\text{COO}^-$ , 0.5 мас. % УНТ- $\text{SO}_3^-$	1.0 мас. % УНТ- $\text{COO}^-$ , 1.5 мас. % УНТ- $\text{SO}_3^-$
$c(\text{NA}^{\pm})$ , М (раствор препарата)	$(0.887 \pm 0.006) \times 10^{-4}$	$(0.1548 \pm 0.0017) \times 10^{-2}$	$(0.1583 \pm 0.0011) \times 10^{-2}$
$c(\text{Na}^+)$ , М (раствор препарата)	–	$(0.1760 \pm 0.0017) \times 10^{-2}$	$(0.1697 \pm 0.0014) \times 10^{-2}$
$c(\text{NA}^{\pm})$ , мг/мл (препарат)	$10.92 \pm 0.07$	$9.531 \pm 0.008$	$9.742 \pm 0.006$
$c(\text{NaHCO}_3)$ , мг/мл (препарат)	–	$7.392 \pm 0.006$	$7.126 \pm 0.005$
$s_r(\text{NA}^{\pm})$ , %	0.8	1.1	0.9
$s_r(\text{Na}^+)$ , %	–	1.2	1.0
Отн. погрешность, %	9	5	3

агентов и при невысокой степени разбавлении препарата.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации, грант № МД-5732.2021.1.3.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lukasova M., Hanson J., Tunaru S., Offermanns S.* Nicotinic acid (niacin): new lipid-independent mechanisms of action and therapeutic potentials // *Trends Pharmacol. Sci.* 2011. V. 32. № 12. P. 700.
2. *Sinthupoom N., Prachayasittikul V., Prachayasittikul S., Ruchirawat S., Prachayasittikul V.* Nicotinic acid and derivatives as multifunctional pharmacophores for medical applications // *Eur. Food Res. Technol.* 2015. V. 240. № 1. P. 1.
3. *Shin H., Kim B., Lee J.* Investigation of isotope dilution mass spectrometric (ID-MS) method to determine niacin in infant formula, breakfast cereals and multivitamins // *Food Chem.* 2013. V. 138. № 2–3. P. 1109.
4. *Shrivastava K., Patel D.K.* Quantitative determination of nicotinic acid in micro liter volume of urine sample by drop-to-drop solvent microextraction coupled to matrix assisted laser desorption/ionization mass spectrometry // *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 2011. V. 78. № 1. P. 253.
5. *Inamadugu J.K., Damaramadugu R., Mullangi R., Ponneri V.* Simultaneous determination of niacin and its metabolites – nicotinamide, nicotinuric acid and N-methyl-2-pyridone-5-carboxamide – In human plasma by LC-MS/MS and its application to a human pharmacokinetic study // *Biomed. Chromatogr.* 2010. V. 24. № 10. P. 1059.
6. *Wang L.-H.* Determination of nicotinic acid and metabolites in urine, cosmetics, and pharmaceuticals by high-performance liquid chromatography with novel electrochemical detection // *Anal. Lett.* 2016. V. 49. № 10. P. 1467.
7. *Alizadeh T., Amjadi S.* Indirect voltammetric determination of nicotinic acid by using a graphite paste electrode modified with reduced graphene oxide and a molecularly imprinted polymer // *Microchim. Acta.* 2017. V. 184. № 8. P. 2687.
8. *Wu J., Liu H., Lin Z.* Electrochemical performance of a carbon nanotube/La-doped  $\text{TiO}_2$  nanocomposite and its use for preparation of an electrochemical nicotinic acid sensor // *Sensors.* 2008. V. 8. № 11. P. 7085.
9. *Negut C.C., Stefanov C., Gugoasa L.A.D., van Staden J. (Koos) F.* Rapidly renewable graphite paste electrode modified with 5,10,15,20-tetrakis(4-methoxyphenyl)-21H,23H-porphine cobalt(II) for electrochemical determination of nicotinic acid // *J. Electroanal. Chem.* 2020. V. 863. Article 114063.
10. *Wang X., Yang N., Wan Q.* Cyclic voltammetric response of nicotinic acid and nicotinamide on a polycrystalline gold electrode // *Electrochim. Acta.* 2006. V. 52. № 1. P. 361.
11. *Yang N., Wang X.* Thin self-assembled monolayer for voltammetrically monitoring nicotinic acid in food // *Colloids Surf. B: Biointerfaces.* 2008. V. 61. № 2. P. 277.
12. *Ли Ж.-Я., Ван Ю.Ч., Лу Ж.П.* Электрохимическое поведение и вольтамперометрическое определение метола с применением электрода, модифицированного многостенными углеродными нанотрубками // *Электрохимия.* 2006. V. 42. № 1. P. 31 (*Lü S.* Voltammetric determination of nicotinic acid by glassy-carbon electrode modified with multiwall carbon nanotubes // *Russ. J. Electrochem.* 2006. V. 42. № 2. P. 163.)
13. *Stoica A.-I., Kleber C., Viñas C., Teixidor F.* Ion selective electrodes for protonable nitrogen containing analytes: Metallacarboranes as active membrane components // *Electrochim. Acta.* 2013. V. 113. P. 94.
14. *Cuartero M., Crespo G.A.* All-solid-state potentiometric sensors: A new wave for in situ aquatic research // *Curr. Opin. Electrochem.* 2018. V. 10. P. 98.
15. *Safronova E., Safronov D., Lysova A., Parshina A., Bobreshova O., Pourcelly G., Yaroslavtsev A.* Sensitivity of potentiometric sensors based on Nafion®-type membranes and effect of the membranes mechanical, thermal, and hydrothermal treatments on the on their properties // *Sens. Actuators B: Chem.* 2017. V. 240. P. 1016.

16. *Safronova E., Parshina A., Kolganova T., Bobreshova O., Pourcelly G., Yaroslavtsev A.* Potentiometric sensors arrays based on perfluorinated membranes and silica nanoparticles with surface modified by proton-acceptor groups, for the determination of aspartic and glutamic amino acids anions and potassium cations // *J. Electroanal. Chem.* 2018. V. 816. P. 21.
17. *Safronova E., Parshina A., Kolganova T., Yelnikova A., Bobreshova O., Pourcelly G., Yaroslavtsev A.* Potentiometric multisensory system based on perfluorosulfonic acid membranes and carbon nanotubes for sulfacetamide determination in pharmaceuticals // *J. Electroanal. Chem.* 2020. V. 873. P. 114435.
18. *Титова Т.С., Юрова П.А., Колганова Т.С., Стенина И.А., Паршина А.В., Бобрешова О.В., Ярославцев А.Б.* Потенциометрические сенсоры на основе мембран Nafion, модифицированных PEDOT, для определения прокаина, лидокаина и бупивакаина в водных растворах и фармацевтических препаратах // *Журн. аналит. химии.* 2020. Т. 75. № 8. С. 750. (*Titova T.S., Yurova P.A., Kolganova T.S., Stenina I.A., Parshina A.V., Bobreshova O.V., Yaroslavtsev A.B.* Potentiometric sensors based on nafion membranes modified by PEDOT for determining procaine, lidocaine, and bupivacaine in aqueous solutions and pharmaceuticals // *J. Anal. Chem.* 2020. V. 75. № 8. P. 1072.)
19. *Паршина А.В., Титова Т.С., Евдокимова Д.Д., Бобрешова О.В., Сафронова Е.Ю., Прихно И.А., Ярославцев А.Б.* Гибридные материалы на основе мембран МФ-4СК и углеродных нанотрубок: транспортные свойства и характеристики ПД-сенсоров в растворах гидрофобных аминокислот // *Мембраны и мембранные технологии.* 2019. Т. 9. № 4. С. 256. (*Parshina A.V., Titova T.S., Evdokimova D.D., Bobreshova O.V., Safronova E.Y., Prikhno I.A., Yaroslavtsev A.B.* Hybrid materials based on MF-4SC membranes and carbon nanotubes: Transport properties and characteristics of DP-sensors in hydrophobic amino acid solutions // *Membr. Membr. Technol.* 2019. V. 1. P. 220.)
20. *Beitollahi H., Movahedifar F., Tajik S., Jahani S.* A review on the effects of introducing CNTs in the modification process of electrochemical sensors // *Electroanalysis.* 2019. V. 31. № 7. P. 1195.
21. *Вольфкович Ю.М.* Емкостная деионизация воды (обзор) // *Электрохимия.* 2020. Т. 56. С. 20. (*Volfkovich Yu.M.* Capacitive deionization of water (a review) // *Russ. J. Electrochem.* 2020. V. 56. P. 18.)
22. *Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A.* Carbon coating of electrode materials for lithium-ion batteries // *Surface Innovations.* 2021. V. 9. P. 92
23. *Prikhno I.A., Safronova E.Y., Yaroslavtsev A.B.* Hybrid materials based on perfluorosulfonic acid membrane and functionalized carbon nanotubes: Synthesis, investigation and transport properties // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2016. V. 41. № 34. P. 15585.
24. *Fu Q., Gao B., Dou H., Hao L., Lu X., Sun K., Jiang J., Zhang X.* Novel non-covalent sulfonated multiwalled carbon nanotubes from p-toluenesulfonic acid/glucose doped polypyrrole for electrochemical capacitors // *Synth. Met.* 2011. V. 161. № 5-6. P. 373.
25. *Safronova E.Y., Pourcelly G., Yaroslavtsev A.B.* The transformation and degradation of Nafion® solutions under ultrasonic treatment. The effect on transport and mechanical properties of the resultant membranes // *Polym. Degrad. Stab.* 2020. V. 178. P. 109229.
26. *Сарапулова В.В., Клевцова А.В., Письменская Н.Д.* Электростатические взаимодействия ионообменных материалов с антоцианами в процессах их сорбционного и электродиализного извлечения из жидких сред // *Мембраны и мембранные технологии.* 2020. Т. 10. № 4. С. 281. (*Sarapulova V.V., Klevtsova A.V., Pismenskaya N.D.* Electrostatic interactions of ion-exchange materials with anthocyanins in the processes of their sorption and electro dialysis extraction from liquid media // *Memb. Membr. Technol.* 2020. V. 2. P. 272.)

УДК 543.612:537.228:665.73

## ПРИМЕНЕНИЕ “ЭЛЕКТРОННОГО НОСА” НА ПЬЕЗОСЕНСОРАХ ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ ФАКТОВ ФАЛЬСИФИКАЦИИ БЕНЗИНОВ С РАЗНЫМ ОКТАНОВЫМ ЧИСЛОМ

© 2022 г. Т. А. Кучменко<sup>а</sup>, \*, Р. П. Лисицкая<sup>б</sup>, В. С. Шабельский<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Воронежский государственный университет инженерных технологий  
просп. Революции, 19, Воронеж, 394000 Россия

<sup>б</sup>Военно-воздушная академия им. проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина  
ул. Старых Большевиков, 54а, Воронеж, 394064 Россия

\*e-mail: tak1907@mail.ru

Поступила в редакцию 01.04.2021 г.

После доработки 18.04.2021 г.

Принята к публикации 23.08.2021 г.

Обоснован и продемонстрирован подход к созданию устройства для установления фактов грубой фальсификации бензинов путем подмены их части топливом с меньшим октановым числом на основе изучения особенностей сорбции легколетучих соединений из равновесной газовой фазы над бензинами с различным октановым числом (АИ-92, АИ-95) на модификаторах электродов массчувствительных сенсоров. Полученные результаты позволили выбрать три наиболее чувствительных и селективных к микропримесям покрытия, по-разному сорбирующих соединения легколетучей фракции бензина. Предложены простые регистрируемые и рассчитываемые сигналы “электронного носа”  $S_{\Sigma}$ ,  $S_{\tau}$ ,  $A(i/j)$ ,  $A_S(\tau_1/\tau_2)$ , позволяющие получить информацию о составе пробы бензина и оценить изменение состава при добавлении топлива другого вида или марки. Алгоритм расчета и принятия решения несложен и может быть запрограммирован в микросхеме мобильного устройства. Показана возможность внедрения анализатора газов “электронный нос” на пьезовесах в систему контроля качества топлива для установления факта фальсификации высокооктановых бензинов путем добавления бензина с более низким октановым числом и оценить количество добавки. Для анализа в режиме *in situ* специалистами или необученными пользователями разработан способ, позволяющий максимально просто оценить факт фальсификации при содержании добавки от 6 до 50 об. % с погрешностью не более 12%.

**Ключевые слова:** анализ, топливо, бензин, фальсификация, тест-система, химические сенсоры, “электронный нос”.

DOI: 10.31857/S0044450222020074

Современные автомобильные бензины представляют собой смеси легколетучих углеводородов, полученные в зависимости от марки бензина прямой перегонкой, каталитическим крекингом, гидрокрекингом, каталитическим риформингом, алкилированием и другими способами переработки нефти [1, 2]. Все компоненты бензинов состоят из смеси индивидуальных углеводородов различных классов с числом углеродных атомов  $C_4$ – $C_{12}$ . Например, методом газовой хроматографии на высокоэффективных капиллярных колонках в бензине каталитического крекинга идентифицировано около 250 летучих веществ (алканов линейного и разветвленного строения, алкенов, моно- и бициклических нафтен, ароматических углеводородов) [3].

Химический состав бензинов крекинга определяет их свойства: химическую стабильность и

октановое число (ОЧ). Стабильность бензинов зависит от присутствия в них непредельных углеводородов. Высокие ОЧ каталитических бензинов обусловлены наличием значительного количества изоалканов в легких фракциях и ароматических углеводородов в высших фракциях и характеризуют детонационную стойкость топлива [4]. Согласно ГОСТу [5] в зависимости от значения ОЧ различают марки бензинов АИ-80, АИ-92, АИ-95, АИ-98, соответствующие техническим требованиям европейского стандарта EN 228:2008 для автомобильных бензинов марок АИ-92-К5-Евро, АИ-95-К5-Евро, АИ-98-К5-Евро (СТБ 1656-2016).

Производство моторных топлив в России регламентируется ГОСТами [5–8], которые предназначены главным образом для контроля выпускаемой продукции и оптимизации технологических процессов на нефтеперерабатывающих заводах

(НПЗ). Крупные заводы дорожат сложившейся репутацией, и часто заводские технические условия даже жестче требований ГОСТа. Однако реализуют углеводородное топливо не только крупные НПЗ, но и предприятия, которые не занимаются нефтепереработкой, а производят бензин из закупленных нефтепродуктов. Кроме того, при транспортировке или на автозаправочной станции состав качественного топлива может измениться, и потребитель получит фальсифицированный продукт. По разным оценкам экспертов контрафактное топливо может составлять до 30% в крупных городах и до 70% на периферии [9].

Самый простой и наиболее распространенный способ фальсификации автомобильных бензинов – это смешивание бензина с высоким ОЧ с низкооктановым или даже с суррогатом [10]. Так, например, вместо бензина марки АИ-95 может быть реализован бензин с ОЧ 92 и менее или их смеси.

Установление фактов фальсификации смешиванием высокооктанового бензина с низкооктановым проводится стандартными испытаниями определения ОЧ с привлечением квалифицированных специалистов на специальных установках типа CFR и УИТ [11] или газохроматографическими методами анализа [12–14]. Госстандартом Республики Беларусь разработана и аттестована методика газохроматографического определения параметров автомобильных бензинов [12, 15]. Известна методика установления фальсификации бензинов с применением ВЭЖХ на микроколонных хроматографах [16].

Определение структурного и фракционного состава бензинов, а также исследование спектральных свойств индивидуальных углеводородов проводят методом ИК-спектроскопии [14, 17, 18]. Известно несколько методов ASTM, в которых применяется ИК-спектрометрия, например, для определения в бензинах содержания метил-*трет*-бутилового эфира, его аналогов и ароматических соединений [19, 20].

Идентификация марки и контроль качества бензинов – одна из актуальных проблем особенно для потребителей в местах реализации. Аналитический обзор существующих методов идентификации нефтепродуктов показал ряд их несомненных преимуществ, однако такой анализ трудоемок, сопряжен с применением сложного дорогостоящего оборудования и непригоден для анализа в режиме *in situ*.

Перспективным с точки зрения организации контроля качества автомобильного топлива является разработка портативных приборов и объективных экспресс-методик, позволяющих по отдельным результатам, их совокупности или рассчитанным на их основе критериям судить о грубой фальсификации бензина путем смешива-

ния топлива. К таким устройствам относятся химические сенсоры.

Отдельные химические сенсоры и их массивы после предварительного обучения по набору тест-соединений – маркерам состояния широко применяют для оценки качества топлива [21, 22], экологического мониторинга различных сред [23–25].

Работа мультисенсорного анализатора газов “электронный нос” основана на принципе пьезокварцевого микровзвешивания, где в результате взаимодействия летучих компонентов аналита с сорбционным покрытием электродов кварца АТ-среза происходит преобразование аналитического сигнала в физический – изменение частоты колебаний пьезорезонатора ( $\Delta F$ , Гц).

В последние годы при рутинном анализе наблюдается тенденция сравнения не покомпонентного состава проб, а их общего профиля – совокупности соединений, так называемого “образа” объекта, отражающего содержание и соотношение отдельных классов соединений. Для объективной качественной и количественной оценки легколетучей фракции бензина предложено применение анализатора газов “электронный нос” на пьезовесах с разновеликой избирательностью и чувствительностью массива сенсоров к отдельным классам углеводородов.

Цель настоящей работы – разработка малозатратного способа установления факта фальсификации бензинов при смешивании топлива с разным ОЧ на основе качественных и количественных критериев анализатора газов “электронный нос” с набором сенсоров пьезорезонансного типа. В ходе исследования решали следующие задачи:

- подбор чувствительных покрытий электродов пьезокварцевых резонаторов (ПКР), по-разному сорбирующих соединения легколетучей фракции бензина;
- обоснование параметров для оценки эффективности сорбции паров легколетучих веществ (ЛЛВ) бензина;
- выбор качественных и количественных критериев реакции массива сенсоров на пробы – носителей информации о составе бензина для объективной оценки и оцифровке состава ЛЛВ бензина для обеспечения воспроизводимости показателей качества и установления аутентичности топлива.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Детектирующее устройство “электронный нос” на пьезовесах “МАГ-8” (ООО “СНТ”, Россия) состоит из массива химических сенсоров на основе шести ПКР объемных акустических волн с собственной частотой колебаний  $F_0 = 10$  МГц, на электроды которых нанесены специфические сорбенты: триоктилфосфиноксид (ТОФО, синте-

зирован в ИНХ СО РАН, Новосибирск), дициклогексан-18-краун-6 (**18К6**), ди- $\beta$ , $\beta'$ -цианэтоксидиэтиловый эфир (**ДЦЭДЭЭ**) и хроматографические фазы (Alfa Aesar, США): полиэтиленгликольадипинат (**ПЭГА**), полиоксиэтилен(21)-сорбитан-моноолеат, Tween-40 (**Tween**), октилполиэтоксифенол, Тритон X-100 (**TX-100**) массой 10–13 мкг. Выбор модификаторов электродов ПКР обусловлен избирательным средством неполярных и малополярных соединений, составляющих легколетучую фракцию бензинов, к некоторым стандартным хроматографическим фазам и специфическим сорбентам различной полярности.

Выбранные на предварительных стадиях модификаторы электродов ПКР характеризуются высокой устойчивостью пленок без обновления (возможно проведение 150–200 циклов сорбции/десорбции): потеря пленки по массе после 150 циклов сорбции не превышает 0.5%. Воспроизводимость результатов измерений оценивали для наиболее информативных и активных пленок-модификаторов. Так, для пленок 18К6, ТОФО и Tween при анализе равновесной газовой фазы (**РГФ**) над пробами бензина относительное среднее стандартное отклонение  $s_r$  не превышает 0.015–0.02, относительная погрешность составляет 2–4%. В рекомендуемых условиях инъекции паров в закрытую ячейку детектирования погрешность измерения на выбранном массиве сенсоров не превышает 5%.

Объекты анализа: автомобильный бензин марок АИ-92, АИ-95 разных производителей. В качестве стандартов для имитации фальсифицированных проб бензинов изучали смеси бензина АИ-92 с бензином АИ-95 в объемных соотношениях 1 : 4, 1 : 3, 1 : 1, 3 : 1. Анализируемые образцы бензина помещают в герметично закрытый пробоотборник, после насыщения паров в течение 20 мин отбирают 2 см<sup>3</sup> РГФ и инжестируют в ячейку детектирования “электронного носа” объемом 60 см<sup>3</sup> с установленным в ней массивом сенсоров. В программном обеспечении “MAGSoft” одновременно фиксируют отклики всех сенсоров ( $\Delta F$ , Гц) в течение 60 с с дискретностью 1 с в виде хроночастотограмм, проводят статистическую обработку результатов измерений.

В качестве основных критериев для оценки различия летучих соединений анализируемых проб бензина и проб-имитаторов фальсифицированных бензинов выбрали следующие характеристики массива сенсоров и их производные:

- максимальный аналитический сигнал сенсора ( $\Delta F_i^{\max}$ , Гц), характеризующий эффективность сорбции паров на тонких пленках сорбентов и чувствительность сорбционного покрытия

сенсора и применяемый в расчете этих параметров; круговые диаграммы – “визуальные отпечатки” максимальных откликов  $\Delta F_i^{\max}$  сенсоров в РГФ над образцами за выбранное время измерения, которые позволяют установить степень идентичности состава топлива;

- параметр эффективности сорбции паров бензина  $A(i/j)$  – отношение максимальных от-

кликов отдельных сенсоров  $A(i/j) = \frac{\Delta F_i^{\max}}{\Delta F_j^{\max}}$  (где  $i$ ,

$j$  – различные сорбенты – модификаторы электродов), который позволяет оценить соотношение в пробе концентраций различных классов соединений и является мерой сродства двух сорбентов к определенному веществу или смеси [26];

- кинетические “визуальные отпечатки” – круговые диаграммы, зависимость сигналов выбранных или всех сенсоров от времени  $\Delta F_i = f(\tau, c)$ ;

- площадь “визуального отпечатка” – количественный критерий, который определяется суммарной массой ЛЛВ, адсорбированных тонкими пленками сорбентов за все время измерения ( $S_{\Sigma}$ , Гц · с) или за определенный промежуток времени ( $S_{\tau}$ , Гц · с), и пропорционален их концентрации в РГФ над образцом;

- кинетический критерий  $A_S(\tau_1/\tau_2)$  – отношение площади под хроночастотограммой в определенные моменты сорбции ЛЛВ бензина  $A_S(\tau_1/\tau_2) = S_{(\tau_1)}/S_{(\tau_2)}$ , характеризующий качественное и количественное постоянство состава смесей, а по сути – постоянство скоростей накопления паров сорбентом в разное время измерения.

Для оценки чувствительности сенсоров к парам бензинов рассчитывали относительную масс-чувствительность микровзвешивания ( $S_m$ , Гц · м<sup>3</sup>/мг) как отношение аналитического сигнала сорбции паров бензина ( $\Delta F_i^{\max}$ , Гц) к его концентрации в околосенсорном пространстве ( $c$ , мг/м<sup>3</sup>). Концентрацию паров бензина в ячейке детектирования при 25°C вычисляли по приведенному уравнению Менделеева–Клапейрона [27]:

$$c = 1.22 \times 10^4 \frac{p_i M V_1}{P T V_2}, \quad (1)$$

где  $M$  – молярная масса органических веществ, г/моль;  $p_i$  – давление насыщенных паров бензина, кПа;  $P$  – атмосферное давление, кПа;  $T$  – абсолютная температура, К;  $V_1$  – объем вводимой пробы, содержащей пары бензина, см<sup>3</sup>;  $V_2$  – объем ячейки детектирования, см<sup>3</sup>.

Давление насыщенных паров бензина ( $p_i$ , кПа) рассчитывали по уравнению Антуана:

$$\lg p_i = A - \frac{B}{t + C}, \quad (2)$$

**Таблица 1.** Физические показатели плотности ( $\rho^{20}$ ) и кинематической вязкости ( $\nu$ ) бензинов и их смесей ( $n = 3$ ,  $P = 0.95$ )

Марка бензина	$\rho^{20}$ , г/см <sup>3</sup>	$\nu$ , мм <sup>2</sup> /с
АИ-92	$0.7650 \pm 0.0012$	$0.8620 \pm 0.0015$
АИ-95	$0.7495 \pm 0.0012$	$0.7915 \pm 0.0015$
АИ-95 + 25% АИ-92	$0.7533 \pm 0.0013$	$0.8140 \pm 0.0014$
АИ-95 + 50% АИ-92	$0.7575 \pm 0.0012$	$0.8255 \pm 0.0012$

где  $t$  – температура, °С;  $A, B, C$  – константы [28].

Статическую надежность всех применяемых параметров и аналитических сигналов оценивали по критериям Стьюдента и Фишера ( $n = 4-5$ ,  $P = 0.95$ ).

Для сглаживания случайного шума и влияния внешних условий на сигналы сенсоров при тест-оценке качества бензина и количественного определения объемной доли возможной добавки бензина иной марки применяли прием преобразования исходных данных – относительную нормировку интегрального аналитического сигнала массива сенсоров – площади “визуальных отпечатков”. Выборка данных пьезокварцевого микровзвешивания (значения  $S_{\Sigma}$ ) паров девяти различных проб бензина АИ-92 и 9 проб бензина АИ-95 от трех производителей, отобранных на автозаправочных станциях из разных партий в течение месяца, и усредненного уровня 36 вариаций исходного топлива и смесей бензинов в разных объемных соотношениях приводили к виду, удобному для сравнения результатов анализа. Линейное преобразование данных в диапазоне [0...1] выполняли по методу “минимакс”:

$$\tilde{S} = \frac{S_{\Sigma} - S_{\min}}{S_{\max} - S_{\min}}, \quad (3)$$

где  $\tilde{S}$  – нормированное значение площади “визуального отпечатка” аналитических сигналов сенсоров;  $S_{\min}$  и  $S_{\max}$  – значение площади “визуального отпечатка” для проб без признаков (образцы бензина АИ-95 в отсутствие добавок другого бензина) и с максимальными признаками примесей бензина марки АИ-92 соответственно.

По методикам ГОСТ [29, 30] определяли физические показатели бензинов и их смесей – плотность ( $\rho^{20}$ , г/см<sup>3</sup>) денсиметрическим методом и кинематическую вязкость ( $\nu$ , мм<sup>2</sup>/с) капиллярным вискозиметром ВПЖ-2.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При определении основных физических показателей (плотность, кинематическая вязкость) бензинов и их смесей (табл. 1), установлено, что по данным характеристикам исследуемые нефте-

продукты соответствуют стандартам [29, 30]. Однако такие показатели, как, например, плотность бензинов в большей степени зависят от технологического регламента НПЗ, условий каталитического крекинга, каталитического риформинга или платформинга бензинов и не являются определяющими для бензинов с высоким ОЧ (по ГОСТ 33364-2015 для всех высокооктановых бензинов значения плотности составляют 0.725–0.780 г/см<sup>3</sup> [29]). Физические показатели неинформативны и не дают возможности распознать принадлежность бензина к той или иной марке, поэтому портативные рефрактометры или денсиметры не могут быть применены для установления фальсификации бензина на месте реализации или контроля качества.

Для анализа бензина массивом химических сенсоров важен выбор чувствительных слоев преобразователей (модификаторов), позволяющих оценить различие в составе ЛЛВ в РГФ над образцами. Для установления качественных и количественных особенностей взаимодействия легколетучих углеводородов и их производных в РГФ с покрытиями электродов предварительно оценили их сорбционную емкость и чувствительность к парам ЛЛВ и на основе сформированной базы данных [31–33] выбрали оптимальные сорбенты.

В идентичных условиях изучали кинетику сорбции паров бензинов марки АИ-92 и АИ-95 на шести тонких пленках-модификаторах электродов ПКР. Получили аналитические сигналы массива сенсоров в процессе сорбции ЛЛВ в виде выходных кинетических кривых и “визуальных отпечатков” максимальных сигналов сенсоров (табл. 2).

Исследуемые автомобильные бензины близки по составу, но различаются количественным соотношением компонентов [14] (углеводороды парафинового и нафтенового рядов, ароматические и полиароматические углеводороды, добавки эфиров и спиртов). В методологии интегральных методов анализа, к которым относится пьезокварцевое микровзвешивание смесей паров на массивах разноселективных сенсоров, установление покомпонентного состава не требуется. Изменение концентрации отдельных групп компонентов топлива надежно фиксируется в значениях качественных показателей – параметрах  $A(i/j)$ .

**Таблица 2.** Результаты микровзвешивания паров бензина массивом сенсоров электронного носа ( $n = 4$ ,  $P = 0.95$ )

Показатель	Марка бензина	
	АИ-92	АИ-95
“Визуальный отпечаток” максимальных откликов массива сенсоров в парах бензина		
$S_{\Sigma}$ , Гц с	1810 ± 20	1906 ± 22
$c$ , мг/м <sup>3</sup>	21.7	24.7

Также может изменяться и первичный, наиболее легко регистрируемый количественный критерий эффективности сорбции ЛЛВ на фазах модификаторов сенсоров, – площадь “визуального отпечатка”  $S_{\Sigma}$  сигналов массива. Различие статистически надежных величин  $S_{\Sigma}$  для двух марок бензина подтверждает более сложный, по сравнению с бензином АИ-92, состав летучей фракции бензина АИ-95, в которой содержатся высокооктановые добавки ароматических углеводородов, алкильных эфиров или спиртов. В пробе бензина марки АИ-95 фиксируется более высокое содержание кислородсодержащих добавок, что подтверждают различия в сигналах сенсоров на основе Tween, ДЦЭДЭЭ, ТХ-100. Зависимость  $S_{\Sigma}$  от концентрации паров бензина в ячейке детектирования согласуется с эмпирическими данными определения давления насыщенных паров автомобильного бензина разных марок и производителей [34], где опытным путем установлено, что давление насыщенных паров бензина АИ-92 ниже, чем для АИ-95 для нескольких производителей (Газпром, Роснефть, Лукойл).

Известно [35], что форма “визуального отпечатка” определяется качественным составом летучей фракции пробы бензина и соотношением концентраций различных классов соединений, а сравнение абсолютных сигналов сенсоров позволяет оценить долю отдельных классов соединений в пробе. Однако даже для индивидуальных проб бензинов отклики сенсоров  $\Delta F_i^{\max}$  являются недостаточно чувствительными критериями для идентификационной принадлежности бензина к той или иной марке. Степень идентичности интегральных сигналов массива сенсоров, которая рассчитывается автоматически в программном обеспечении “электронного носа”, при сравнении проб бензинов разных марок и проб при их

смешивании составляет 62–80%. Этот параметр отражает попадание в доверительный интервал откликов в каждый момент времени каждого сенсора в массиве при регистрации смесей ЛЛВ. Отдельно рассчитывается относительное различие интегральных параметров “визуальных отпечатков” сигналов сенсоров. Среди всех регистрируемых параметров между величиной  $S_{\Sigma}$  и объемом РФФ над пробами бензинов и их смесей в ячейке детектирования установлена устойчивая корреляция. Также отмечены некоторые геометрические особенности “визуальных отпечатков”, т.е. в соотношении концентраций разных классов соединений. Различия можно увеличить новыми подходами к обработке данных от массива сенсоров с перекрестной избирательностью.

Повысить информативность результатов измерений выбранного массива сенсоров можно с помощью идентификационного параметра эффективности сорбции паров  $A(i/j)$  как меры сродства двух сорбентов к смеси летучих углеводородов. Рассчитали параметры  $A(i/j)$  для всех возможных 15 сочетаний сенсоров (табл. 3). Анализ полученных значений для выбранного массива сенсоров позволил определить в качестве идентификационных только несколько параметров:  $A(18K6/ПЭГА)$ ,  $A(18K6/ТХ-100)$ ,  $A(ТОФО/ПЭГА)$ ,  $A(ТОФО/Tween)$ ,  $A(ДЦЭДЭЭ/Tween)$ . Выделили параметры  $A(i/j)$ , позволяющие установить отличия в сорбции отдельных групп органических соединений в парах бензинов: 18K6 (1) – специфический сорбент на полярные соединения, ДЦЭДЭЭ (3) – электрофильная хроматографическая фаза и Tween (5) – неионный поверхностно-активный сорбент.

Алгоритм считывания сигналов и формирования “визуальных отпечатков”, а также количество сенсоров в массиве по полученным данным оптимизировали для достижения максимального

**Таблица 3.** Параметры эффективности сорбции легколетучих веществ бензина  $A(i/j)$  на тонких пленках сорбентов ( $n = 4-5, P = 0.95$ )

$A(i/j)$	Марка бензина	
	АИ-92	АИ-95
$A(18K6/ТОФО)$	$1.1 \pm 0.1$	$1.0 \pm 0.1$
$A(18K6/ДЦЭДЭЭ)$	$0.55 \pm 0.02$	$0.50 \pm 0.02$
$A(18K6/ПЭГА)$	$5.5 \pm 0.2$	$4.6 \pm 0.2$
$A(18K6/Tween)$	$0.35 \pm 0.02$	$0.39 \pm 0.02$
$A(18K6/ТХ-100)$	$0.74 \pm 0.03$	$0.66 \pm 0.05$
$A(ТОФО/ДЦЭДЭЭ)$	$0.52 \pm 0.03$	$0.50 \pm 0.03$
$A(ТОФО/ПЭГА)$	$5.3 \pm 0.2$	$4.6 \pm 0.2$
$A(ТОФО/Tween)$	$0.33 \pm 0.02$	$0.40 \pm 0.02$
$A(ТОФО/ТХ-100)$	$0.69 \pm 0.03$	$0.67 \pm 0.03$
$A(ДЦЭДЭЭ/ПЭГА)$	$10.0 \pm 0.3$	$9.1 \pm 0.3$
$A(ДЦЭДЭЭ/Tween)$	$0.64 \pm 0.04$	$0.76 \pm 0.05$
$A(ДЦЭДЭЭ/ТХ-100)$	$1.3 \pm 0.1$	$1.3 \pm 0.1$
$A(ПЭГА/Tween)$	$0.06 \pm 0.01$	$0.08 \pm 0.01$
$A(ПЭГА/ТХ-100)$	$0.12 \pm 0.01$	$0.15 \pm 0.02$
$A(Tween/ТХ-100)$	$2.0 \pm 0.2$	$1.7 \pm 0.10$

различия “визуальных отпечатков” для разных проб РГФ бензинов. Это привело к сокращению числа измерительных элементов и дало возможность уменьшить размеры ячейки детектирования, число микросхем, корпус мобильного прибора.

Рассчитали относительную масс-чувствительность пьезосенсоров (табл. 4). Изученные модификаторы различаются по чувствительности к ЛЛВ бензинов, причем наибольшей чувствительностью характеризуется сенсор на основе Tween. В то же время наилучшими дифференцирующими свойствами по отношению к ЛЛВ бензинов характеризуется сенсор с фазой ДЦЭДЭЭ.

Наиболее полно различия чувствительности и селективности к компонентам бензинов отражают кинетические “визуальные отпечатки” сигналов сенсоров (временные диаграммы) в первые моменты сорбции летучих веществ (до 15 с), когда происходит лэнгмюровское наполнение сорбента веществом. На рис. 1 представлены кинетические “визуальные отпечатки” откликов трех наиболее

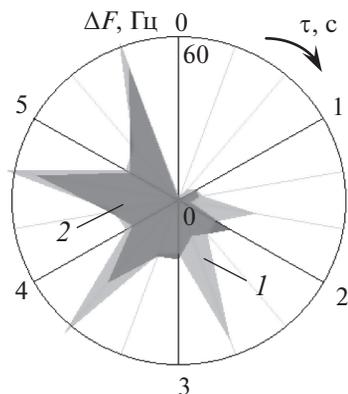
информативных сенсоров за первые 5 с сорбции. Степень идентичности интегральных сигналов сенсоров не превышает 60%, относительная разность площадей “визуальных отпечатков” ( $S_r, Гц \cdot с$ ) сигналов сенсоров составляет 30.0%, что подтверждает правильность оптимизации состава измерительных элементов в массиве. При этом сильно изменяется геометрия диаграммы развертки сигналов сенсора, отражающая различие в качественном составе смеси паров. Такое представление сигналов выбранных сенсоров, по сравнению с визуализацией максимальных сигналов, позволяет в большей степени различить пробы как исходных бензинов с разными ОЧ, так и их смесей.

В идентичных условиях изучали кинетику сорбции равновесных газовых фаз над пробами имитаторами фальсифицированных бензинов на основе бензина АИ-95 с добавлением бензина АИ-92 в объемных долях 25, 33, 50 и 75 об. %. Выбрали различное время сорбции ЛЛВ бензинов: 5, 30 и 60 с. Сопоставили неравновесные (5 с) и равновесные (60 с) отклики массива сенсоров в парах бензинов. Установлено, что за полное время сорбции веществ сигналы массива сенсоров и их расчетные характеристики малоразличимы. На рис. 2 приведены временные диаграммы сенсоров в парах бензина АИ-95 и смесей, имитирующих фальсификаты, в первые 5 с сорбции.

Установлено, что при малой объемной доле АИ-92 в бензине АИ-95 реакция сенсоров на смесь ЛЛВ в РГФ существенно различается. Эффект низких концентраций достаточно часто

**Таблица 4.** Оценка масс-чувствительности ( $S_m \times 10^2, Гц м^3/мг$ ) сенсоров на основе 18К6, ДЦЭДЭЭ и Tween

Марка бензина	$c, мг/м^3$	Сенсоры с фазами		
		18К6	ДЦЭДЭЭ	Tween
АИ-92	21.7	$97 \pm 3$	$199 \pm 2$	$236 \pm 8$
АИ-95	24.7	$85 \pm 2$	$162 \pm 3$	$270 \pm 10$



**Рис. 1.** Сравнение кинетических “визуальных отпечатков” сигналов сенсоров 18К6, ДЦЭДЭЭ и Tween в парах бензинов АИ-95 (1) и АИ-92 (2).

встречается в практике газовых пьезосенсоров и, как правило, не учитывается для установления различий в реальных объектах [35] из-за большой погрешности воспроизведения микроконцентраций при градуировке. Однако именно прямое взвешивание паров на пьезосенсорах сочетает само по себе высокочувствительное детектирование молекул и возможность разделения информации о составе смеси за счет особенностей сорбции на модификаторах с ограниченной малой площадью и минимальным временем контакта с парами. При введении в высокооктановый бензин бензина АИ-92 наблюдается синергетический эффект изменения интегрального аналитического сигнала (площадь кинетического “визуального отпечатка”) при любых соотношениях объемов топлив (рис. 3). При введении более 60 об. % бензина АИ-92 в АИ-95 особенности состава микропримесей обоих видов топлива сглаживаются и различия не фиксируются.

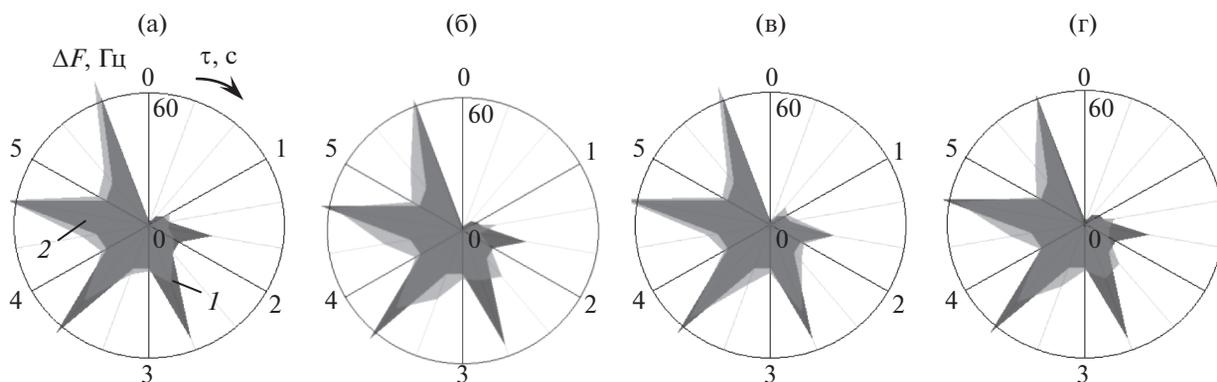
Максимальный синергетический эффект достигается при соотношении бензинов 1 : 1, закономерность сохраняется при регистрации интегрального аналитического сигнала  $S$  как за 30 с, так и за полное время сорбции 60 с (рис. 3). Сравнение изменения площади “визуальных отпечатков” максимальных сигналов всех сенсоров за полное время измерения ( $S_{\Sigma}$ , Гц · с) и кинетических “визуальных отпечатков” сигналов трех самых информативных сенсоров за 30 с сорбции ( $S_{30}$ , Гц · с) показало идентичность полученных результатов. Это подтверждает правильность выбора информативных участков формирования аналитических сигналов сенсоров во времени.

Параболический характер кривых в широком диапазоне соотношений бензинов разных марок обуславливает возможность неоднозначного заключения о содержании добавки. Так, одному значению аналитического сигнала (например, 3000 Гц · с) соответствует два принципиально разных состава смеси: с меньшим (порядка  $(35 \pm 2)$  об. %) и большим (порядка  $(64 \pm 2)$  об. %) содержанием бензина АИ-92 и АИ-95 (рис. 3).

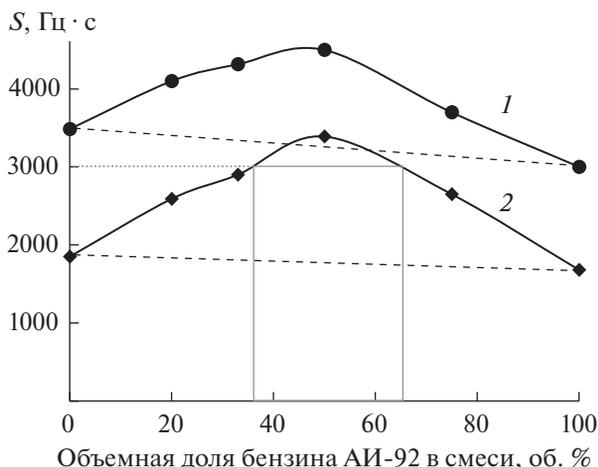
Для сглаживания шумов и влияния на сигналы сенсоров непостоянства внешних условий при тест-оценке качества бензина применили прием нормировки площадей “визуальных отпечатков”. При этом получили линейную зависимость нормированного интегрального сигнала массива сенсоров в парах бензина АИ-95 от объемной доли добавки АИ-92 ( $\omega = 0-50$  об. %), которая описывается уравнением:

$$\tilde{S} = 0.0187\omega + 0.0343 (R^2 = 0.9995), \quad (4)$$

где  $\tilde{S}$  – нормированное значение площади “визуального отпечатка”;  $\omega$ , об. % – объемная доля добавки бензина АИ-92 в пробе бензина АИ-95.



**Рис. 2.** Сравнение кинетических “визуальных отпечатков” сигналов электронного носа на основе сенсоров 18К6, ДЦЭДЭЭ и Tween за 5 с сорбции паров бензина АИ-95 (1) и смесей бензинов (2) с объемной долей АИ-92 (об. %): 25 (а), 33 (б), 50 (в) и 75 (г).



**Рис. 3.** Зависимость площадей кинетических “визуальных отпечатков” сигналов массива сенсоров в парах бензина АИ-95 за 30 с сорбции  $S_{30}$  (1) и “визуальных отпечатков” максимальных сигналов за полное время измерения  $S_{\Sigma}$  (2) от объемной доли добавляемого бензина АИ-92.

Для разных производителей и партий бензинов может меняться абсолютный отклик массива сенсоров и  $S_{\Sigma}$ , но при нормировании эти различия сглаживаются. Кроме того, погрешность в определении объемной доли добавки при экспертизе *in situ* не изменит принципиальный факт фальсификации топлива. Уравнение может быть применено для экспрессной оценки бензинов и выявления проб с явной фальсификацией.

Для повышения надежности классификации проб и решения задачи аутентификации применен дополнительный новый расчетный критерий,

характеризующий постоянство состава смесей (качественное и количественное) – кинетический критерий  $A_S(\tau_1/\tau_2)$  для массива из трех сенсоров. Учитывая максимальные изменения в начальный момент взаимодействия смесей с сорбентами на пьезосенсорах, выбрали три параметра для разных временных интервалов: 5 и 8, 5 и 10, 5 и 15 с. Зависимость трех расчетных кинетических параметров от объемной доли добавки бензина АИ-92 представлена однотипными функциями (рис. 4).

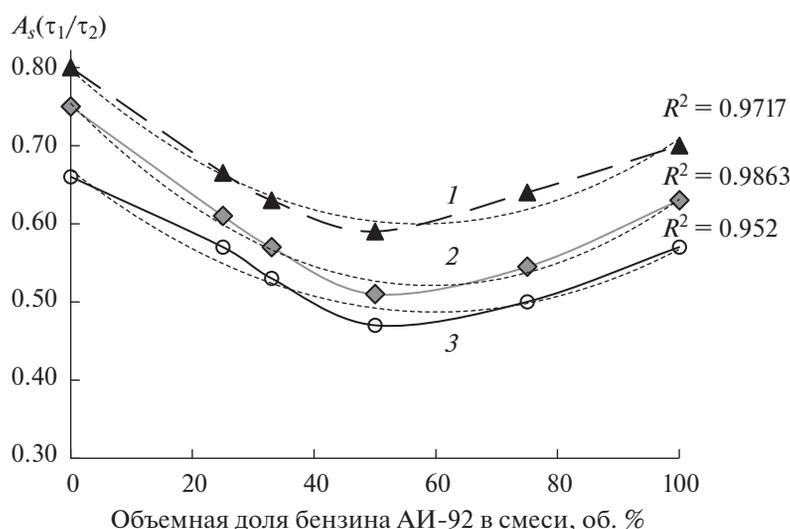
Установлено, что зависимости критериев  $A_S(\tau_1/\tau_2)$  от объемной доли добавки бензина АИ-92 описываются квадратичными уравнениями с близкими коэффициентами детерминации. Однако в широком диапазоне варьирования состава смесей также не удастся однозначно установить состав смеси по полученным данным в ходе измерения. Если добавка бензина с меньшим октановым числом не будет превышать 50 об. %, то для решения аналитических задач может быть применена линейная область зависимости одного из параметров от доли добавляемого бензина АИ-92:

$$A_S(5/8) = -0.0043\omega + 0.79 \quad (R^2 = 0.9626), \quad (5)$$

$$A_S(5/10) = -0.0049\omega + 0.74 \quad (R^2 = 0.9920), \quad (6)$$

$$A_S(5/15) = -0.0039\omega + 0.65 \quad (R^2 = 0.9775). \quad (7)$$

С учетом временного шага фиксирования частоты колебания кварцевой пластины ПКР при нагрузке ( $\Delta\tau \pm 1$  с) оценили изменение коэффициентов в уравнении при уменьшении времени фиксирования отклика и получили уравнение для параметра  $A_S(4/11)$ :



**Рис. 4.** Зависимость критериев  $A_S(5/8)$  (1),  $A_S(5/10)$  (2),  $A_S(5/15)$  (3) в парах бензина АИ-95 от объемной доли добавляемого бензина АИ-92.

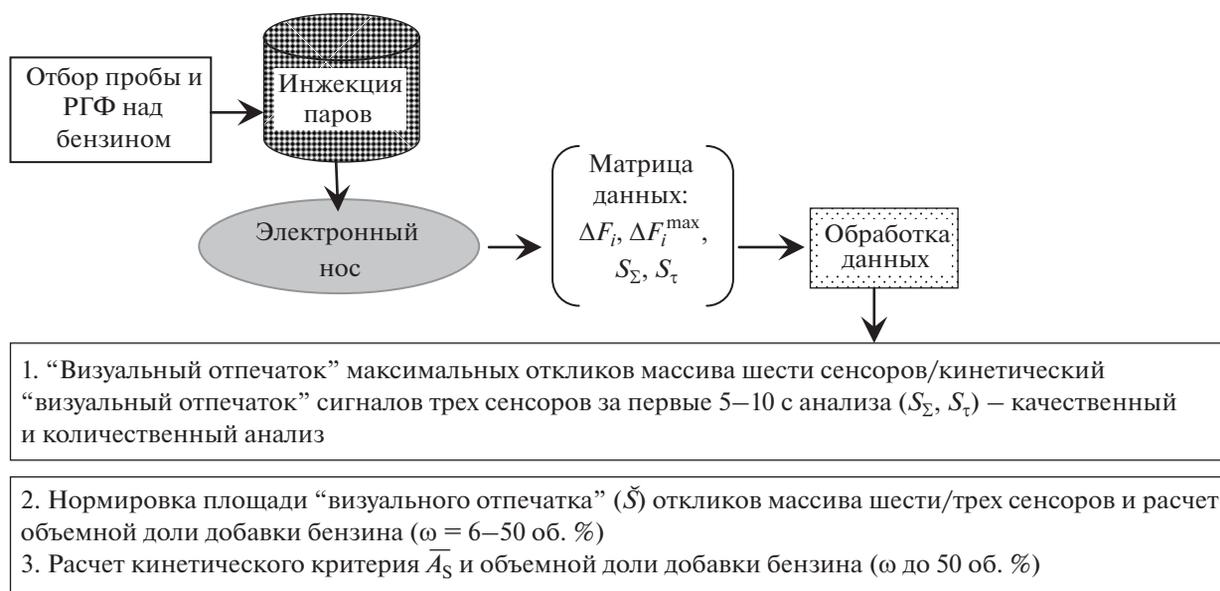


Рис. 5. Общая схема анализа бензина.

$$A_S(4/11) = -0.0050\omega + 0.60 (R^2 = 0.9992). \quad (8)$$

С учетом коэффициента достоверности аппроксимации  $R^2$  более надежным параметром является  $A_S(4/11)$ . Однако, учитывая погрешности фиксирования сигналов сенсоров микросхемой с шагом  $\pm 1$  с для прогнозирования доли возможной добавки бензина с меньшим октановым числом, следует применять усредненный результат уравнений (6) и (8) для показателей  $A_S(5/10)$  и  $A_S(4/11)$  соответственно, что позволит максимально минимизировать время измерения до 15 с:

$$\bar{A}_S = -0.0049\omega + 0.67 (R^2 = 0.9990). \quad (9)$$

Полученные результаты позволили разработать способ установления факта фальсификации бензина путем добавления бензина с более низким ОЧ.

Общая схема анализа заключается в следующем (рис. 5): среднюю пробу паров бензина объемом  $2 \text{ см}^3$  отбирают непосредственно над поверхностью топлива из бака автомобиля (емкости, канистры и т.д.), инжестируют в ячейку детектирования “электронного носа”, одновременно фиксируют отклики всех сенсоров в массиве в течение не менее 15 с (в режиме *in situ*) и 30 с в лаборатории. Получают матрицу данных, которые затем обрабатывают по алгоритму (рис. 5). На первом этапе получают общую информацию о состоянии пробы, проводят оценку степени различия геометрии и площади  $S_{\Sigma}$ ,  $S_{\tau}$  “визуальных отпечатков” исследуемой пробы с эталоном бензина данной марки (для лаборатории). В случае высокой степени различия “визуальных отпечатков” исследуемой пробы и эталона (более 20%) на втором этапе обработки

данных применяют расчетные параметры. При этом получают информацию о возможной фальсификации бензина данной категории добавлением топлива другой марки. Для этого рассчитывают количественный параметр, зависящий от концентрации паров бензина, давления насыщенных паров бензина, температуры – площадь “визуального отпечатка” максимальных откликов массива сенсоров  $S_{\Sigma}$ , нормирующее значение по формуле (3), в которой  $S_{\min} = 1600 \text{ Гц} \cdot \text{с}$  и  $S_{\max} = 3400 \text{ Гц} \cdot \text{с}$ . Вычисляют объемную долю ( $\omega$ , об. %) возможной добавки бензина АИ-92 в бензине АИ-95 по формуле:

$$\omega = \frac{\tilde{S} - 0.0343}{0.0187}. \quad (10)$$

Для повышения надежности установления факта разбавления бензина применяют расчетные значения кинетического критерия  $\bar{A}_S$  для массива из трех сенсоров, зависящего от природы и постоянства состава смеси углеводородов. В лаборатории в программном обеспечении “электронного носа” отключают неинформативные сенсоры и далее ведут расчет. В мобильном устройстве на основе только трех сенсоров уравнение прошивают в микросхему и выводят результат на экран. Объемную долю добавки бензина АИ-92 в АИ-95 ( $\omega$ , об. %) рассчитывают по формуле:

$$\omega = \frac{0.67 - \bar{A}_S}{0.0049}. \quad (11)$$

Бензин можно считать фальсифицированным путем добавления бензина с более низким ОЧ, если  $\omega > 6$  об. %. По разработанному алгоритму

**Таблица 5.** Результаты анализа фальсифицированного бензина АИ-95 по параметрам электронного носа методом введено–найдено ( $n = 4, P = 0.95$ )

Введено АИ-92, об. %	Найдено, добавка бензина АИ-92 к АИ-95, об.%			
	по $S_{\Sigma}$ с нормировкой		По $\bar{A}_S$	
	$\omega$ , об. %	$s_r$ , %	$\omega$ , об. %	$s_r$ , %
18.0	18.6 ± 1.6	5.4	18.8 ± 3.8	12.0
26.0	27.2 ± 2.0	4.5	27.0 ± 4.0	9.3
50.0	51.3 ± 2.7	3.3	50.2 ± 4.0	5.0

провели проверочный анализ нескольких проб бензина АИ-95 с добавками бензина АИ-92 в произвольных соотношениях. Результаты количественной оценки добавки по различным параметрам приведены в табл. 5.

Установлено, что по всем предложенным критериям возможно установление факта фальсификации высокооктанового бензина с определением ориентировочной доли добавки с разбросом ±1.5 об. % и относительной погрешностью определения до 12%. Для тест-систем с минимальным ресурсом затрат и временем испытания менее 20 мин это хорошие характеристики. Кроме того, сокращение числа сенсоров в массиве приводит к возможности разработки карманного мобильного устройства с автономным питанием и запрограммированным алгоритмом расчета с выводом интуитивно понятного результата на экран.

\* \* \*

При изучении кинетики сорбции паров бензина на тонких пленках-модификаторах электродов ПКР получены результаты, позволяющие выбрать три наиболее чувствительных и информативных покрытия, по-разному сорбирующих соединения легкоретучей фракции бензина. Улучшить надежность способа возможно путем применения новых модификаторов, в этом направлении перспективны наноструктурированные материалы, в частности модифицированные углеродные. Предложены наиболее простые регистрируемые и рассчитываемые в программном обеспечении аналитические сигналы “электронного носа”  $S_{\Sigma}, S_r, A(i/j), A_S(\tau_1/\tau_2)$ , позволяющие получить информацию о составе пробы бензина и оценить изменение состава при добавлении другого вида или марки топлива. Моделирование разбавления топлив разной природы и марки, а также производителей позволит создать каталог расчетных уравнений для рутинного анализа и экспресс-экспертизы. Это сделает возможным внедрение анализатора газов “электронный нос” на пьезовесах в систему контроля качества топлива для установления факта фальсификации высокоокта-

новых бензинов путем добавления бензина с более низким ОЧ и оценки количества добавки.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гуреев А.А., Жоров Ю.М., Смидович Е.В. Производство высокооктановых бензинов. М.: Химия, 1981. 211 с.
2. Онойченко С.Н., Емельянов В.Е., Крылов И.В. Современные и перспективные автомобильные бензины // Химия и технология топлив и масел. 2003. № 6. С. 3.
3. Егзарьянц С.В. Хроматографические методы анализа нефтепродуктов // Вестник Моск. ун-та. Сер. 2: Химия. 2009. Т. 50. № 2. С. 75.
4. Хамаев В.Х. Химия углеводородов нефти и газа. Уфа: Изд-во УГНТУ, 1990. 147 с.
5. ГОСТ 32513-2013. Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2019. 12 с.
6. ГОСТ Р 51105-97. Топлива для двигателей внутреннего сгорания. Бензин неэтилированный. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2009. 8 с.
7. ГОСТ Р 51866-2002. Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2009. 22 с.
8. ГОСТ 305-2013. Топливо дизельное. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2014. 12 с.
9. Чесноков А. Бензин – цена и качество // Журн. Neftegaz.RU. 2017. № 4 [Электронный ресурс] <https://magazine.neftgaz.ru/articles/pervaya-strochka/541836-benzin-tsena-i-kachestvo> (18.01.2021).
10. Казимиров В.И., Мишин В.В. Исследование моторных топлив с целью установления причин выхода из строя двигателей внутреннего сгорания // Судебная экспертиза. 2009. № 3. С. 22.
11. ГОСТ 8226-2015. Топливо для двигателей. Исследовательский метод определения октанового числа. М.: Стандартинформ, 2016. 35 с.
12. Черепица С.В., Бычков С.М., Гациха С.В., Коваленко А.Н., Мазаник А.Л., Кузменков Д.Е., Лучинина Я.Л., Гремяко Н.Н. Методика газохроматографического анализа автомобильных бензинов // Химия и технология топлив и масел. 2001. № 4. С. 44.
13. Основы криминалистической экспертизы материалов, веществ и изделий: учебное пособие / Под ред. Савенко В.Г. М.: ЭКЦ МВД России, 1993. 187 с.

14. Синютин С.Е., Виноградов С.Д., Новикова И.П. Исследование состава и свойств некоторых видов нефтяного моторного топлива и нефтяных растворов // Вестник ТГУ. 2009. Т. 14. Вып. 1. С. 69.
15. МВИ. МН 998-99. Методика газохроматографического определения параметров автомобильных бензинов. Минск: Изд-во Госстандарта РБ, 1999. 24 с.
16. Сычев С.Н., Гаврилина В.Л., Юрова С.Л., Бугырин А.Н. Разработка экспресс-метода определения фальсификации бензинов с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на микроколоночных хроматографах серии "Миличром" // Аналитика и контроль. 2003. Т. 7. № 1. С. 40.
17. Веснин В.Л., Мурадов В.Г. Применение инфракрасной спектроскопии для анализа углеводородных смесей // Изв. Самарского НЦ РАН. 2014. Т. 16. № 4. С. 63.
18. Иванова Л.В., Сафиева Р.З., Кошелев В.Н. ИК-спектроскопия в анализе нефти и нефтепродуктов // Вестн. Башк. ун-та. 2008. Т. 13. № 4. С. 869.
19. ASTM D4053-04. Standard test method for benzene in motor and aviation gasoline by Infrared spectroscopy / ASTM International. West Conshohocken, PA, 2004. 3 p.
20. ASTM D5845-01(2016). Standard Test Method for Determination of MTBE, ETBE, TAME, DIPE, Methanol, Ethanol and tert-Butanol in Gasoline by Infrared Spectroscopy / ASTM International. West Conshohocken, PA, 2016. 5 p.
21. Калач А.В., Селеменов В.Ф. Система пьезорезонансных сенсоров для экспресс-оценки качества бензинов // Химия и технология топлив и масел. 2007. № 1. С. 44.
22. Скутин Е.Д., Буданова Е.М., Олейник Л.Н., Нелин А.Г., Мозговой Е.И., Котлубаев Д.М. Применение мультисенсорных газоанализаторов для определения качества автомобильных бензинов // Омский науч. вестник. 2008. № 3(70). С. 16.
23. Кочетова Ж.Ю., Кучменко Т.А., Базарский О.В. Экспресс-оценка загрязнения грунтов керосином по сигналам пьезосенсора на основе многослойных углеродных нанотрубок // Вестник Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2017. Т. 58. № 1. С. 28.
24. Маслова Н.В., Кочетова Ж.Ю., Данилов А.Н., Кучменко Т.А. Экологический мониторинг нефтепродуктов на территории химически опасного объекта с применением флеш-детектора // Медицина экстремальных ситуаций. 2017. Т. 60. № 2. С. 83.
25. Калач А.В. Пьезосенсоры в мониторинге окружающей среды // Экологические системы и приборы. 2004. № 10. С. 8.
26. Кучменко Т.А., Шуба А.А., Бельских Н.В. Пример решения идентификационных задач в метода пьезокварцевого микровзвешивания смесей некоторых органических соединений // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16. № 2. С. 151.
27. Sauerbrey G.G. Messung von Plattenschwingungen sehr kleiner Amplitude durch Lichtstrom-Modulation // Z. Phys. 1964. Bd. 178. S. 457.
28. Система рекуперации паров нефтепродуктов: Эмиссия "легких углеводородов" при перевалке нефтепродуктов и способы ее снижения. [Электронный ресурс] [http://www.prompribor.ru/images/o\\_kompanii/statyi/rekup\\_analiz.pdf](http://www.prompribor.ru/images/o_kompanii/statyi/rekup_analiz.pdf) (16.02.2021).
29. ГОСТ 33364-2015. Нефть и нефтепродукты жидкие. Определение плотности, относительной плотности и плотности в градусах API ареометром. Межгосударственный стандарт. М.: Стандартинформ. 2016. 16 с.
30. ГОСТ 33-2016. Нефть и нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической и динамической вязкости. Межгосударственный стандарт. М.: Стандартинформ, 2019. 40 с.
31. Кучменко Т.А., Дроздова Е.В. Способ экспресс-оценки уровня эмиссии токсичных легколетучих соединений из бытовых полимерных изделий с применением массива пьезосенсоров // Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70. № 11. С. 1191. (Kuchmenko T.A., Drozdova E.V. A method for the rapid estimation of the level of emissions of toxic easily volatile compounds from polymeric household products using an array of quartz crystal microbalance sensors // J. Anal. Chem. 2015. V. 70. № 11. P. 1373.)
32. Кучменко Т.А. Инновационные решения в аналитическом контроле. Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., ООО "СенТех", 2009. 252 с.
33. Кучменко Т.А., Лисицкая Р.П. Микровзвешивание паров анилина на пленках алкилоксидов в статических условиях // Сенсор. 2002. № 3. С. 35.
34. Юрьев В.И., Петров А.П., Швырков С.А., Воробьев В.В. К оценке пожарной опасности "больших" дыхательный резервуаров типа РВС // Технологии технологической безопасности. 2017. Вып. 4(74). <http://academygps.ru/ttb> (16.02.2021).
35. Кучменко Т.А. Химические сенсоры на основе пьезокварцевых микровесов / Проблемы аналитической химии. Т. 14 / Под ред. Власова Ю.Г. М.: Наука, 2011. С. 127.
36. Кучменко Т.А., Кочетова Ж.Ю., Силина Ю.Е., Коренман Я.И., Кулин Л.А., Лапицкий И.В. Определение микроконцентраций сероводорода в потоке газа с применением пьезодетектора // Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62. № 8. С. 866. (Kuchmenko T.A., Kochetova Zh.Yu., Silina Yu.E., Korenman Ya. I., Kulin L.A., Lapitskii I.V. Determination of trace amounts of hydrogen sulfide a gas flow using a piezoelectric detector // J. Anal. Chem. 2007. V. 62. № 8. P. 781.)