

УДК 543.08
©Бузановский

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ С УГЛЕРОДНЫМИ
НАНОТРУБКАМИ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ
В БИМЕДИЦИНСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ.
ЧАСТЬ 2: СЕНСОРЫ С НАНЕСЕНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ
НАНОТРУБОК С ПОМОЩЬЮ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА,
ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ, ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ, ХИТОЗАНА,
БЕЛКОВ, ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ, ГЕЛЕЙ, ТИОЛОВ. СЕНСОРЫ
С НАНЕСЕНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПОСРЕДСТВОМ
ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИИ. СЕНСОРЫ С МНОГОСЛОЙНЫМ
НАНЕСЕНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК**

В.А. Бузановский

Научно-производственное объединение “Химавтоматика”, 129226, Москва,
Сельскохозяйственная ул., 12а; 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.

Одну из групп названных сенсоров составляют сенсоры на основе традиционно применяемых (графитовых, стеклоуглеродных, золотых и др.) электродов, рабочая поверхность которых содержит углеродные нанотрубки. Нанесение указанных нанотрубок на поверхность электродов может осуществляться различными способами, в том числе с помощью полиэтиленimina, органических красителей, циклодекстринов, хитозана, белков, ионных жидкостей, гелей, тиолов, а также посредством электрополимеризации или многослойного нанесения углеродных нанотрубок.

Проанализированы направления развития электрохимических сенсоров, изготавливаемых перечисленными способами. Приведены общие сведения по технологии их изготовления и продемонстрированы аналитические возможности при проведении биомедицинских исследований.

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

ВВЕДЕНИЕ. Электрохимические сенсоры с углеродными нанотрубками получили широкое распространение при выполнении биомедицинских исследований [1].

Одну из групп названных сенсоров составляют сенсоры на основе традиционно применяемых (графитовых, стеклоуглеродных, золотых и др.) электродов, рабочая поверхность которых содержит углеродные нанотрубки. Нанесение указанных нанотрубок на поверхность электродов может осуществляться различными способами, в том числе с помощью полиэтиленimina, органических красителей, циклодекстринов, хитозана, белков, ионных жидкостей, гелей, тиолов, а также посредством электрополимеризации или многослойного нанесения углеродных нанотрубок.

В данном обзоре рассмотрены основные закономерности технологии изготовления электрохимических сенсоров с углеродными нанотрубками перечисленными способами, и продемонстрированы аналитические возможности получаемых сенсоров при проведении биомедицинских исследований.

1. СЕНСОРЫ С НАНЕСЕНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ПОМОЩЬЮ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА.

Жидкостное нанесение углеродных нанотрубок на рабочую поверхность электрода связано с двумя факторами, затрудняющими образование их равномерного слоя на этой поверхности:

- высокой спутанностью нанотрубок, подлежащих нанесению;
- отсутствием возможности формирования их гомогенной суспензии во многих жидкостях, в том числе воде.

Негативное влияние перечисленных факторов может быть уменьшено при нанесении углеродных нанотрубок с помощью полиэтиленimina, органических красителей, циклодекстринов, хитозана, а также белков [1].

Полиэтиленimin представляет собой полимер на основе азиридина (этиленimina) C_2H_5N , содержит аминные группы и является анионным ионообменным веществом. Данное химическое соединение растворяется в горячей воде, метиловом и этиловом спирте, а также хлороформе. Вместе с тем, это соединение практически не растворимо в холодной воде, бензоле, диэтиловом эфире и ацетоне.

Технология нанесения углеродных нанотрубок на рабочую поверхность электрода с помощью полиэтиленimina напоминает технологию их нанесения с применением N,N-диметилформамида, поверхностно-активных веществ и Нафiona. В общих чертах эта технология состоит в добавлении углеродных нанотрубок в раствор полиэтиленimina, образовании их гомогенной суспензии и нанесении её на поверхность электрода с последующим высыханием.

Используя указанную технологию, Rubianes и Rivas разработали сенсоры, являвшиеся стеклоуглеродными электродами, рабочая поверхность которых была покрыта многослойными углеродными нанотрубками. Характеристики сенсоров были исследованы при вольтамперометрическом определении аскорбиновой кислоты, дофамина, ДОФУК (3,4-дигидроксифенилуксусной кислоты) и пероксида водорода. В результате проведенного изучения было обнаружено снижение электрического потенциала окисления аскорбиновой кислоты (505 мВ), окисления (350 мВ) и восстановления (450 мВ) пероксида водорода, а также улучшение обратимости окислительно-восстановительных процессов дофамина и ДОФУК. Кроме того, значения электрического тока, соответствовавшие этим химическим соединениям, были выше величин, наблюдавшихся при применении стеклоуглеродных электродов, покрытых углеродными нанотрубками с помощью Нафiona [2].

Для вольтамперометрического определения дофамина в присутствии аскорбиновой кислоты и серотонина Rodriguez и др. также предложили использовать сенсор, представлявший собой стеклоуглеродный электрод, покрытый с помощью полиэтиленimina многослойными углеродными нанотрубками. В отличие от немодифицированного стеклоуглеродного электрода, определение характеризовалось разделением сигналов окисления названных химических соединений вследствие изменения соответствовавших им электрических потенциалов. В результате, чувствительность определения дофамина в присутствии $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л аскорбиновой кислоты и серотонина (0,218 А·л/моль) мало отличалась от чувствительности его определения при их отсутствии (0,21 А·л/моль). Предел обнаружения дофамина в указанной смеси соответствовал концентрации $9,2 \cdot 10^{-7}$ моль/л [3].

Arribas и др. применили сенсоры, являвшиеся стеклоуглеродными электродами с рабочей поверхностью, покрытой с помощью полиэтиленimina многослойными углеродными нанотрубками, в составе амперометрических

детекторов проточно-инжекционной системы и системы капиллярного электрофореза. Использование этих сенсоров показало высокую чувствительность при определении пероксида водорода, дофамина, ДОФУК, адреналина, норадреналина, фенольных соединений (фенола, 3-хлорфенола, 2,3-дихлорфенола), а также амитрола. В частности, чувствительность определения пероксида водорода в 150 раз, а амитрола в 140 раз превосходила чувствительность их определения посредством немодифицированного стеклоуглеродного электрода. Также было обнаружено пониженное обрастание рабочей поверхности сенсоров продуктами проходивших электрохимических процессов (никакого обрастания не наблюдалось ни при последовательном выполнении 30 измерений системой капиллярного электрофореза, ни при 30-минутном проточно-инжекционном анализе даже таких химических соединений как ДОФУК и фенол) [4].

Chicharro и др. сравнили характеристики сенсоров, представлявших собой стеклоуглеродные электроды, покрытые углеродными нанотрубками с помощью полиэтиленimina, Нафiona и этилового спирта, а также сенсоров, изготовленных из композитного материала, состоявшего из углеродных нанотрубок и минерального масла. Сравнение проводилось путём применения названных сенсоров в составе амперометрических детекторов проточно-инжекционной системы и системы капиллярного электрофореза. Сенсоры, являвшиеся стеклоуглеродными электродами, покрытыми углеродными нанотрубками с помощью полиэтиленimina, продемонстрировали самые высокие эксплуатационные характеристики. Так, при выполнении проточно-инжекционного анализа пероксида водорода, амитрола, диурина и 2,3-дихлорфенола (как в присутствии, так и при отсутствии в анализируемой смеси додецилсульфата натрия) эти сенсоры показали наиболее высокую каталитическую активность, а также наиболее низкие фоновый сигнал и склонность к обрастанию рабочей поверхности продуктами электрохимических процессов. При проведении анализа методом капиллярного электрофореза сенсоры имели наилучшие характеристики при определении фенола, 3-хлорфенола, 2,3-дихлорфенола, 4-нитрофенола, амитрола, асулама, диурина, монурона и хлортолурона [5].

Полиэтиленимин может использоваться для нанесения на рабочую поверхность электрода не только углеродных нанотрубок, но и их смеси с наночастицами металлов, например, золота.

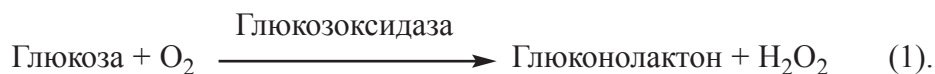
В частности, Ну и др. предложили способ изготовления посредством полиэтиленimina композитного материала, содержавшего многослойные углеродные нанотрубки и наночастицы золота, который был применен в качестве покрытия рабочей поверхности электрода. В данном случае полиэтиленимин, с одной стороны, способствовал образованию гомогенной суспензии углеродных нанотрубок, а с другой стороны, обеспечивал восстановление золота в виде наночастиц из химического соединения HAuCl_4 . Указанный способ изготовления композитного материала заключался в простом смешении использовавшихся ингредиентов с последующим умеренным нагреванием [6].

Qiu и др. разработали сенсор, рабочая поверхность которого была покрыта многослойными углеродными нанотрубками и наночастицами золота также с помощью полиэтиленimina. Исследование характеристик сенсора методом циклической вольтамперометрии показало высокую чувствительность при окислении аскорбиновой кислоты. Сенсор характеризовался временем установления показаний около 3 с, стабильностью показаний, пониженным электрическим потенциалом окисления аскорбиновой кислоты, а также достаточно низким пределом обнаружения этого химического соединения [7].

К слою углеродных нанотрубок, нанесенному на рабочую поверхность электрода с помощью полиэтиленimina, дополнительно могут быть привиты другие химические соединения.

Rubianes и Rivas создали сенсор, представлявший собой стеклоуглеродный электрод, рабочая поверхность которого посредством полиэтиленimina сначала была покрыта многослойными углеродными нанотрубками, а затем

модифицирована глюкозооксидазой. При каталитическом действии этого фермента глюкоза окислялась кислородом, а продуктами реакции являлись глюконолактон и пероксид водорода:



Концентрация образывавшегося пероксида водорода была пропорциональна концентрации глюкозы, вследствие чего выходной сигнал сенсора, обусловленный появлением в пробе пероксида водорода, служил характеристикой концентрации глюкозы. Предел обнаружения глюкозы соответствовал концентрации $1,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л (0,02 г/л) [2].

Для решения задач генной инженерии Liu и др. изготовили сенсор, на рабочую поверхность которого с помощью полиэтиленimina сначала были нанесены многослойные углеродные нанотрубки, а затем за счёт электростатического действия его аминных групп присоединены молекулы дезоксирибонуклеиновой кислоты [8].

2. СЕНСОРЫ С НАНЕСЕНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ПОМОЩЬЮ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ.

Органические красители, особенно химические соединения, содержащие аминные группы, взаимодействуют с углеродными нанотрубками не посредством относительно слабых ван-дер-ваальсовых сил, а путём возникновения более сильных π - π связей. В результате данного взаимодействия образуются гибридные соединения, которые характеризуются сравнительно высокой стабильностью и возможностью формирования более однородных суспензий в различных жидкостях, например, воде [1].

В общих чертах технология нанесения углеродных нанотрубок на рабочую поверхность электрода с помощью органических красителей заключается в добавлении углеродных нанотрубок и красителя в воду, образовании гомогенной суспензии и нанесении ее на поверхность электрода с последующим высыханием. При реализации указанной технологии наибольшее распространение получили метиленовый синий и конго красный красители.

Метиленовый синий (3,7-бисдиметиламинофенотиоцианит хлорид) $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$ представляет собой гетероциклическое ароматическое соединение, относящееся к тиазиновым красителям. Оно плохо растворяется в воде и этиловом спирте, а также практически не растворяется в хлороформе и диэтиловом эфире. В гидратированной форме на одну молекулу данного красителя приходится три молекулы воды. При этом в кислой среде раствор имеет синий цвет, а в щелочной среде становится бесцветным.

Yan и др. разработали сенсор, являвшийся стеклоуглеродным электродом, рабочая поверхность которого была покрыта однослойными углеродными нанотрубками с помощью метиленового синего красителя. В отличие от стеклоуглеродного электрода с рабочей поверхностью, покрытой слоем только метиленового синего красителя, сенсор продемонстрировал более высокие электрохимические свойства [9].

Конго красный (динатриевая соль 4,4'-бис-(1-амино-4-сульфо-2-нафтилазо) бифенила) $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$ представляет собой органическое соединение, относящееся к азокрасителям. В горячей воде это химическое соединение растворяется с образованием коллоидного раствора. В органических растворителях, например этиловом спирте, наблюдается более высокая растворимость. В нейтральной и слабокислой среде (pH 5,2) раствор имеет красный, а в кислой среде (pH 3,0) – синий цвет.

Hu и др. исследовали характеристики суспензии, образывавшейся при добавлении в воду однослойных углеродных нанотрубок и конго красного красителя. При размоле и смешении указанных ингредиентов могла быть получена суспензия с концентрацией углеродных нанотрубок 3,5 г/л. Удаление излишков

красителя практически не влияло на изменение концентрации нанотрубок в суспензии, а содержащиеся в ней углеродные нанотрубки находились в максимально распутанном состоянии [10].

Ни и др. также создали сенсор, являвшийся стеклоуглеродным электродом, на рабочую поверхность которого с помощью конго красного красителя были нанесены однослойные углеродные нанотрубки. Исследование показало, что характеристики сенсора были стабильными в нейтральных и кислых растворах, однако становились нестабильными в щелочной среде. Сенсор характеризовался высокой чувствительностью к дофамину. Кроме того, было обнаружено изменение электрических потенциалов, соответствовавших процессам окисления дофамина, мочевой и аскорбиновой кислоты [11].

Yang и др. изготовили сенсор, представлявший собой стеклоуглеродный электрод с рабочей поверхностью, покрытой с помощью конго красного красителя многослойными углеродными нанотрубками. При вольтамперометрическом изучении характеристик сенсора наблюдался ярко выраженный сигнал окисления офлоксацина. По сравнению со стеклоуглеродными электродами, имевшими рабочую поверхность, покрытую многослойными углеродными нанотрубками с помощью дицетилгидрофосфата или Нафiona, сенсор обладал более низким фоновым сигналом и более высокой чувствительностью к названному химическому соединению. Выходной сигнал сенсора линейно зависел от концентрации офлоксацина в диапазоне от $5 \cdot 10^{-8}$ до $3 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а предел обнаружения оценивался на уровне $9 \cdot 10^{-9}$ моль/л (при накоплении в течение 350 секунд) [12].

Для определения эстрадиола Ни и др. применили сенсор, являвшийся стеклоуглеродным электродом, на рабочую поверхность которого с помощью конго красного красителя также были нанесены многослойные углеродные нанотрубки. В отличие от немодифицированного стеклоуглеродного электрода, сенсор имел более высокую чувствительность к указанному химическому соединению. Помимо этого, при добавлении в анализируемую пробу следовых количеств катионоактивного поверхностно-активного вещества – бромида цетилтриметиламмония – чувствительность становилась ещё выше, а также снижалось обрастание рабочей поверхности сенсора продуктами происходивших окислительно-восстановительных реакций [13].

3. СЕНСОРЫ С НАНЕСЕНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ПОМОЩЬЮ ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ.

Циклодекстрины представляют собой циклические олигомеры глюкозы. Молекулы этих химических соединений состоят из остатков D-(+)-глюкопиранозы, образующих кольцо. В зависимости от числа таких остатков различают α -, β - и γ -циклодекстрины. Так, α -циклодекстрин содержит 6, β -циклодекстрин – 7, а γ -циклодекстрин – 8 остатков.

По форме молекулы циклодекстринов напоминают полый усечённый конус, стабилизированный водородными связями между гидроксильными группами, а также α -D-1,4-гликозидными связями. Гидроксильные группы располагаются на внешней поверхности молекулы, вследствие чего её внутренняя полость является гидрофобной и способна образовывать в водных растворах комплексы включения с молекулами других химических соединений. В результате образования таких комплексов исходные свойства включаемых соединений меняются, в частности, нерастворимые в воде соединения приобретают большую растворимость.

Технология нанесения углеродных нанотрубок на рабочую поверхность электрода с помощью циклодекстрина состоит в добавлении нанотрубок в водный раствор этого химического соединения, получении их гомогенной суспензии при воздействии ультразвука и нанесении ее на поверхность электрода с последующим высыханием.

На основе данной технологии Wang и др. разработали сенсор, рабочая поверхность которого была покрыта углеродными нанотрубками с помощью α -циклодекстрина. Вольтамперометрическое изучение характеристик сенсора

указало на каталитическое действие углеродных нанотрубок в процессе электрохимического окисления тимина в щелочной среде. Более того, образование комплекса включения между α -циклодекстрином и этим химическим соединением дополнительно приводило к увеличению чувствительности. Например, при использовании $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ буферного раствора (pH 10,8) выходной сигнал сенсора линейно зависел от концентрации тимина в диапазоне от $2,5 \cdot 10^{-5}$ до $1,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а предел его обнаружения соответствовал концентрации $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л [14].

Для определения дофамина и адреналина Wang и др. также применили сенсор с рабочей поверхностью, покрытой углеродными нанотрубками с помощью α -циклодекстрина. Сигналы, обусловленные присутствием в пробе этих химических соединений, наблюдались при электрических потенциалах, различавшихся на 390 мВ. Сигнал, соответствовавший дофамину, был пропорционален его концентрации в диапазоне от $2 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а сигнал, соответствовавший адреналину – в диапазоне от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Пределы обнаружения дофамина и адреналина оценивались на уровне $1 \cdot 10^{-6}$ и $5 \cdot 10^{-7}$ моль/л соответственно. Так как электрохимическое окисление аскорбиновой кислоты на рабочей поверхности сенсора являлось необратимым процессом, то её влияние на определение дофамина и адреналина отсутствовало [15].

Для определения мочевой кислоты в присутствии высокого содержания аскорбиновой кислоты Wang и др. изготовили сенсор, рабочая поверхность которого была покрыта углеродными нанотрубками с помощью β -циклодекстрина. Наличие углеродных нанотрубок обеспечивало разделение сигналов электрохимического окисления названных химических соединений благодаря различию (около 400 мВ) соответствовавших им электрических потенциалов. В свою очередь, образование комплекса включения между β -циклодекстрином и мочевой кислотой вызывало рост чувствительности при её определении. В итоге, выходной сигнал сенсора линейно зависел от концентрации мочевой кислоты в диапазоне от $5 \cdot 10^{-7}$ до $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а предел её обнаружения соответствовал концентрации $2 \cdot 10^{-7}$ моль/л [16].

Для определения норадреналина Wang и др. также использовали сенсор с рабочей поверхностью, покрытой углеродными нанотрубками с помощью β -циклодекстрина. В фосфатном буферном растворе (0,1 моль/л, pH 6,0) выходной сигнал сенсора был пропорционален концентрации норадреналина в диапазоне от $1 \cdot 10^{-6}$ до $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л; предел обнаружения этого химического соединения оценивался на уровне $5 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Так как электрические потенциалы окислительно-восстановительных процессов аскорбиновой кислоты и норадреналина отличались более чем на 260 мВ, то присутствие в анализируемой пробе аскорбиновой кислоты не сказывалось на результатах определения норадреналина [17].

4. СЕНСОРЫ С НАНЕСЕНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ПОМОЩЬЮ ХИТОЗАНА.

Хитозан представляет собой сополимер D-глюкозамина и N-ацетил-D-глюкозамина. Благодаря своей структуре, это химическое соединение характеризуется достаточно высокой адгезией на различных поверхностях. Вместе с тем, хитозан плохо растворим в воде, однако хорошо растворяется в кислых средах, в частности, в растворах уксусной, лимонной, щавелевой и янтарной кислот. Структура хитозана позволяет ему удерживать растворитель, а также химические соединения, растворенные в нём или находящиеся во взвешенном состоянии.

Существует несколько способов нанесения углеродных нанотрубок на рабочую поверхность электрода с помощью хитозана. Один из них заключается в добавлении нанотрубок в водно-кислотный раствор данного химического соединения, получении их гомогенной суспензии при воздействии ультразвука

и нанесении её на поверхность электрода с последующим высыханием. Следует отметить, что в результате указанной кислотной обработки на поверхности используемых углеродных нанотрубок содержатся карбоксильные группы.

Именно такая технология была применена Jiang и др. при изготовлении сенсора, являвшегося стеклоуглеродным электродом, покрытым многослойными углеродными нанотрубками. Вольтамперометрическое исследование характеристик сенсора показало линейную зависимость его выходного сигнала от концентрации нитритов в диапазоне от $5 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Предел обнаружения этих химических соединений соответствовал концентрации $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л [18].

Подобный сенсор Jiang и др. также использовали для вольтамперометрического определения дофамина и аскорбиновой кислоты. В фосфатном буферном растворе (0,1 моль/л, pH 7,2) сигнал, обусловленный присутствием дофамина, наблюдался при электрическом потенциале +144 мВ, а аскорбиновой кислоты – при потенциале –29 мВ относительно электрического потенциала насыщенного каломельного электрода. Сигналы линейно зависели от концентраций названных химических соединений в диапазоне от $5 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л (дофамин) и от $5 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л (аскорбиновая кислота) [19].

Для определения мочевой кислоты и норадреналина Lu и др. разработали сенсор, представлявший собой стеклоуглеродный электрод, на рабочую поверхность которого с помощью хитозана также были нанесены многослойные углеродные нанотрубки. В отличие от не модифицированного стеклоуглеродного электрода определение характеризовалось разделением сигналов окисления указанных химических соединений вследствие изменения соответствовавших им электрических потенциалов. Кроме этого, была зафиксирована высокая чувствительность, селективность и стабильность определения мочевой кислоты и норадреналина [20].

Zhang и др. предложили иной способ нанесения углеродных нанотрубок на рабочую поверхность электрода с помощью хитозана. Суть его состоит в следующем. Находясь в растворе, хитозан и углеродные нанотрубки образуют комплексное соединение, которое может осаждаться на поверхности электрода в результате добавления концентрированного раствора кислоты или соли. Преимуществом этого способа является возможность отделения нанотрубок от углеродных примесей, содержащихся в исходном растворе [1].

Основываясь на данной технологии, Zhang и др. изготовили сенсор, являвшийся стеклоуглеродным электродом, покрытым многослойными углеродными нанотрубками и привитой с помощью глутарового альдегида $\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CHO})_2$ глюкозодегидрогеназой. По сравнению с не модифицированным стеклоуглеродным электродом наличие углеродных нанотрубок приводило к снижению электрического потенциала окислительного процесса восстановленной формы никотинамидадениндинуклеотида (NADH) приблизительно на 300 мВ. Сенсор был применен для определения глюкозы посредством измерения NADH, образовавшейся в ферментативной реакции:



В фосфатном буферном растворе (pH 7,4) выходной сигнал сенсора был пропорционален концентрации глюкозы в диапазоне от $5 \cdot 10^{-6}$ до $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, чувствительность её определения соответствовала $0,08 \text{ А} \cdot \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{см}^2)$, а предел обнаружения оценивался на уровне $3 \cdot 10^{-6}$ моль/л [21].

Нанесение углеродных нанотрубок с помощью хитозана на рабочую поверхность электрода может быть осуществлено и с использованием электрохимического осаждения. Так, Luo и др. разработали следующую технологию. Два очищенных и отполированных золотых электрода с диаметром 2 мм, находящихся на расстоянии около 5 мм друг от друга, помещают в водно-кислотный раствор (pH 5), содержащий углеродные нанотрубки и хитозан.

Далее эти электроды подсоединяют к источнику постоянного тока с напряжением 3 В. Под действием электрического поля ионы водорода, присутствующие в растворе, подходят к поверхности одного из электродов (катоду) и образуют молекулы газообразного водорода. Данный процесс сопровождается повышением pH раствора у поверхности катода. Так как растворимость комплексного соединения углеродных нанотрубок и хитозана зависит от величины pH, то при pH около 6,3 это соединение начинает осаждаться на поверхности катода [1, 22].

Описанный способ нанесения углеродных нанотрубок имеет ряд недостатков. Например, применение постоянного тока с напряжением 3 В может влиять на качество поверхности электрода, а выделение в процессе электролиза водорода может приводить к неравномерности покрытия этой поверхности углеродными нанотрубками. Данная технология была использована Luo и др. для изготовления сенсоров в результате осаждения комплексного соединения углеродных нанотрубок и хитозана, а также соосаждения глюкозооксидазы, которые позволяли определять глюкозу посредством измерения пероксида водорода в соответствии с ферментативной реакцией (1) [1, 22].

5. СЕНСОРЫ С НАНЕСЕНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ПОМОЩЬЮ БЕЛКОВ.

Добавление в воду таких белков как ферритин, трипсин, пероксидаза хрена, альбумин, липаза и др. способствует формированию гомогенной водной суспензии углеродных нанотрубок, которая затем может быть нанесена на рабочую поверхность электрода.

Ферритин - глобулярный белок, выполняющий функцию основного внутриклеточного аккумулятора железа. Трипсин – фермент класса гидролаз, участвующий в переваривании белков в желудочно-кишечном тракте. Альбумин является одним из мажорных белков крови. Помимо воды альбумин растворим в солевых растворах, кислотах и щелочах, а при гидролизе распадается на различные аминокислоты. Липаза – фермент класса гидролаз, осуществляющий расщепление триглицеридов. Пероксидаза хрена – фермент класса оксидоредуктаз, выделенный из хрена и широко применяемый при проведении биомедицинских исследований.

Lin и др. одними из первых обнаружили, что однослойные углеродные нанотрубки образуют гомогенную суспензию в водном растворе ферритина. При этом взаимодействие этих нанотрубок и белка может быть дополнительно улучшено и стабилизировано путем внесения химического соединения, способствующего формированию ковалентных связей между ними [23].

Позднее Karajanagi и др. сообщили, что однослойные углеродные нанотрубки могут образовывать гомогенную суспензию не только в водном растворе ферритина, но и в водных растворах трипсина, альбумина, липазы, пероксидазы хрена и др. Было отмечено, что взаимодействие указанных нанотрубок и белков также не сопровождается формированием ковалентных связей. Вместе с тем, широкое разнообразие функциональных групп, присутствующих в составе белков, может быть полезным для образования как ковалентных, так и нековалентных связей с другими химическими соединениями [24].

7. СЕНСОРЫ С НАНЕСЕНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ПОМОЩЬЮ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ.

Ионные жидкости объединяют сравнительно большую группу химических соединений, относящихся к солям. При диссоциации этих жидкостей образуются органические или неорганические катионы и анионы. В качестве органических катионов могут выступать ионы 1-алкил-3-метилимидазолия, 1-алкилпиридиния или N-метил-N-алкилпирролидиния, а в качестве неорганических катионов – ионы аммония NH_4^+ . Органическими анионами могут быть бис-трифторометансульфонимиды $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, трифторометансульфонаты CF_3SO_3^- , тосилаты $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$, формиаты HCOO^- , алкилсульфаты, алкилфосфаты или гликолаты $\text{HOCH}_2\text{CO}_2^-$. В число неорганических анионов могут входить галогениды, тетрафторобораты BF_4^- и гексафторфосфаты PF_6^- .

Ионные жидкости часто имеют относительно низкую электрическую проводимость, являются неполярными и очень вязкими, а также характеризуются низким значением равновесного пара. Другие свойства этих жидкостей достаточно разнообразны. Некоторые из них имеют низкую воспламеняемость, высокую стабильность при тепловом (с температурой до 400°C) или электрическом (с напряжением до 5 В) воздействии, широкий диапазон температур между точкой плавления и кипения (от –90 до 200°C), а также хорошую способность к растворению различных органических и неорганических химических соединений [1].

Для нанесения углеродных нанотрубок на рабочую поверхность электрода с помощью ионных жидкостей наибольшее распространение получили гексафторфосфаты 1-бутил-3-метилимидазолия и 1-октил-3-метилимидазолия. В общих чертах технология нанесения углеродных нанотрубок на рабочую поверхность электрода с помощью названных ионных жидкостей заключается в смешении нанотрубок и этой жидкости в определенных пропорциях и последующем нанесении образующегося геля на поверхность электрода с тщательным контролем толщины покрытия.

Применяя такую технологию, Zhao и др. разработали два вида сенсоров, являвшихся золотыми или стеклоуглеродными электродами, рабочая поверхность которых была покрыта углеродными нанотрубками с помощью гексафторфосфата 1-бутил-3-метилимидазолия. Наличие данного покрытия обуславливало высокую каталитическую активность сенсоров при определении кислорода и пероксида водорода [25].

Для вольтамперометрического определения дофамина в присутствии аскорбиновой и мочевой кислоты Zhao и др. использовали сенсор, представлявший собой стеклоуглеродный электрод, покрытый многослойными углеродными нанотрубками с помощью гексафторфосфата 1-октил-3-метилимидазолия. Сигналы окисления перечисленных химических соединений были разделены. Так, при pH 7,08 сигнал, соответствовавший аскорбиновой кислоте, наблюдался при электрическом потенциале на 200 мВ ниже потенциала окисления дофамина, а сигнал, соответствовавший мочевой кислоте – при электрическом потенциале на 150 мВ выше этого потенциала. В итоге, присутствие в анализируемых пробах высоких содержаний аскорбиновой и мочевой кислоты практически не сказывалось на результатах определения дофамина. Сигнал окисления этого химического соединения линейно зависел от его концентрации в диапазоне от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, а предел обнаружения оценивался на уровне $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л [26].

8. СЕНСОРЫ С НАНЕСЕНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ПОМОЩЬЮ ГЕЛЕЙ.

Гели – дисперсные системы, характеризующиеся структурой, придающей им механические свойства твердых тел – также могут использоваться для нанесения углеродных нанотрубок на рабочую поверхность электрода. В данном случае первоначально получают однородную суспензию нанотрубок в одном из растворителей, смешивают её с гелем, и только после этого наносят образовавшийся гель на поверхность электрода.

В частности, Tan и др. изготовили сенсор, являвшийся стеклоуглеродным электродом с рабочей поверхностью, покрытой многослойными углеродными нанотрубками с помощью хитозана и кремниевого геля, а затем модифицированной холестериноксидазой. Сенсор был применен в составе амперометрического устройства для определения холестерина путём измерения пероксида водорода согласно ферментативной реакции:



Было проведено сравнение характеристик этого устройства при использовании указанного сенсора и стеклоуглеродного электрода, покрытие которого не содержало

углеродные нанотрубки. Оказалось, что время установления показаний (13 с), чувствительность ($1,55 \cdot 10^{-3}$ А·л/моль), линейный диапазон определения холестерина (от $4 \cdot 10^{-6}$ до $7 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и предел его обнаружения ($1 \cdot 10^{-6}$ моль/л) при применении сенсора в несколько раз превосходили время установления показаний (25 с), чувствительность ($5,4 \cdot 10^{-4}$ А·л/моль), линейный диапазон определения холестерина (от $8,0 \cdot 10^{-6}$ до $4,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и предел его обнаружения ($4 \cdot 10^{-6}$ моль/л) при использовании стеклоуглеродного электрода, не содержавшего углеродные нанотрубки [27].

Углеродные нанотрубки также могут быть нанесены на рабочую поверхность электрода с помощью гидрогелей – полиэтиленгликоля, поливинилпирролидона, полимерной 2-акриламидо-2-метилпропан-1-сульфоновой кислоты и др.

Полиэтиленгликоль представляет собой полимер этиленгликоля $\text{HO}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-\text{OH}$. В зависимости от средней молекулярной массы, он может быть вязкой жидкостью, гелеобразным или твёрдым веществом. Поливинилпирролидон является воднорастворимым полимером, который состоит из мономера N-винил-2-пирролидон $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$. Полимерная 2-акриламидо-2-метилпропан-1-сульфоновая кислота представляет собой воднорастворимый полимер $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_4\text{S})_n$, способный образовывать гель.

Технология нанесения углеродных нанотрубок на рабочую поверхность электрода с помощью гидрогелей схожа с технологией их нанесения посредством гелей – получают гомогенную суспензию нанотрубок, смешивают её с гидрогелем и наносят его на поверхность электрода.

Например, Joshi и др. разработали сенсор на основе однослойных углеродных нанотрубок, модифицированных глюкозооксидазой, и окислительно-восстановительного гидрогеля поли[(винилпиридин)Os(бипиридил) $_2\text{Cl}^{+2/+3}$]. Сенсор был применен в составе амперометрического устройства для определения глюкозы путем измерения пероксида водорода в соответствии с ферментативной реакцией (1). Наличие углеродных нанотрубок увеличивало чувствительность определения глюкозы в три раза. Помимо этого, эффект повышения чувствительности также наблюдался при использовании сенсора на основе гидрогеля и однослойных углеродных нанотрубок, модифицированных пероксидазой хрена [28].

9. СЕНСОРЫ С НАНЕСЕНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ПОМОЩЬЮ ТИОЛОВ.

Тиолами (меркаптанами) называют химические соединения, являющиеся сернистыми аналогами спиртов и характеризующиеся общей химической формулой RSH , где R – углеводородный радикал. По сравнению с соответствующими спиртами тиолы имеют более низкую температуру кипения. Кроме того, эти химические соединения являются малорастворимыми в воде, однако хорошо растворяются в этиловом спирте, диэтиловом эфире и других органических растворителях.

Обычно тиолы применяются для нанесения углеродных нанотрубок на рабочую поверхность золотого электрода. При этом наибольшее распространение получило аминотиольное соединение – цистеамин $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{SH}$, являющееся продуктом распада цистеина – аминокислоты (2-амино-3-сульфанилпропановой кислоты) $\text{HO}_2\text{CCH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{SH}$.

Существует два способа нанесения углеродных нанотрубок с помощью названного химического соединения. Один из них состоит в первоначальном формировании на поверхности золотого электрода слоя цистеамина за счёт образования связей Au-S и последующем присоединении к нему углеродных нанотрубок. В частности, данный способ был использован Liu и др. при создании сенсора на основе золотого электрода и однослойных углеродных нанотрубок, модифицированного глюкозооксидазой [29]. Qu и др. также разработали сенсор на основе золотого электрода и однослойных углеродных нанотрубок согласно этой технологии. Несмотря на довольно низкое содержание на поверхности

электрода углеродных нанотрубок сенсор продемонстрировал хорошую каталитическую активность при электрохимическом определении белкового соединения цитохром *c* [30].

Второй способ нанесения углеродных нанотрубок на рабочую поверхность золотого электрода заключается в первоначальном привитии тиольного соединения к этим нанотрубкам и последующем нанесении их на поверхность электрода с образованием связей Au-S. Применяя этот способ, Liu и др. изготовили сенсор, представлявший собой золотой электрод, покрытый однослойными углеродными нанотрубками. Нанесенные нанотрубки были перпендикулярно ориентированы по отношению к рабочей поверхности электрода [31].

10. СЕНСОРЫ С НАНЕСЕНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИИ.

Углеродные нанотрубки, находящиеся в растворе мономера в виде суспензии, могут быть нанесены на рабочую поверхность электрода в результате электрополимеризации – процесса образования полимерного соединения под действием электрического поля. В данном случае полимерная плёнка, формирующаяся на поверхности электрода, захватывает указанные нанотрубки из суспензии. При этом количество углеродных нанотрубок, содержащихся в образуемой плёнке, зависит от концентрации нанотрубок в суспензии, а равномерность их распределения – от степени её однородности. Толщина получаемой полимерной плёнки может составлять от 10 до 100 нм.

Например, Wu и Hu с помощью электрополимеризации водной суспензии ализарина и многослойных углеродных нанотрубок создали сенсор на основе стеклогуглеродного электрода [32].

Используя электрополимеризацию водной суспензии азокармина и многослойных углеродных нанотрубок, Zheng и др. разработали сенсор, обладавший высокой каталитической активностью к окислению оксида азота. Выходной сигнал сенсора линейно зависел от концентрации этого химического соединения в диапазоне от $2,2 \cdot 10^{-7}$ до $1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, а предел его обнаружения оценивался на уровне $2,8 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Сенсор характеризовался стабильностью и селективностью получаемых результатов [33].

Guo и др. изготовили сенсор, представлявший собой золотой электрод, рабочая поверхность которого с помощью электрополимеризации была покрыта плёнкой, состоявшей из полианилина и многослойных углеродных нанотрубок. Сенсор продемонстрировал высокую каталитическую активность к восстановлению нитритов. По сравнению с золотыми электродами, покрытыми только полианилином или только многослойными углеродными нанотрубками, сенсор имел более высокую чувствительность при определении этих химических соединений. В частности, выходной сигнал сенсора был пропорционален концентрации нитрита натрия в диапазоне от $5,0 \cdot 10^{-6}$ до $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, чувствительность определения соответствовала $0,7192 \text{ А} \cdot \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{см}^2)$, а предел обнаружения равнялся $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л [34].

С применением электрополимеризации Yi и др. создали сенсор, являвшийся стеклогуглеродным электродом с рабочей поверхностью, содержащей полимерную плёнку из крезольного синего красителя, дигексадецилфосфата и многослойных углеродных нанотрубок. Результаты проведенного исследования показали высокую чувствительность сенсора при определении адреналина. Объяснением этому служила улучшенная сорбция названного химического соединения на поверхности модифицированного стеклогуглеродного электрода [35].

Кроме того, электрополимеризация достаточно часто используется при разработке сенсоров, которые затем применяются в составе амперометрических устройств для определения глюкозы. В этом случае определение концентрации глюкозы основывается на измерении содержания пероксида водорода, образующегося в ходе ферментативной реакции (1).

Так, Pan и др. с помощью электрополимеризации изготовили сенсор, представлявший собой золотой электрод, рабочая поверхность которого была покрыта плёнкой, состоявшей из поли-*o*-аминофенола, глюкозооксидазы и углеродных нанотрубок. В отличие от золотого электрода с плёнкой, не содержащей углеродных нанотрубок, сенсор продемонстрировал высокие метрологические характеристики – предел обнаружения глюкозы соответствовал концентрации $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а чувствительность определения равнялась $1,14 \cdot 10^{-2}$ А·л/(моль·см²). Помимо этого, наблюдалось высокое быстроедействие и стабильность функционирования сенсора, а также незначительное влияние на результаты измерений присутствовавших в пробе ацетаминофена, аскорбиновой и мочевой кислоты [36].

С использованием электрополимеризации Ye и др. создали сенсор с рабочей поверхностью, содержащей полимерную плёнку, состоявшую из поли-*o*-аминофенола и многослойных углеродных нанотрубок, модифицированных флатоцианинами железа. Далее к нанотрубкам данной плёнки была привита глюкозооксидаза. Полученный сенсор характеризовался линейной зависимостью выходного сигнала от концентрации глюкозы в диапазоне от 0 до $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, пределом обнаружения $2 \cdot 10^{-7}$ моль/л (при соотношении сигнал/шум 3:1), временем установления показаний менее 8 с, а также стабильностью результатов измерений в течение 120 дней. Столь высокие метрологические характеристики сенсора были связаны с наличием в полимерной плёнке углеродных нанотрубок, модифицированных флатоцианинами железа, и большой площадью контакта нанотрубок с исследовавшейся пробой [37].

С помощью электрополимеризации Wang и Musameh разработали сенсор с плёнкой на основе полипиррола, глюкозооксидазы и углеродных нанотрубок. Было отмечено, что присутствие углеродных нанотрубок в исходной суспензии практически не сказывалось на прохождении процесса электрополимеризации. Выходной сигнал сенсора линейно зависел от концентрации глюкозы в диапазоне от 0 до $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л с небольшим искривлением при более высоких концентрациях [38].

Loi и др. провели сравнение характеристик сенсоров на основе углеродных нанотрубок и алмаза, легированного бором, покрытых полимерными плёнками, образованными при электрополимеризации раствора 3,3'-диаминобензидина с последующей прививкой глюкозооксидазы. Результаты вольтамперометрического исследования показали, что в отличие от сенсора на основе алмаза, легированного бором, сенсор на основе углеродных нанотрубок имел сигнал, вызванный наличием в пробе глюкозы, при более низком электрическом потенциале (300 мВ) и величина этого сигнала не зависела от концентрации присутствовавшей аскорбиновой или мочевой кислоты [39].

11. СЕНСОРЫ С МНОГОСЛОЙНЫМ НАНЕСЕНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК.

Плёнки, нанесенные на рабочую поверхность электрода и содержащие углеродные нанотрубки, могут характеризоваться довольно низкой механической прочностью. Указанное обстоятельство часто обусловлено образованием относительно слабых связей между углеродными нанотрубками и химическими соединениями, составляющими основу пленок. Данный недостаток может быть ликвидирован путем применения многослойных покрытий, которые формируются при многократном последовательном нанесении на поверхность электрода слоя полиэлектролита и слоя углеродных нанотрубок. Получаемая в этом случае многослойная плёнка по структуре напоминает фанеру, и её механическая прочность может приближаться к прочности керамики [40].

Полиэлектролиты представляют собой полимеры, в состав которых входят функциональные группы, позволяющие этим химическим соединениям подвергаться электрохимической диссоциации в водных растворах. В соответствии с этим свойством полиэлектролиты иногда называют

полимерными солями. Действительно, подобно солям растворы полиэлектролитов всегда являются электропроводными, а подобно полимерам достаточно часто имеют высокую вязкость.

Типичным полиэлектролитом, используемым для формирования многослойных покрытий на рабочей поверхности электрода, является полимерный хлорид диаллилдиметиламмония. Этот полимер характеризуется химической формулой $(C_8H_{16}NCl)_n$ и является катионным полиэлектролитом. При нанесении углеродных нанотрубок на поверхность электрода с помощью данного полиэлектролита обычно применяются нанотрубки, модифицированные карбоксильными группами. Получение таких углеродных нанотрубок осуществляется посредством их обработки смесью азотной и серной кислоты при воздействии ультразвука.

Yang и др. изучили особенности взаимодействия полимерного хлорида диаллилдиметиламмония и многослойных углеродных нанотрубок. Было установлено, что названное взаимодействие сопровождается образованием π - π связей [41].

Zhang и др. разработали сенсор, являвшийся стеклогуглеродным электродом, рабочая поверхность которого была покрыта многослойной плёнкой из полимерного хлорида диаллилдиметиламмония и многослойных углеродных нанотрубок. Результаты экспериментальных исследований показали, что увеличение толщины плёнки проходило равномерно, а распределение углеродных нанотрубок в каждом образующавшемся слое было практически одинаковым и в основном соответствовало небольшим пучкам нанотрубок или отдельным нанотрубкам. Сенсор показал высокую каталитическую активность при восстановлении кислорода в щелочной среде [42].

Подобный сенсор Zhang и др. использовали при изучении возможности вольтамперометрического определения дофамина. Полученные экспериментальные данные свидетельствовали о том, что сенсор мог быть успешно применен для селективного определения этого химического соединения в присутствии аскорбиновой кислоты [43].

Помимо полимерного хлорида диаллилдиметиламмония для многослойного нанесения углеродных нанотрубок на рабочую поверхность электрода также может использоваться полианилин. Данное химическое соединение представляет собой полимер на основе анилина $C_6H_5NH_2$, характеризующийся высокой электропроводностью. Полианилин может состоять из повторяющихся N-фенил-*n*-фенилендиаминных и (или) хинондииминных блоков. В зависимости от их соотношения различают три вида полианилина: лейкоэмеральдин, пернигранилин и эмеральдин. При нанесении углеродных нанотрубок на поверхность электрода с помощью полианилина обычно применяются нанотрубки, модифицированные полимерной сульфаниловой кислотой.

Например, Liu и др. изготовили сенсоры с многослойными плёнками, состоявшими из полианилина и однослойных углеродных нанотрубок, модифицированных полимерной сульфаниловой кислотой. Наличие названных нанотрубок обуславливало высокую электрохимическую активность сенсоров в нейтральной среде. Проведенное вольтамперометрическое исследование показало, что сенсор, содержащий шестислойную плёнку из полианилина и углеродных нанотрубок, имел сигнал окисления NADH при электрическом потенциале +50 мВ относительно электрического потенциала хлорсеребряного электрода. Сигнал данного сенсора линейно зависел от концентрации этого химического соединения в диапазоне от $5 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. При этом предел обнаружения NADH оценивался на уровне $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л [44].

Характеристики изготовленных сенсоров были очень стабильными, вследствие чего после прививки к их многослойным плёнкам глюкозодегидрогеназы, D-фруктозодегидрогеназы или алкогольдегидрогеназы они могли быть использованы в составе амперометрических устройств для определения глюкозы, фруктозы

или соответствующего субстрата путём измерения NADH, образующейся в результате ферментативной реакции (2) или следующих реакций [44]:



Для многослойного нанесения углеродных нанотрубок на рабочую поверхность электрода также может быть применен метиленовый синий краситель. В частности, Yan и др. провели изучение особенностей взаимодействия этого химического соединения и однослойных углеродных нанотрубок. Было обнаружено, что указанное взаимодействие реализуется через перенос электрического заряда и гидрофобное действие, которые приводят к формированию устойчивой наноструктуры, обладающей характерными электрохимическими свойствами [9].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ. Представленные сведения позволяют сделать следующие выводы. Технологии изготовления электрохимических сенсоров путём нанесения углеродных нанотрубок на рабочую поверхность электрода с помощью полиэтиленимина [2-7], органических красителей [9, 11-13] и циклодекстринов [14-17] схожи между собой: нанотрубки распределяются в растворах перечисленных химических соединений, образуя гомогенную суспензию, которая далее наносится на поверхность электрода с последующим высыханием. Хитозан [18-22], белковые соединения [23, 24], ионные жидкости [25, 26], гели [27, 28] и тиолы [29-31] также могут использоваться для нанесения углеродных нанотрубок на рабочую поверхность стеклоуглеродного, золотого или др. электрода. Помимо этого, нанесение нанотрубок на поверхность электрода может осуществляться и посредством электрополимеризации [32-38]. Вместе с тем, нанесение углеродных нанотрубок на рабочую поверхность электрода потенциально может сопровождаться формированием плёнки с низкой механической прочностью. Для устранения данного недостатка может быть применена технология многослойных покрытий [9, 42-44], позволяющая создавать плёнки, имеющие механическую прочность, приближающуюся к прочности керамики.

Получаемые сенсоры позволяют определять большое число химических соединений, являющихся характерными для биомедицинских исследований, в частности дофамин [2-4, 11, 15, 19, 26, 43], допак [2,4], адреналин [4, 15, 35], норадреналин [4, 17, 20], аскорбиновая [2, 7, 19] и мочева [16, 20] кислоты, пероксид водорода [2, 4, 5, 22, 25, 27-29, 36-38], NADH [21, 44], глюкоза [2, 21, 22, 28, 29, 36-39, 44], фруктоза [44], холестерин [27], цитохром c [30], амитрол [4,5], диурон [5], монурон [5], хлортолурун [5], офлоксацин [12], эстрадиол [13], тимин [14], фенол [4, 5], 3-хлорфенол [4, 5], 2,3-дихлорфенол [4, 5], 4-нитрофенол [5] и др.

Наличие углеродных нанотрубок на рабочей поверхности электродов приводит к росту чувствительности определения химических соединений [4, 5, 9, 13, 14, 20, 25, 27, 28, 33-36, 42, 44] и увеличению селективности их определения вследствие изменения электрических потенциалов, соответствующих аналитическим сигналам [2, 3, 7, 11, 15-17, 20, 21, 26, 39]. Помимо этого, уменьшается время установления показаний [17, 36, 37] и возрастает линейный диапазон измерений [17]. Кроме того, в ряде случаев наблюдается улучшение эксплуатационных характеристик сенсоров за счёт снижения обрастания их рабочей поверхности продуктами протекающих окислительно-восстановительных процессов [4, 5, 13], например, при использовании анионного ионообменного соединения – полиэтиленимина [4] или катионоактивного поверхностно-активного вещества – бромида цетилтриметиламмония [13]. Наряду со сказанным, аналитические возможности

сенсоров могут быть существенно расширены за счёт применения различных дополнительных покрытий, в том числе обуславливающих протекание ферментативных реакций [1, 2, 21, 22, 27-29, 36-39, 44].

Перечисленные обстоятельства свидетельствуют о перспективности использования электрохимических сенсоров с углеродными нанотрубками при выполнении биомедицинских исследований, а также о целесообразности организации их производства для последующего применения в биомедицинской аппаратуре.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hu C., Hu S. (2009) J. Sensors, Article ID 187615, 40 pages.
2. Rubianes M.D., Rivas G.A. (2007) Electrochem. Commun., **9**, 480-484.
3. Rodriguez M.C., Rubianes M.D., Rivas G.A. (2008) J. Nanosci. Nanotech., **8**, 6003-6009.
4. Arribas A.S., Bermejo E., Chicharro M., Zapardiel A. (2007) Anal. Chim. Acta, **596**, 183-194.
5. Chicharro M., Arribas A.S., Moreno M., Bermejo E., Zapardiel A. (2007) Talanta, **74**, 376-386.
6. Hu X., Wang T., Qu X., Dong S. (2006) J. Phys. Chem. B, **110**, 853-857.
7. Qiu J.-D., Wang R., Liang R.-P., Xiong M. (2008) Electroanalysis, **20**, 1819-1824.
8. Liu Y., Wu D.-C., Zhang W.-D., Jiang X., He C.-B., Chung T.S., Goh S.H., Leong K.W. (2005) Angew. Chem. Int. Ed., **44**, 4782-4785.
9. Yan Y., Zhang M., Gong K., Su L., Guo Z., Mao L. (2005) Chem. Mater., **17**, 3457-3463.
10. Hu C., Chen Z., Shen A., Shen X., Li J., Hu S. (2006) Carbon, **44**, 428-434.
11. Hu C., Chen X., Hu S. (2006) J. Electroanal. Chem., **586**, 77-85.
12. Yang C., Xu Y., Hu C., Hu S. (2008) Electroanalysis, **20**, 144-149.
13. Hu C., Yang C., Hu S. (2007) Electrochem. Commun., **9**, 128-134.
14. Wang Z., Wang Y., Luo G. (2003) Electroanalysis, **15**, 1129-1133.
15. Wang G.-Y., Liu X.-J., Luo G.-A., Wang Z.-H. (2005) Chinese J. Chem., **23**, 297-302.
16. Wang Z., Wang Y., Luo G. (2002) Analyst, **127**, 1353-1358.
17. Wang G., Liu X., Yu B., Luo G. (2004) J. Electroanal. Chem., **567**, 227-231.
18. Jiang L., Wang R., Li X., Jiang L., Lu G. (2005) Electrochem. Commun., **7**, 597-601.
19. Jiang L., Liu C., Jiang L., Peng Z., Lu G. (2004) Anal. Sci., **20**, 1055-1059.
20. Lu G., Jiang L., Song F., Liu C., Jiang L. (2005) Electroanalysis, **17**, 901-905.
21. Zhang M., Smith A., Gorski W. (2004) Anal. Chem., **76**, 5045-5050.
22. Luo X.-L., Xu J.-J., Wang J.-L., Chen H.-Y. (2005) Chem. Commun., **16**, 2169-2171.
23. Lin Y., Allard L.F., Sun Y.-P. (2004) J. Phys. Chem. B, **108**, 3760-3764.
24. Karajanagi S.S., Yang H., Asuri P., Sellitto E., Dordick J.S., Kane R.S. (2006) Langmuir, **22**, 1392-1395.
25. Zhao F., Wu X., Wang M., Liu Y., Gao L., Dong S. (2004) Anal. Chem., **76**, 4960-4967.
26. Zhao Y., Gao Y., Zhan D., Liu H., Zhao Q., Kou Y., Shao Y., Li M., Zhuang Q., Zhu Z. (2005) Talanta, **66**, 51-57.
27. Tan X., Li M., Cai P., Luo L., Zou X. (2005) Anal. Biochem., **337**, 111-120.
28. Joshi P.P., Merchant S.A., Wang Y., Schmidtke D.W. (2005) Anal. Chem., **77**, 3183-3188.
29. Liu J., Chou A., Rahmat W., Paddon-Row M.N., Gooding J.J. (2005) Electroanalysis, **17**, 38-46.
30. Qu X., Peng Z., Wang Y., Dong S. (2005) Electroanalysis, **17**, 59-64.
31. Liu Z., Shen Z., Zhu T., Hou S., Ying L., Shi Z., Gu Z. (2000) Langmuir, **16**, 3569-3573.

32. Wu K., Hu S. (2004) Carbon, **42**, 3237-3242.
33. Zheng D., Hu C., Peng Y., Yue W., Hu S. (2008) Electrochem. Commun., **10**, 90-94.
34. Guo M., Chen J., Li J., Tao B., Yao S. (2005) Anal. Chim. Acta. **532**, 71-77.
35. Yi H., Zheng D., Hu C., Hu S. (2008) Electroanalysis, **20**, 1143-1146.
36. Pan D., Chen J., Yao S., Tao W., Nie L. (2005) Anal. Sci., **21**, 367-371.
37. Ye J.-S., Wen Y., Zhang W.D., Cui H.F., Xu G.Q., Sheu F.-S. (2005) Electroanalysis, **17**, 89-96.
38. Wang J., Musameh M. (2005) Anal. Chim. Acta, **539**, 209-213.
39. Loh K.P., Zhao S.L., Zhang W.D. (2004) Diamond. Relat. Mater., **13**, 1075-1079.
40. Mamedov A.A., Kotov N.A., Prato M., Guldi D.M., Wicksted J.P., Hirsch A. (2002) Nature Mater., **1**, 190-194.
41. Yang D.-Q., Rochelte J.-F., Sacher E. (2005) J. Phys. Chem. B, **109**, 4481-4484.
42. Zhang M., Yan Y., Gong K., Mao L., Guo Z., Chen Y. (2004) Langmuir, **20**, 8781-8785.
43. Zhang M., Gong K., Zhang H., Mao L. (2005) Biosens. Bioelectron., **20**, 1270-1276.
44. Liu J., Tian S., Knoll W. (2005) Langmuir., **21**, 5596-5599.

Поступила: 23. 08. 2010.

**ELECTROCHEMICAL SENSORS BASED ON CARBON NANOTUBES
AND THEIR USE IN BIOMEDICAL RESEARCH.
PART 2: SENSORS MANUFACTURED BY DISPERSION OF CARBON NANOTUBES
BY MEANS OF POLYETHYLENIMINE, ORGANIC DYES, CYCLODEXTRINS,
CHITOSAN, PROTEINS, ROOM-TEMPERATURE IONIC LIQUIDS, GELS, AND THIOLS.
SENSORS MANUFACTURED BY DISPERSION OF CARBON NANOTUBES
BY ELECTROPOLYMERIZATION PROCESS. SENSORS MANUFACTURED
BY DISPERSION OF CARBON NANOTUBES BY LAYER-BY-LAYER DEPOSITION**

V.A. Buzanovskii

Khimavtomatika research-and-production association, Selskhozjajstvennaja ul., 12a, Moscow,
129226 Russia; tel.: +7(499)1810016; fax: +7(499)1818058; e-mail: vab1960@rambler.ru

Electrochemical sensors based on carbon nanotubes are widely distributed in biomedical researches.

One group of these sensors contains the sensors manufactured by dispersion of carbon nanotubes on an electrode surface by means of polyethyleneimine, organic dyes, cyclodextrins, chitosan, proteins, room-temperature ionic liquids, gels, thiols, by electropolymerization process, and by layer-by-layer deposition.

The development directions of such sensors are analyzed. The general information on manufacturing techniques of these sensors is submitted. The opportunities of these sensors for carrying out biomedical researches are demonstrated.

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