

## ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕЛАМИНА В МОЛОКЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ДАТЧИКОМ MIL-101/Au-НЧ/ХТЗ-ПВП-ВОГ/СУЭ

© 2019 г. Руичи Чжао<sup>a</sup>, Шушонг Сун<sup>a</sup>, Венвен Хао<sup>a</sup>, Хуимей Гуо<sup>a</sup>, Инин Гао<sup>a</sup>, Лей Ши<sup>a</sup>, \*

<sup>a</sup> Колледж химии и химической технологии, Ляонинский педагогический университет, Далянь, 116029 КНР

\*e-mail: shilei515dl@126.com

Поступила в редакцию 20.09.2018 г.

После доработки 26.11.2018 г.

Принята к публикации 22.12.2018 г.

Методом самосборки успешно изготовлен высокочувствительный электрохимический датчик меламина, содержащий композиционный материал хитозан – диспергированный в поливинилпирролидоне восстановленный оксид графена (ХТЗ-ПВП-ВОГ), наночастицы золота (Au-НЧ) и металлоорганический каркас MIL-101. Для исследования характеристик модифицированных материалов и электродов использованы рентгеновская дифракция (РД), инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (ИКС-ПФ), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДРС), циклическая вольтамперометрия (ЦВ), спектроскопия электрохимического импеданса (СЭИ) и дифференциальная импульсная вольтамперометрия (ДИВ). Результаты показали, что датчик MIL-101/Au-НЧ/ХТЗ-ПВП-ВОГ/СУЭ проявляет высокую чувствительность и селективность, а также хорошую устойчивость и воспроизводимость для определения меламина, поскольку ХТЗ-ПВП-ВОГ или Au-НЧ может существенно повышать проводимость датчика, кроме того MIL-101 может значительно способствовать адсорбции меламина на поверхности модифицированного электрода. При pH 7.0, скорости развертки потенциала 100 мВ/с и частоте 50 Гц предел определения меламина был низким, составляя лишь  $5.00 \times 10^{-11}$  М с диапазоном линейности от  $5.00 \times 10^{-11}$  до  $1.00 \times 10^{-8}$  М и коэффициентом корреляции ( $R$ ) 0.996. На основе электрохимического поведения меламина на MIL-101/Au-НЧ/ХТЗ-ПВП-ВОГ/СУЭ предложен возможный механизм окисления–восстановления меламина. Датчик MIL-101/Au-НЧ/ХТЗ-ПВП-ВОГ/СУЭ применен для определения меламина в молочных продуктах, и получен удовлетворительный результат.

*Ключевые слова:* электрохимический датчик, меламин, восстановленный оксид графена (ВОГ), наночастицы золота (Au-НЧ), MIL-101, поливинилпирролидон (ПВП), хитозан (ХТЗ)

DOI: 10.1134/S0424857019070041

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Меламин, тример цианамид, часто незаконно добавляют в молочные продукты и корм для животных в целях искусственного повышения измеряемого содержания белка вследствие своего высокого содержания азота в нем (66 мас. %) и низкой стоимости [1]. Сама по себе токсичность меламина является низкой, однако если его введение превышает предел безопасности, он может вызывать некоторые серьезные проблемы для здоровья, такие как слепота, камни в почках, поражение репродуктивной системы и т.д. [2]. Чрезмерный прием меламина может даже вызывать расстройство мочевого системы, почечную недостаточность, рак или смерть [3]. До настоящего времени многие младенцы и дети испытывали расстройства мочевой системы вследствие по-

требления детских питательных смесей или родственных молочных продуктов с добавками меламина [4]. Таким образом, чтобы контролировать добавление меламина в продукты, Управление по пищевым продуктам и лекарственным средствам США, Европейская комиссия и другие страны установили критерии максимального уровня остаточного меламина [5].

До настоящего времени были разработаны многочисленные аналитические методы обнаружения меламина в пищевых продуктах и материалах, вступающих в контакт с пищей, такие как газовая хроматография (ГХ) [6], жидкостная хроматография/масс-спектрометрия (ЖХ/МС) [7], высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) [8], твердофазный иммуноферментный анализ (ТИФА) [9], спектроскопия усиленного

поверхностью комбинационного рассеяния (СУПКР) [10], технология электрохемилюминесценции [11] и т.д. Однако перечисленные выше методы, как правило, страдают от таких проблем, как сложность обработки образцов, значительный расход времени, высокая стоимость приборов и т.д.

В последнее время электрохимический метод привлекает усиленное внимание благодаря своим выдающимся преимуществам, таким как простота предварительной обработки, короткое время анализа, портативность, высокая чувствительность и т.д. [12]. В целях повышения чувствительности и селективности электрохимических датчиков разработаны многочисленные подходящие модифицированные материалы [13–15]. MIL-101 представляет собой превосходный металлоорганический каркасный материал, имеющий выдающиеся характеристики, такие как огромная удельная площадь поверхности и высокий поровый объем, и успешно применяемый во многих областях, таких как катализ [16], хранение газа [17], датчики [18], люминесценция [19], ионный обмен [20], аккумуляторы [21] и т.д. Важно отметить, что применение MIL-101 в электрохимических датчиках быстро растет в последние годы, поскольку он имеет высокодоступную поверхность пористость и центры координационной ненасыщенности [13, 18]. Например, Ye и др. [13] изготовили электрохимический датчик на основе модифицированного угольного пастового электрода MIL-101, который проявляет повышенную электрокаталитическую активность по отношению к окислению дофамина и мочевой кислоты. Модифицированный датчик MIL-101(Cr)/ХС-72 проявляет высокую чувствительность и селективность в определении хлорамфеникола [18]. Кроме того, наночастицы золота (Au-НЧ) и восстановленный оксид графена (вОГ) признаны в качестве весьма перспективных кандидатов для модификации электродов вследствие своих превосходных свойств, таких как простота изготовления, хорошая способность переноса электронов, легкость модификации, высокая совместимость и т.д., и они были успешно применены во многих конструкциях электрохимических датчиков [15, 22, 23]. В целях улучшения диспергирования вОГ в водном растворе и дополнительного повышения его проводимости в водный раствор вОГ может быть добавлен гидрофильный полимер поливинилпирролидон (ПВП), чтобы ингибировать перекристаллизацию вОГ, поскольку ПВП проявляет значительную силу связывания вОГ с образованием комплекса, в результате чего вОГ может быть хорошо диспергирован в водном растворе и устойчиво существует [24]. В последнее время применение хитозана в области электрохимии также привлекает огромное внимание [25], поскольку он может образовывать мембрану,

имеющую хорошую электрохимическую устойчивость, с проводящими материалами химическим методом, и, таким образом, проводимость композиционных материалов, содержащих проводящие материалы с хитозаном, выше, чем проводимость самих проводящих материалов [26].

В настоящей работе электрохимический датчик на основе композиционного материала, содержащего хитозан, диспергированный в поливинилпирролидоне восстановленный оксид графена (ХТЗ-ПВП-вОГ), наночастицы золота и металлоорганический каркас MIL-101, впервые изготовлен в процессе самосборки и применен для обнаружения меламина с достижением удовлетворительного результата. Модифицированные материалы электродов охарактеризованы методами РД, ИКС-ПФ и ПЭМ. Кроме того, модифицированные электроды охарактеризованы и исследованы методами СЭМ, ЭДРС, СЭИ, ЦВ и ДИВ соответственно. Предложен механизм окисления-восстановления меламина на датчике MIL-101/Au-НЧ/ХТЗ-ПВП-вОГ/СУЭ, и исследовано применение датчика для образца молока.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Реагенты и материалы

Меламин и  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  были получены от компании Sigma-Aldrich (США). Цитрат натрия, графитовый порошок, хитозан,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , терефталевая кислота,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , фтористоводородная кислота, диметилформамид (ДМФ), хлорид калия и поливинилпирролидон были получены от компании Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd. Glucose (ГЛЮ), лимонная кислота (ЛК), хлоруксусная кислота и ацетат свинца были приобретены от компании Tianjin Kermel Chemical Reagent Co., Ltd. Все химические реагенты относились к категории “ч. д. а.” и были использованы без дополнительной очистки. Все эксперименты в фосфатно-солевом буферном растворе (ФСБР) были осуществлены при комнатной температуре ( $25^\circ\text{C}$ ).

### 2.2. Приборы и методы

Электрохимические измерения были осуществлены на электрохимической рабочей станции CHI760E от компании Chenhua Instruments Co. (Шанхай, КНР). Для всех электрохимических измерений традиционная трехэлектродная система представляла собой: немодифицированный или модифицированный стеклоуглеродный электрод (СУЭ, диаметр 3 мм) в качестве рабочего электрода, насыщенный каломельный электрод (НКЭ) в качестве сравнительного электрода и платиновый (Pt) дисковый электрод в качестве противоиэлектрода. Рентгеновские дифракто-

граммы (РД) регистрировали, используя рентгеновский дифрактометр D8 Advance от компании Bruker Co. (Германия). Инфракрасные спектры с преобразованием Фурье (ИКС-ПФ), зарегистрированные на спектрометре от компании Perkin Elmer Co. (США), использовали для характеристики составов модифицированных материалов. Морфологическое исследование модифицированных электродов и определение Au в составе Au-НЧ/ХТЗ-ПВП-вОГ/СУЭ осуществляли методом сканирующей электронной микроскопии в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (СЭМ-ЭДРС) на приборе SU8010 от компании Hitachi. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) была выполнена на приборе JEM-2100F от компании JEOL (Япония).

### 2.3. Получение модифицированных материалов для электродов

Оксид графена (ОГ) синтезировали классическим методом Хаммерса из порошка природного графита [27]. Восстановленный оксид графена (вОГ) получали, используя модифицированный метод термического восстановления [28]. Вкратце, фарфоровую лодочку с порошком ОГ помещали в трубку из полевого шпата и образец нагревали в потоке  $N_2$  (15 мл/мин) от 20 до 300°C с запрограммированным линейным изменением температуры со скоростью 5°C/мин, и температуру выдерживали в течение 30 мин. Диспергированный в поливинилпирролидоне восстановленный оксид графена (ПВП-вОГ) получали, смешивая в определенном массовом соотношении поливинилпирролидон (ПВП) и раствор восстановленного оксида графена (вОГ) и обрабатывая смесь ультразвуком при 30°C в течение 2 ч. После добавления определенного количества хитозана в раствор ПВП-вОГ и ультразвуковой обработки в течение 2 ч при 25°C получали устойчивый композиционный материал, содержащий хитозан и диспергированный в поливинилпирролидоне восстановленный оксид графена (ХТЗ-ПВП-вОГ).

Раствор Au-НЧ получали, восстанавливая  $HAuCl_4$  цитратом натрия согласно методу, описанному в литературе [29]. Как правило, 100 мл бидистиллированной деионизированной воды и 4 мл раствора 50 мМ  $HAuCl_4$  добавляли в круглодонную колбу объемом 250 мл. После встряхивания в течение 2 мин при 25°C в смешанный раствор добавляли 4 мл раствора 200 М цитрата натрия. Раствор затем перемешивали в течение полчаса до тех пор, пока он не приобрел темно-красный цвет; в конечном счете был получен раствор Au-НЧ, который хранили в холодильнике при 4°C.

MIL-101 получали согласно хорошо известному методу [13]. Для этого дисперсию 6 г  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  в 90 мл воды, 2.5 г  $H_2BDC$  (1,3-бензолдикарбоновая кислота) и 0.75 мл раствора HF помещали в лабораторный стакан и интенсивно встряхивали в течение 30 мин. Смешанный раствор затем помещали в автоклав, имеющий объем 150 мл и внутреннее покрытие из политетрафторэтилена (ПТФЭ), и нагревали от 20 до 220°C с запрограммированным линейным изменением температуры со скоростью 1°C/мин и выдерживали температуру в течение 8 ч. После охлаждения до комнатной температуры полученное в результате зеленое твердое вещество дважды промывали в течение 3 ч ДМФ при 77°C и спиртом при 80°C, соответственно. В заключение образец высушивали в вакууме при 60°C в течение 15 ч.

### 2.4. Изготовление MIL-101/Au-НЧ/ХТЗ-ПВП-вОГ/СУЭ

Прежде чем стеклоуглеродный электрод (СУЭ) был модифицирован, его полировали влажным оксидом алюминия с размером частиц 0.05 мкм и промывали в ультразвуковой ванне смесью спирта и бидистиллированной воды в объемном соотношении 1 : 1, а затем высушивали в естественных условиях на воздухе. После этого определенный объем раствора ХТЗ-ПВП-вОГ с помощью микрошприца равномерно наносили на поверхность СУЭ, и электрод высушивали при 25°C, получая электрод ХТЗ-ПВП-вОГ/СУЭ. ХТЗ-ПВП-вОГ/СУЭ, затем вымачивали в растворе наночастиц золота в течение соответствующего времени и высушивали на воздухе, получая Au-НЧ/ХТЗ-ПВП-вОГ/СУЭ. Наконец, соответствующее количество раствора MIL-101 (0.01 г MIL-101 растворяли в 2 мл ДМФ) наносили каплями на поверхность Au-НЧ/ХТЗ-ПВП-вОГ/СУЭ с помощью микрошприца, и электрод высушивали естественным образом, получая модифицированный электрод MIL-101/Au-НЧ/ХТЗ-ПВП-вОГ/СУЭ.

### 2.5. Приготовление образцов

В 5 мл раствора молока добавляли 15 мл раствора хлоруксусной кислоты ( $\rho = 10$  г/л) и 1 мл раствора ацетата свинца ( $\rho = 10$  г/л). После ультразвуковой обработки в течение 30 мин смесь центрифугировали в течение 5 мин при скорости 10000 об/мин. Прозрачный надосадочный раствор собирали и использовали для экспериментального анализа.

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

#### 3.1. Описание структуры и состава модифицированных материалов для электродов

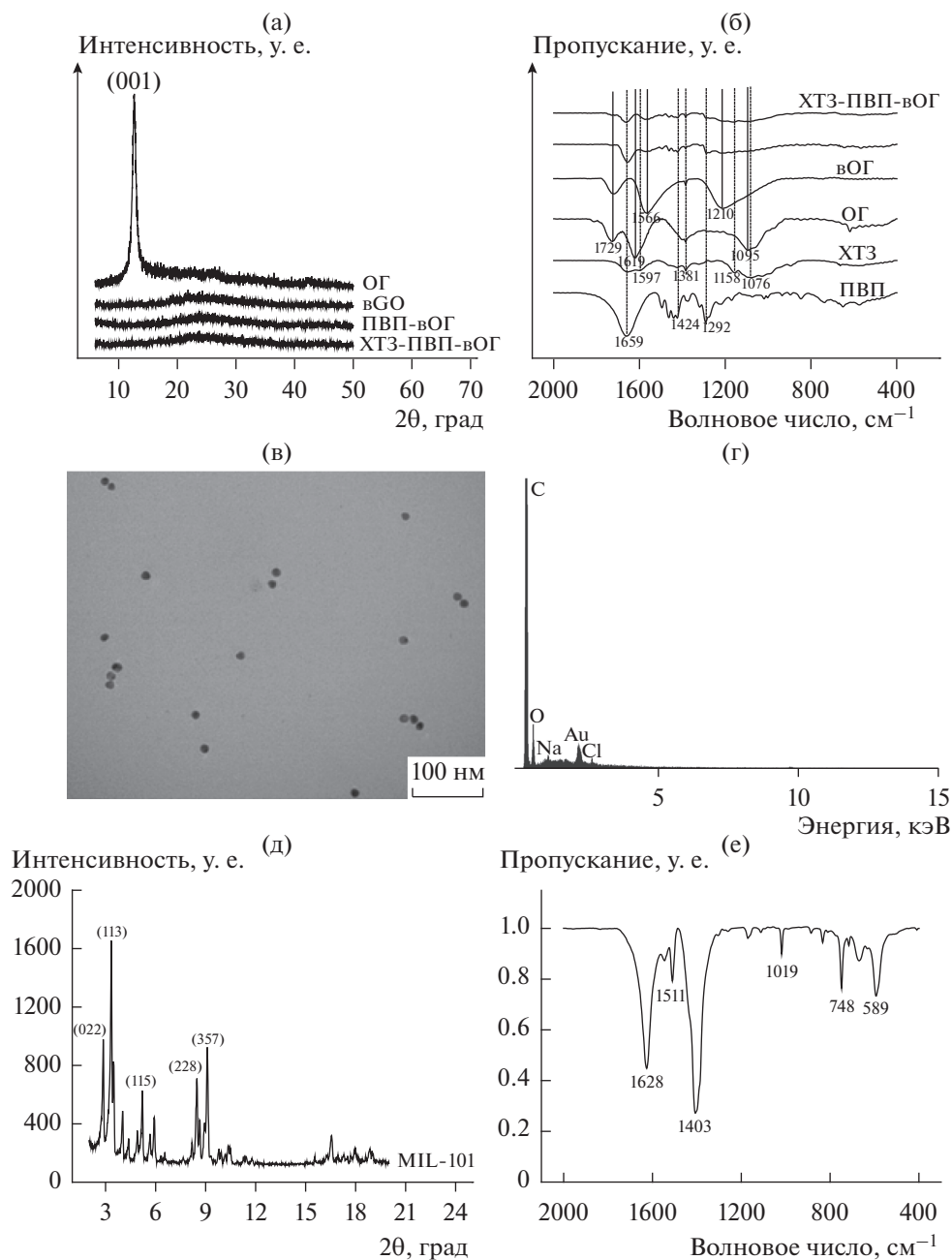
Рисунок 1а представляет рентгеновские дифрактограммы ОГ, ВОГ, ПВП-ВОГ (массовое соотношение ПВП и ВОГ составляет 2.0 : 1.0) и ХТЗ-ПВП-ВОГ (массовое соотношение ХТЗ и ПВП-ВОГ составляет 2.0 : 1.0). В случае ОГ наблюдался сильный дифракционный пик приблизительно при  $12^\circ$ , который был отнесен к отражению ОГ (001) [30], в то время как никакие сильные пики не были обнаружены в случае ВОГ, ПВП-ВОГ или ХТЗ-ПВП-ВОГ, доказывая, что ВОГ, ПВП-ВОГ или ХТЗ-ПВП-ВОГ находился в аморфном состоянии. Рисунок 1б представляет собой спектры в среднем диапазоне ИК-ПФ для ПВП, ХТЗ, ОГ, ВОГ, ПВП-ВОГ (массовое соотношение ПВП и ВОГ составляет 2.0 : 1.0) и ХТЗ-ПВП-ВОГ (массовое соотношение ХТЗ и ПВП-ВОГ составляет 2.0 : 1.0). В случае ПВП наблюдались характеристические пики при  $1659$ ,  $1424$  и  $1292$   $\text{см}^{-1}$ , отнесенные к валентным колебаниям  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}-\text{N}$  и содержащихся в кольцах  $\text{C}-\text{C}$  [31]. В случае ХТЗ характеристические пики поглощения наблюдались при  $1658$   $\text{см}^{-1}$  (амид I),  $1597$   $\text{см}^{-1}$  ( $-\text{NH}_2$ ),  $1381$   $\text{см}^{-1}$  (амид III),  $1158$   $\text{см}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ) и  $1076$   $\text{см}^{-1}$  ( $-\text{C}-\text{O}$ ) [32]. В случае образца ОГ пик при  $1729$  или  $1619$   $\text{см}^{-1}$  был отнесен к валентным колебаниям карбонильных фрагментов  $\text{C}=\text{O}$  групп  $-\text{COOH}$  или к скелетным колебаниям неокисленных графитовых доменов, в то время как полосы при  $1381$  и  $1095$   $\text{см}^{-1}$  соответствовали деформационным колебаниям  $\text{C}-\text{O}-\text{N}$  и валентным колебаниям алкоксильных групп, соответственно [33, 34]. После того, как ОГ был подвергнут термической обработке в  $\text{N}_2$  при  $300^\circ\text{C}$  в течение 0.5 ч, пик поглощения в инфракрасном спектре при  $1729$   $\text{см}^{-1}$  слегка сдвинулся в сторону меньших частот, а интенсивность пика при  $1381$   $\text{см}^{-1}$  значительно уменьшилась. Кроме того, появились два сильных пика при  $1568$  ( $\nu(\text{C}=\text{C})$ ) и  $1208$  ( $\delta_{\text{ip}}(\text{C}=\text{C})$ )  $\text{см}^{-1}$  [28], свидетельствуя, что ОГ в основном восстановился до ВОГ. Пики поглощения в спектре ИК-ПФ в случае ПВП-ВОГ или ХТЗ-ПВП-ВОГ могут быть обусловлены вкладом ВОГ, ПВП или ХТЗ. На рис. 1в представлено полученное методом ПЭМ изображение Au-НЧ, у которых диаметр составляет приблизительно 13 нм. На рис. 1г представлен спектр ЭДР Au-НЧ/ПВП-ВОГ/СУЭ в случае мелких частиц, и результаты подтвердили присутствие Au-НЧ на поверхности модифицированного электрода. На рис. 1д представлена рентгеновская дифрактограмма кубической структуры MIL-101. Характеристические дифракционные пики кристалла приблизительно при  $2.86^\circ$ ,  $3.34^\circ$ ,  $5.21^\circ$ ,  $8.47^\circ$  и  $9.10^\circ$ , отнесенные к дифракционным отражениям (022), (113), (115), (228) и (357), находятся

в хорошем соответствии с данными литературы [35]. На рис. 1е представлен спектр ИК-ПФ в среднем диапазоне для MIL-101. Острый пик при  $1628$  или  $1403$   $\text{см}^{-1}$  обусловлен колебаниями карбоксильной группы или симметричными колебаниями ( $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ ) дикарбоксилата в каркасе. Относительно слабые полосы при  $1019$  и  $748$   $\text{см}^{-1}$  могут быть отнесены к колебаниям  $\delta(\text{C}-\text{H})$  и  $\gamma(\text{C}-\text{H})$  ароматических колец соответственно. Пик при  $1511$   $\text{см}^{-1}$  соответствует колебаниям группы  $\text{C}-\text{C}$ , связанной с ароматическим кольцом. Пик при  $589$   $\text{см}^{-1}$  соответствует колебаниям  $\text{C}-\text{O}$ , что полностью подтверждает образование металлоорганического каркаса [36]. Из рис. 1а–1е можно определить, что успешно получены все модифицированные материалы электродов.

На рис. 2а–г представлены полученные методом СЭМ изображения СУЭ и модифицированных электродов ХТЗ-ПВП-ВОГ/СУЭ, Au-НЧ/ХТЗ-ПВП-ВОГ/СУЭ и MIL-101/Au-НЧ/ХТЗ-ПВП-ВОГ/СУЭ. На рис. 2б легко видеть, что ХТЗ-ПВП-ВОГ, находящийся в гофрированном и скрученном состоянии, напоминая смятые шелковые вуали, диспергирован на поверхности стеклоглеродного электрода. На рис. 2в можно наблюдать, что многочисленные мелкие Au-НЧ равномерно распределены на поверхности ХТЗ-ПВП-ВОГ/СУЭ. На рис. 2г можно видеть, что кристаллическая морфология MIL-101 представляет собой правильные октаэдрические структуры с гладкой поверхностью и одинаковым размером, что вполне согласуется с данными литературы [18]. Данные, представленные на рис. 2а–2г, позволяют сделать вывод, что датчик MIL-101/Au-НЧ/ХТЗ-ПВП-ВОГ/СУЭ успешно получен.

#### 3.2. Оптимизация условий модификации электродов

Чтобы получить оптимальное соотношение для композиционного материала хитозана с диспергированным в поливинилпирролидоне восстановленным оксидом графена (ХТЗ-ПВП-ВОГ), сначала было исследовано массовое соотношение ПВП и ВОГ, и на рис. 3а представлены ЦВ ПВП-ВОГ/СУЭ, модифицированного с различными массовыми соотношениями ПВП и ВОГ (в растворе  $5.00$   $\text{мМ}$   $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ). Когда массовое соотношение ПВП и ВОГ увеличивается, проводимость датчика сначала увеличивается, а затем уменьшается. Когда массовое соотношение ПВП и ВОГ составляет 2.0 : 1.0, достигается максимальная проводимость ПВП-ВОГ/СУЭ. Когда массовое соотношение ПВП и ВОГ продолжает увеличиваться, проводимость уменьшается. Это объясняется тем, что соответствующее количество ПВП может существенно способствовать диспергированию ВОГ, и в результате этого проводи-

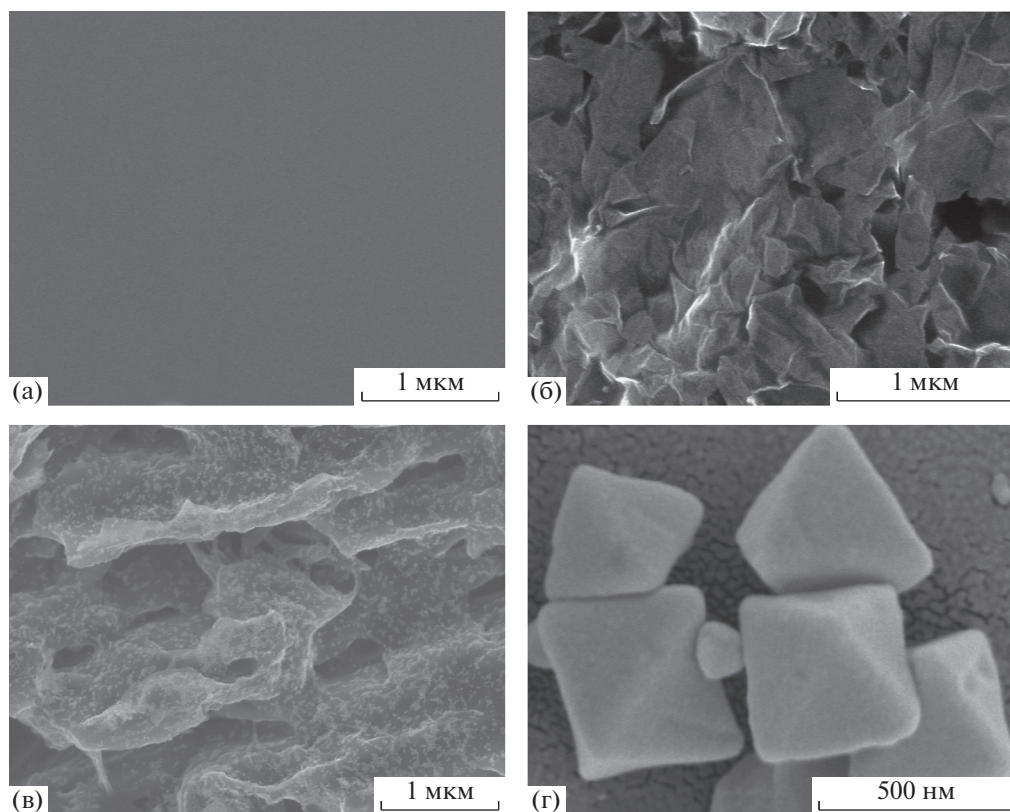


**Рис. 1.** (а) Рентгеновские дифрактограммы ОГ, vОГ, ПВП-vОГ и ХТЗ-ПВП-vОГ. (б) Спектры ИК-ПФ в среднем диапазоне ПВП, ХТЗ, ОГ, vОГ, ПВП-vОГ и ХТЗ-ПВП-vОГ. (в) Полученное методом ПЭМ изображение Au-НЧ. (г) Спектр ЭДР Au-НЧ/ХТЗ-ПВП-vОГ/СУЭ с помещенными на него мелкими частицами. (д) Рентгеновская дифрактограмма MIL-101. (е) Спектр ИК-ПФ в среднем диапазоне MIL-101.

мость датчика заметно улучшается. Однако проводимость датчика уменьшается, когда количество ПВП является избыточным, поскольку ПВП имеет низкую проводимость.

На рис. 3б представлены ЦВ ХТЗ-ПВП-vОГ/СУЭ, модифицированного с различными массовыми соотношениями ХТЗ и ПВП-vОГ (в растворе 5.00 мМ  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  при массовом соотношении ПВП и vОГ, составляющим 2.0 : 1.0).

Можно видеть, что сила тока в случае ХТЗ-ПВП-vОГ/СУЭ достигает максимума, когда массовое соотношение ХТЗ и ПВП-vОГ составляет 2.0 : 1.0, при этом сила тока достигает меньшего значения, когда массовое соотношение ХТЗ и ПВП-vОГ составляет больше или меньше, чем 2.0 : 1.0. Причина может заключаться в том, что из соответствующего количества хитозана в сочетании с ПВП-vОГ может образовываться мембрана, имеющая



**Рис. 2.** Полученные методом СЭМ изображения СУЭ (а), XTЗ-ПВП-воГ/СУЭ (б), Au-НЧ/XTЗ-ПВП-воГ/СУЭ (в) и MIL-101/Au-НЧ/XTЗ-ПВП-воГ/СУЭ (г).

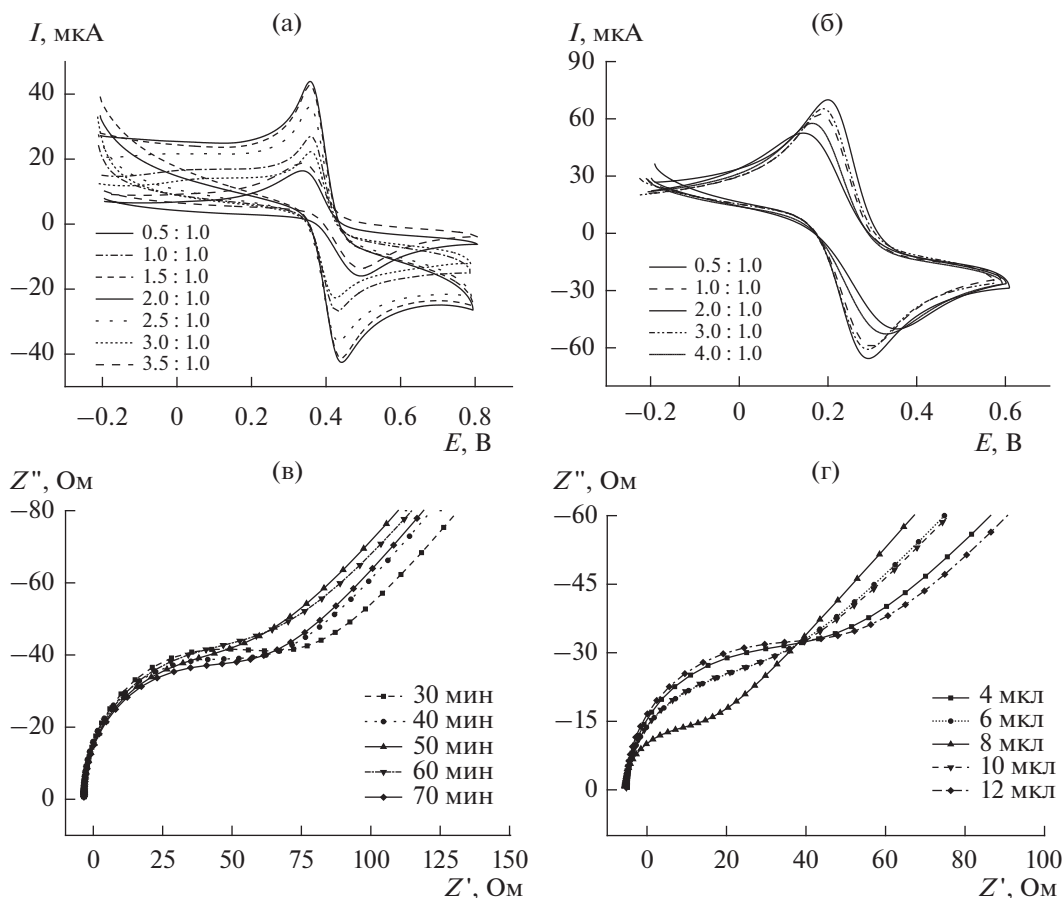
хорошую электрохимическую устойчивость [26], и, таким образом, проводимость модифицированного электрода может дополнительно улучшаться. Однако если количество хитозана является избыточным, проводимость модифицированного электрода уменьшается, поскольку сам по себе хитозан не является хорошим проводником.

Модифицированный электрод XTЗ-ПВП-воГ/СУЭ замачивали в растворе наночастиц золота (Au-НЧ) в течение некоторого времени, а затем помещали в раствор  $K_3Fe(CN)_6$  (5.0 мМ) для сканирования методом СЭИ, причем полученные методом СЭИ результаты для различного времени выдерживания представлены на рис. 3в. Можно видеть, что наилучшее время выдерживания для модифицированного электрода XTЗ-ПВП-воГ/СУЭ в растворе наночастиц золота составляет 50 мин. Чрезмерно продолжительное или чрезмерно короткое время выдерживания представляет собой недостаток и препятствует получению хорошего электрода Au-НЧ/XTЗ-ПВП-воГ/СУЭ. Это объясняется тем, что чрезмерно короткое время выдерживания приводит к уменьшению числа наночастиц золота, которые адсорбируются на электроде XTЗ-ПВП-воГ/СУЭ, что создает относительно низкую проводимость модифицированного электрода. Однако если

время выдерживания является чрезмерно продолжительным (составляет более чем 50 мин), наночастицы золота на поверхности электрода агрегируются друг с другом, поскольку агрегация мелких частиц в крупные частицы представляет собой самопроизвольный термодинамический процесс, и в результате этого импеданс датчика увеличивается, и ухудшается перенос электронов.

В оптимальных условиях модификации, в которых массовое соотношение XTЗ и ПВП-воГ составляет 2.0 : 1.0 и время выдерживания XTЗ-ПВП-воГ/СУЭ в растворе Au-НЧ составляет 60 мин, на поверхность Au-НЧ/XTЗ-ПВП-воГ/СУЭ помещали различные объемы раствора MIL-101, а затем помещали электрод в раствор  $K_3Fe(CN)_6$  (5.0 мМ) для сканирования методом СЭИ. На рис. 3г видно, что сопротивление модифицированного электрода снижается до минимума, составляющего 16.93 Ом, когда количество наносимого объема раствора MIL-101 составляет 8 мкл, показывая, что MIL-101 представляет собой перспективный материал для модификации электрода. Это обусловлено высокой доступной поверхностной пористостью, причем центры координационной ненасыщенности на MIL-101 являются проводящими и обеспечивают быструю адсорбцию электролита на поверхности электрода





**Рис. 3.** (а) ЦВ ПВПП-вОГ/СУЭ, модифицированного при различных массовых соотношениях ПВПП и вОГ. (б) ЦВ ХТЗ-ПВП-вОГ/СУЭ, модифицированного при различных массовых соотношениях ХТЗ и ПВПП-вОГ. (в) СЭИ Au-NЧ/ХТЗ-ПВП-вОГ/СУЭ при различных сроках выдерживания ПВПП-вОГ/СУЭ в растворе Au-NЧ. (г) СЭИ MIL-101/Au-NЧ/ХТЗ-ПВП-вОГ/СУЭ с различными объемами нанесенного раствора MIL-101 на Au-NЧ/ХТЗ-ПВП-вОГ/СУЭ при pH 7.0 и скорости развертки потенциала 100 мВ/с.

[13, 18], и, таким образом, проводимость модифицированного электрода значительно увеличивается. Однако если количество MIL-101 является избыточным, сопротивление модифицированного электрода увеличивается, и не проявляется превосходная проводимость вОГ и Au-NЧ.

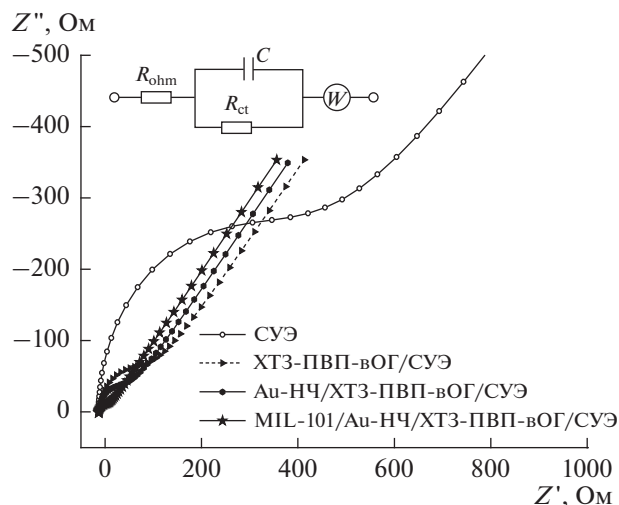
### 3.3. Сравнение различных модифицированных электродов

На рис. 4 представлены полученные методом СЭИ результаты для СУЭ, модифицированного последовательно ХТЗ-ПВП-вОГ/СУЭ, Au-NЧ и MIL-101 в растворе 5.00 М  $K_3Fe(CN)_6$ . Проводимость значительно увеличивается, СУЭ модифицирован ХТЗ-ПВП-вОГ, причем электрохимическая эффективность модифицированного электрода дополнительно улучшается, когда ХТЗ-ПВП-вОГ/СУЭ модифицирован Au-NЧ. Проводимость модифицированного электрода оказывается наилучшей, когда Au-NЧ/ХТЗ-ПВП-вОГ/СУЭ последовательно модифицирован MIL-101, и в таком случае сопротивление модифицированного элект-

рода составляет лишь 16.93 Ом. Кроме того, из наклонных линий, проведенных приблизительно под углом 45 град при низких частотах на рис. 4, можно видеть, что в данной системе действует элемент Варбурга. Вставка на рис. 4 представляет соответствующую эквивалентную схему. Параметры аппроксимации для различных модифицированных электродов, такие как сопротивление раствора ( $R_{ohm}$ ), сопротивление переносу заряда ( $R_{ct}$ ), емкость модифицированного электрода ( $C$ ) и импеданс Варбурга, обусловленный массопереносом ( $W$ ), представлены в качестве подтверждающей информации в табл. 1.

### 3.4. Электрохимическое поведение и механизм окисления-восстановления меламина на MIL-101/Au-NЧ/ХТЗ-ПВП-вОГ/СУЭ

В условиях pH 7.0 и времени обогащения 100 с модифицированный электрод MIL-101/Au-NЧ/ХТЗ-ПВП-вОГ/СУЭ сканировали в растворе  $1.00 \times 10^{-10}$  М меламина, и полученные в резуль-



**Рис. 4.** Диаграмма Найквиста СЭИ на различных модифицированных электродах в растворе 5.00 М  $K_3Fe(CN)_6$  при pH 7.0 и скорости развертки потенциала 100 мВ/с.

тате циклические вольтамперограммы для различных скоростей развертки потенциала представлены на рис. 5. Можно видеть, что пара пиков окисления-восстановления появляется в диапазоне от 0.67 до 0.84 В. На вставке рис. 5а представлено хорошее линейное соотношение между током пика и скоростью развертки потенциала, причем соответствующие уравнения представляют собой  $I_{pc} = 0.2784v + 36.065$  ( $R = 0.996$ ) и  $I_{pa} = -0.2241v - 34.657$  ( $R = 0.995$ ), показывая, что процесс окисления-восстановления меламина на модифицированном электроде – это контролируемый адсорбцией процесс [37]. Кроме того,

на вставке рис. 5б можно видеть, что потенциал пика увеличивается в зависимости от логарифма скорости развертки потенциала согласно линейному уравнению  $E_{pa} = 0.0556 \lg v + 0.7143$  ( $R = 0.998$ ). Согласно теории Лавирона [38], соотношение между  $E_{pa}$  и  $\lg v$  в контролируемом адсорбцией окислительно-восстановительном процессе соответствует следующей формуле:

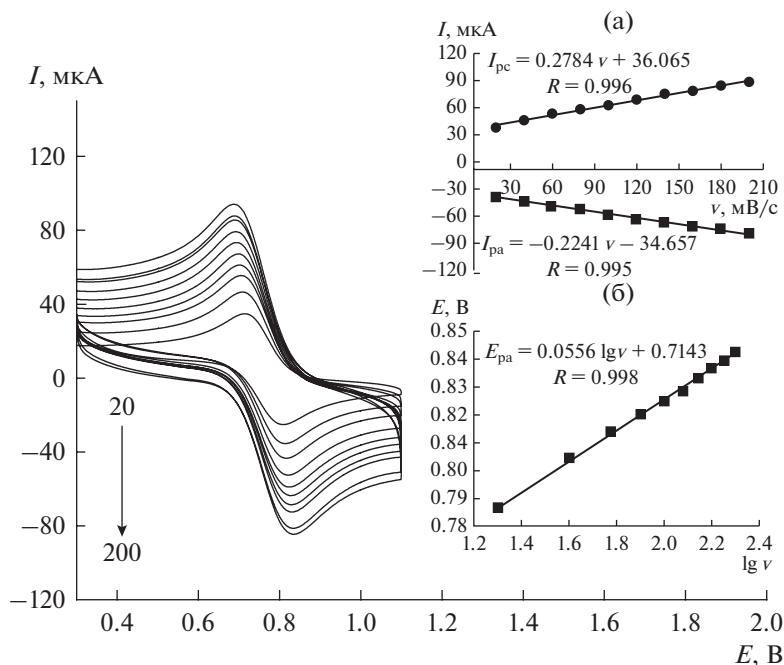
$$E_{pa} = E^{\circ} + \frac{2.303RT}{\alpha nF} \lg \frac{RTK^{\circ}}{\alpha nF} + \frac{2.303RT}{\alpha nF} \lg v,$$

где  $E^{\circ}$  представляет собой формальный окислительно-восстановительный потенциал,  $K^{\circ}$  – стандартную константу скорости реакции,  $T$  – температуру исследования, составляющую 303 К,  $\alpha$  представляет собой коэффициент переноса электронов,  $v$  – скорость развертки потенциала,  $n$  – число переносимых электронов,  $R$  и  $F$  – универсальную газовую постоянную и константу Фарадея соответственно. На основе приведенной выше формулы можно сделать вывод, что  $\alpha n$  составляет 1.06. Поскольку  $\alpha$  обычно принимается равным 0.5 для необратимых электродных процессов [38], то получается  $n = 2.12$ , показывая, что окислительно-восстановительная реакция меламина на MIL-101/Au-НЧ/ХТЗ-ПВП-воГ/СУЭ представляет собой процесс двухэлектронного переноса [5]. С учетом электрохимического поведения меламина на MIL-101/Au-НЧ/ХТЗ-ПВП-воГ/СУЭ, для меламина предложен следующий окислительно-восстановительный процесс: сначала молекула меламина (а) превращается в молекулу азосоединения (б) посредством окисления и димеризации с потерей четырех протонов и четырех электронов. Молекула (б) затем восстанавливается, превращаясь в молекулу (в), посредством

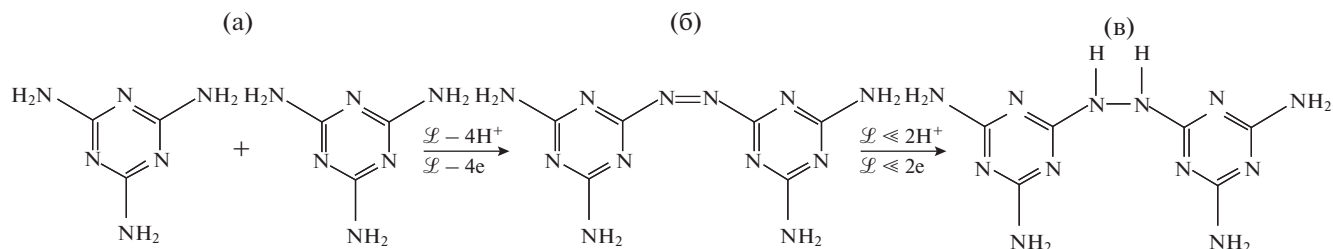
**Таблица 1.** Сравнительное определение меламина на различных модифицированных электродах

Рабочий электрод	Диапазон линейности, мкМ	Предел определения, мкМ	Литература
Олигонуклеотиды/Au	$3.90 \times 10^{-2} \sim 3.30$	$9.60 \times 10^{-3}$	[39]
Гидроксиапатит (ГАП) многостенные углеродные нанотрубки (МСУНТ)/СУЭ	0.01 ~ 0.35	$1.50 \times 10^{-3}$	[40]
3,4-Дигидрофенилуксусная кислота (ДФУК)/СУЭ	0.01 ~ 5.00	$3.00 \times 10^{-3}$	[41]
Изготовленный методом трафаретно печати углеродный электрод (ТПУЭ)	5.00 ~ 200	0.80	[42]
Поли(парааминобензойная кислота)/СУЭ	450 ~ 4000	0.36	[43]
Au@полианилин (ПАНИ)/СУЭ	$1.00 \times 10^{-5} \sim 10.0$	$1.39 \times 10^{-6}$	[44]
Упорядоченный мезопористый углерод (УМУ)/СУЭ (комплекс MeI–Cu)	$1.0 \times 10^{-5} \sim 5.0 \times 10^{-4}$	$2.0 \times 10^{-6}$	[45]
Медный электрод	5 ~ 90	0.85	[46]
Модифицированный электрод МСУНТ (комплекс MeI–Cu)	$1.2 \times 10^{-3} \sim 1.9 \times 10^{-2}$	$2.5 \times 10^{-4}$	[47]
MIL-101/Au-НЧ/ХТЗ-ПВП-воГ/СУЭ	$5.00 \times 10^{-5} \sim 1.00 \times 10^{-2}$	$5.00 \times 10^{-5}$	Настоящая работа





**Рис. 5.** Циклические вольтамперограммы MIL-101/Au-НЧ/ХТЗ-ПВП-ВОГ/СУЭ при различных скоростях развертки потенциала в 0.1 М ФСБР, содержащем  $1.00 \times 10^{-10}$  М меламина при pH 7.0 и времени обогащения 100 с. Вставка а: соотношение между током анодного пика и скоростью развертки потенциала. Вставка б: график зависимости  $E$  от  $\lg v$ .



**Рис. 6.** Предложенный механизм окисления–восстановления меламина на MIL-101/Au-НЧ/ХТЗ-ПВП-ВОГ/СУЭ.

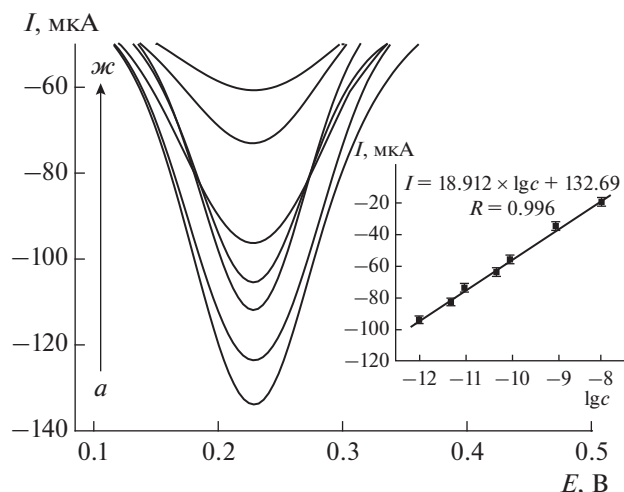
приобретения двух протонов и двух электронов. Чистое число протонов или электронов, которые участвуют в окислительно-восстановительном процессе меламина, равняется двум [5]. Вероятный механизм окисления-восстановления меламина гипотетически представлен на рис. 6.

### 3.5. Оценка эффективности датчика MIL-101/Au-НЧ/ХТЗ-ПВП-ВОГ/СУЭ

Эффективность MIL-101/Au-НЧ/ХТЗ-ПВП-ВОГ/СУЭ оценивали в экспериментальных условиях, включающих pH 7.0 в ФСБР (0.1 М), скорость развертки потенциала 100 мВ/с и частоту 50 Гц. На рис. 7 представлены отклики ДИВ растворов меламина ( $5.00 \times 10^{-11}$ ,  $1.00 \times 10^{-10}$ ,  $1.00 \times 10^{-9}$ ,  $2.00 \times 10^{-9}$ ,  $5.00 \times 10^{-9}$ ,  $8.00 \times 10^{-9}$ ,  $1.00 \times 10^{-8}$  М) на MIL-101/Au-НЧ/ХТЗ-ПВП-ВОГ/СУЭ. Из вставки на рис. 7 можно видеть, что существует хорошее линейное соотношение между током пика и кон-

центрацией меламина в диапазоне от  $5.00 \times 10^{-11}$  до  $1.00 \times 10^{-8}$  М. Уравнение регрессии представляет собой  $I = -18.912 \lg C + 132.69$ , и коэффициент корреляции ( $R$ ) составляет 0.996.

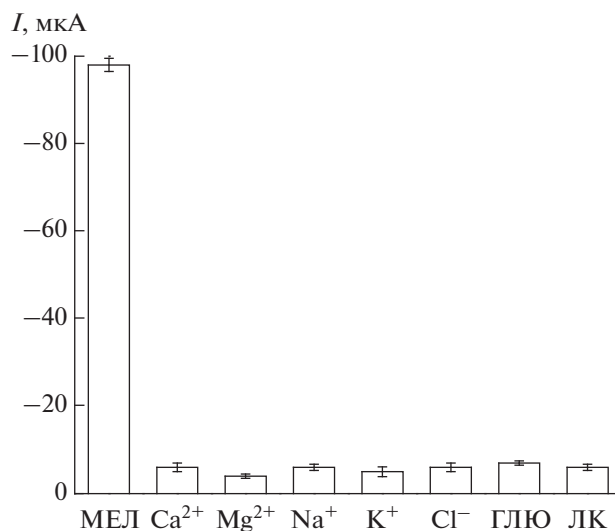
В приведенных выше оптимизированных условиях образец раствора  $1.00 \times 10^{-10}$  М меламина исследовали пять раз на одном и том же электроде MIL-101/Au-НЧ/ХТЗ-ПВП-ВОГ/СУЭ, причем электрод MIL-101/Au-НЧ/ХТЗ-ПВП-ВОГ/СУЭ промывали в растворе ФСБР при pH 7.0 и в растворе этанола (объемное соотношение 1 : 1), а затем промывали большим количеством раствора ФСБР до тех пор, пока потенциал датчика не восстанавливался до значения отклика перед использованием. Относительное среднеквадратическое отклонение (ОСО) составляло 4.35%. Кроме того, были исследованы также пять модифицированных электродов MIL-101/Au-НЧ/ХТЗ-ПВП-ВОГ/СУЭ, и ОСО составляло менее чем 2.02%, показывая



**Рис. 7.** Кривые ДИВ на MIL-101/Au-НЧ/ХТЗ-ПВП-ВОГ/СУЭ для различных концентраций меламина при рН 7.0, скорости развертки потенциала 100 мВ/с и частоте 50 Гц; *a* → *ж*:  $5.00 \times 10^{-11}$ ,  $1.00 \times 10^{-10}$ ,  $1.00 \times 10^{-9}$ ,  $2.00 \times 10^{-9}$ ,  $5.00 \times 10^{-9}$ ,  $8.00 \times 10^{-9}$ ,  $1.00 \times 10^{-8}$  М. Вставка: линейное соотношение между током пика и концентрацией меламина.

очень хорошую воспроизводимость MIL-101/Au-НЧ/ХТЗ-ПВП-ВОГ/СУЭ. Уменьшение тока пика составляло менее чем 10.56% после выдерживания электрода в течение месяца при 4°C, показывая, что электрод имеет хорошую надежность и устойчивость. По сравнению с большинством других датчиков, приведенных в табл. 1, MIL-101/Au-НЧ/ХТЗ-ПВП-ВОГ/СУЭ проявлял меньший предел определения с диапазоном линейности от  $5.00 \times 10^{-11}$  до  $1.00 \times 10^{-8}$  М.

Для оценки селективности MIL-101/Au-НЧ/ХТЗ-ПВП-ВОГ/СУЭ было проведено исследование на влияние примесей с использованием некоторых возможных примесных веществ, таких как  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ , глюкоза (ГЛЮ) и ли-



**Рис. 8.** Электрохимический отклик различных веществ на датчике MIL-101/Au-НЧ/ХТЗ-ПВП-ВОГ/СУЭ при рН 7.0, скорости развертки потенциала 100 мВ/с и частоте 50 Гц.

монная кислота (ЛК). Перечисленные выше примеси присутствующие в одинаковой концентрации, составляющей  $1.00 \times 10^{-8}$  М, добавляли в раствор меламина ( $1.00 \times 10^{-10}$  М). На рис. 8 можно видеть, что электрохимический датчик проявлял хорошую устойчивость к примесям, влияние которых было незначительным, а также улучшенную способность определения меламина.

### 3.6. Анализ реальных образцов

Практическая применимость датчика MIL-101/Au-НЧ/ХТЗ-ПВП-ВОГ/СУЭ для анализа реальных образцов молока исследована методом дифференциальной импульсной вольтамперометрии, где стандартный раствор меламина добавляли в раствор молока. Результаты, представленные в табл. 2, показывают, что MIL-101/Au-

**Таблица 2.** Коэффициент обнаружения меламина в молоке ( $n = 3$ )

Добавлено, М	Найдено, М	Коэффициент обнаружения, %	ОСО, %
$1.00 \times 10^{-9}$	$0.92 \times 10^{-9}$	92.0~104.0	8.9
	$1.01 \times 10^{-9}$		
	$1.04 \times 10^{-9}$		
$5.00 \times 10^{-9}$	$4.88 \times 10^{-9}$	97.6~102.4	2.5
	$4.97 \times 10^{-9}$		
	$5.12 \times 10^{-9}$		
$8.00 \times 10^{-9}$	$7.68 \times 10^{-9}$	96.0~101.3	4.3
	$8.05 \times 10^{-9}$		
	$8.11 \times 10^{-9}$		

НЧ/ХТЗ-ПВП-ВОГ/СУЭ представляет собой весьма полезный инструмент для обнаружения меламина в образцах молока.

#### 4. ВЫВОДЫ

Для определения меламина изготовлен превосходный электрохимический датчик на основе MIL-101, Au-НЧ и ХТЗ-ПВП-ВОГ, в котором MIL-101 может существенно способствовать адсорбции меламина на поверхности модифицированного электрода вследствие своей высокой доступной поверхностной пористости и центров координационной ненасыщенности, и Au-НЧ или ХТЗ-ПВП-ВОГ может значительно повышать скорость переноса электронов для Au-НЧ, или диспергированный в ПВП ВОГ представляет собой превосходный проводящий материал, и ХТЗ с ПВП-ВОГ может образовывать мембрану, имеющую хорошую электрохимическую устойчивость. В результате этого MIL-101/Au-НЧ/ХТЗ-ПВП-ВОГ/СУЭ проявляет высокую эффективность определения меламина, пониженный предел определения меламина  $5.00 \times 10^{-11}$  М и диапазон линейности от  $5.00 \times 10^{-11}$  до  $1.00 \times 10^{-8}$  М ( $R = 0.996$ ). Предложен вероятный механизм окисления—восстановления меламина на основе участия двух электронов и двух протонов в процессе окисления-восстановления меламина. Кроме того, MIL-101/Au-НЧ/ХТЗ-ПВП-ВОГ/СУЭ исследован для определения меламина в молочных продуктах, и хороший результат показал, что он представляет собой перспективный датчик для обнаружения меламина в образцах молока.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящую работу финансировал Национальный естественнонаучный фонд Китая (грант № 21576128).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhu, L., Gamez, G., Chen, H., Chingin, K., and Zenobi, R., Rapid detection of melamine in untreated milk and wheat gluten by ultrasound-assisted extractive electrospray ionization mass spectrometry (EESI-MS), *Chem. Commun.*, 2009, vol. 0, p. 559. <https://doi.org/10.1039/B818541G>
2. Puschner, B., Poppenga, R.H., Lowenstine, L.J., Filigenzi, M.S., and Pesavento, P.A., Assessment of melamine and cyanuric acid toxicity in cats, *J. Vet. Diagn. Invest.*, 2007, vol. 19, p. 616. <https://doi.org/10.1177/104063870701900602>

3. Dai, H.C., Shi, Y., Wang, Y.L., Sun, Y.J., Hu, J.T., Ni, P.Q., and Li, Z., A carbon dot based biosensor for melamine detection by fluorescence resonance energy transfer, *Sensor. Actuat. B Chem.*, 2014, vol. 202, p. 201. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.05.058>
4. Jia, J.Y., Shen, X.W., Wang, L.Y., Zhang, T.J., Xu, M.S., Fang, X.L., Xu, G.F., Qian, C., Wu, Y., Qian, C., Wu, Y.M., and Geng, H.Q., Extracorporeal shock wave lithotripsy is effective in treating single melamine induced urolithiasis in infants and young children, *J. Urol.*, 2013, vol. 189, p. 1498. <https://doi.org/10.1016/j.juro.2012.11.109>
5. Guo, Z., Xu, X.F., Li, J., Liu, Y.W., Zhang, J., and Yang, C., Ordered mesoporous carbon as electrode modification material for selective and sensitive electrochemical sensing of melamine, *Sensor. Actuat. B Chem.*, 2014, vol. 200, p. 101. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.04.031>
6. Yokley, R.A., Maye, L.C., Rezaaiyan, R., Manuli, M.E., and Cheung, M.W., Analytical method for the determination of cyromazine and melamine residues in soil using LC-UV and GC-MSD, *J. Agric. Food Chem.*, 2000, vol. 48, p. 3352. <https://doi.org/10.1021/jf991231w>
7. Yu, H., Tao, Y.F., Chen, D.M., Wang, Y.L., Liu, Z.Y., Pan, Y.H., Huang, L.L., Peng, D.P., Dai, M.H., Liu, Z.L., and Yuan, Z.H., Development of a high performance liquid chromatography method and a liquid chromatography–tandem mass spectrometry method with pressurized liquid extraction for simultaneous quantification and confirmation of cyromazine, melamine and its metabolites in foods of animal origin, *Anal. Chim. Acta*, 2010, vol. 682, p. 48. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.09.032>
8. Zhang, S.J., Yu, Z.Q., Hu, N., Sun, Y.P., Suo, Y.R., and You, J.M., Sensitive determination of melamine leached from tableware by reversed phase high-performance liquid chromatography using 10-methyl-acridone-2-sulfonyl chloride as a pre-column fluorescent labeling reagent, *Food Control*, 2014, vol. 39, p. 25. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2013.10.037>
9. Cao, B.Y., Yang, H., Song, J., Chang, H.F., Li, S.Q., and Deng, A.P., Sensitivity and specificity enhanced enzyme-linked immunosorbent assay by rational hapten modification and heterogeneous antibody/coating antigen combinations for the detection of melamine in milk, milk powder and feed samples, *Talanta*, 2013, vol. 116, pp. 173–180. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.05.009>
10. Zhang, X.F., Zou, M.Q., Qi, X.H., Liu, F., Zhu, X.H., and Zhao, B.H., Detection of melamine in liquid milk using surface-enhanced Raman scattering spectroscopy, *J. Raman Spectrosc.*, 2010, vol. 41, p. 1655. <https://doi.org/10.1002/jrs.2629>
11. Zhou, L.M., Huang, J.S., Yang, L., Li, L.B., and You, T.Y., Enhanced electrochemiluminescence based on Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>-doped silica nanoparticles and graphene composite for analysis of melamine in milk, *Anal Chim Acta*, 2014, vol. 824, p. 57. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.03.035>
12. Cao, Q., Zhao, H., Zeng, L.X., Wang, J., Wang, R., Qiu, X.H., and He, Y.J., Electrochemical determina-

- tion of melamine using oligonucleotides modified gold electrodes, *Talanta*, 2009, vol. 80, p. 484.  
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.07.006>
13. Li, Y.Z., Chao, H.F., Du, H.J., Liu, W.B., Li, Y.W., and Ye, J.S., Electrochemical behavior of metal-organic framework MIL-101 modified carbon paste electrode: An excellent candidate for electroanalysis, *J. Electroanal. Chem.*, 2013, vol. 709, p. 65.  
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.09.017>
  14. Tığ, G.A., Günendi, G., and Pekyardımcı, Ş., A selective sensor based on Au nanoparticles- graphene oxide-poly (2,6-pyridinedicarboxylic acid) composite for simultaneous electrochemical determination of ascorbic acid, dopamine, and uric acid, *J. Appl. Electrochem.*, 2017, vol. 47, p. 607.  
<https://doi.org/10.1007/s10800-017-1060-7>
  15. Hatami, Z. and Jalali, F., Voltammetric Determination of Immunosuppressive Agent, Azathioprine, by Using a Graphene-Chitosan Modified Glassy Carbon Electrode, *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 70. [Хатами, З., Жалали, Ф. Вольтамперометрическое определение иммунодепрессивного агента азатиоприна на стеклоуглеродном электроде, модифицированном композитом графен-хитозан. *Электрохимия*. 2015 г. Т. 51. С. 81. doi 10.7868/S0424857015010090.]  
<https://doi.org/10.1134/S1023193515010097>
  16. Yang, K.Z., Zhou, L.Q., Xiong, X., Ye, M.L., Li, L., and Xia, Q.H., RuCuCo nanoparticles supported on MIL-101 as a novel highly efficient catalysts for the hydrolysis of ammonia borane, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2016, vol. 225, p. 1.  
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.12.018>
  17. Kayal, S., Sun, B., and Chakraborty, A., Study of metal-organic framework MIL-101(Cr) for natural gas (methane) storage and compare with other MOFs (metal-organic frameworks), *Energy*, 2015, vol. 91, p. 772.  
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.08.096>
  18. Zhang, W.Q., Zhang, Z.Y., Li, Y.C., Chen, J., Li, X.B., Zhang, Y.D., and Zhang, Y.P., Novel nanostructured MIL-101(Cr)/XC-72 modified electrode sensor: A highly sensitive and selective determination of chloramphenicol, *Sensor. Actuat. B Chem.*, 2017, vol. 247, p. 756.  
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.03.104>
  19. Cheplakova, A.M., Solovieva, A.O., Pozmogova, T.N., Vorotnikov, Y.A., Brylev, K.A., Vorotnikova, N.A., Vorontsova, E.V., Mironov, Y.V., Poveshchenko, A.F., Kovalenko, K.A., and Shestopalov, M.A., Nanosized mesoporous metal-organic framework MIL-101 as a nanocarrier for photoactive hexamolybdenum cluster compounds, *J. Inorg. Biochem.*, 2017, vol. 166, p. 100.  
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2016.11.014>
  20. He, X.Y., Gang, M.Y., Li, Z., He, G.W., Yin, Y.H., Cao, L., Zhang, B., Wu, H., and Jiang, Z.Y., Highly conductive and robust composite anion exchange membranes by incorporating quaternized MIL-101(Cr), *Sci. Bull.*, 2017, vol. 62, p. 266.  
<https://doi.org/10.1016/j.scib.2017.01.022>
  21. Li, G.H., Li, F.C., Yang, H., Cheng, F.Y., Xu, N., Shi, W., and Cheng, P., Graphene oxides doped MIL-101(Cr) as anode materials for enhanced electrochemistry performance of lithium ion battery, *Inorg. Chem. Commun.*, 2016, vol. 64, p. 63.  
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2015.12.017>
  22. Idrisa, A.O., Mafaa, J.P., Mabubab, N., and Arotiba, O.A., Nanogold Modified Glassy Carbon Electrode for the Electrochemical Detection of Arsenic in Water, *Russ. J. Electrochemistry*, 2017, vol. 53, p. 170. [Идрис, А.О., Мафа, Дж.П., Мабуба, Н., Аротоба, О.А. Модифицированный наночастицами золота стеклоуглеродный электрод для электрохимического определения мышьяка в воде. *Электрохимия*. 2017 г. Т. 53. С. 190. doi 10.7868/S0424857017020086.]  
<https://doi.org/10.1134/S1023193517020082>
  23. Wang, Y., Sun, Y.M., Liao, H.B., Sun, S.N., Li, S.Z., Ager III, J.W., and Xu, Z.C.J., Activation effect of electrochemical cycling on gold nanoparticles towards the hydrogen evolution reaction in sulfuric acid, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 209, p. 440.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.095>
  24. Liu, Q., Zhu, X., Huo, Z.H., He, X.L., Liang, Y., and Xu, M.T., Electrochemical detection of dopamine in the presence of ascorbic acid using PVP/graphene modified electrodes, *Talanta*, 2012, vol. 97, p. 557.  
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.05.013>
  25. Devnani, H., Satsangee, S.P., and Jain, R., A novel graphene-chitosan-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite modified sensor for sensitive and selective electrochemical determination of a monoamine neurotransmitter epinephrine, *Ionics*, 2016, vol. 22, p. 943.  
<https://doi.org/10.1007/s11581-015-1620-y>
  26. Yavuz, A.G., Uygun, A., and Bhethanabotla, V.R., Substituted polyaniline/chitosan composites: synthesis and characterization carbohydrate polymers, *Carbohydr. Polym.*, 2009, vol. 75, p. 448.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.08.005>
  27. Ma, Y.W., Liu, Z.R., Wang, B.L., Zhu, L., Yang, J.P., and Li, X.A., Preparation of graphene-supported Pt-Co nanoparticles and their use in oxygen reduction reactions, *New Carbon Mater.*, 2012, vol. 27, p. 250.  
[https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(12\)60016-X](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(12)60016-X)
  28. Christopher, D.Z., Preparation and evaluation of graphite oxide reduced at 220°C, *Chem. Mater.*, 2010, vol. 22, p. 5625.  
<https://doi.org/10.1021/cm102005m>
  29. Yang, F., Wang, P.L., Wang, R.G., Zhou, Y., Su, X.O., He, Y.J., Shi, L., and Yao, D.S., Label free electrochemical aptasensor for ultrasensitive detection of rac-toripamine, *Biosens Bioelectron.*, 2016, vol. 77, p. 347.  
<https://doi.org/10.1016/j.bios.2015.09.050>
  30. Nasirpouri, F., Pourmahmoudi, H., Abbasi, F., Littlejohn, S., Chauhan, A.S., and Nogaret, A., Modification of chemically exfoliated graphene to produce efficient piezoresistive polystyrene-graphene composites, *J. Electron. Mater.*, 2015, vol. 44, p. 3512.  
<https://doi.org/10.1007/s11664-015-3799-0>
  31. Ebadi, A., Rafati, A.A., Bavafa, S., and Mohammadi, M., Kinetic and theoretical studies of novel biodegradable thermo-sensitive xerogels based on PEG/PVP/silica for sustained release of enrofloxacin, *Appl. Surf. Sci.*, 2017, vol. 425, p. 282.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.046>
  32. Ma, F.M., Li, P., Zhang, B.Q., and Wang, Z.V., The facile synthesis of a chitosan Cu(II) complex by solu-

- tion plasma process and evaluation of their antioxidant activities, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2017, vol. 103, p. 501. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.04.082>
33. Uddin, Md.E., Layek, R.K., Kim, N.H., Hui, D., and Lee, J.H., Preparation and properties of reduced graphene oxide/polyacrylonitrile nanocomposites using polyvinyl phenol, *Compos. Part. B*, 2015, vol. 80, p. 238. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.06.009>
34. Zhang, W.J., Li, Y.J., Zhang, X.X., and Li, C.L., Facile synthesis of highly active reduced graphene oxide-CuI catalyst through a simple combustion method for photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to methanol, *J. Solid State Chem.*, 2017, vol. 253, p. 47. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.05.022>
35. Yang, J.F., Zhao, Q., Li, J.P., and Dong, J.X., Synthesis of metal-organic framework MIL-101 in TMAOH-Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>BDC-H<sub>2</sub>O and its hydrogen-storage behavior, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2010, vol. 130, p. 174. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.11.001>
36. Fazaeli, R., Aliyan, H., Moghadam, M., and Masoudinia, M., Nano-rod catalysts: building MOF bottles (MIL-101 family as heterogeneous single-site catalysts) around vanadium oxide ships, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2013, vol. 374–375, p. 46. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.03.020>
37. Dong, S.Y., Zhang, P.H., Liu, H., Li, N., and Huang, T.L., Direct electrochemistry and electrocatalysis of hemoglobin in composite film based on ionic liquid and NiO microspheres with different morphologies, *Biosens. Bioelectron.*, 2011, vol. 26, p. 4082. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2011.03.039>
38. Laviron, E., Adsorption, autoinhibition and autocatalysis in polarography and in linear potential sweep voltammetry, *J. Electroana. Chem.*, 1974, vol. 52, p. 355. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(74\)80448-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(74)80448-1)
39. Xu, Q., Wei, H.P., Du, S., Li, H.B., Ji, Z.P., and Hu, X.Y., Detection of subnanomolar melamine based on electrochemical accumulation coupled with enzyme colorimetric assay, *J. Agr. Food Chem.*, 2013, vol. 61, p. 1810. <https://doi.org/10.1021/jf304034e>
40. Li, J.H., Kuang, D.Z., Feng, Y.L., Zhang, F.X., Xu, Z.F., and Liu, M.Q., A novel electrochemical method for sensitive detection of melamine in infant formula and milk using ascorbic acid as recognition element, *B Kor. Chem. Soc.*, 2012, vol. 33, p. 2499. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2012.33.8.2499>
41. Cao, Q., Zhao, H., He, Y.J., Ding, N., and Wang, J., Electrochemical sensing of melamine with 3,4-dihydroxyphenylacetic acid as recognition element, *Anal. Chim. Acta*, 2010, vol. 675, p. 24. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.07.002>
42. Liao, C.W., Chen, Y.R., Chang, J.L., and Zen, J.M., Single-run electrochemical determination of melamine in dairy products and pet foods, *J. Agr. Food Chem.*, 2011, vol. 59, p. 9782. <https://doi.org/10.1021/jf201989f>
43. Liu, Y.T., Deng, J., Xiao, X.L., Ding, L., Yuan, Y.L., Li, H., Li, X.T., Yan, X.N., and Wang, L.L., Electrochemical sensor based on a poly (para -aminobenzoic acid) film modified glassy carbon electrode for the determination of melamine in milk, *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, p. 4595. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.02.088>
44. Rao, H.B., Chen, M., Ge, H.W., Lu, Z.W., Liu, X., Zou, P., Wang, X.X., He, H., Zeng, X.Y., and Wang, Y.Y., A novel electrochemical sensor based on Au@PANI composites film modified glassy carbon electrode binding molecular imprinting technique for the determination of melamine, *Biosens. Bioelectron.*, 2017, vol. 87, p. 1029. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2016.09.074>
45. Guo, Z., Zhao, Y.T., Li, Y.H., Bao, T., Sun, T.S., Li, D.D., Luo, X.K., and Fan, H.T., A Electrochemical Sensor for Melamine Detection Based on Copper-Melamine Complex Using OMC Modified Glassy Carbon Electrode, *Food Anal. Methods*, 2018, vol. 11, p. 546. <https://doi.org/10.1007/s12161-017-1025-9>
46. Araujo, William R., and Paixão, Thiago R.L.C., Use of copper electrode for melamine quantification in milk, *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 117, p. 379. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.11.160>
47. Zhu, H., Zhang, S.H., Li, M.X., Shao, Y.H., and Zhu, Z.W., Electrochemical sensor for melamine based on its copper complex, *Chem. Commun.*, 2010, vol. 46, p. 2259. <https://doi.org/10.1039/B924355K>