

УДК 543.08  
©Бузановский

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В БИМЕДИЦИНСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ. ЧАСТЬ I: СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ МАССИВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК. СЕНСОРЫ ИЗ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА. СЕНСОРЫ С АБРАЗИВНЫМ НАНЕСЕНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК. СЕНСОРЫ С НАНЕСЕНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ПОМОЩЬЮ N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИДА, ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ, НАФИОНА**

**В.А. Бузановский**

Научно-производственное объединение “Химавтоматика”,  
Сельскохозяйственная ул., 12а, 129226 Москва;  
тел.: (499)181-00-16; факс: (499)181-80-58; эл. почта: vab1960@rambler.ru

Электрохимические сенсоры с углеродными нанотрубками получили широкое распространение при выполнении биомедицинских исследований.

В соответствии с особенностями конструкции названные сенсоры могут быть разделены на три группы:

- сенсоры на основе массива углеродных нанотрубок;
- сенсоры, изготовленные из композитного материала, одним из компонентов которого являются углеродные нанотрубки;
- сенсоры, представляющие собой традиционно применяемые электроды, рабочая поверхность которых содержит углеродные нанотрубки.

Проанализированы направления развития сенсоров, относящихся к первой и второй группе, а также сенсоров третьей группы, изготавливаемых путем абразивного нанесения углеродных нанотрубок на поверхность электродов или посредством жидкостного нанесения этих нанотрубок с помощью N,N-диметилформамида, поверхностно-активных веществ и Наффона.

Приведены общие сведения по технологии изготовления указанных сенсоров и продемонстрированы их аналитические возможности при проведении биомедицинских исследований.

**Ключевые слова:** электрохимический метод, сенсор, углеродная нанотрубка, электрод, биомедицинское исследование.

**ВВЕДЕНИЕ.** Углеродными нанотрубками называют структуры, образованные одной или несколькими гексагональными графитовыми плоскостями, имеющими толщину одного атома углерода и без шва свернутыми в цилиндры. В зависимости от числа таких поверхностей выделяют однослойные и многослойные углеродные нанотрубки. Однослойные нанотрубки характеризуются диаметром от долей нанометра до нескольких десятков нанометров и длиной от микрометра до нескольких сантиметров. Многослойные нанотрубки состоят из нескольких однослойных нанотрубок, вложенных друг в друга подобно матрёшке [1-3].

Точную дату открытия углеродных нанотрубок указать трудно, однако принято считать, что многослойные нанотрубки были открыты Iijima в 1991 году [4], а однослойные нанотрубки – им же в 1993 году [5]. После своего открытия углеродные нанотрубки стали активно использоваться в сенсорах, предназначенных для выполнения электрохимических биомедицинских исследований, что привело к накоплению многочисленных научно-практических результатов [6].

Цель настоящего обзора заключается в попытке:

- систематизировать эти результаты в соответствии с особенностями конструкции электрохимических сенсоров с углеродными нанотрубками;
- рассмотреть основные закономерности технологии их изготовления;
- продемонстрировать аналитические возможности указанных сенсоров при проведении биомедицинских исследований.

Результаты анализа конструкционных особенностей разработанных электрохимических сенсоров с углеродными нанотрубками позволяют разделить их на три основные группы:

- сенсоры на основе массива углеродных нанотрубок;
- сенсоры, выполненные из композитного материала, одним из компонентов которого являются углеродные нанотрубки;
- сенсоры, представляющие собой традиционно применяемые электроды, рабочая поверхность которых содержит углеродные нанотрубки.

Следует отметить, что сенсоры, входящие в каждую из перечисленных групп, характеризуются достаточно широким разнообразием применяемых материалов и технологий изготовления. Более того, изготовление сенсоров первой и второй группы основывается на технологических решениях, результатом использования которых является создание принципиально новых электрохимических сенсоров, ранее не применявшихся при выполнении биомедицинских исследований. В отличие от этого изготовление сенсоров третьей группы может быть расценено как направление модернизации графитовых, стеклоуглеродных, золотых и др. электродов, традиционно используемых при названных исследованиях и приобретающих новые аналитические свойства за счёт нанесения на их рабочую поверхность углеродных нанотрубок.

Необходимо отметить, что сенсоры, относящиеся к третьей группе, являются более многочисленными, чем сенсоры первой и второй группы. Данное обстоятельство обусловлено наличием двух факторов: многообразием видов электродов, используемых в качестве основы для создания сенсоров третьей группы, и многочисленностью технологических решений, применяемых для нанесения углеродных нанотрубок на их поверхность. В частности, даже не учитывая вид электрода, являющегося основой для изготовления сенсора – графитовый, стеклоуглеродный, золотой или др., только по способу нанесения углеродных нанотрубок на его рабочую поверхность сенсоры третьей группы могут быть разделены на 14 подгрупп:

- 1) сенсоры с абразивным нанесением нанотрубок;
- 2) сенсоры с жидкостным нанесением нанотрубок с помощью N,N-диметилформамида;
- 3) сенсоры с жидкостным нанесением нанотрубок посредством поверхностно-активных веществ;
- 4) сенсоры с жидкостным нанесением нанотрубок с помощью Нафтона;
- 5) сенсоры с жидкостным нанесением нанотрубок посредством полиэтиленimina;
- 6) сенсоры с жидкостным нанесением нанотрубок с помощью органических красителей;
- 7) сенсоры с жидкостным нанесением нанотрубок посредством циклодекстринов;
- 8) сенсоры с нанесением нанотрубок с помощью хитозана;
- 9) сенсоры с нанесением нанотрубок посредством ионных жидкостей;
- 10) сенсоры с нанесением нанотрубок с помощью белков;
- 11) сенсоры с нанесением нанотрубок посредством гелей;
- 12) сенсоры с нанесением нанотрубок с помощью тиолов;
- 13) сенсоры с нанесением нанотрубок посредством электрополимеризации;
- 14) сенсоры с многослойным нанесением нанотрубок.

Разнообразие электрохимических сенсоров с углеродными нанотрубками, а также многочисленные научно-практические результаты, полученные при использовании этих сенсоров в биомедицинских исследованиях, обуславливают необходимость разделения данного обзора на две части. В первой части обзора представлены сведения по технологии изготовления и аналитическим возможностям электрохимических сенсоров первой и второй группы, а также сенсоров третьей группы, создаваемых при абразивном нанесении углеродных нанотрубок на рабочую поверхность электрода или их жидкостном нанесении на нее с помощью N,N-диметилформамида, поверхностно-активных веществ и Нафiona. Вторая часть обзора посвящена рассмотрению технологии изготовления и аналитических возможностей электрохимических сенсоров третьей группы, получаемых путем нанесения углеродных нанотрубок на рабочую поверхность электрода посредством полиэтиленimina, органических красителей, циклодекстринов, хитозана, ионных жидкостей, белков, гелей, тиолов, а также с помощью электрополимеризации и многослойного нанесения нанотрубок.

### 1. СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ МАССИВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК.

Их изготавливают при непосредственном выращивании названных нанотрубок на подложке, являющейся составной частью сенсора. Обычно этот процесс осуществляют методом химического осаждения паров. В качестве подложки используется поверхность из диоксида кремния, покрытая слоем хрома, поверх которого нанесены наночастицы никеля, выполняющие роль центров образования углеродных нанотрубок (катализатора). Плотность расположения нанотрубок на подложке, обусловленная расположением на ней наночастиц никеля, существенно влияет на характеристики сенсора, в частности на величину отношения сигнала к шуму. Указанный показатель может быть значительно улучшен при выращивании углеродных нанотрубок на расстоянии, превышающем их диаметр, а также при последующей заливке между ними двух слоев диэлектрика (первый слой – диоксид кремния, второй слой – эпоксидная смола). Выступающие концы углеродных нанотрубок удаляют полировкой. Контакт для подключения к внешней электрической цепи служит слой хрома [7-9].

Впервые сенсор на основе массива углеродных нанотрубок изготовили и исследовали Ту и др. Было установлено, что расстояние между нанотрубками составляло несколько микрометров, их плотность размещения на поверхности сенсора соответствовала  $10^6$  шт./см<sup>2</sup>, а диаметр нанотрубок находился на уровне 100 нм [8]. Изучение характеристик сенсора вольтамперометрическим методом показало четко выраженный сигнал от присутствия в пробе ацетаминофена, а также линейную зависимость сигнала от концентрации этого химического соединения [10].

Углеродные нанотрубки сенсора могут быть подвергнуты обработке с целью модифицирования их поверхности функциональными группами. Именно такой подход использовали Lin и др. при разработке амперометрического устройства для определения глюкозы. Глюкозооксидаза была зафиксирована на концах углеродных нанотрубок сенсора посредством образования амидных связей между N-ацетилглюкозаминными остатками и карбоксильными группами модифицированных нанотрубок. При каталитическом действии глюкозооксидазы глюкоза окислялась кислородом, а продуктами ферментативной реакции являлись глюконолактон и пероксид водорода:



Согласно уравнению (1), концентрация образующегося пероксида водорода пропорционально связана с концентрацией глюкозы, поэтому сигнал сенсора, вызванный появлением в пробе пероксида водорода, служил характеристикой концентрации глюкозы. Помимо этого, такие химические соединения как ацетаминофен, мочева и аскорбиновая кислота не оказывали влияния на сигнал сенсора [7].

Сенсоры на основе массива углеродных нанотрубок также могут применяться при анализе дезоксирибонуклеиновых (ДНК) или рибонуклеиновых (РНК) кислот. В данном случае нанотрубки сенсора модифицируют олигонуклеотидами, в частности гуанином. Сказанное объясняется способностью олигонуклеотидов легко связываться с соответствующими комплементарными нуклеотидами ДНК и РНК. Для измерения сигнала, соответствующего присутствию в пробе ДНК и РНК, используется комплексное соединение  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ , фиксирующее окисление гуанина. Причем снижение плотности размещения углеродных нанотрубок на поверхности сенсора приводит к увеличению чувствительности [11, 12].

## 2. СЕНСОРЫ ИЗ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА.

Данные сенсоры характеризуются относительной простотой изготовления. Часто их создают путем смешивания углеродных нанотрубок и связующего материала (бромформа, минерального масла, эпоксидной смолы и др.), размещения образующейся смеси в корпусе сенсора и присоединения к ней металлического проводника, обеспечивающего последующий контакт с внешней электрической цепью [6].

Например, Britto и др. одними из первых сообщили о разработке сенсора, изготовленного из смеси углеродных нанотрубок и бромформа. С помощью вольтамперометрического метода анализа было проведено исследование характеристик сенсора при окислительно-восстановительном процессе дофамина. По сравнению с известными углеродными электродами сенсор обладал более высокой обратимостью указанного процесса [13].

Сенсор из смеси многослойных углеродных нанотрубок и минерального масла был создан Rubianes и Rivas. Сенсор реагировал на присутствие аскорбиновой и мочевой кислоты, дофамина, допака и пероксида водорода. При этом наблюдалось существенное снижение электрического потенциала, соответствовавшего окислению аскорбиновой кислоты (на 230 мВ), мочевой кислоты (на 160 мВ) и пероксида водорода (на 300 мВ). В отличие от традиционных графитовых электродов сенсор характеризовался более высокой обратимостью окислительно-восстановительных процессов дофамина и допака [14].

Chen и др. разработали сенсор из смеси многослойных углеродных нанотрубок и эпоксидной смолы, который был применён в составе амперометрического детектора системы капиллярного электрофореза. При определении гомоцистеина, цистеина, N-ацетилцистеина и глутатиона детектор имел высокое отношение сигнала к шуму (при электрическом потенциале 800 мВ). Сигнал детектора линейно зависел от концентрации названных химических соединений в диапазоне от  $5 \times 10^{-6}$  до  $5 \times 10^{-5}$  моль/л. Пределы обнаружения соответствовали:  $7,5 \times 10^{-7}$  моль/л (гомоцистеин),  $8 \times 10^{-7}$  моль/л (цистеин),  $3,3 \times 10^{-6}$  моль/л (N-ацетилцистеин) и  $2,9 \times 10^{-6}$  моль/л (глутатион) [15].

Для определения гомоцистеина Lawrence и др. также предложили использовать сенсор из композитного материала на основе углеродных нанотрубок. По сравнению с традиционным углеродным электродом сигнал сенсора соответствовал более низкому электрическому потенциалу (приблизительно на 120 мВ) и характеризовался улучшенным отношением сигнала к шуму. Сигнал сенсора линейно зависел от концентрации гомоцистеина в диапазоне от  $5 \times 10^{-6}$  до  $2 \times 10^{-4}$  моль/л. Предел обнаружения этого химического соединения оценивался на уровне  $4,6 \times 10^{-6}$  моль/л. Кроме того, сенсор имел более высокую чувствительность и более низкое время установления показаний при определении цистеина, N-ацетилцистеина и глутатиона [16].

В состав композитных материалов, применяемых при изготовлении электрохимических сенсоров, также могут входить углеродные нанотрубки, предварительно обработанные химическим реактивами. Так, Valentini и др. создали сенсор из смеси минерального масла и однослойных углеродных нанотрубок, предварительно очищенных концентрированной азотной кислотой,



а затем окисленных воздухом. Вольтамперометрическим методом были исследованы окислительно-восстановительные процессы дофамина, пероксида водорода и восстановленной формы никотинамидадениндинуклеотида (NADH). В отличие от углеродных электродов указанные процессы имели более высокую обратимость [17].

Сенсоры, выполненные из композитных материалов на основе углеродных нанотрубок, также могут подвергаться химической обработке после своего изготовления. В частности, Antiochia и др. провели сравнение характеристик таких сенсоров после обработки концентрированной азотной кислотой с характеристиками углеродных, платиновых и стеклоуглеродных электродов. Было установлено, что чувствительность этих сенсоров к метолу и дофамину была выше в 2-5 раз по сравнению с вышеуказанными [18].

Chicharro и др. изготовили сенсор из смеси многослойных углеродных нанотрубок и минерального масла для вольтамперометрического определения 3-амино-1,2,4-триазола. После обработки рабочей поверхности сенсора в фосфатном буфере (0,05 моль/л, pH 7,4) окисление этого химического соединения происходило при более низком электрическом потенциале (на 250 мВ), а чувствительность определения возрастала в 29 раз. Наблюдавшийся сигнал был пропорционален концентрации 3-амино-1,2,4-триазола в диапазоне от 64 до 560 мкг/л, а предел обнаружения равнялся 48 мкг/л [19].

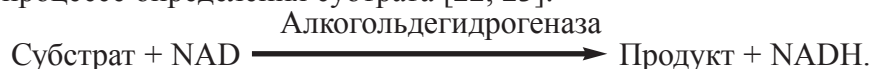
Помимо углеродных нанотрубок и связующего материала в композите сенсора могут присутствовать добавки. Например, Wang и др. разработали сенсор из смеси углеродных нанотрубок, минерального масла и частиц меди. Исследование характеристик сенсора проводилось в составе амперометрического детектора системы капиллярного электрофореза при определении углеводов. По сравнению с сенсором, не содержащим частицы меди, а также медным электродом разработанный сенсор характеризовался более высокой чувствительностью. При этом определение углеводов осуществлялось при более низком электрическом потенциале (+500 мВ относительно электрического потенциала хлорсеребряного электрода). В отличие от медного электрода сенсор также имел меньшую склонность к обрастанию рабочей поверхности химическими соединениями. Помимо этого, он позволял выполнять определение аминокислот [20].

С целью определения NADH Antiochia и др. провели изучение аналитических возможностей сенсоров, выполненных из смеси однослойных углеродных нанотрубок, минерального масла и 3,4-дигидроксибензальдегида или метола. Сенсоры первого вида продемонстрировали высокую каталитическую активность при определении NADH, в то время как сенсоры второго вида не проявили её вследствие образования комплексного соединения между метолом и NADH [21].

Rubianes и Rivas изготовили сенсор, изготовленный из смеси многослойных углеродных нанотрубок, минерального масла и глюкозооксидазы, который был использован в составе амперометрического устройства для определения глюкозы путём измерения образовавшегося пероксида водорода, согласно уравнению (1). Введение в состав композитного материала глюкозооксидазы приводило к появлению сигнала, соответствовавшего процессу образования пероксида водорода, при более низком электрическом потенциале (на 400 мВ). Влияние на этот сигнал аскорбиновой и мочевой кислоты, а также ацетаминофена отсутствовало. При содержании в композитном материале 10% (вес.) глюкозооксидазы сигнал устройства линейно зависел от концентрации глюкозы в диапазоне от 0 до 5,4 г/л, а предел её обнаружения оценивался на уровне 0,11 г/л [14].

Wang и Musameh создали два вида сенсоров: 1) из смеси углеродных нанотрубок, тефлона и глюкозооксидазы и 2) из смеси углеродных нанотрубок, тефлона, алкогольдегидрогеназы и никотинамидадениндинуклеотида (NAD). Каталитическая активность глюкозооксидазы, содержащейся в сенсоре первого вида, приводила к снижению величины электрического потенциала

при амперометрическом измерении пероксида водорода в процессе определения глюкозы (уравнение (1)), а каталитическая активность алкогольдегидрогеназы, содержащейся в сенсоре второго вида – при амперометрическом измерении NADH в процессе определения субстрата [22, 23]:



Rubianes и Rivas исследовали характеристики сенсоров, состоявших из смеси многослойных углеродных нанотрубок, минерального масла и различных ферментов: 1) лактатоксидазы, 2) полифенолоксидазы и 3) алкогольдегидрогеназы и NAD. Эти сенсоры входили в состав амперометрических устройств для определения лактата, фенолов, пирокатехина и этилового спирта. В результате каталитического действия ферментов наблюдалось существенное повышение чувствительности и уменьшение значений электрических потенциалов при амперометрическом измерении пероксида водорода, хинонов и NADH [24].

Рабочая поверхность сенсоров, выполненных из композитных материалов на основе углеродных нанотрубок, также может быть модифицирована различными химическими соединениями. Например, Antiochia и др. изготовили сенсор из композитного материала на основе углеродных нанотрубок, поверхность которого была покрыта плёнкой 3,4-дигидроксibenзальдегида с привитой D-фруктозодегидрогеназой. Данный сенсор был применён в составе амперометрического устройства для определения фруктозы путём измерения NADH:



Сигнал устройства был пропорционален концентрации фруктозы в диапазоне от  $5 \times 10^{-6}$  до  $2 \times 10^{-3}$  моль/л. Предел её обнаружения соответствовал концентрации  $1 \times 10^{-6}$  моль/л [25].

Подобный сенсор для определения глюкозы разработали Antiochia и др. Сенсор также был выполнен из композитного материала на основе углеродных нанотрубок и содержал пленку 3,4-дигидроксibenзальдегида, но с привитой глюкозодегидрогеназой. В основе функционирования сенсора лежала следующая ферментативная реакция [26]:



Характеристики сенсора, предназначенного для определения ДНК, были исследованы Pedano и Rivas. Сенсор был изготовлен из композитного материала на основе углеродных нанотрубок и его рабочая поверхность была модифицирована гуанином. Проведенное исследование показало, что при окислении гуанина сигнал такого сенсора был значительно выше сигнала графитового электрода. Предел обнаружения 21-членного олигонуклеотида соответствовал 2 мкг/л, а предел обнаружения ДНК – 170 мкг/л [27].

## 3. СЕНСОРЫ С АБРАЗИВНЫМ НАНЕСЕНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК.

В большинстве случаев изготовление этих сенсоров характеризуется относительной простотой – поверхность модернизируемых электродов покрывают слоем углеродных нанотрубок путем их втирания в имеющиеся микропоры и микротрещины [6]. Например, Wei и др., заполнив поры микроэлектрода многослойными углеродными нанотрубками, получили модифицированный порошковый микроэлектрод и исследовали его электрохимические свойства по отношению к иону  $\text{O}_2^-$ . Исследование, проведенное вольтамперометрическим методом, показало почти полную обратимость окислительно-восстановительного процесса  $\text{O}_2 \leftrightarrow \text{O}_2^-$  на углеродных нанотрубках, а также лучшую очищающую способность витамина Е по сравнению с билирубином в отношении иона  $\text{O}_2^-$  [28].

Zhao и др. использовали порошковый микроэлектрод, модифицированный углеродными нанотрубками, при изучении процесса окисления гидразина.

Полученные результаты свидетельствовали о значительном улучшении прохождения указанного процесса в присутствии нанотрубок, а также о высокой чувствительности определения гидразина с помощью этого микроэлектрода [29].

Применяя порошковый микроэлектрод, модифицированный углеродными нанотрубками, Zhao и др. также исследовали процесс окисления цистеина. Результаты исследования выявили каталитическое действие углеродных нанотрубок в данном процессе, которое приводило к увеличению чувствительности определения цистеина по сравнению с не модифицированным микроэлектродом и позволяло уверенно измерять концентрацию этого химического соединения на уровне  $10^{-6}$  моль/л [30].

Salimi и др. изготовили сенсор путем втирания в рабочую поверхность графитового электрода многослойных углеродных нанотрубок, содержащихся на фильтровальной бумаге. Сенсор был использован при изучении процесса окисления адреналина. Было установлено, что в отличие от немодифицированного графитового электрода сенсор характеризовался снижением электрического потенциала окисления этого химического соединения (200-500 мВ), а также увеличением сигнала в четыре раза. Более того, сигналы, соответствовавшие процессам окисления адреналина и аскорбиновой кислоты и перекрывавшиеся при использовании немодифицированного графитового электрода, при применении данного сенсора наблюдались при электрических потенциалах, различавшихся на 220 мВ [31].

Мооге и др. исследовали характеристики подобного сенсора при вольтамперометрическом определении адреналина, норадреналина и NADH. Результаты проведенного исследования также свидетельствовали о разделении сигналов при использовании сенсора, а также об увеличении их значений по сравнению с не модифицированным графитовым электродом [32].

Абразивной обработке рабочей поверхности электрода углеродными нанотрубками может предшествовать его термическая обработка. Именно таким образом на основе стеклоуглеродного электрода Salimi и др. разработали сенсор для определения морфина. Первоначально стеклоуглеродный электрод был выдержан при температуре  $50^{\circ}\text{C}$  в течение пяти минут. После этого было осуществлено втирание многослойных углеродных нанотрубок, содержащихся на фильтровальной бумаге, в его рабочую поверхность. Изготовленный сенсор был протестирован вольтамперометрическим методом и показал эффективное каталитическое окисление морфина, а также высокую чувствительность и стабильность его определения. В отличие от немодифицированного стеклоуглеродного электрода сенсор продемонстрировал снижение электрического потенциала при окислении этого химического соединения приблизительно на 100 мВ и 10-кратное увеличение сигнала в диапазоне pH от 2 до 9. При применении данного сенсора в составе амперометрического устройства наблюдалась линейная зависимость сигнала от концентрации морфина в диапазоне от  $5,0 \times 10^{-7}$  до  $1,5 \times 10^{-4}$  моль/л. Чувствительность определения названного химического соединения соответствовала  $1 \times 10^{-3}$  А×л/моль, а предел обнаружения оценивался на уровне  $2 \times 10^{-7}$  моль/л. Показания амперометрического устройства были стабильными – никаких изменений в чувствительности определения морфина не было обнаружено на протяжении 30 минут испытаний. Окончательно высокие аналитические возможности сенсора были подтверждены при анализе проб, одновременно содержащих морфин и кодеин [33].

Сенсор, изготовленный таким же образом, Salimi и Hallaj использовали для определения цистеина, тиоцитозина и глутатиона. По сравнению с немодифицированным стеклоуглеродным электродом сенсор также характеризовался снижением электрических потенциалов при окислении указанных химических соединений и увеличением сигнала в широком диапазоне pH. Результаты применения этого сенсора в составе амперометрического устройства показали линейную зависимость его сигнала от концентрации

цистеина, тиоцитозина и глутатиона, высокую чувствительность их определения, низкие пределы обнаружения и время установления показаний (около 5 секунд). Кроме того, наблюдалась высокая стабильность чувствительности определения этих химических соединений (изменение менее 5% от их первоначальных величин в течение 30 минут), а также пониженное обрастание поверхности сенсора вследствие использования более низких электрических потенциалов окисления [34].

После абразивного нанесения на рабочую поверхность электрода слоя углеродных нанотрубок она может подвергаться дополнительной обработке. Salimi и др. создали сенсор, применяя две стадии его изготовления. Сначала на рабочую поверхность графитового электрода путём втирания были нанесены многослойные углеродные нанотрубки, содержащиеся на фильтровальной бумаге, и уже после этого модифицированная поверхность электрода была дополнительно покрыта тонким слоем композита, включавшего глюкозооксидазу. Полученный сенсор был использован в составе амперометрического устройства для определения глюкозы согласно ферментативной реакции (1). Углеродные нанотрубки реагировали на образование пероксида водорода, в результате чего сигнал устройства был пропорционален концентрации глюкозы. Определение выполнялось при электрическом потенциале +300 мВ относительно электрического потенциала насыщенного каломельного электрода в 50 мМ фосфатном буфере (рН 7,4). Сигнал устройства линейно зависел от концентрации глюкозы в диапазоне от  $2 \times 10^{-4}$  до  $2 \times 10^{-2}$  моль/л. Чувствительность определения этого химического соединения соответствовала  $1,96 \times 10^{-4}$  А×л/моль, а предел обнаружения – концентрации глюкозы  $5 \times 10^{-5}$  моль/л. При хранении разработанного сенсора при температуре 4°C время установления показаний амперометрического устройства было менее 5 секунд; при этом не было отмечено никакого изменения в чувствительности определения глюкозы на протяжении трёх недель [35].

Примером сенсора, созданного по технологии, включающей две стадии изготовления, также может служить сенсор, изготовленный Liu и Hu. Первоначально после заполнения пор микроэлектрода многослойными углеродными нанотрубками был получен модифицированный порошковый микроэлектрод. Далее, проведя анодную обработку этого микроэлектрода, на его углеродных нанотрубках было адсорбировано комплексное соединение  $\text{Os}(\text{bpy})_3^{2+}$ . Полученный сенсор продемонстрировал высокую каталитическую активность при восстановлении нитрита в кислой среде. Предел обнаружения этого химического соединения оценивался на уровне  $10^{-7}$  моль/л [36].

При абразивной обработке электродов на их рабочую поверхность также могут быть нанесены модифицированные углеродные нанотрубки. После этого образованный слой модифицированных углеродных нанотрубок дополнительно может быть покрыт слоем другого материала. При разработке электрохимического сенсора Shi и др. применили именно такую технологию. Сначала углеродные нанотрубки методом химического восстановления были модифицированы наночастицами платины. Затем модифицированные углеродные нанотрубки были нанесены на рабочую поверхность вощеного графитового электрода, и только после этого слой модифицированных углеродных нанотрубок был покрыт гелем, содержащим холестериноксидазу. Полученный сенсор был использован в составе амперометрического устройства для определения холестерина согласно реакции:

Холестериноксидаза



Углеродные нанотрубки сенсора фиксировали изменение концентрации образующегося пероксида водорода, в результате чего сигнал устройства был пропорционален концентрации холестерина. Устройство характеризовалось линейной зависимостью сигнала от концентрации холестерина в диапазоне от  $4 \times 10^{-6}$  до  $1 \times 10^{-4}$  моль/л. Предел обнаружения этого химического соединения соответствовал концентрации  $1,4 \times 10^{-6}$  моль/л, а время установления показаний не превышало 20 секунд [37].



Сенсор также может быть изготовлен путём абразивной обработки рабочей поверхности электрода композитом, содержащим углеродные нанотрубки. Например, Zhao и др. после заполнения пор микроэлектрода композитом, компонентами которого были углеродные нанотрубки и пероксидаза хрена, получили сенсор для определения пероксида водорода [38].

#### **4. СЕНСОРЫ С НАНЕСЕНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ПОМОЩЬЮ N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИДА.**

Для покрытия рабочей поверхности электрода слоем углеродных нанотрубок помимо абразивного может применяться и жидкостное нанесение нанотрубок. Использование названного способа изготовления электрохимических сенсоров связано с двумя факторами, затрудняющими образование однородного слоя углеродных нанотрубок на поверхности электрода: 1) высокой спутанностью нанотрубок, подлежащих нанесению; 2) отсутствием возможности формирования их гомогенной суспензии во многих жидкостях. Вследствие этого, для жидкостного нанесения углеродных нанотрубок на рабочую поверхность электрода применяется ограниченное количество химических соединений – N,N-диметилформамид, поверхностно-активные вещества, Нафийон, полиэтиленгликоль, органические красители, циклодекстрины, хитозан, ионные жидкости, белки [6].

N,N-диметилформамид  $(\text{CH}_3)_2\text{NC(O)H}$  является полярным органическим растворителем, имеющим высокую температуру кипения и обладающим хорошей растворяющей способностью как органических соединений, так и некоторых неорганических солей. Кроме того, N,N-диметилформамид смешивается с большинством других органических растворителей за исключением углеводородов. Технология нанесения углеродных нанотрубок на рабочую поверхность электрода с помощью этого химического соединения сравнительно проста. В общем виде она заключается в добавлении нанотрубок в N,N-диметилформамид и получении их гомогенной суспензии при воздействии ультразвука. Далее образовавшуюся суспензию наносят на поверхность электрода и ожидают полного высыхания. Так как при комнатных условиях испарение N,N-диметилформамида происходит очень медленно, то в ряде случаев используется подогрев поверхности электрода [6, 39].

Yan и др. исследовали характеристики сенсора, являвшегося стеклоуглеродным электродом, покрытым однослойными углеродными нанотрубками, при вольтамперометрическом определении лекарственного препарата L-ДОФА. Линейная зависимость сигнала от концентрации препарата наблюдалась в диапазоне от  $5 \times 10^{-7}$  до  $2 \times 10^{-5}$  моль/л. Предел обнаружения соответствовал концентрации  $3 \times 10^{-7}$  моль/л [40].

При изучении возможности вольтамперометрического определения тринитротолуола – антимикотика, применявшегося в составе противогрибковых препаратов “Ликватол” и “Унгветол”, Wang и др. использовали сенсор, который также представлял собой стеклоуглеродный электрод, но покрытый не однослойными, а многослойными углеродными нанотрубками. В отличие от электродов, являвшихся традиционными для проведения биохимических исследований, данный сенсор обладал высокой чувствительностью к тринитротолуолу. Сигнал сенсора линейно зависел от концентрации этого химического соединения в диапазоне от 0,1 до 1,0 мг/л (при накоплении в течение двух минут), а предел обнаружения составил 0,6 мкг/л (при накоплении в течение 10 минут) [41].

Для прямого электрохимического определения каталазы Wang и др. применили сенсор, являвшийся золотым электродом, покрытым однослойными углеродными нанотрубками. В ходе вольтамперометрического исследования сенсор продемонстрировал ярко выраженные пики восстановления и окисления процесса каталазы. При pH 5,9 пик восстановления этого фермента соответствовал электрическому потенциалу 414 мВ, а пик окисления

наблюдался при электрическом потенциале, отличном от указанного на 32 мВ. По сравнению с графитовым электродом сенсор характеризовался более высокой чувствительностью к каталазе. Наблюдавшийся сигнал был пропорционален довольно узкому диапазону концентрации фермента от  $8 \times 10^{-6}$  до  $8 \times 10^{-5}$  моль/л [42].

Lawrence и др. изучили процесс окисления сульфидов на сенсоре, представлявшем собой стеклоуглеродный электрод, покрытый слоем углеродных нанотрубок. В отличие от обычного углеродного электрода сенсор показал существенное снижение электрического потенциала при окислении этих химических соединений (400 мВ), начинавшемся при электрическом потенциале -300 мВ относительно электрического потенциала хлорсеребряного электрода. Результаты использования данного сенсора в составе амперометрического устройства свидетельствовали о его высокой чувствительности к сульфидам. Сигнал устройства линейно зависел от их концентрации в диапазоне от  $1,25 \times 10^{-6}$  до  $1,125 \times 10^{-4}$  моль/л, а предел обнаружения находился на уровне  $3 \times 10^{-7}$  моль/л. Кроме этого, наблюдалась высокая стабильность сигнала амперометрического устройства [43].

С помощью сенсора, являвшегося стеклоуглеродным электродом, покрытым многослойными углеродными нанотрубками, Ding и др. попытались определять изомеры дигидроксилбензола – гидрохинон, пирокатехин и резорцин – вольтамперометрическим методом. Было обнаружено чёткое разделение сигналов, соответствовавших окислению каждого из названных изомеров. По сравнению с электродами, являвшимися традиционными для биохимических исследований, эти сигналы характеризовались существенным ростом величины, а также снижением электрических потенциалов, при которых они появлялись. Сигналы линейно зависели от концентрации изомера дигидроксibenзола: от  $2 \times 10^{-6}$  до  $1 \times 10^{-4}$  моль/л (гидрохинон и пирокатехин) и от  $5 \times 10^{-6}$  до  $8 \times 10^{-5}$  моль/л (резорцин). Пределы обнаружения изомеров соответствовали концентрациям:  $6 \times 10^{-7}$  моль/л (гидрохинон и пирокатехин) и  $1 \times 10^{-6}$  моль/л (резорцин) [44].

При изготовлении сенсоров на рабочую поверхность электрода может быть нанесен слой модифицированных углеродных нанотрубок. Например, Luo и др. исследовали электрохимические свойства сенсора, представлявшего собой стеклоуглеродный электрод, покрытый однослойными углеродными нанотрубками, модифицированными карбоксильными группами. Сенсор продемонстрировал каталитическое действие углеродных нанотрубок при окислении дофамина, адреналина и аскорбиновой кислоты [45].

Восстановленный глутатион и дисульфид глутатиона являются химическими соединениями, которые снижают содержание свободных радикалов, а также воздействуют на восстановление пероксида водорода. В связи с этим, соотношение глутатиона и дисульфида глутатиона часто применяется в качестве показателя окислительного стресса. Zhang и др. разработали сенсор, являвшийся электродом, поверхность которого была покрыта слоем модифицированных углеродных нанотрубок. Исследование характеристик сенсора вольтамперометрическим методом показало эффективное каталитическое действие модифицированных углеродных нанотрубок при определении названных химических соединений. При использовании сенсора в составе электрохимического детектора жидкостного хроматографа предел обнаружения глутатиона оценивался на уровне  $1 \times 10^{-8}$  моль/л, а предел обнаружения дисульфида глутатиона –  $6 \times 10^{-8}$  моль/л [46].

Углеродные нанотрубки сенсоров могут быть дополнительно модифицированы. В частности, Zhao и др. изготовили сенсор, являвшийся стеклоуглеродным электродом, первоначально покрытым однослойными углеродными нанотрубками, которые далее были модифицированы тетрафенилпорфирином. Изучение свойств сенсора также было проведено вольтамперометрическим методом. Было установлено, что в фосфатном буферном растворе с pH 7,0 сенсор стабильно характеризовался наличием сигнала окислительно-восстановительного процесса, проходившего при электрическом

потенциале около  $-700$  мВ относительно электрического потенциала насыщенного каломельного электрода, а при добавлении в буферный раствор гемоглобина величина указанного сигнала уменьшалась [47].

Ху и др. разработали сенсоры для определения мочевины и ацетилхолина путём нанесения на электроды, покрытые однослойными углеродными нанотрубками, геля, соответственно содержащего уреазу или ацетилхолинэстеразу. Изменение электрических потенциалов, соответствовавших вольтамперометрическим сигналам этих сенсоров, достигало  $130$  мВ при определении мочевины и  $220$  мВ при определении ацетилхолина [48].

Для определения фенольных соединений Zhao и др. создали сенсор, представлявший собой стеклоуглеродный электрод с однослойными углеродными нанотрубками, модифицированный тирозиназой и покрытый Нафионом. Чувствительность сенсора к фенолу оценивалась на уровне  $0,155 \text{ А} \times \text{л/моль}$ . Помимо этого сенсор проявлял чувствительность к пирокатехину, хлорфенолу и крезолу, а бензойная кислота могла быть определена на основе ослабления активности тирозиназы [49].

При изготовлении сенсоров рабочая поверхность электрода вместо слоя углеродных трубок может быть покрыта слоем композита, содержащего их. Например, Yamamoto и др. создали сенсор, являвшийся стеклоуглеродным электродом, на поверхность которого была нанесена смесь многослойных углеродных нанотрубок и пероксидазы хрена. Сенсор характеризовался наличием сигнала, обусловленного восстановлением пероксида водорода, при электрическом потенциале  $-300$  мВ относительно электрического потенциала хлорсеребряного электрода. Величина сигнала линейно зависела от концентрации этого химического соединения в диапазоне от  $3 \times 10^{-7}$  до  $2 \times 10^{-4}$  моль/л. Предел обнаружения соответствовал концентрации  $1 \times 10^{-7}$  моль/л. Так как определение выполнялось при электрическом потенциале  $-300$  мВ, то присутствие в пробе аскорбиновой и мочевой кислоты не влияло на результат измерений [50].

##### **5. СЕНСОРЫ С НАНЕСЕНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ПОМОЩЬЮ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ.**

Технология нанесения углеродных нанотрубок на рабочую поверхность электрода с помощью поверхностно-активного вещества также достаточно проста. В общем виде она заключается в добавлении нанотрубок в водный раствор этого вещества и получении их гомогенной суспензии при воздействии ультразвука. Далее образовавшуюся суспензию наносят на поверхность электрода и ожидают полного высыхания. Для ускорения данного процесса в некоторых случаях используется подогрев поверхности электрода [6].

Среди поверхностно-активных веществ, применяемых для нанесения углеродных нанотрубок на поверхность электрода, дицетилгидрофосфат  $(\text{C}_{16}\text{H}_{33})_2\text{HPO}_4$  получил наибольшее распространение. Это химическое соединение содержит две гидрофобные цепочки  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}^+$  и одну легко диссоциирующую фосфатную группу  $\text{PO}_4^{3-}$ . Наличие этих структурных образований обеспечивает дицетилгидрофосфату возможность формирования гомогенной суспензии углеродных нанотрубок, модифицированных кислородсодержащими (например, карбоксильными) группами, в воде [6].

Sun и др. изготовили сенсор, рабочая поверхность которого была покрыта многослойными углеродными нанотрубками с применением дицетилгидрофосфата. В результате обработки концентрированной азотной кислотой к углеродным нанотрубкам были привиты карбоксильные группы. Далее  $3,75$  мг этих нанотрубок и  $5$  мг дицетилгидрофосфата были добавлены в  $5$  мл бидистиллированной воды и подвергнуты ультразвуковому воздействию для образования гомогенной суспензии. После двух стадий полировки и последующей обработки поверхности стеклоуглеродного электрода водным раствором азотной кислоты и бидистиллированной водой на неё было нанесено  $10$  мкл полученной суспензии и высушено с помощью лампы инфракрасного

излучения на воздухе. Изготовленный сенсор был активирован в фосфатном буферном растворе (рН 5,5) при циклическом изменении электрического потенциала (от 0 до 1 В). Исследование характеристик сенсора показало значительное увеличение чувствительности к мочевой кислоте и ксантину по сравнению со стеклоуглеродным электродом, не покрытым слоем углеродных нанотрубок. Сигнал сенсора, обусловленный окислением мочевой кислоты, наблюдался при электрическом потенциале +380 мВ относительно электрического потенциала насыщенного каломельного электрода, совпадавшем с электрическим потенциалом сигнала окисления этого химического соединения на стеклоуглеродном электроде без нанесения нанотрубок. Сигнал сенсора линейно зависел от концентрации мочевой кислоты в диапазоне от  $1 \times 10^{-7}$  до  $1 \times 10^{-4}$  моль/л, а предел ее обнаружения оценивался на уровне  $4 \times 10^{-8}$  моль/л. В свою очередь, сигнал сенсора, обусловленный окислением ксантина, соответствовал электрическому потенциалу +770 мВ относительно электрического потенциала насыщенного каломельного электрода. При этом наблюдалось отличие электрического потенциала названного сигнала от электрического потенциала сигнала стеклоуглеродного электрода без покрытия нанотрубками (+820 мВ). Сигнал сенсора был пропорционален концентрации ксантина в диапазоне от  $2 \times 10^{-8}$  до  $2 \times 10^{-5}$  моль/л, а предел обнаружения этого химического соединения составил  $1 \times 10^{-8}$  моль/л. Также было установлено, что присутствие в анализируемой пробе аскорбиновой кислоты, дофамина и гипоксантина практически не влияло на сигнал сенсора [39].

Wu и др. изучили аналитические возможности подобного сенсора для определения гетероауксина. Было показано, что окисление этого химического соединения происходило при электрическом потенциале +680 мВ относительно электрического потенциала насыщенного каломельного электрода, а возникавший сигнал существенно превосходил сигнал стеклоуглеродного электрода, не покрытого многослойными углеродными нанотрубками. При использовании сенсора в составе амперометрического устройства наблюдалась линейная зависимость его выходного сигнала от концентрации гетероауксина в диапазоне от  $1 \times 10^{-7}$  до  $5 \times 10^{-5}$  моль/л. Предел обнаружения соответствовал концентрации  $2 \times 10^{-8}$  моль/л [51].

Wu и др. также исследовали возможность определения тироксина с помощью сенсора, являвшегося стеклоуглеродным электродом, покрытым многослойными углеродными нанотрубками. Было обнаружено, что наличие углеродных нанотрубок значительно увеличивало чувствительность стеклоуглеродного электрода к этому химическому соединению [52].

Для определения азитромицина Wu и др. применили сенсор, представлявший собой стеклоуглеродный электрод, на рабочую поверхность которого с помощью дицетилгидрофосфата были нанесены углеродные нанотрубки. Сенсор продемонстрировал высокую эффективность окисления указанного химического соединения [53].

Lü и др. разработали сенсор, являвшийся стеклоуглеродным электродом, покрытым многослойными углеродными нанотрубками, для определения метронидазола. В пробах с рН 9,0 сенсор характеризовался ярко выраженным сигналом восстановления названного химического соединения при электрическом потенциале -710 мВ относительно электрического потенциала насыщенного каломельного электрода. Наблюдавшийся сигнал существенно превышал сигнал, возникавший при восстановлении метронидазола на стеклоуглеродном электроде без углеродных нанотрубок. Предел обнаружения оценивался на уровне  $6 \times 10^{-9}$  моль/л (при накоплении в течение двух минут) [54].

Похожий сенсор Lü использовал и для определения танина. В фосфатном буферном растворе (рН 6,0) при электрическом потенциале около +300 мВ относительно электрического потенциала насыщенного каломельного электрода сенсор показал хорошо различимый сигнал окисления этого химического



соединения. Наличие углеродных нанотрубок приводило к значительному повышению величины сигнала. Кроме того, сигнал сенсора был пропорционален концентрации танина в диапазоне от  $4 \times 10^{-7}$  до  $2 \times 10^{-4}$  моль/л, а предел его обнаружения соответствовал концентрации  $1 \times 10^{-7}$  моль/л (при накоплении в течение пяти минут) [55].

Для вольтамперометрического определения резерпина Zhang и Wu также применили сенсор, представлявший собой стеклоуглеродный электрод с рабочей поверхностью, содержащей многослойные углеродные нанотрубки, нанесённые с помощью дицетилгидрофосфата. В отличие от стеклоуглеродного электрода без углеродных нанотрубок сенсор имел в 10 раз более высокий сигнал окисления этого химического соединения при электрическом потенциале 640 мВ в фосфатном буферном растворе (0,1 моль/л, pH 6,0). Сигнал линейно зависел от концентрации резерпина в диапазоне от  $2 \times 10^{-8}$  до  $1 \times 10^{-5}$  моль/л. Предел обнаружения был равен  $7,5 \times 10^{-9}$  моль/л (при накоплении в течение четырёх минут) [56].

Характеристики сенсора на основе стеклоуглеродного электрода с многослойными углеродными нанотрубками были исследованы Qu и др. с целью совершенствования вольтамперометрического метода определения митомицина. Сигнал окисления названного химического соединения был обнаружен при электрическом потенциале 790 мВ. Чувствительность сенсора существенно превосходила чувствительность стеклоуглеродного электрода без углеродных нанотрубок. Наблюдавшийся сигнал был пропорционален концентрации митомицина в диапазоне от  $2,5 \times 10^{-7}$  до  $1 \times 10^{-4}$  моль/л, а предел обнаружения соответствовал  $8 \times 10^{-8}$  моль/л [57].

Для вольтамперометрического определения симвастатина Zhang и др. разработали сенсор, являвшийся стеклоуглеродным электродом, покрытым многослойными углеродными нанотрубками с помощью дицетилгидрофосфата. Сигнал окисления этого химического соединения линейно зависел от его концентрации в диапазоне от  $1 \times 10^{-7}$  до  $7,5 \times 10^{-6}$  моль/л. Предел обнаружения симвастатина равнялся  $5 \times 10^{-8}$  моль/л (при накоплении в течение пяти минут) [58].

Для определения дофамина и серотонина методом вольтамперометрии Wu и др. также использовали сенсор, представлявший собой стеклоуглеродный электрод с многослойными углеродными нанотрубками. В отличие от стеклоуглеродного электрода без углеродных нанотрубок, характеризовавшегося отсутствием разделения сигналов, обусловленных присутствием этих химических соединений в пробе, сенсор продемонстрировал такое разделение. Сигналы окисления дофамина и серотонина соответствовали более низким электрическим потенциалам и имели большую величину; при этом, аскорбиновая кислота в концентрации, многократно превышавшей концентрацию дофамина и серотонина, практически не влияла на их определение [59].

Сенсор, являвшийся стеклоуглеродным электродом, покрытым многослойными углеродными нанотрубками, был применен Zhang и др. для определения тирозина. Наличие углеродных нанотрубок обеспечивало более высокую чувствительность определения этого химического соединения. Предел обнаружения тирозина соответствовал  $1 \times 10^{-7}$  моль/л [60].

Для анализа ДНК путем вольтамперометрического определения гуанина и аденина Wu и др. предложили использовать сенсор, представлявший собой стеклоуглеродный электрод, на рабочую поверхность которого с помощью дицетилгидрофосфата были нанесены многослойные углеродные нанотрубки. В данном случае технология изготовления сенсора была следующей. Многослойные углеродные нанотрубки в течение 10 часов были выдержаны в азотной кислоте, в результате чего их поверхность стала содержать карбоксильные группы. Затем углеродные нанотрубки (5 мг) и дицетилгидрофосфат (5 мг) были добавлены в 5 мл бидистиллированной воды и в течение приблизительно 20 минут обработаны ультразвуком до образования гомогенной суспензии. Далее на поверхность предварительно отполированного и обмытого

бистиллированной водой стеклоуглеродного электрода было нанесено 5 мкл этой суспензии и проведено её высушивание при комнатной температуре на воздухе. Исследование характеристик изготовленного сенсора выполнялось параллельно с изучением характеристик стеклоуглеродного электрода, не содержащего углеродных нанотрубок. В фосфатном буферном растворе (0,1 моль/л, pH 7,0) указанный электрод показал очень слабые сигналы окисления гуанина и аденина соответственно при электрических потенциалах +730 и +1020 мВ относительно электрического потенциала насыщенного каломельного электрода. Сигналы окисления этих химических соединений на сенсоре были многократно выше и наблюдались уже при электрических потенциалах +680 (гуанин) и +970 (аденин) мВ относительно электрического потенциала насыщенного каломельного электрода. При добавлении в фосфатный буфер ДНК с концентрацией 0,05 г/л сигналы окисления гуанина и аденина при применении стеклоуглеродного электрода, не содержащего углеродных нанотрубок, отсутствовали, а при использовании изготовленного сенсора носили ярко выраженный характер. Кроме того, при накоплении в течение двух минут сигналы окисления гуанина и аденина при применении сенсора существенно возрастали [61].

Наряду с дицетилгидрофосфатом для нанесения углеродных нанотрубок на рабочую поверхность электрода потенциально может использоваться анионоактивное поверхностно-активное вещество – додецилсульфат натрия  $C_{12}H_{25}SO_4Na$ . Однако вследствие нестабильности покрытий, которые образуются на гладкой поверхности большинства электродов, для изготовления электрохимических сенсоров это химическое соединение применяется довольно редко [6].

Для нанесения углеродных нанотрубок на поверхность электрода также может использоваться катионоактивное поверхностно-активное вещество – бромид цетилтриметиламмония  $(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3Br$ . Так, Cai и Chen разработали сенсор, содержащий углеродные нанотрубки, нанесённые с помощью 0,1% водного раствора бромида цетилтриметиламмония и затем модифицированные глюкозооксидазой. Названный сенсор был применен в амперометрическом устройстве для определения глюкозы путем измерения концентрации пероксида водорода согласно ферментативной реакции (1) [62].

#### **6. СЕНСОРЫ С НАНЕСЕНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ПОМОЩЬЮ НАФИОНА.**

Нафийон ( $C_7HF_{13}O_5S \times C_2F_4$ ) представляет собой фторопластовый сополимер на основе сульфированного тетрафторэтилена и является, так называемым, иономером, т.е. полимером, обладающим ионными свойствами. Данное химическое соединение содержит гидрофобные полимерные цепочки и ионизируемую гидрофильную сульфогруппу  $-SO_3H$ . Наличие гидрофобных полимерных цепочек позволяет Нафийону связываться с углеродными нанотрубками, покрытыми кислородсодержащими (в частности, карбоксильными) группами, а наличие гидрофильной сульфогруппы обеспечивает возможность распределения нанотрубок в жидкостях, в том числе этиловом или метиловом спирте. Благодаря указанному свойству Нафийон довольно часто используется для нанесения углеродных нанотрубок на рабочую поверхность электродов. Технология этого процесса похожа на технологию, реализуемую с применением поверхностно-активного вещества, и в общих чертах заключается в добавлении углеродных нанотрубок в спиртовой раствор Нафийона, образовании их гомогенной суспензии при воздействии ультразвука, а также нанесении её на поверхность электрода с последующим высыханием [6].

Например, Wu и Hu изготовили сенсор, рабочая поверхность которого была покрыта многослойными углеродными нанотрубками с помощью Нафийона. Первоначально углеродные нанотрубки (2 г) были залиты концентрированной азотной кислотой (45 г) и выдержаны в течение 10 часов при температуре 140°C

в масляной бане. После фильтрования полученной суспензии нанотрубки были промыты бидистиллированной водой, а затем высушены при температуре 100°C. В результате перечисленных операций на поверхности углеродных нанотрубок были образованы карбоксильные группы. Далее нанотрубки (1 мг) были добавлены в 0,1% раствор Нафiona в этиловом спирте (5 мл) и обработаны ультразвуком в течение 20 минут до образования гомогенной суспензии. После этого 10 мкл названной суспензии было нанесено на предварительно отполированную и обмытую бидистиллированной водой рабочую поверхность стеклоуглеродного электрода и оставлено до полного испарения этилового спирта при комнатной температуре. Характеристики изготовленного сенсора были исследованы вольтамперометрическим методом с применением проб, содержащих дофамин. Было установлено, что сенсор характеризовался наличием сигнала окисления этого химического соединения при электрическом потенциале –235 мВ, а также сигналом его восстановления при электрическом потенциале –201 мВ относительно электрического потенциала насыщенного каломельного электрода. По сравнению со стеклоуглеродным электродом без углеродных нанотрубок указанные сигналы были сдвинуты в сторону меньших электрических потенциалов и имели более высокую величину. Сигнал окисления дофамина линейно зависел от концентрации в диапазоне от  $1 \times 10^{-8}$  до  $1 \times 10^{-5}$  моль/л, а предел обнаружения оценивался на уровне  $2,5 \times 10^{-9}$  моль/л (при накоплении в течение двух минут). Также было проведено исследование влияния аскорбиновой и мочевой кислоты на результаты определения дофамина. Вследствие того, что дофамин присутствовал в пробах в катионной, а аскорбиновая и мочевая кислота – в анионной форме, наличие на рабочей поверхности сенсора Нафiona, являющегося катионным ионообменным веществом, нивелировало воздействия названных химических соединений на результаты определения дофамина [63].

Ноёвар и др. также продемонстрировали возможность вольтамперометрического определения дофамина в присутствии аскорбиновой кислоты при применении сенсора, представлявшего собой углеродный волокнистый микроэлектрод, покрытый многослойными углеродными нанотрубками с помощью Нафiona. Сигнал сенсора линейно зависел от концентрации дофамина в диапазоне от  $2 \times 10^{-6}$  до  $2 \times 10^{-5}$  моль/л, а предел обнаружения соответствовал концентрации  $7 \times 10^{-8}$  моль/л. Воздействие присутствовавшей в пробах аскорбиновой кислоты на результаты определения дофамина было незначительным [64].

Для определения 4-аминофенола Huang и др. использовали сенсор, являвшийся стеклоуглеродным электродом, на рабочую поверхность которого с помощью Нафiona были нанесены однослойные углеродные нанотрубки. Наличие углеродных нанотрубок приводило к увеличению чувствительности к этому химическому соединению и смещению электрического потенциала, соответствовавшего сигналу его окисления, в область более низких значений. Наблюдавшийся сигнал окисления был пропорционален концентрации 4-аминофенола в диапазоне от  $5 \times 10^{-9}$  до  $2 \times 10^{-6}$  моль/л. Предел обнаружения составлял  $8 \times 10^{-10}$  моль/л (при накоплении в течение четырех минут) [65].

Сенсор, представлявший собой стеклоуглеродный электрод, покрытый однослойными углеродными нанотрубками, Deo и Wang применили для амперометрического определения углеводов. Предел обнаружения галактозы соответствовал ее концентрации  $1 \times 10^{-5}$  моль/л. Сигнал был стабильным: никаких изменений в чувствительности определения галактозы не было обнаружено на протяжении двух часов непрерывных измерений [66].

Для определения гомоцистеина Gong и др. предложили использовать сенсор, являвшийся стеклоуглеродным электродом, покрытым слоем углеродных нанотрубок. Окисление этой аминокислоты проходило при электрическом потенциале, совпадавшем с электрическим потенциалом хлорсеребряного электрода. Сигнал линейно зависел от концентрации гомоцистеина в диапазоне от 0 до  $6 \times 10^{-5}$  моль/л. Предел обнаружения оценивался на уровне  $6 \times 10^{-8}$  моль/л.

Определение характеризовалось стабильностью получаемых результатов, а также пониженным обрастанием рабочей поверхности сенсора продуктами проходившего электрохимического процесса [67].

Для вольтамперометрического определения нитрофенолов Huang и др. изготовили сенсор, представлявший собой стеклоуглеродный электрод, на поверхность которого с помощью Нафiona были нанесены многослойные углеродные нанотрубки. В данном случае сенсор был изготовлен следующим образом. Углеродные нанотрубки были выдержаны в концентрированной азотной кислоте, после чего 2,5 мг нанотрубок было добавлено в 5 мл 0,1% раствора Нафiona в этиловом спирте и обработано ультразвуком до образования гомогенной суспензии. Далее на рабочую поверхность стеклоуглеродного электрода (предварительно отполированную и обмытую бистиллированной водой, а также водным раствором азотной кислоты) было нанесено 10 мкл этой суспензии, высыхание которой проходило при комнатной температуре за счёт испарения этилового спирта. В фосфатном буферном растворе (0,1 моль/л, pH 4,0) изготовленный сенсор и стеклоуглеродный электрод, не содержащий углеродные нанотрубки, показали наличие сигналов восстановления нитрофенолов. В частности, сигнал восстановления 2-нитрофенола как на сенсоре, так и на указанном электроде наблюдался при электрическом потенциале  $-800$  мВ, а сигнал восстановления 4-нитрофенола – при электрическом потенциале  $-1000$  мВ относительно электрического потенциала насыщенного каломельного электрода. Вместе с тем, чувствительность определения этих нитрофенолов при использовании сенсора была многократно выше. Сигнал сенсора был пропорционален концентрации 2-нитрофенола в диапазоне от  $5 \times 10^{-8}$  до  $1 \times 10^{-5}$  моль/л, а концентрации 4-нитрофенола в диапазоне от  $1 \times 10^{-7}$  до  $1 \times 10^{-5}$  моль/л. Пределы обнаружения (при накоплении в течение трёх минут) составляли  $1 \times 10^{-8}$  моль/л (2-нитрофенол) и  $4 \times 10^{-8}$  моль/л (4-нитрофенол) [68].

Нафшон может применяться для нанесения на рабочую поверхность электродов не только углеродных нанотрубок, но и их смесей с другими наночастицами. Так, Male и др. разработали два вида сенсоров, являвшихся стеклянным или медным электродом, покрытым с помощью Нафiona однослойными углеродными нанотрубками и наночастицами меди. Наночастицы меди имели диаметр от 4 до 8 нм и были получены путем восстановления додецилсульфата меди с использованием борогидрида натрия. Разработанные сенсоры оказались чувствительными к глюкозе. Например, чувствительность сенсора на основе медного электрода по отношению к этому химическому соединению в четыре раза превышала чувствительность медного электрода без покрытия. Предел обнаружения соответствовал концентрации глюкозы  $2,5 \times 10^{-7}$  моль/л. Время установления показаний было 10 секунд. Наличие в применявшемся покрытии Нафiona – катионного ионообменного соединения – обуславливало отсутствие влияния на результаты определения глюкозы ацетаминофена, аскорбиновой и мочевой кислоты [69].

Wang и др. провели исследование воздействия Нафiona на каталитические свойства однослойных и многослойных углеродных нанотрубок. Было установлено, что использование Нафiona в качестве химического соединения, способствующего нанесению нанотрубок на рабочую поверхность электрода, не влияет на эти свойства. В частности, было показано, что стеклоуглеродный электрод, покрытый углеродными нанотрубками с помощью Нафiona, сохраняет высокую и стабильную чувствительность при определении пероксида водорода [70].

Указанное обстоятельство послужило основой для создания электрохимических сенсоров, позволявших определять концентрации химических соединений посредством проведения ферментативных реакций, протекающих при каталитическом действии оксидаз. Примером сказанного может служить сенсор, представлявший собой стеклоуглеродный электрод, покрытый смесью многослойных углеродных нанотрубок, Нафiona и глюкозооксидазы, который



изготовили Tsai и др. Применявшиеся в этом сенсоре углеродные нанотрубки имели диаметр от 40 до 60 нм и длину несколько микрон. Кроме того, наряду с Нафионом они обладали свойством быть связанными с глюкозооксидазой. В процессе разработки было найдено оптимальное содержание этого фермента в смеси, предназначенной для нанесения на поверхность стеклоуглеродного электрода – 2,5 г/л. Использование изготовленного сенсора в составе амперометрического устройства позволяло измерять концентрацию глюкозы путем определения пероксида водорода, выделявшегося в результате ферментативной реакции (1). Сигнал устройства линейно зависел от концентрации глюкозы в диапазоне от 0 до  $2 \times 10^{-3}$  моль/л. Предел обнаружения оценивался на уровне  $4 \times 10^{-6}$  моль/л. Чувствительность определения соответствовала  $3,3 \times 10^{-4}$  А·л/моль, а время установления показаний не превышало трёх секунд [71].

Для определения глюкозы Hgarovic и др. применили сенсоры, являвшиеся стеклянным или углеродным волокнистым электродом, на рабочую поверхность которого первоначально с помощью Нафиона были нанесены однослойные углеродные нанотрубки и наночастицы платины (с диаметром от 2 до 3 нм), а затем привита глюкозооксидаза. В составе амперометрического устройства каждый из этих сенсоров обеспечивал измерение концентрации глюкозы посредством определения пероксида водорода согласно ферментативной реакции (1). Предел обнаружения глюкозы равнялся  $5 \times 10^{-7}$  моль/л, а время установления показаний было около трёх секунд [72].

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ.** Представленные сведения позволяют сделать следующие выводы:

Среди электрохимических сенсоров с углеродными нанотрубками сенсоры на основе массива этих нанотрубок являются наименее распространенной группой. Данное обстоятельство объясняется относительной сложностью процесса их изготовления, обуславливающего необходимость применения специального технологического оборудования, характерного для производств микроэлектроники. Вместе с этим, сенсоры данной группы позволяют определять такие химические соединения как пероксид водорода [7], глюкоза [7], ацетаминофен [10], ДНК [11, 12] и др. амперометрическим [7] или вольтамперометрическим [10] методом.

Сенсоры, изготовленные из композитного материала, одним из компонентов которого являются углеродные нанотрубки, составляют более распространенную группу электрохимических сенсоров, используемых при проведении биомедицинских исследований. Объяснением этому может служить относительная простота их изготовления, в основе которого лежит простое смешивание двух или более компонентов формируемого композита. Аналитические возможности сенсоров, выполненных из композитного материала, достаточно широки. С помощью них может быть определена аскорбиновая [14] и мочевая [14] кислота, цистеин [15, 16], гомоцистеин [15, 16], N-ацетилцистеин [15, 16], глутатион [15, 16], дофамин [14, 17, 18], допак [14], углеводы [14, 20, 22, 23, 25, 26], NADH [17, 21-26], ДНК [27] и другие химические соединения. Определения могут быть выполнены методами амперометрии [14, 22-25], вольтамперометрии [17, 19], капиллярного электрофореза [15, 20].

Сенсоры, представляющие собой традиционно применяемые электроды, рабочая поверхность которых содержит углеродные нанотрубки, составляют наиболее распространенную группу электрохимических сенсоров, используемых при проведении биомедицинских исследований. Причиной этого также является простота изготовления. При этом сенсоры на основе абразивного нанесения углеродных нанотрубок, а также их жидкостного нанесения с помощью N,N-диметилформамида, поверхностно-активных веществ и Нафиона характеризуются чрезвычайно широкими аналитическими возможностями. Они позволяют определять аскорбиновую [45] и мочевую [39] кислоту, пероксид водорода [35, 37, 38, 50, 62, 70-72], гемоглобин [47], цистеин [30, 34],

гомоцистеин [67], глутатион [34, 46], дисульфид глутатиона [46], адреналин [31, 32, 45], норадреналин [32], морфин [33], тиоцитозин [34], холестерин [37], гидрохинон [44], пирокатехин [44, 49], резорцин [44], тирозин [60], дофамин [45, 59, 63, 64], серотонин [59], ацетилхолин [48], хлорфенол [49], аминок- [65] и нитрофенолы [68], крезол [49], ксантин [39], гетероауксин [51], тироксин [52], азитромицин [53], метронидазол [54], танин [55], резерпин [56], митоцин [57], симвастин [58], каталазу [42], мочевины [48], NADH [32], углеводы [35, 62, 66, 69, 71, 72] и многие другие химические соединения. Более того, при помощи этих сенсоров можно анализировать ДНК (по результатам определения гуанина и аденина [61]). Определения могут выполняться методами амперометрии [33-35, 37, 43, 51, 62, 66, 71, 72], вольтамперометрии [28, 32, 39-42, 44, 47, 48, 56-58, 61, 63, 64, 68], хроматографии [46].

Применение углеродных нанотрубок в электрохимических сенсорах приводит к существенному повышению чувствительности определений [13, 14, 16-18, 21, 29-31, 33, 34, 39, 41, 44, 51-57, 59-61, 63, 65, 68]. Помимо этого, в ряде случаев оно увеличивает оперативность определений [16, 34], а также обуславливает изменение электрических потенциалов, соответствующих протекающим окислительно-восстановительным процессам [14, 16, 31, 33, 34, 39, 43, 44, 61, 63, 65, 67]. Указанное изменение электрических потенциалов довольно часто является неодинаковым для разных химических соединений, в результате чего происходит разделение их сигналов при одновременном присутствии в пробе [14, 31, 32, 59]. Данное обстоятельство повышает селективность определений без использования методов хроматографии или капиллярного электрофореза, что значительно упрощает инструментальное обеспечение биомедицинских исследований, а также сокращает время их выполнения. Кроме того, снижение электрических потенциалов уменьшает обрастание рабочей поверхности сенсоров продуктами электрохимических реакций [20, 34, 67]. Применение Нафiona для нанесения углеродных нанотрубок на рабочую поверхность электродов также повышает селективность определений [63, 64, 69]. И, наконец, аналитические возможности сенсоров могут быть значительно расширены при использовании различных дополнительных покрытий [7, 11, 12, 25-27, 35-37, 47-49, 62, 72], в частности обеспечивающих протекание ферментативных реакций [7, 25, 26, 35, 37, 48, 62, 72].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C. (1996) Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. Academic Press, New York.
2. Wang Y., Yeow J.T.W. (2009) J. Sensors, ID 493904.
3. Zhang W.-D., Zhang W.-H. (2009) J. Sensors, ID 160698.
4. Iijima S. (1991) Nature, **354**, 56-58.
5. Iijima S., Ichihashi T. (1993) Nature, **363**, 603-605.
6. Hu C., Hu S. (2009) J. Sensors, ID 187615.
7. Lin Y., Lu F., Tu Y., Ren Z. (2004) Nano Lett., **4**, 191-195.
8. Tu Y., Lin Y., Ren Z.F. (2003) Nano Lett. **3**, 107-109.
9. Liu G., Lin Y., Tu Y., Ren Z. (2005) Analyst., **130**, 1098-1101.
10. Tu Y., Lin Y., Yantasee W., Ren Z. (2005) Electroanalysis. **17**, 79-84.
11. Li J., Ng H.T., Cassell A., Fan W., Chen H., Ye Q., Koehne J., Han J., Meyyappan M. (2003) Nano Lett., **3**, 597-602.
12. Koehne J.E., Chen H., Cassell A.M., Ye Q., Han J., Meyyappan M., Li J. (2004) Clin. Chem., **50**, 1886-1893.
13. Britto P.J., Santhanam K.S.V., Ajayan P.M. (1996) Bioelectrochem. Bioenerg., **41**, 121-125.
14. Rubianes M.D., Rivas G.A. (2003) Electrochem. Commun., **5**, 689-694.

15. *Chen G., Zhang L.Y., Wang J.* (2004) *Talanta*, **64**, 1018-1023.
16. *Lawrence N.S., Deo R.P., Wang J.* (2004) *Talanta*, **63**, 443-449.
17. *Valentini F., Amine A., Orlanducci S., Terranova M.L., Palleschi G.* (2003) *Anal. Chem.*, **75**, 5413-5421.
18. *Antiochia R., Lavagnini I., Magno F., Valentini F., Palleschi G.* (2004) *Electroanalysis*, **16**, 1451-1458.
19. *Chicharro M., Bermejo E., Moreno M., Sónchez A., Zapardiel A., Rivas G.* (2005) *Electroanalysis*, **17**, 476-482.
20. *Wang J., Chen G., Wang M., Chatrathi M.P.* (2004) *Analyst*, **129**, 512-515.
21. *Antiochia R., Lavagnini I., Magno F.* (2005) *Anal. Bioanal. Chem.*, **381**, 1355-1361.
22. *Wang J., Musameh M.* (2003) *Anal. Chem.*, **75**, 2075-2079.
23. *Wang J., Musameh M.* (2003) *Anal. Lett.*, **36**, 2041-2048.
24. *Rubianes M.D., Rivas G.A.* (2005) *Electroanalysis*, **17**, 73-78.
25. *Antiochia R., Lavagnini I., Magno F.* (2004) *Anal. Lett.*, **37**, 1657-1669.
26. *Antiochia R., Lavagnini I., Pastore P., Magno F.* (2004) *Bioelectrochem.*, **64**, 157-163.
27. *Pedano M.L., Rivas G.A.* (2004) *Electrochem. Commun.*, **6**, 10-16.
28. *Wei Y., Ji X., Dang X., Hu S.* (2003) *Bioelectrochem.*, **61**, 51-56.
29. *Zhao Y.-D., Zhang W.-D., Chen H., Luo Q.-M.* (2002) *Talanta*, **58**, 529-534.
30. *Zhao Y.-D., Zhang W.-D., Chen H., Luo Q.-M.* (2003) *Sensors. Actuat. B*, **92**, 279-285.
31. *Salimi A., Banks C.E., Compton R.G.* (2004) *Analyst*, **129**, 225-228.
32. *Moore R.R., Banks C.E., Compton R.G.* (2004) *Anal. Chem.*, **76**, 2677-2682.
33. *Salimi A., Hallaj R., Khayatian G.-R.* (2005) *Electroanalysis*, **17**, 873-879.
34. *Salimi A., Hallaj R.* (2005) *Talanta*, **66**, 967-975.
35. *Salimi A., Compton R.G., Hallaj R.* (2004) *Anal. Biochem.*, **333**, 49-56.
36. *Liu P., Hu J.H.* (2002) *Sensors. Actuat. B*, **84**, 194-199.
37. *Shi Q., Peng T., Zhu Y., Yang C.F.* (2005) *Electroanalysis*, **17**, 857-861.
38. *Zhao Y.-D., Zhang W.-D., Chen H., Luo Q.-M., Li S.F.Y.* (2002) *Sensors. Actuat. B*, **87**, 168-172.
39. *Sun Y., Fei J., Wu K., Hu S.* (2003) *Anal. Bioanal. Chem.*, **375**, 544-549.
40. *Yan X.-X., Pang D.-W., Lu Z.-X., Lb J.-Q., Tong H.* (2004) *J. Electroanal. Chem.*, **569**, 47-52.
41. *Wang J., Hocevar S.B., Ogorevc B.* (2004) *Electrochem. Commun.*, **6**, 176-179.
42. *Wang L., Wang J., Zhou F.* (2004) *Electroanalysis*, **16**, 627-632.
43. *Lawrence N.S., Deo R.P., Wang J.* (2004) *Anal. Chim. Acta*, **517**, 131-137.
44. *Ding Y.-P., Liu W.-L., Wu Q.-S., Wang X.-G.* (2005) *J. Electroanal. Chem.*, **575**, 275-280.
45. *Luo H., Shi Z., Li N., Gu Z., Zhuang Q.* (2001) *Anal. Chem.*, **73**, 915-920.
46. *Zhang W., Wan F., Zhu W., Xu H., Ye X., Cheng R., Jin L.-T.* (2005) *J. Chromatogr. B*, **818**, 227-232.
47. *Zhao Q., Gu Z.-N., Zhuang Q.-K.* (2004) *Electrochem. Commun.*, **6**, 83-86.
48. *Xu Z., Chen X., Qu X., Jia J., Dong S.* (2004) *Biosens. Bioelectron.*, **20**, 579-584.
49. *Zhao Q., Guan L., Gu Z., Zhuang Q.* (2005) *Electroanalysis*, **17**, 85-88.
50. *Yamamoto K., Shi G., Zhou T., Xu F., Xu J., Kato T., Jin J.-Y., Jin L.* (2003) *Analyst*, **128**, 249-254.
51. *Wu K., Sun Y., Hu S.* (2003) *Sensors. Actuat. B*, **96**, 658-662.
52. *Wu K., Ji X., Fei J., Hu S.* (2004) *Nanotechnology*, **15**, 287-291.
53. *Wu Y., Ji X., Hu S.* (2004) *Bioelectrochem.*, **64**, 91-97.
54. *Lü S., Wu K., Dang X., Hu S.* (2004) *Talanta*, **63**, 653-657.
55. *Lü S.* (2004) *Russian J. Electrochem.*, **40**, 750-754.
56. *Zhang H., Wu K.* (2005) *Microchim. Acta*, **149**, 73-78.
57. *Qu W., Wang H., Wu K.* (2005) *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **70**, 178-187.
58. *Zhang H., Hu C., Wu S., Hu S.* (2005) *Electroanalysis*, **17**, 749-754.
59. *Wu K., Fei J., Hu S.* (2003) *Anal. Biochem.*, **318**, 100-106.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

60. Zhang S., Qu W., Huang W., Wu Y. (2004) *J. Nanosci. Nanotech.*, **4**, 553-557.
61. Wu K., Fei J., Bai W., Hu S. (2003) *Anal. Bioanal. Chem.*, **376**, 205-209.
62. Cai C., Chen J. (2004) *Anal. Biochem.*, **332**, 75-83.
63. Wu K., Hu S. (2004) *Microchim. Acta*, **144**, 131-137.
64. Houevar S.B., Wang J., Deo R.P., Musameh M., Ogorevc B. (2005) *Electroanalysis*, **17**, 417-422.
65. Huang W., Hu W., Song J. (2003) *Talanta*, **61**, 411-416.
66. Deo R.P., Wang J. (2004) *Electrochem. Commun.*, **6**, 284-287.
67. Gong K., Dong Y., Xiong S., Chen Y., Mao L. (2004) *Biosens. Bioelectron.*, **20**, 253-259.
68. Huang W., Yang C., Zhang S. (2003) *Anal. Bioanal. Chem.*, **375**, 703-707.
69. Male K.B., Hrapovic S., Liu Y., Wang D., Luong J.H.T. (2004) *Anal. Chim. Acta*, **516**, 35-41.
70. Wang J., Musameh M., Lin Y. (2003) *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 2408-2409.
71. Tsai Y.-C., Li S.-C., Chen J.-M. (2005) *Langmuir*, **21**, 3653-3658.
72. Hrapovic S., Liu Y., Male K.B., Luong J.H.T. (2004) *Anal. Chem.*, **76**, 1083-1088.

Поступила: 16. 09. 2010.

## ELECTROCHEMICAL SENSORS BASED ON CARBON NANOTUBES AND THEIR USE IN BIOMEDICAL RESEARCH

*V.A. Buzanovskii*

Khimavtomatika research-and-production association, Selskohozyajstvennaja ul., 12a, Moscow,  
129226 Russia; tel.: +7(499)181-00-16; fax: +7(499)181-80-58; e-mail: vab1960@rambler.ru

Electrochemical sensors based on carbon nanotubes are widely used in biomedical studies.

According to design the sensors can be divided into three groups: (i) sensors based on a carbon nanotube array; (ii) sensors manufactured by means of composites containing carbon nanotubes; (iii) sensors, which are electrodes with working surface containing carbon nanotubes.

The development directions of sensors of the first and the second group, and also sensors of the third group which are manufactured by abrasive immobilization of carbon nanotubes on an electrode surface and by solvent dispersion and casting immobilization of carbon nanotubes on an electrode surface by means of N,N-dimethylformamide, surfactants, and Nafion are analyzed. The general information on manufacturing techniques of these sensors is given. The opportunities of these sensors for biomedical researches are demonstrated.

**Key words:** electrochemical method, sensor, carbon nanotube, electrode, biomedical research.