

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

© 2022 г. Е. Г. Кулапина^а, *, Н. М. Макарова^а

^аСаратовский 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 1×10^{-2} – 2×10^{-7} М, $c_{\min} = 1 \times 10^{-7}$ М, время отклика 8–9 с, в растворах с концентрацией не ниже 1×10^{-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 2.0×10^{-7} и 1.5×10^{-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 1×10^{-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 3.2×10^{-7} до 4.6×10^{-3} М для ДДС и от 2.5×10^{-7} до 1.2×10^{-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 – мультисенсорных 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 твердоконтактным сенсорам с пластифицированными ПВХ-мембранами (электронный проводник – графит). В качестве модификаторов использованы полианилины (ПАНИ, эмеральдин), углеродные нанотрубки, наночастицы 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.

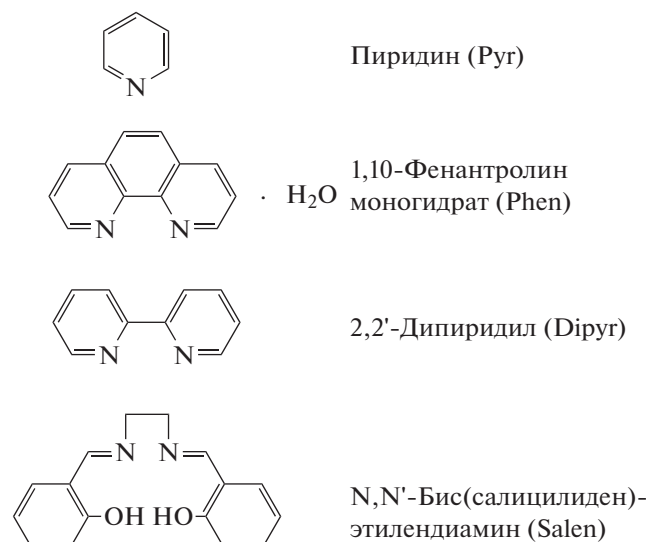


Схема 1. Названия и формулы органических реагентов, используемых для синтеза электродноактивных соединений.

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'-дидодецилэтиленамином 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)–Dipy(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)₂ 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_n]²⁺(C_nH_{2n+1}OSO₃)²⁻ 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_{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 2×10^{-7} (1×10^{-6}) М и мицеллообразованием при концентрациях свыше $1 \times 10^{-4} - 5 \times 10^{-2}$ М.

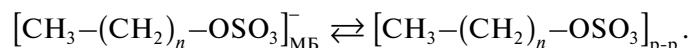
Все исследуемые сенсоры проявляют чувствительность к ДДС и могут быть использованы для

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

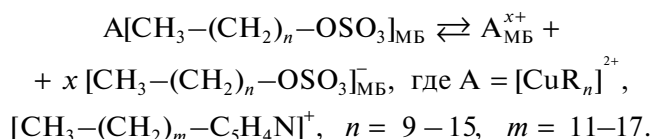
Электродноактивное соединение	Интервал линейной зависимости $E = f(c)$, М	$S \pm \Delta S$, мВ/рс	c_{min} , М	$t_{0.95}$ ($10^{-4} \rightarrow 10^{-3}$ М), с
[Cu(Pyр) ₄]ДС	$5 \times 10^{-7} - 0.01$	48 ± 1	4×10^{-7}	9–15
[Cu(Pyр) ₄]ДДС ₂	$3 \times 10^{-7} - 0.01$	55 ± 2	2×10^{-7}	
[Cu(Pyр) ₄]ТДС ₂	$3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

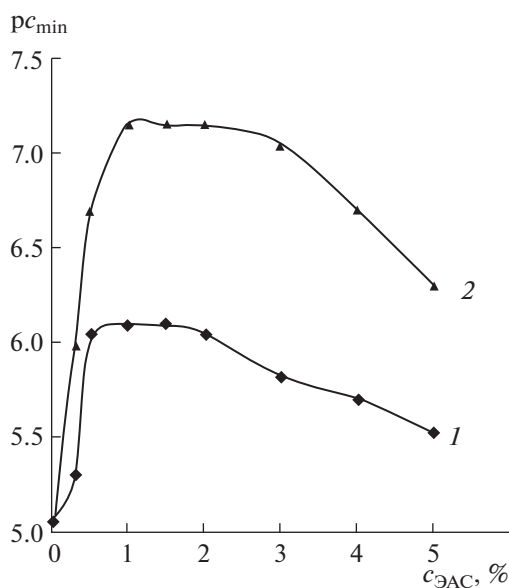


Рис. 1. Зависимость предела обнаружения додецилсульфата натрия от содержания электроактивного соединения в мембране. ЭАС: ЦП–ДДС (1), $[\text{Cu}(\text{Phen})_2]\text{ДДС}_2$ (2).

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 4×10^{-7} М (ЦП–ДДС) и 9×10^{-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-

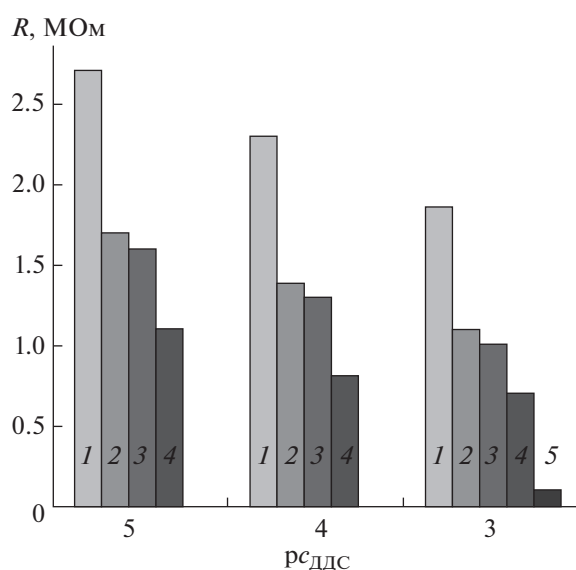


Рис 2. Зависимость сопротивления мембран от концентрации растворов додецилсульфата натрия для различных электродноактивных соединений: ЦП–ДДС (1), $[\text{Cu}(\text{Pyr})_4]\text{ДДС}_2$ (2), $[\text{Cu}(\text{Dipyr})_2]\text{ДДС}_2$ (3), $[\text{Cu}(\text{Phen})_2]\text{ДДС}_2$ (4), ЦП–ДДС с УНТ (5).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

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-

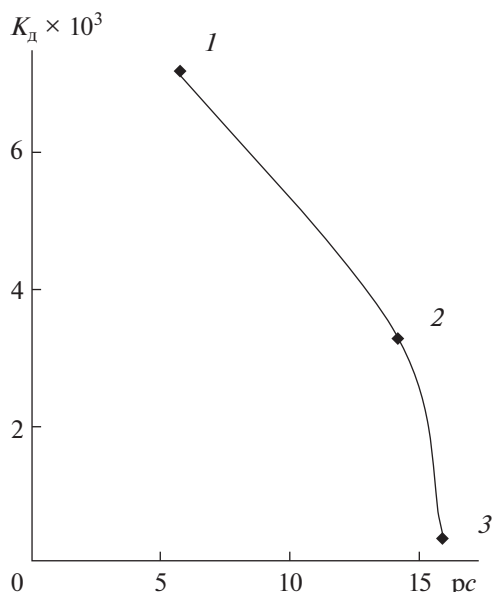


Рис. 3. Зависимость константы диссоциации электродноактивных соединений в фазе мембран от показателя константы нестойкости комплексных катионов $[Cu(R)_n]^{2+}$: $[Cu(Pyр)_4]^{2+}$ (1), $[Cu(Dipyр)_2]^{2+}$ (2), $[Cu(Phen)_2]^{2+}$ (3).

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 $[Cu(R)_n]ДДС_2$ ($R = Pyр, Phen, Dipyр$).

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 $[Cu-Salen]$, $[Cu-Salen]ДДС$ и $[Cu-Salen]$ 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

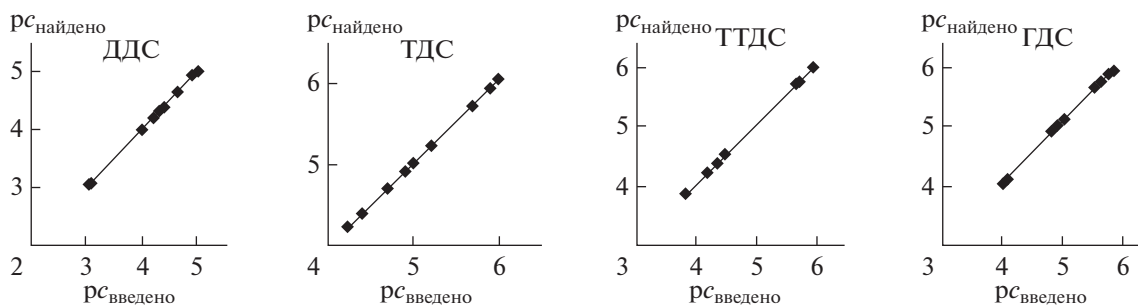


Рис. 4. Результаты определения алкилсульфатов натрия в четырехкомпонентных смесях [42].

(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 1×10^{-6} – 1×10^{-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-

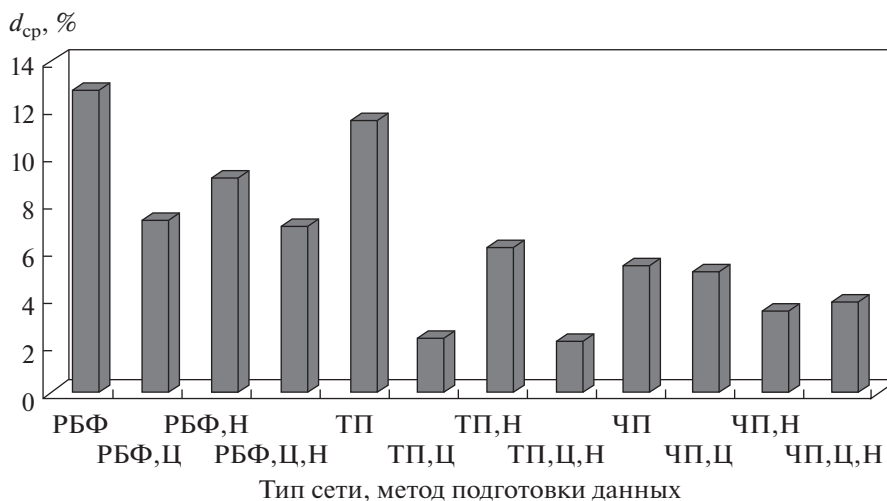


Рис. 5. Распределение средних относительных погрешностей определения гомологов нонилфенолов в трехкомпонентных смесях в зависимости от архитектуры нейронной сети и способов предварительной подготовки данных (Н – нормирование, Ц – центрирование) [74].

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 $1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-3}$ (3×10^{-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 полиоксигидроксилированных 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, полиоксигидроксилированных нонилфенолов в многокомпонентных модельных смесях, искусственно загрязненных природных водах, а также оценка гомологического распределения АПАВ в

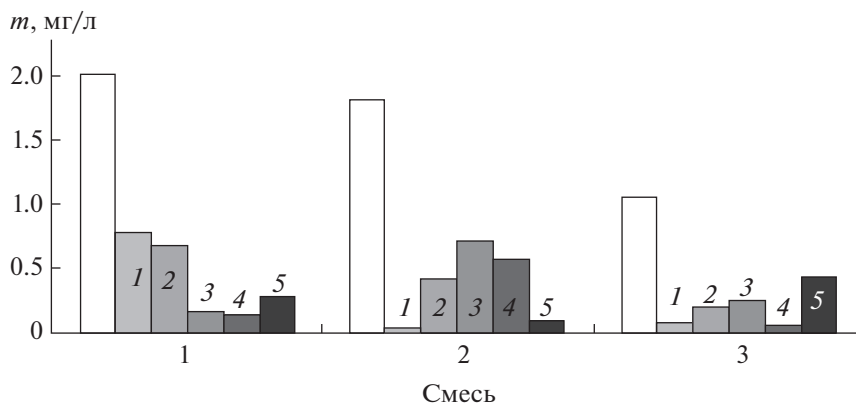


Рис. 6. Раздельное определение гомологов полиоксиэтилированных нонилфенолов в пятикомпонентных модельных смесях. Введено, суммарное содержание гомологов – неокрашенный столбец. Найдено: НФ-12 (1), НФ-18 (2), НФ-22 (3), НФ-60 (4), НФ-100 (5) [74].

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- β -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., Venuvanalingam 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. (*Mirsaiyanova 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.)