

УДК 543.55

## ЭЛЕКТРОД, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ МНОГОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ И $\beta$ -ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ, ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ БИСФЕНОЛА В ОБРАЗЦАХ ВОДЫ

© 2019 г. Х. Филик<sup>а, \*</sup>, А. А. Аван<sup>а</sup>, Е. К. Етимоглу<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Стамбульский университет, Стамбул, 34320 Турция

<sup>б</sup>Университет Мармара, Стамбул, 34722 Турция

\*e-mail: filik@istanbul.edu.tr

Поступила в редакцию 11.04.2017 г.

После доработки 08.09.2017 г.

Принята к публикации 05.10.2017 г.

Разработан вольтамперометрический сенсор для определения бисфенола S (BPS) в водных растворах с использованием иммобилизации  $\beta$ -циклодекстрина и многостенных углеродных нанотрубок на поверхности стеклоуглеродного электрода. Количественное определение бисфенола S исследовали методом квадратно-волновой вольтамперометрии. Изучены аналитические характеристики модифицированного электрода, важные для определения бисфенола S; определены доминирующие экспериментальные факторы, влияющие на вольтамперометрическую эффективность. Исследовано вольтамперометрическое поведение стеклоуглеродного электрода, модифицированного  $\beta$ -циклодекстрином и многостенными углеродными нанотрубками, в присутствии бисфенола S; наблюдался необратимый пик тока окисления при потенциале  $\sim 0.9$  В (Ag/AgCl); область линейности отклика от 0.5 до 60 мкМ; наименьшая определяемая концентрация равняется 0.05 мкМ (S/N = 3). Дополнительно был детально исследован сенсор для определения бисфенола S в образцах водопроводной и питьевой воды.

**Ключевые слова:** бисфенол S, вольтамперометрия, циклодекстрин, углеродные нанотрубки, анализ воды

**DOI:** 10.1134/S0424857019010031

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы многочисленные компании и предприятия используют бисфенол S (4,4-сульфонилдифенол) вместо бисфенола А (2,2-бис(4-гидроксифенол) пропана). Хотя бисфенол S весьма термостоек и устойчив к биоразрушению, он биотоксичен и отрицательно влияет на гормональную систему (разрушитель гормонов). Бисфенол S и бисфенол А разрушают гормональную систему человека, влияя на работу нескольких функциональных ядерных рецепторов [1–4]. Поэтому бисфенол S отнюдь не является безопасным и аутентичным заменителем бисфенола А. Бисфенолом S можно заменять бисфенол А с целью улучшить механические свойства и термостойкость полимерных продуктов. Однако, бисфенол S, будучи идеальным заменителем бисфенола А, оказался токсичным для человека [2, 3]. По этой причине актуально создание простого и чувствительного метода количественного опре-

деления бисфенола S для его рутинного мониторинга.

К настоящему времени индивидуальное или совместное определение концентраций бисфенола А или бисфенола S исследовали главным образом методами жидкостной хроматографии при сверхвысоком давлении, жидкостной хроматографии с ионизацией электроспреем в сочетании с масс-спектроскопией и жидкостной хроматографии с экстрагированием из твердой фазы в сочетании с масс-спектрометрией [5–8]. Но эти современные инструментальные методики дороги и требуют больших затрат времени, что не очень стимулирует их широкое применение. К тому же эти инструментальные методики требуют либо сложной подготовки образцов, либо применения небезопасных органических растворителей. Поэтому для мониторинга содержания в образцах воды бисфенола S необходим экологичный, дешевый, быстрый и чувствительный метод его определения. Имеется немного публикаций о

совместном или индивидуальном количественном определении бисфенола S, тогда как электрохимические сенсоры на бисфенол A описаны во многих сообщениях. Известно, что определение бисфенола A проводится преимущественно электрохимическими методами [9]. До настоящего времени были проведены лишь два исследования, посвященных электрохимическому определению бисфенола S. В работе [10] была впервые предложена новая методология вольтамперометрического определения бисфенола S с использованием гибридного 3D-нанокompозита совместно восстановленного оксида графена–фуллерена (rGO–rC60). Этот rGO–rC60-нанокompозит был синтезирован простым электрохимическим совместным одностадийным восстановлением; электрохимически синтезированная пленка была использована в пионерской работе для чувствительного и избирательного электрохимического определения бисфенола S. Впервые совместное определение бисфенола A и бисфенола S на стеклоуглеродном электроде, модифицированном порошком алмаза, функционализированного Pt-наночастицами и хлористым поли(диаллилдиметиламмонием) было описано в работе [11]. Углеродные нанотрубки идеальны для модифицирования электродов при создании сенсоров для облегчения переноса электрона в электрохимических реакциях. Электрохимические сенсоры на основе углеродных нанотрубок, в общем, отличаются низкими наименьшими определяемыми концентрациями и быстрым откликом, благодаря усилению сигнала тока вследствие большой удельной площади поверхности и быстрой электродной кинетики. Главное преимущество сенсорных устройств этого типа – наноскопический размер сенсорного элемента на основе нанотрубок и, соответственно, наноскопический размер образца материала, необходимого для получения отклика [12–14]. В настоящее время наночастицы с покрытием из циклодекстрина представляют большой интерес, поскольку такие супрамолекулярные макроциклы существенно улучшают эксплуатационные характеристики изделий, такие как электронная проводимость, каталитические свойства, и расширяют их возможные применения в качестве наносенсоров, устройств для введения лекарств и возобновляемых экстрагирующих агентов [15]. Нанокompозиты  $\beta$ -циклодекстрина и многостенных углеродных нанотрубок в качестве покрытия на стеклоуглеродном электроде часто использовались при изучении и количественном определении различных органических соединений, благодаря синергическому эффекту обоих материалов–модификаторов [16–19]. Наиболее существенное свойство циклодекстринов – их способность образовывать в водном растворе устойчивые комплексы-аддукты (комплексы

“хозяин–гость”) с различными подходящими молекулами–“гостями” (органическими и неорганическими) [16]. Благодаря их способности к комплексообразованию, они нашли применение в различных областях аналитической химии, таких как спектроскопия, хроматография, масс-спектрометрия и электрохимия [20–27]. Однако до настоящего времени об электрохимическом определении бисфенола S на стеклоуглеродном электроде, модифицированном  $\beta$ -циклодекстрином и многостенными углеродными нанотрубками (МСУНТ), не сообщалось.

Цель настоящей работы – разработать вольтамперометрический метод определения бисфенола S для его рутинного мониторинга. Было изучено вольтамперометрическое поведение бисфенола S на стеклоуглеродном электроде, модифицированном  $\beta$ -циклодекстрином и многостенными углеродными нанотрубками, исследованы и оптимизированы параметры, влияющие на токовый отклик. Реализована предложенная высокочувствительная методика анализа для определения бисфенола S в образцах воды с намеренно введенным бисфенолом S. Это первое сообщение об электроде, модифицированном  $\beta$ -циклодекстрином и многостенными углеродными нанотрубками, для определения следовых концентраций бисфенола S.

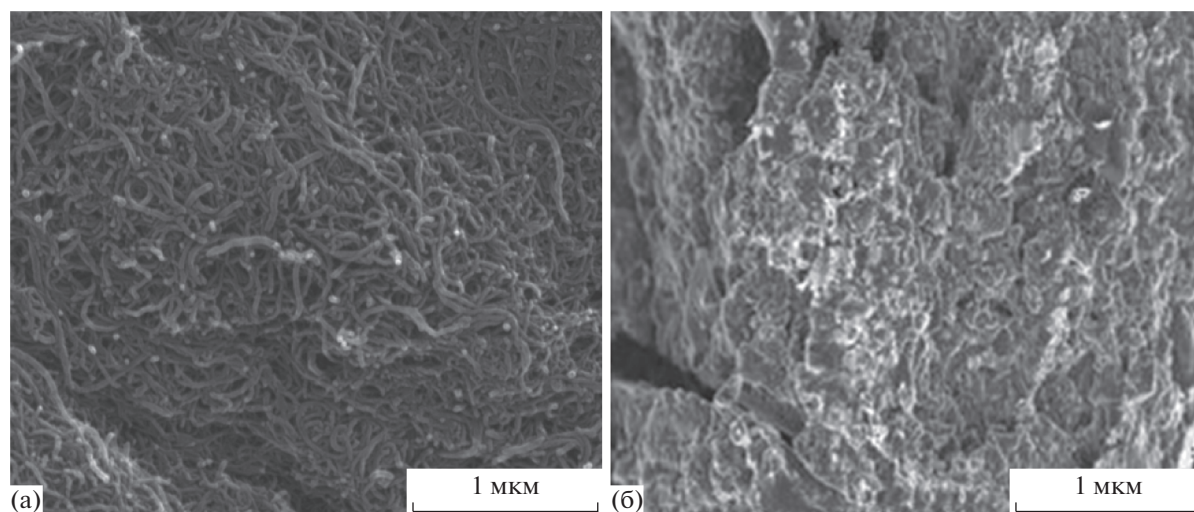
## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### *Приборы*

Аналитические определения методами циклической вольтамперометрии и квадратно-волновой вольтамперометрии выполнялись на электрохимическом комплексе Gamry 600 (потенциостат/гальваностат Reference 600). В вольтамперометрических измерениях использовали классическую трехэлектродную ячейку. Ag/AgCl (3 M KCl), стеклоуглеродный электрод (модифицированный или не модифицированный) и платиновая проволока служили, соответственно, электродом сравнения, рабочим и вспомогательным электродами.

### *Реактивы*

Бисфенол S, бисфенол A,  $\beta$ -циклодекстрин и другие соединения были приобретены у компании Sigma–Aldrich (США). Во всех экспериментах применялась дистиллированная вода. Многостенные углеродные нанотрубки (Sigma–Aldrich) имели следующие характеристики: чистота их превышала 95%, диаметр и длина составляли, соответственно, 10–20 нм и 20–50 мкм. Перед использованием этот углеродный материал очищали и функционализировали в 3 M азотной кислоте при перемешивании в течение 24 ч. Окисленный углеродный материал отделяли и несколько раз



**Рис. 1.** SEM-микрофотографии многостенных углеродных нанотрубок и многостенных углеродных нанотрубок с  $\beta$ -циклодекстрином.

промывали дистиллированной водой до нейтральных значений pH фильтрата, после чего сушили. Суспензию многостенных углеродных нанотрубок готовили на этаноле; ее подвергали ультразвуковой обработке при комнатной температуре в течение 30 мин. Все буферные растворы готовили из ацетата натрия, уксусной кислоты, HCl и NaOH, так чтобы установить нужную область pH. Все вышеперечисленные реактивы использовались без дополнительной очистки.

#### *Приготовление модифицированного электрода*

Электроды изготавливали по методике, близкой к описанной в литературе [28–30]. Перед каждым экспериментом поверхность чистого стеклоуглеродного электрода очищали полировкой оксидом алюминия с уменьшающимся зерном вплоть до 0.3 мкм. Стеклоуглеродный электрод промывали дистиллированной водой и этанолом. Далее его сушили при комнатной температуре. Один миллиграмм МСУНТ диспергировали под действием ультразвука в 1 мл водного раствора  $\beta$ -циклодекстрина (2.0%) и получали раствор с концентрацией 1 мг мл<sup>-1</sup>. Электрод, модифицированный МСУНТ и  $\beta$ -циклодекстрином, получали, капая 5 мкл раствора МСУНТ, диспергированных в растворе  $\beta$ -циклодекстрина, на полированную поверхность стеклоуглеродного электрода. Затем электрод тщательно промывали дистиллированной водой и сушили при комнатной температуре.

#### *Методика анализа*

Сенсор погружали в раствор бисфенола S в 0.1 М ацетатном буфере (pH 5.0) в электролитиче-

ской ячейке объемом 10 см<sup>3</sup> на 5 мин при перемешивании. Циклические вольтамперограммы снимали при скорости развертки потенциала 50 мВ с<sup>-1</sup>. Измерения методом квадратно-волновой вольтамперометрии проводили при следующих экспериментальных условиях: амплитуда импульса 150 мВ, частота 5 Гц, высота ступени потенциала 10 мВ, область потенциалов от 0.5 до 1.3 В (отн. Ag/AgCl).

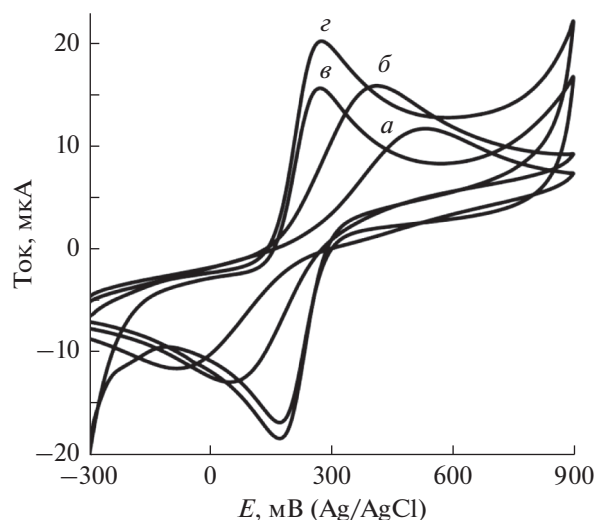
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Морфология поверхности*

На рис. 1 (а и б) приведены SEM-микрофотографии, соответственно, немодифицированного электрода и модифицированного МСУНТ и  $\beta$ -циклодекстрином. Ясно видно различие морфологии поверхности немодифицированного и модифицированного электродов. Электрод, модифицированный МСУНТ и  $\beta$ -циклодекстрином, имеет выраженную неоднородную поверхность.

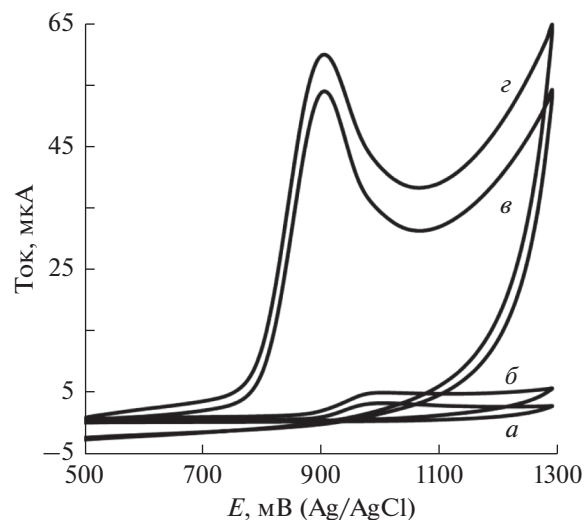
### *Снятие электродных характеристик*

На рис. 2 приведены циклические вольтамперограммы, характерные для стеклоуглеродного электрода с чистой поверхностью (кривая а), того же электрода, модифицированного только  $\beta$ -циклодекстрином (кривая б), модифицированного только МСУНТ (кривая в), и стеклоуглеродного электрода, модифицированного МСУНТ и  $\beta$ -циклодекстрином (кривая г), в присутствии 5 мМ  $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{3-/4-}$  в качестве электрохимического зонда. В случае стеклоуглеродного электрода с чистой поверхностью наблюдается пара хорошо выраженных окислительно-восстановительных



**Рис. 2.** Циклические вольтамперограммы стеклоуглеродного электрода с чистой поверхностью (*a*), того же электрода, модифицированного только  $\beta$ -циклодекстрином (*б*), модифицированного только МСУНТ (*в*), и стеклоуглеродного электрода, модифицированного МСУНТ и  $\beta$ -циклодекстрином, в 5.0 мМ растворе  $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{3-/4-}$  (1 : 1), содержащем 0.1 М КСl (*з*).

пиков тока, причем разность потенциалов анодного и катодного пиков ( $\Delta E_p$ ) равняется 622 мВ при скорости развертки потенциала 50 мВ с<sup>-1</sup>. На стеклоуглеродном электроде, модифицированном только  $\beta$ -циклодекстрином, разность потенциалов анодного и катодного пиков уменьшилась до 351 мВ; при этом увеличился ток вольтамперометрического отклика, показывая, что электронная проводимость стеклоуглеродного электрода, модифицированного только  $\beta$ -циклодекстрином, так же высока, что и у стеклоуглеродного электрода с чистой поверхностью. Модифицирование  $\beta$ -циклодекстрином до некоторой степени ускоряет перенос электрона. Разность потенциалов пиков тока на стеклоуглеродном электроде, модифицированном МСУНТ (кривая *в*) и МСУНТ с  $\beta$ -циклодекстрином (кривая *з*), равняется, соответственно, 102 и 90 мВ, т.е. стеклоуглеродный электрод, модифицированный МСУНТ с  $\beta$ -циклодекстрином (кривая *з*), демонстрирует наиболее высокую электроактивность в окислении бисфенола S. Этот результат показывает, что  $\beta$ -циклодекстрин увеличивает число электроактивных центров на стеклоуглеродном электроде [29]. Более того, пленка  $\beta$ -циклодекстрина обладает высокой электропроводностью и большей площадью поверхности, поэтому электроды, модифицированные  $\beta$ -циклодекстрином, демонстрируют более высокий токовый отклик. Поэтому “гибридный” электрод, покрытый МСУНТ и  $\beta$ -циклодекстрином, отличается улучшенными избирательностью и чувствительностью.



**Рис. 3.** Циклические вольтамперограммы 0.1 мМ бисфенола S в 0.1 М ацетатном буферном растворе, снятые на стеклоуглеродном электроде с чистой поверхностью (*a*), на том же электроде, модифицированном только  $\beta$ -циклодекстрином (*б*), модифицированном только МСУНТ (*в*), и стеклоуглеродном электроде, модифицированном МСУНТ и  $\beta$ -циклодекстрином (*з*).

*Вольтамперометрическое поведение бисфенола S на стеклоуглеродном электроде, модифицированном многостенными углеродными нанотрубками и  $\beta$ -циклодекстрином*

Рисунок 3 иллюстрирует циклические вольтамперограммы бисфенола S на стеклоуглеродном электроде с чистой поверхностью (кривая *a*), на том же электроде, модифицированном только  $\beta$ -циклодекстрином (кривая *б*), модифицированном только МСУНТ (кривая *в*), и стеклоуглеродном электроде, модифицированном МСУНТ и  $\beta$ -циклодекстрином (кривая *з*), снятые в 10 мл ацетатного буферного раствора, содержащего 0.1 мМ бисфенола S. На стеклоуглеродном электроде с чистой поверхностью (кривая *a*) можно проследить относительно слабый анодный пик тока при 1.011 В. На стеклоуглеродном электроде, модифицированном  $\beta$ -циклодекстрином, в тех же условиях относительно слабый анодный пик тока бисфенола S наблюдается при 1.0 В (кривая *б*). Модифицирование стеклоуглеродного электрода МСУНТ (кривая *в*) (потенциал пика около 0.918 В) и МСУНТ с  $\beta$ -циклодекстрином (кривая *з*) (потенциал пика около 0.90 В) существенно усиливает электрохимический отклик бисфенола S, причем в первом цикле фиксируется необратимый ток окисления при  $E \approx 0.90$  В. В последующих циклах анодный ток ниже, что свидетельствует об образовании блокирующей пленки на поверхности электрода. Поэтому в последующих экспериментах мы использовали именно первые циклы. Вышеприведенные результаты показывают, что

окисление бисфенола S на стеклоуглеродном электроде с чистой поверхностью и на модифицированных электродах – это необратимый электрохимический процесс. Отметим, что токовый отклик на пленке МСУНТ с  $\beta$ -циклодекстрином выше, чем на пленке только МСУНТ, т.е. у предложенного электрода улучшена чувствительность при определении бисфенола S.

#### Калибровка эффективной площади поверхности

Была исследована эффективная площадь поверхности электродов. Площадь активной поверхности стеклоуглеродного электрода с чистой поверхностью и модифицированного МСУНТ с  $\beta$ -циклодекстрином оценивали в 0.1 М растворе KCl в присутствии 5 мМ  $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{3-/4-}$  (данные здесь не приводятся). Полученные результаты анализировали с помощью уравнения Рэндлса–Шевчика [31]:

$$I_p = 2.69 \times 10^5 AD^{1/2} n^{3/2} \nu^{1/2} c,$$

где  $I_p$  – пиковый ток,  $A$  – площадь электроактивной поверхности ( $\text{см}^2$ ),  $D$  – коэффициент диффузии  $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{3-/4-}$  в растворе ( $6.2 \times 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ ),  $n$  – число электронов, участвующих в реакции,  $\nu$  – скорость развертки потенциала ( $\text{В с}^{-1}$ ), а  $c$  – концентрация  $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{3-/4-}$  (М). На основе уравнения Рэндлса–Шевчика, площади электроактивной поверхности стеклоуглеродного электрода с чистой поверхностью и модифицированного МСУНТ с  $\beta$ -циклодекстрином равняются, соответственно, 0.067 и 0.267  $\text{см}^2$ , т.е. после модифицирования площадь электроактивной поверхности электрода увеличивается. Повышение чувствительности сенсора можно отнести за счет большей площади поверхности МСУНТ, что позволяет нанести на электрод большее количество  $\beta$ -циклодекстрина.

#### Влиянии скорости развертки потенциала

Влияние скорости развертки потенциала на токовый отклик стеклоуглеродного электрода, модифицированного МСУНТ с  $\beta$ -циклодекстрином, исследовали в 0.1 М ацетатном буферном растворе (рН 5.0) в присутствии 0.1 мМ бисфенола S. Как видно из рис. 4, с ростом скорости развертки потенциала вольтамперометрический ток растет, а потенциал пика смещается в сторону более положительных значений, что также подтверждает необратимый характер процесса окисления [32]. При изменении скорости развертки потенциала в пределах 25–400  $\text{мВ с}^{-1}$  получена линейная зависимость высоты пика тока от корня квадратного из скорости развертки потенциала. Найдено следующее уравнение линейной регрессии:

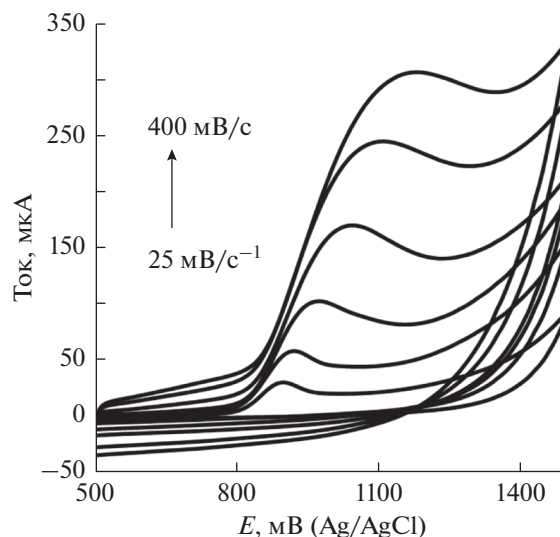


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы стеклоуглеродного электрода, модифицированного МСУНТ и  $\beta$ -циклодекстрином, снятые в 0.1 мМ растворе бисфенола S в 0.1 М ацетатном буферном растворе при скорости развертки потенциала  $\nu$ : 25, 50, 100, 200, 300 и 400  $\text{мВ с}^{-1}$ .

$I$  (мкА) =  $7.73\nu^{1/2}$  ( $\text{мВ}^{1/2} \text{ с}^{-1/2}$ ) – 13.368 ( $R^2 = 0.9955$ ). На основании полученных результатов можно заключить, что окисление бисфенола S на стеклоуглеродном электроде, модифицированном МСУНТ с  $\beta$ -циклодекстрином, контролируется диффузией. Зависимость между потенциалом пика тока  $E_{pa}$  и  $\ln \nu$  в области 25–400  $\text{мВ с}^{-1}$  также прямолинейна и описывается следующим уравнением:  $E_{pa} = 0.038 \ln \nu + 0.328$  ( $R = 0.9990$ ). Согласно теории Лавирона [33], наклон этой прямой равен  $RT/\alpha nF$ , где  $n$  – это число переносимых электронов,  $\alpha$  – коэффициент переноса, который для необратимого электронного процесса можно принять равным 0.5; остальные символы имеют свое обычное значение. Величина  $\alpha n$  была найдена равной 0.97, отсюда число переносимых электронов ( $n$ ) приблизительно равно 2. Полученный результат находится в хорошем согласии с предшествующим сообщением, в котором предложен механизм электрохимического окисления бисфенола S [11] (рис. 5).

#### Влияние рН

С целью найти оптимальные условия для определения бисфенола S с использованием стеклоуглеродного электрода, модифицированного МСУНТ с  $\beta$ -циклодекстрином, изучено вольтамперометрическое поведение бисфенола S в области рН от 3.6 до 8.0 (рис. 6). В качестве индифферентного электролита использовался ацетатный буфер. На рис. 6 представлено влияние

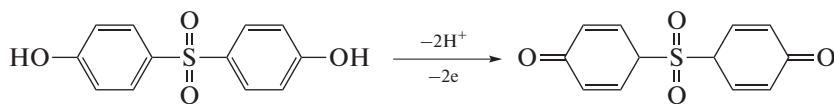


Рис. 5. Возможный механизм реакции окисления бисфенола S.

pH на вольтамперометрический пик тока. Вначале пик тока растет с ростом pH (от pH 3.6 до 5.0), затем он постепенно снижается, что указывает на участие протонов в реакции. Максимальное значение пика тока бисфенола S при pH 5.0, так что именно это значение pH было выбрано для анализа на бисфенол S. Врезка на рис. 6 показывает зависимость  $E_p$  от pH: она имеет линейный вид во всей исследованной области pH. Потенциал пика сдвигается в сторону отрицательных значений с наклоном  $-68$  мВ на единицу pH:  $E_{pa}$  (В) =  $-0.068$  pH + 771.34,  $R = 0.994$ . Это значение наклона близко к теоретической величине 59 мВ/pH из уравнения Нернста для равного числа электронов и протонов, участвующих в электродном процессе.

#### Оптимизация параметров квадратно-волновой вольтамперометрии

Для анализа методом квадратно-волновой вольтамперометрии были оптимизированы такие параметры, как амплитуда импульса, частота и высота ступени потенциала, с тем чтобы получить хороший вольтамперометрический отклик, ис-

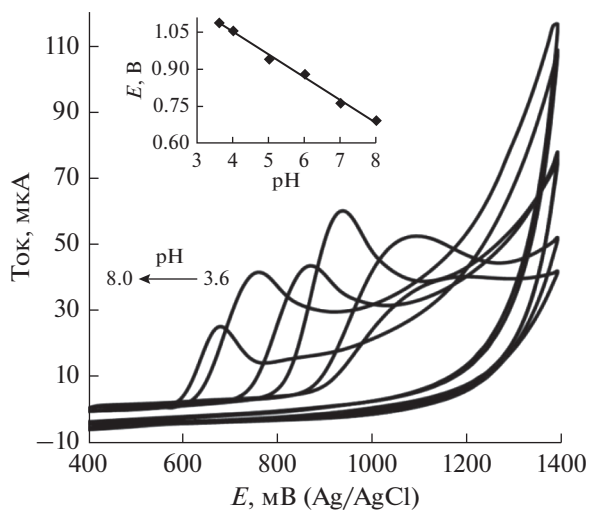


Рис. 6. Циклические вольтамперограммы стеклоглеродного электрода, модифицированного МСУНТ и  $\beta$ -циклодекстрином, снятые в 0.1 мМ растворе бисфенола S в 0.1 М ацетатном буферном растворе при различных pH: 3.6, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0 8.0. На вставке: влияние pH на потенциал пика тока. Скорость разрывки потенциала  $-50$  мВ  $s^{-1}$ .

пользуя 10 мкМ раствор бисфенола S в 0.1 М ацетатном буфере (pH 5). Вначале меняли амплитуду импульса в пределах 10–150 мВ, поддерживая частоту и высоту ступени постоянными. Линейность отклика соблюдалась до амплитуды импульса равной 150 мВ; это значение и было выбрано для дальнейших аналитических исследований. Затем тестировали влияние частоты от 2 до 10 Гц. Вольтамперометрический отклик существенно вырос вплоть до частоты 5 Гц, и это значение частоты было зафиксировано для дальнейшей работы. Наконец, исследовали влияние высоты ступени в области 1–20 мВ. Полученные результаты показали, что вольтамперометрический отклик возрастал линейно до 10 мВ, после чего вышел на плато. Окончательно, оптимальные условия были выбраны такими: амплитуда импульса 150 мВ, частота 5 Гц и высота ступени 10 мВ.

#### Аналитические свойства

Далее, оценивались аналитические критерии предложенного метода. Для различных концентраций бисфенола S были сняты квадратно-волновые вольтамперограммы и построена соответствующая калибровочная кривая (рис. 7, врезка). При вышеперечисленных экспериментальных условиях предложенный сенсор демонстрирует хорошую линейность калибровочной кривой в пределах концентраций от 0.5 до 60 мкМ. Как видно из рис. 7, токовый отклик бисфенола S существенно возрастает до концентрации бисфенола S 60 мкМ, а затем остается практически постоянным вследствие насыщения поверхности электрода. Уравнение стандартной кривой можно записать следующим образом:  $I(\text{мкА}) = 1.1490 c (\text{мкМ}) + 4.6374$  ( $R^2 = 0.9969$ ). В результате наименьшая определяемая концентрация для этого сенсора определена как 0.05 мкМ (она получена, как утроенное стандартное отклонение сигнала в глухом опыте/наклон калибровочной кривой). Приведенные характеристики подтверждают, что стеклоглеродный электрод, модифицированный МСУНТ и  $\beta$ -циклодекстрином, может быть эффективно использован в качестве вольтамперометрического сенсора для определения бисфенола S в образцах воды. Дополнительно, ряд основных свойств изготовленных электродов сравнивали с описанными в литературе для того же самого аналита. Согласно данным табл. 1, стеклоглеродный электрод, модифицированный МСУНТ и

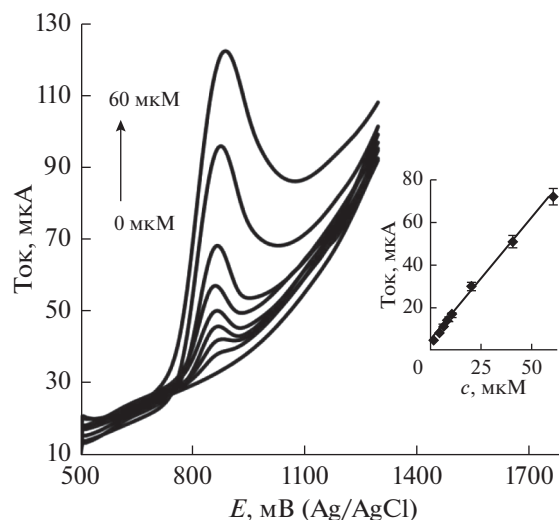
$\beta$ -циклодекстрином, демонстрирует хорошую область линейности и низкую наименьшую определяемую концентрацию в сравнении с большинством других электрохимических сенсоров, разработанных для определения бисфенола S [10, 11]. Следует также подчеркнуть его хорошие эксплуатационные характеристики при определении бисфенола S с использованием вольтамперометрического метода.

*Повторяемость, воспроизводимость и стабильность*

Далее исследовали повторяемость, воспроизводимость и стабильность метода. Испытания повторяемости в течение дня и ото дня ко дню (при  $n = 5$ ) были выполнены с одним и тем же сенсором в присутствии 10 мкМ бисфенола S. Стеклоуглеродный электрод, модифицированный МСУНТ и  $\beta$ -циклодекстрином, демонстрирует относительное стандартное отклонение, соответственно, 2.7 и 3.8% в течение дня и ото дня ко дню. С другой стороны, при измерениях в 10 мкМ растворе бисфенола S на трех модифицированных электродах, изготовленных одним и тем же способом в течение 5 дней (тест на воспроизводимость), получено относительное стандартное отклонение 4.4%. Наконец, долговременную стабильность электрода определили, наблюдая его отклик в 10 мкМ растворе бисфенола S в течение 15 дней; в конце этого периода вольтамперометрический отклик электрода упал всего лишь на 5%.

*Исследование помех определению*

Мы исследовали эксплуатационные характеристики стеклоуглеродного электрода, модифицированного МСУНТ и  $\beta$ -циклодекстрином, в определении бисфенола S в присутствии соединений–помех, обычно присутствующих в образцах воды. Каждую из следующих добавок:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , аскорбиновая



**Рис. 7.** Квадратно-волновые вольтамперограммы стеклоуглеродного электрода, модифицированного МСУНТ и  $\beta$ -циклодекстрином, в растворах бисфенола S с концентрациями 0.5–60 мкМ в 0.1 М ацетатном буферном растворе. На врезке: соответствующая аналитическая кривая, построенная по пиковым токам окисления.

кислота, допамин, мочевая кислота (все в 100-кратном избытке) индивидуально добавляли к 10 мкМ раствору бисфенола S в ацетатном буферном растворе (0.1 М, pH 5.0). Используя метод квадратно-волновой вольтамперометрии, мы показали, что эти химические соединения не влияют на отклик электрода в сколько-нибудь значительной степени (не более 5%) и не мешают определению бисфенола S. Кроме того, 100-кратный избыток бисфенола A также не мешал анализу.

*Аналитическое применение*

Предложенный модифицированный электрод был успешно применен в оптимизированных условиях для определения бисфенола S в различных образцах воды (водопроводной и питьевой). Все образцы воды были отобраны в различных

**Таблица 1.** Отклики сенсоров для определения бисфенола S, изготовленных из различных материалов

Материал электрода	Область линейности, мкМ	Наименьшая определяемая концентрация, мкМ	Ссылка
Совместно восстановленные оксид графена–фуллерен	1–100	0.5	[10]
Композит Pt/хлористый поли(диаллилдиметиламмоний)/порошок алмаза	10–60	2.0	[11]
Стеклоуглеродный электрод, модифицированный МСУНТ и $\beta$ -циклодекстрином	0.5–60	0.05	Настоящая работа

**Таблица 2.** Определение бисфенола S в реальных образцах воды

Образец	Добавлено, мкМ	Найдено, мкМ	Процент обратного извлечения, %
Питьевая вода	—	<Наименьшей определяемой концентрации	—
	6	5.98 ± 0.52	100
	8	8.04 ± 0.26	101
	10	10.07 ± 0.49	101
Водопроводная вода	—	<Наименьшей определяемой концентрации	—
	6	6.05 ± 0.87	101
	8	8.07 ± 1.02	191
	10	10.17 ± 0.21	102

районах Стамбула (Турция). Перед анализом эти реальные образцы были разбавлены ацетатным буферным раствором (рН 5.0) в соотношении 1 : 1 для того, чтобы подогнать нужное значение рН. Далее, в эти реальные образцы воды был введен бисфенол S в трех различных концентрациях (6, 8 и 10 мкМ). Результаты анализов иллюстрирует табл. 2. Относительный процент обратного извлечения лежит между 100 и 102%, а относительные стандартные отклонения находятся в пределах 1.21–2.42%. Эти данные обратного извлечения подтверждают, что предложенный сенсор может быть надежно использован для определения бисфенола S в образцах воды.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе проведено электрохимическое исследование бисфенола S в ацетатных буферных растворах с помощью стеклоуглеродного электрода, модифицированного МСУНТ и β-циклодекстрином. Показано, что в присутствии β-циклодекстрина заметно повышается чувствительность электродов с МСУНТ. Эти электроды демонстрируют высокую электрокаталитическую активность в реакции необратимого окисления бисфенола S. При последовательном циклировании пик тока окисления исчезает, вероятно, из-за образования полимерной пленки на поверхности электрода, модифицированного МСУНТ и β-циклодекстрином. Этот электрод демонстрирует хорошую пропорциональность сигнала по отношению к концентрации бисфенола S и вполне пригоден для использования в мониторинге концентрации бисфенола S и других разрушителей гормонов в образцах воды.

Авторы благодарны Фонду научных исследований Стамбульского университета за финансовую поддержку работы.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rochester, J.R., Bisphenol A and human health: A review of the literature. *Reprod. Toxicol.*, 2013, vol. 42, p. 132.
2. Kinch, C.D., Ibhazehiebo, K., Jeong, J.H., Habibi, H.R., and Kurrasch, D.M., Low-dose exposure to bisphenol A and replacement bisphenol S induces precocious hypothalamic neurogenesis in embryonic zebrafish. *PNAS*, 2015, vol. 112, p. 1475.
3. Toussaint, C.H., Peyre, L., Costanzo, C., Chagnon, M.C., and Rahmani, R., Is bisphenol S a safe substitute for bisphenol A in terms of metabolic function. An *in vitro* study. *Toxicol. Appl. Pharm.*, 2014, vol. 280, p. 224.
4. Mathew, M., Sreedhanya, S., Manoj, P., Aravindakumar, C.T., and Aravind, U.K., Exploring the Interaction of Bisphenol-S with Serum Albumins: A Better or Worse Alternative for Bisphenol A. *J. Phys. Chem. B*, 2014, vol. 118, p. 3832.
5. Vela-Soria, F., Ballesteros, O., Zafra-Gómez, A., Ballesteros, L., and Navalón, A., Navalón, A. UHPLC-MS/MS method for the determination of bisphenol A and its chlorinated derivatives, bisphenol S, parabens, and benzophenones in human urine samples. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2014, vol. 406, p. 3773.
6. Yang, Y.J., Lu, L.B., Zhang, J., Yang, Y., Wu, Y.N., and Shao, B., Simultaneous determination of seven bisphenols in environmental water and solid samples by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 2014, vol. 1328, p. 26.
7. Gallart-Ayala, H., Moyano, E., and Galceran, M.T., Analysis of bisphenols in soft drinks by on-line solid phase extraction fast liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 2011, vol. 683, p. 227.
8. Ballesteros-Gomez, A., Rubio, S., and Pérez-Bendito, D., Analytical methods for the determination of bisphenol A in food. *J. Chromatogr. A*, 2009, vol. 1216, p. 449.
9. Ragavan, K.V., Rastogi, K.N., and Thakur, M.S., Sensors and biosensors for analysis of bisphenol-A. *TrAC-Trends Anal. Chem.*, 2013, vol. 52, p. 248.
10. Zhu, S.W., Yue, X., Duan, J., Zhang, Y., Zhang, W., Yu, S., Wang, Y., Zhang, D., and Wang, J., Electrochemically co-reduced 3D GO-C60 nanoassembly as



- an efficient nanocatalyst for electrochemical detection of bisphenol. *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 188, p. 85.
11. Zheng, Z., Liu, J., Wang, M., Cao, J., Li, L., Wang, C., and Fenga, N., Selective sensing of bisphenol A and bisphenol S on platinum/poly(diallyl dimethyl ammonium chloride)-diamond powder hybrid modified glassy carbon electrode. *J. Electrochem. Soc.*, 2016, vol. 163, p. B192.
  12. Frankland, S.J.V., Caglar, A., Brenner, D.W., and Griebel, M., Molecular simulation of the influence of chemical cross-links on the shear strength of carbon nanotube-polymer interfaces. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106, p. 3046.
  13. Yáñez-Sedeño, P., Pingarrón, J.M., Riu, J., and Rius, F.X., Electrochemical sensing based on carbon nanotubes. *TrAC- Trends Anal. Chem.* 2010, vol. 29, p.939.
  14. Gooding, J.J., Nanostructuring electrodes with carbon nanotubes: A review on electrochemistry and applications for sensing. *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 49, p. 3049.
  15. Li, H., Chen, D.-X., Sun, Y.-L., Zheng, Y.B., Tan, L.-L., Weiss, P.S., and Yang, Y.-W., Viologen-mediated assembly of and sensing with carboxylatopillar[5]arene-modified gold nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, vol. 135, p. 1570.
  16. Martin Del Valle, E.M., Cyclodextrins and their uses: a review. *Process Biochem.*, 2004, vol. 39, p.1033.
  17. Rahemi, V., Garrido, J.M.P.J., Borges, F., Brett, C.M.A., and Garrido, E.M.P.J., Electrochemical determination of the herbicide bentazone using a carbon nanotube  $\beta$ -cyclodextrin modified electrode. *Electroanalysis*, 2013, vol. 25, p. 2360.
  18. Rahemi, V., Vandamme, J.J., Garrido, J.M.P.J., Borges, F., Brett, C.M.A., and Garrido, E.M.P.J., Enhanced hostguest electrochemical recognition of herbicide MCPA using a  $\beta$ -cyclodextrin carbon nanotube sensor. *Talanta*, 2012, vol. 99, p. 288.
  19. Shen, Q. and Wang, X., Simultaneous determination of adenine, guanine and thymine based on  $\beta$ -cyclodextrin/MWNTs modified electrode. *J. Electroanal. Chem.*, 2009, vol. 632, p. 149.
  20. Srinivasan, K. and Stalin, T., Sorption onto insoluble  $\beta$ -cyclodextrin polymer for 2,4-dinitrophenol. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 2012, vol. 73, p. 321.
  21. Wang, H.Y., Han, J., Feng, X.G., and Pang, Y.L., Study of inclusion complex formation between tropaeolin OO and  $\beta$ -cyclodextrin by spectrophotometry and infrared spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part A*, 2006, vol. 65 p. 100.
  22. Boutelliez, C.B., Fontanay, S., Finance, C., and Kedzierewicz, F., Preparation and physicochemical characterization of amoxicillin  $\beta$ -cyclodextrin complexes. *AAPS PharmSciTech.*, 2010, vol. 11, p. 574.
  23. Chen, M., Diao, G., and Zhang, E., Study of inclusion complex of  $\beta$ -cyclodextrin and nitrobenzene. *Chemosphere*, 2006, vol. 63, p. 522.
  24. Sohajda, T., Beni, S., Varga, E., Ivanyi, R., Racz, A., Szente, L., and Noszal, B., Characterization of aspartame-cyclodextrin complexation. *J. Pharm. Biomed.*, 2009, vol. 50, p. 737.
  25. Crini, G., Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Prog. Polym. Sci.*, 2005, vol. 30, p. 38.
  26. Lee, J.-Y. and Park, S.-M., Electrochemistry of guest molecules in thiolated cyclodextrin self-assembled monolayers: An implication for size-selective sensors. *J. Phys. Chem. B*. 1998, vol. 102, p. 9940.
  27. Coutouli-Argyropoulou, E., Kelaidopoulou, A., Sideris, C., and Kokkinidis, G., Electrochemical studies of ferrocene derivatives and their complexation by  $\beta$ -cyclodextrin. *J. Electroanal. Chem.*, 1999, vol. 477, p. 130.
  28. Wang, G., Liu, X., Yu, B., and Luo, G., Electrocatalytic response of norepinephrine at a  $\beta$ -cyclodextrin incorporated carbon-nanotube modified electrode. *J. Electroanal. Chem.*, 2004, vol. 567, p. 227.
  29. Garrido, J.M.P.J., Rahemi, V., Borges, F., Brett, C.M.A., and Garrido, E.M.P.J., Carbon nanotube  $\beta$ -cyclodextrin modified electrode as enhanced sensing platform for the determination of fungicide pyrimethanil. *Food Control*, 2016, vol. 60, p. 7.
  30. He, J.-L., Yang, Y., Yang, X., Liu, Y.-L., Liu, Z.-H., Shen, G.-L., and Yu, R.-Q.,  $\beta$ -Cyclodextrin incorporated carbon nanotube-modified electrode as an electrochemical sensor for rutin. *Sens. Actuators B*, 2006, vol. 114, p. 94.
  31. Bard, A.J. and Faulkner, L.R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, second ed., John Wiley and Sons, N.Y., 1980.
  32. Nicholson, R.S. and Shain, I., Theory of stationary electrode polarography: single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible, and kinetic systems. *Anal. Chem.*, 1964, vol. 36, p. 706.
  33. Laviron, E., Adsorption, autoinhibition and autocatalysis in polarography and in linear potential sweep voltammetry. *J. Electroanal. Chem.*, 1974, vol. 52, p. 355.