

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М. В.
ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи



Щемелев Иван Сергеевич

**ОПТИЧЕСКИЕ СЕНСОРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТНЫХ
МАТРИЦ СОСТАВА «СШИТЫЙ ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ –
МАГНЕТИТ»**

Специальность – 1.4.2. Аналитическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.х.н, доцент
Иванов А.В.

Москва, 2026 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
Глава 1. Структурированные полимерные материалы в качестве сенсорных матриц в аналитической химии (обзор литературы).....	10
1 Полимерные материалы.....	10
1.1 Неорганические полимерные субмикро- и наноструктуры	10
1.2 Полимерные гели.....	13
2 Применение композитных материалов в современной аналитической химии	15
3 Методы регистрации аналитического сигнала в оптических сенсорных системах с применением современной цифровой техники.....	33
3.1 Кольца Дебая.....	34
3.2 Метод оптической микрометрии	36
3.3 Метод цифровой цветометрии	38
4 Выводы из обзора литературы	45
Глава 2. Методы исследования	47
1 Материалы, оборудование и реактивы.....	47
2 Методика получения сшитого поливинилового спирта для формирования сенсорных матриц	47
3 Методика получения композитных сенсорных материалов на основе сшитого поливинилового спирта	48
4 Методика приготовления фоновых растворов для определения углеводов.....	50
5 Метод оптической микрометрии	51
5.1 Методика проведения кинетического эксперимента.....	53
5.2 Методика проведения равновесного эксперимента.....	53
6 Спектроскопическое исследование пленок на основе ПВС.....	54
7 Цветометрическое исследование композитных пленок состава «сшитый поливиниловый спирт – магнетит»	55

Глава 3. Синтез и исследование сенсорных материалов на основе сшитого ПВС	59
1 Характеристика сферических полимерных гранул из сшитого поливинилового спирта	59
3.2 Характеристика композитных сферических гранул состава «сшитый ПВС – магнетит»	63
3 Характеристика композитных пленок состава «сшитый ПВС – магнетит»	65
4 Выводы из главы 3	69
Глава 4. Применение гранул состава «сшитый поливиниловый спирт – магнетит» для определения содержания водорастворимых углеводов	71
1 Поведение гранул композита состава «сшитого поливинилового спирта – магнетит» в растворах глюкозы, фруктозы и сахарозы	72
2 Повышение селективности поливинилового спирта к углеводам путем импрегнирования раствором тетрабората натрия	75
2.1 Влияние кислотности буферного раствора на степень набухания импрегнированного поливинилового спирта в растворах глюкозы, фруктозы, сахарозы и лактозы	76
2.2 Влияние времени контакта фаз на степень набухания гранул импрегнированного ПВС в растворах углеводов	78
2.3 Влияние концентрации комплексообразователя на степень набухания чувствительного полимера	82
2.4 Влияние концентрации углеводов на степень набухания чувствительного полимера	84
2.5 Влияние концентрации лактозы на степень набухания импрегнированного ПВС	86
3 Влияние содержания магнетита в гранулах сшитого ПВС на аналитические характеристики метода определения глюкозы, фруктозы и лактозы	87
4 Выводы из главы 4	92

Глава 5. Применение композитных сенсорных состава «сшитый поливиниловый спирт – оксиды железа» для определения содержания водорастворимых веществ.....	93
1 Поиск оптимальных условий регистрации и способа обработки аналитического сигнала композитных пленок на модельных растворах KCl и MgCl ₂	94
2 Определение содержания спиртов в водно-спиртовых системах с помощью композитных пленок	98
2.1 Измерение цветовых характеристик пленок в водно-спиртовых системах в проходящем свете.....	98
2.2 Измерение цветовых характеристик пленок в водно-спиртовых системах в отраженном свете	101
3 Определение водорастворимых углеводов при регистрации сигнала в отраженном свете	105
4 Анализ реальных объектов с применением композитных пленок состава «сшитый ПВС – магнетит»	108
5 Выводы из главы 5	110
Заключение.....	112
Выводы	114
Список публикаций по теме исследования.....	116
Благодарности.....	120
Список сокращений.....	120
Список литературы.....	122

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. В настоящее время одной из ключевых задач аналитической химии является развитие внелабораторных методов анализа, обладающих такими преимуществами по сравнению с существующими классическими методами, как компактность оборудования, его низкая стоимость, экологическая безопасность и, самое главное, простота использования, которая способствовала бы их применению лицами без профессиональной химико-аналитической подготовки. Некоторые исследователи пытаются решить данную задачу путем миниатюризации уже существующих приборов, однако высокая стоимость приборов и сложности в их квалификационном освоении не делают данный прием широко распространенным. Наибольшую перспективность в развитии представляют собой химические сенсоры, которые являются миниатюрными и дешевыми средствами современного химического анализа. Так, в быту широко используются различные устройства, такие как портативные глюкометры, алкотестеры, рН-метры и пр.

Среди них отдельно можно выделить оптические сенсорные системы, для применения которых не требуется конструирования дорогих чувствительных элементов и которые проще миниатюризировать. Однако зачастую авторы при создании селективных сенсоров для определения тех или иных веществ прибегают к помощи органических реагентов, прямо или косвенно приводящих к формированию аналитического сигнала. Это может усложнять использование таких сенсоров в быту и являться серьезным фактором, повышающим их стоимость и массовое распространение.

В течение последних лет большой интерес химиков-аналитиков представляют оптические сенсорные системы, основанные на применении набухающих гидрогелей и композитов на их основе в качестве чувствительных элементов. В этом случае воздействие аналита приводит к изменению структуры сенсорной матрицы, что меняет её оптические свойства. К таким сенсорным системам или элементам относят фотонные кристаллы, голографические пленки, сферические полимерные или композитные гранулы, принцип действия которых основан на использовании чувствительных полимеров, способных изменять свой объем под воздействием определяемых веществ. Общим преимуществом таких сенсоров является сведение к минимуму или же полное отсутствие применения дорогостоящих реагентов, а также принципиальная возможность применения современных смартфонов, снабженных цифровыми фотокамерами, в качестве измерительных устройств. При этом аналитическим сигналом может служить не только изменение цвета, но и другие факторы, такие как изменение объема сферической гранулы и пр.

В связи с этим актуальной задачей оказывается поиск полимера, способного селективно по отношению к определяемому веществу менять свой объем в сложном по составу объекте. Для этого возможно варьирование таких параметров, как природа полимерной цепи, природа функциональных групп полимера, природа окружающей полимер среды и пр. Другой не менее важной задачей является создание системы с заданными оптическими свойствами, изменение которых связано с изменением степени набухания чувствительного полимера.

Целью настоящей работы является создание сенсорных систем на основе производимого в широких масштабах и доступного поливинилового спирта и композита «сшитый поливиниловый спирт – магнетит» для определения водорастворимых углеводов и спиртов в реальных объектах. Для достижения поставленных задач были решены следующие задачи:

1. Получить сшитый эпихлоргидрином поливиниловый спирт и изучить его свойства по отношению к растворам водорастворимых углеводов;
2. Сравнить степени набухания полученного поливинилового спирта в растворах углеводов со степенью набухания некоторых других гидрофильных полимеров, таких как катиониты типа КУ-2 и КБ;
3. Повысить чувствительность и селективность сшитого поливинилового спирта и композитных гранул на его основе к глюкозе, фруктозе, сахарозе и лактозе путем его импрегнирования тетраборатом натрия для определения данных аналитов в пищевых продуктах;
4. Создать композитные пленки на основе сшитого поливинилового спирта и проверить возможности применения цветометрии для регистрации их аналитического отклика;
5. Апробировать предложенные сенсорные матрицы на реальных объектах.

В качестве **объектов исследования** изучены сферические гранулы из сшитого поливинилового спирта, а также сферические композитные гранулы и пленки состава «сшитый поливиниловый спирт – магнетит», синтезированные с разной степенью сшивки полимера и количеством частиц магнетита в них.

Научная новизна работы заключается в:

- 1) разработке способа получения композитных сенсорных матриц на основе сшитого поливинилового спирта путем осаждения частиц Fe_3O_4 внутри геля сшитого полимера в атмосфере аммиака;
- 2) развитии и усовершенствовании метода оптической микрометрии для целей более селективного и чувствительного определения растворимых углеводов путем импрегнирования чувствительного полимера раствором тетрабората натрия;
- 3) создании нового подхода к регистрации аналитического отклика композитных материалов – аналогов фотонных кристаллов, способных менять цвет, с применением метода цифровой цветометрии.

Практическая значимость работы может быть выражена следующими положениями:

1. Разработан и апробирован подход к определению суммарного содержания глюкозы и фруктозы в натуральном меде и сиропах с применением сенсорных гранул и пленок состава «сшитый ПВС – магнетит», который является более дешевым и простым по сравнению с существующими методами химического анализа.
2. Показана принципиальная возможность создания новых сенсорных систем на основе композитных материалов состава «набухающий полимер – частицы металла / оксида металла» для целей внелабораторного анализа.
3. Показаны преимущества цветометрического измерения и обработки отклика композитных пленок на аналиты (углеводороды, спирты, сильные электролиты) с помощью смартфона.

Положения, выносимые на защиту:

1. Методы формирования композитных сферических гранул и пленок на основе сшитого поливинилового спирта позволяют создавать новые оптические сенсорные системы, которые могут в перспективе использоваться для внелабораторного анализа.
2. Предложенные конструкции установок оптических сенсорных систем с применением композитных чувствительных элементов позволяют осуществлять экспресс-анализ водных и водно-органических систем с более высокой воспроизводимостью аналитического сигнала как в рамках метода оптической микрометрии, так и с применением цифровой цветометрии как способа регистрации аналитического сигнала.

3. Импрегнирование сенсорной матрицы на основе сшитого поливинилового спирта раствором тетрабората натрия в оптимальных условиях (концентрации тетрабората натрия, времени контакта фаз, кислотности раствора, концентрации частиц Fe_3O_4 в геле) снижает предел обнаружения водорастворимых углеводов с 100 до 7,9 ммоль/дм³, повышает селективность определения глюкозы и фруктозы в присутствии сахарозы, при этом наиболее воспроизводимые результаты наблюдаются при применении сенсорных композитных материалов состава «сшитый поливиниловый спирт – магнетит».
4. Апробация предложенных подходов при анализе образцов натурального мёда и антисептиков для рук демонстрирует селективность и хорошую правильность определения аналитов методами оптической микрометрии и цифровой цветометрии.

Степень достоверности

Достоверность полученных данных подтверждается методами статистической обработки получаемых результатов. В качестве способов валидации разработанных методов анализа в рамках настоящей работы используются метод «введено-найдено» и анализ исследуемых образцов независимыми методами, предложенными нормативной документацией (ГОСТ, МУ и пр.).

Соответствие паспорту научной специальности

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.2 «Аналитическая химия» по следующим областям исследований: методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др.), аналитические приборы, анализ пищевых продуктов.

Личный вклад автора.

В основу научно-квалификационной работы были положены результаты экспериментальных исследований, проведенных в период с 2019 по 2025 гг. на кафедрах аналитической и физической химии Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Автором лично осуществлялась общая постановка задач исследования, поиск, систематизация и анализ литературы по теме исследования, организация и проведение экспериментов, получение, обработка и интерпретация результатов экспериментов, подготовка материалов к публикации и представлению в качестве докладов на конференциях,

формулирование научных положений, выносимых на защиту. Отдельные этапы исследования были выполнены при участии студентов: А.В. Старовой, Д.С. Бельковой, Д.С. Хасанова, М.А. Смирновой, Т.В. Зиновьева и Н.А. Зиновьева, у которых автор был соруководителем курсовых и дипломных работ.

Объем и структура работы

Представленная работа изложена на 149 страницах машинописного текста, иллюстрирована 44 рисунками и 14 таблицами. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, выводов и списка использованных источников и литературы, содержащего 305 работ зарубежных и отечественных авторов.

Публикации и сведения об апробации работы

По материалам диссертации опубликовано 10 статей, в том числе 8 статей в рецензируемых научных изданиях, соответствующих требованиям Положения о присуждении ученых степеней в ФГБУН Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН. Опубликовано 12 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Основные результаты были представлены на всероссийских и международных конференциях: XXXI, XXXII Российских молодежных научных конференциях с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (РФ, Екатеринбург, УрФУ, 2021, 2022 г.), XXVII, XXVIII Международных ежегодных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (РФ, Москва, МГУ, 2020, 2021 г.), международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии – 2021» (Беларусь, Минск, БелГТУ, 2021 г.), IX Всероссийской конференции с международным участием «ФАГРАН – 2021» (РФ, Воронеж, ВГУ, 2021 г.), IV Съезде аналитиков России (РФ, пос. Московский, Московская обл., НСАХ РАН, 2022 г.), XIII, XIV и XV Конференциях молодых ученых по общей и неорганической химии (РФ, Москва, ИОНХ РАН, 2023 г., 2024 г., 2025 г.).

Гранты

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18-03-00397.

ГЛАВА 1. СТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В КАЧЕСТВЕ СЕНСОРНЫХ МАТРИЦ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

1 Полимерные материалы

В последние годы развитие сенсорных устройств для экспресс-анализа объектов окружающей среды является одним из приоритетных направлений современной аналитической химии. Все чаще исследователи прибегают к применению структурированных полимерных материалов в качестве чувствительных элементов для определения тех или иных аналитов. Получаемые при этом сенсоры обладают такими преимуществами, как воспроизводимость аналитического сигнала, возможность многократного использования, отсутствие необходимости в сложной пробоподготовке. Аналитической отклик получаемых измерительных устройств по своей природе может быть электрохимическим, оптическим и даже тепловым.

Полимерные материалы, применяемые в качестве чувствительных элементов, можно разделить на 2 больших класса. К первому относят полимеры с изменяющейся в ходе анализа степенью набухания – те полимеры, которые способны к образованию полимерных гелей. Во второй класс входят полимеры из неорганических материалов, сохраняющие свой объем постоянным. Кроме того, в последние годы возросло число публикаций, посвященных применению в аналитических целях композитных и наногибридных материалов, чьи свойства складываются из свойств компонентов, их образующих. Рассмотрим более подробно каждый класс полимеров и особенности их применения.

1.1 Неорганические полимерные субмикро- и наноструктуры

Согласно рекомендации ИЮПАК, к полимерным неорганическим материалам относятся полимеры, не содержащие в основной цепочке атомов углерода. Таковыми являются силикагель и материалы на его основе, цеолиты, а также материалы на основе оксидов титана и циркония или смешанных оксидов. Изначально применение неорганических полимеров в качестве средства для химического анализа было ограничено их невысокой сорбционной емкостью по сравнению с их аналогами в виде органических смол, однако применяемый в течение последних нескольких десятилетий золь-гель метод [1] позволил варьировать в широком диапазоне свойства таких материалов, благодаря чему подобные материалы нашли широкое применение в сенсорных

системах в качестве чувствительных матриц. Здесь остановимся подробно на рассмотрении оптических сенсорных матриц, являющихся фотонными кристаллами (ФК).

Фактором, формирующим аналитический отклик любого фотонно-кристаллического сенсора, является изменение Брэгговской дифракции и сдвиг максимума в спектре отражения. Однако, поскольку объем чувствительного элемента остается при этом неизменным, основная причина отклика связана с заполнением пустот, составляющих основу структуры ФК, раствором или газом, в связи с чем изменяется показатель преломления фазы, составляющей основу данных пустот. Это, в свою очередь, приводит к изменению эффективного показателя преломления всего ФК и вызывает смещение максимума в спектре. Более подробная информация о фотонных кристаллах и сенсорах на их основе будет представлена в разделе 2.1.

Такой механизм преимущественно реализуется в сенсорах на основе упомянутых ранее ФК типа инвертированного опала. В качестве материалов, из которых они конструируются, чаще используются оксид кремния, оксид титана и другие ненабухающие материалы. К настоящему времени существует большое разнообразие ФК сенсоров, представляющих собой инвертированные опалы (см. таб. 1). Среди преимуществ данных сенсоров можно выделить быстрое заполнение пустот аналитом и, как следствие, малое время отклика.

Недостатком применения немодифицированных инвертированных опалов является низкая селективность и чувствительность, поскольку основная причина отклика таких материалов – изменение эффективного показателя преломления пор. Для преодоления данных недостатков инвертные опалы модифицируют подходящими реагентами. Так, в обзоре [2] приведены примеры использования таких материалов для определения различных биомаркеров. Пределы их обнаружения находятся на уровне ниже 10^{-5} моль/дм³. Другим весьма эффективным приемом, позволяющим проводить определение на уровне ppb, является сочетание изменения эффективного показателя преломления сенсора и его флуоресцентных свойств [3] за счет заполнения пустот такого ФК подходящим органическим реагентом.

Таблица 1 – Фотонно-кристаллические сенсоры на основе инвертированных опалов

Материал	Аналиты	Диапазон определяемых содержаний	Литература
Диоксид кремния, модифицированный поли(<i>n</i> -винилбензилхлоридом- <i>co</i> -метилметакрилатом)	Пары ксилолов	Для <i>o</i> -ксилола > 0.51 мг/см ³ ; для <i>m</i> -ксилола > 0.41 мг/см ³ ; для <i>n</i> -ксилола > 0.17 мг/см ³	[4]
MOF	Пары спиртов	10 – 60 ppm	[5]
Диоксид кремния с молекулярными отпечатками D-димера	D-димер	22.5 – 1450.0 нг/см ³	[6]
Диоксид кремния, импрегнированный гексафенилсилолом	Диэтиловый эфир (пары); петролейный эфир (пары)	>900 – 1200 ppm	[7]
Диоксид кремния, модифицированный тетрафенилэтиленом	Пары органических веществ	> 400 – 500 ppm (для тетрагидрофурана и ацетона)	[8]
Диоксид кремния	Показатель преломления жидкости	1.000 и выше	[9]
Диоксид титана	Этанол	10 – 80 об. %	[3]
Диоксид кремния, импрегнированный порфирином	Ионы ртути	$1.0 \cdot 10^{-8} - 1.5 \cdot 10^{-6}$ моль/дм ³	[10]

Кроме инвертированных опалов, существуют и другие примеры ФК с воздушными пустотами: немодифицированные набухающими полимерами опалы из SiO₂ микросфер [11], ФК из анодного оксида алюминия анализа [12, 13], которые могут применяться для определения токсичных и даже взрывчатых газов [14] и пр.

В целом, несмотря на высокую скорость отклика описанных в данном разделе ФК, нельзя не отметить проблему, связанную с регенерацией подобных массивов. Особенно это актуально для анализа газовых смесей. В ряде случаев ФК становится необратимо действующим после небольшого количества рабочих циклов [13] вследствие сильного удерживания аналитов и деградации материала, а в связи с высокой стоимостью его получения, оказывается экономически

нецелесообразным его применение. Поэтому для определения различных летучих паров предпочтительнее использование ФК-сенсоров на основе набухающих полимеров.

1.2 Полимерные гели

Как отмечается в книге А.А. Тагер [15], полимерные гели – это бинарные системы, состоящие из пространственной сетки, образованной макромолекулами или их агрегатами, а которой распределены молекулы низкомолекулярной жидкости (НМЖ). Часто в качестве сенсорных элементов используют органические полимеры, образующие т.н. гели первого типа: системы «НМЖ – сшитый полимер». Особенностью данных полимеров является их ограниченная степень набухания, которое протекает без растворения полимеров благодаря существованию в них структурной полимерной сетки, служащей прочным каркасом.

Полимеры, образующие гели, находят свое применение в качестве чувствительных элементов для электрохимических сенсоров [16]. В этом случае механизм формирования аналитического сигнала чаще всего связан со способностью полимера в набухом состоянии проводить электрический ток вследствие диссоциации полярных групп и формирования ионной проводимости. Благодаря данному свойству полимерных гелей, существует возможность для создания сенсоров для определения влажности [17–20] и различных компонентов, входящих в состав реальных объектов (см. табл. 2). Улучшение характеристик электропроводности полимерных гелей для создания более чувствительных сенсоров возможно за счет внедрения в полимерные гели различных наночастиц, обладающих ионной или электронной проводимостью, иными словами, создания нанокомпозитов типа «полимерный гель – наночастицы». Примеры таких сенсоров будут рассмотрены в разделе 2.

Таблица 2 – Электрохимические сенсоры на основе полимерных гелей

Чувствительный слой	Определяемое вещество	Диапазон определяемых содержаний	Литература
Дипептидный гидрогель, покрытый слоем хитозана, модифицированного ДНК-аптамером охратоксина А	Охратоксин А	0.1 – 100 нг/см ³ , предел обнаружения 0.03 нг/см ³	[21]

Продолжение таблицы 2

Чувствительный слой	Определяемое вещество	Диапазон определяемых содержаний	Литература
Поли(о-фенилендиамин) с молекулярными отпечатками ацесульфам-К	Ацесульфам-К	0.1 – 17 мкмоль/дм ³ , Предел обнаружения 0,35 мкмоль/дм ³ , предел определения 1,2 мкмоль/дм ³	[22]
Угольнобумажный электрод, модифицированный хитозаном и катехолом	As (III)	Предел обнаружения 0,82 мкг/дм ³	[23]
Полиакриловая кислота, модифицированная дофамином	pH	2 – 10	[24]
Полигексилметакрилат, импрегнированный бис(трифторметилсульфонилимидом) тригексилтетрадецилфосфония	2,4,6-тринитротолуол	1 – 10 мкг/см ³ , Предел обнаружения 0,37 мкг/см ³	[25]
Хитозан, функционализированный комплексом железа (II) с фталоцианином	Гидроксианизол	0,1 – 30 и 30 – 1000 мкмоль/дм ³ , Предел обнаружения 0,035 мкмоль/дм ³	[26]
Полигидроксиэтилметакрилат, модифицированный глюкозооксидазой	Глюкоза	Предел обнаружения 7.9 мкмоль/дм ³	[27]
Поли(N-фенилэтилендиаминметакриламид) с молекулярными отпечатками β-эстрадиола	β-эстрадиол	Предел обнаружения 6.86 · 10 ⁻⁷ моль/дм ³	[28]
Полиметакриловая кислота с молекулярными отпечатками S(-)-атенолола	Энантиомеры β-блокаторов	Предел обнаружения 0.0375 мкмоль/дм ³	[29]
Хитозан	Влажность	11 – 95 %	[30]

Широкое развитие получили и оптические сенсорные системы на основе полимерных гелей. Среди них особой популярностью пользуются сенсоры на основе фотонных кристаллов и их аналогов (см. разд. 2.1 – 2.2).

В качестве недостатка сенсорных материалов на основе гидрогелей можно выделить ограниченный срок службы, связанный с износом полимерной сетки в течение нескольких циклов «набухание – сжатие» в процессе эксплуатации. Отчасти данная проблема решается путем применения вместо набухающих полимерных материалов их ненабухающих аналогов, упомянутых в предыдущем подразделе.

2 Применение композитных материалов в современной аналитической химии

Неотъемлемой частью современной химии является применение в аналитических целях гибридных материалов. Свойства таких материалов определяются свойствами компонентов, из которых они состоят, по отдельности и суммарно. Частным и наиболее часто встречающимся случаем гибридных материалов являются композиты, представляющие собой полимерную основу с внедренными в нее наночастицами металлоорганических каркасов [31], углерода [32], металлов или их оксидов [33]. Ранее [34] такие системы относили к метаматериалам, но за последние 10 лет в связи с изменением терминологии далеко не все полимерные композиты считаются таковыми.

Полимерные композитные материалы широко используются в качестве сорбентов для предварительного разделения и концентрирования определяемых веществ. С одной стороны, наличие полимерной матрицы придает сорбенту высокую сорбционную емкость, химическую и термическую устойчивость и высокую селективность по отношению к извлекаемым компонентам, которая определяется природой функциональных групп полимера и механизмом сорбции. С другой стороны, наночастицы, внедряемые в полимерную матрицу, обладают высокой удельной поверхностью, благодаря чему скорость сорбции аналитов с их помощью намного выше по сравнению с традиционными сорбционными материалами. Полимерные материалы с внедренными в них наночастицами сочетают в себе все плюсы, которыми обладают компоненты, их составляющие, поэтому могут быть использованы для определения микрокомпонентов при анализе объектов окружающей среды или при анализе биологических объектов, представляющих собой сложные по составу матрицы [35, 36]. В таблице 3 приведены примеры подобных сорбентов, применяющихся при анализе реальных объектов.

Таблица 3 – Полимерные композитные сорбенты для анализа различных объектов

Полимер	Наночастицы и их размер	Определяемый аналит и анализируемый объект	Диапазон определяемых содержаний / предел обнаружения	Литература
Сополимер будилакрилата и глидицилметакрилата, сшитый триметилпропантриакрилатом	Углеродные нанотрубки, $d_{\text{внеш.}} = 20 - 50$ нм, $d_{\text{внутр.}} = 5 - 10$ нм, длина 10 – 20 мкм, $S_{\text{уд.}} = 60$ м ² /г	Фторхинолоны в моче	5 – 200 мкг/дм ³	[37]
Пористый органический полимер на основе мочевины, $d = 50 - 200$ нм	2D оксид графена	Бычий сывороточный альбумин	0.2 – 50 мг/дм ³ , предел обнаружения 0,068 мг/дм ³	[38]
Полиакрилонитрил/агар-агар	Наночастицы серебра	Тяжелые металлы в воде и образцах риса	0.5 – 250 нг/см ³	[39]
Полианилин	CuO нанопластинки	Инсектициды в образцах пшеницы	Предел обнаружения: 3 мкг/кг для диазинона и 0,056 мкг/кг для имидаклоприда	[40]
Целлюлоза	Наночастицы серебра	DTX-1	$9.5 \cdot 10^{-10}$ моль/дм ³	[41]

Внедренные в полимерные матрицы наночастицы металлов или их оксидов также могут быть функционализированы различными группами, обеспечивающими исключительную селективность. В связи с этим, в течение последних лет композитные материалы стали находить свое применение в качестве неподвижных фаз (НФ) в жидкостной хроматографии. Данное направление является еще только зарождающимся, поэтому литературных источников, посвященных данной проблеме, пока немного.

Так, в лаборатории хроматографических методов анализа МГУ были разработаны сорбенты на основе сверхсшитого полистирола с внедренными наночастицами золота размером 13 – 20 нм,

стабилизированными эрмомицином [42]. С помощью данных неподвижных фаз оказалось возможным разделить 11 азотистых оснований, нуклеозидов, 7 витаминов в трех режимах разделения с высокой эффективностью [43, 44].

Авторами работ [45, 46] был предложен композитный материал на основе металлоорганических каркасов, диоксида кремния и полиэтиленгликоля. За счет входящих в состав неподвижной фазы компонентов возможна реализация как гидрофильного, так и гидрофобного взаимодействия разделяемых компонентов с сорбентом, при этом металлоорганические каркасы отвечают за гидрофильное взаимодействие, а полиэтиленгликоль – за гидрофобное. В свою очередь, возможно удерживание неполярных ароматических молекул за счет их π - π взаимодействия с закрепленными на металлоорганическом каркасе имидазольными группами. Была продемонстрирована высокая эффективность разделения аминокислот, алкалоидов, нуклеозидов, антибиотиков и углеводов в нормально-фазовом режиме. При работе в обращенно-фазовом режиме в качестве разделяемых аналитов были исследованы полиароматические углеводороды (ПАУ), алкилбензолы и анилины. Установлено, что при температуре 300 °С эффективность разделения неполярных органических веществ крайне низкая, что связано с вымыванием металлоорганических частиц с поверхности диоксида кремния при данной температуре. Апробация НФ при разделении и определении ПАУ в образцах сточных вод показала практически полное отсутствие матричного эффекта при определении указанных токсинов. Композитные материалы на основе металлоорганических каркасов также могут быть использованы и для разделения оптических изомеров ввиду возможности регулировки их хиральной структуры в процессе синтеза [47].

Известны также примеры использования в хроматографии частиц кремнезема, покрытых слоем полимеров (в англоязычной литературе для обозначения таких материалов используется термин “core-shell composites”). Так, авторами работы [48] был предложен октадецилсиликагель с иммобилизованным на его поверхности полиэтиленгликолем для обращенно-фазовой ВЭЖХ, позволяющая проводить разделения малополярных аналитов при использовании более полярных подвижных фаз по сравнению с традиционными колонками C18, что позволяет уменьшить при анализе количество используемых токсичных растворителей наподобие ацетонитрила или метанола. Большое количество работ посвящено созданию подобных гибридных материалов и для гидрофильной хроматографии (HILIC). Разработанные таким образом «core-shell» материалы показывают высокую селективность и эффективность при разделении энантиомеров [49–51], алкалоидов [52], катионов щелочноземельных, переходных и редкоземельных металлов [53] и прочих растворимых в воде аналитов. Также возможно создание подобных композитов, способных

эффективно разделять и гидрофильные, и гидрофобные молекулы [54]. Весьма перспективным направлением, которое развивается в упомянутой ранее лаборатории хроматографии МГУ, является синтез новых сорбентов с функциональными слоями с использованием мультикомпонентных реакций. Получены сорбенты на основе силикагеля, модифицированного по реакции Уги для разделения аминокислот, углеводов и водорастворимых витаминов [55, 56], а также ионообменные материалы на основе сополимера стирола и дивинилбензола, которые нашли свое применение для разделения органических кислот [57, 58] и некоторых трудно поляризуемых анионов [59].

Другим направлением применения композитных материалов на основе полимеров с внедренными неорганическими частицами является создание чувствительных матриц для создания сенсорных устройств на их основе. Как и в случае с сорбционными композитными материалами, частицы, внедряемые в полимер, могут усиливать селективность мембран к определяемым веществам, повышать их чувствительность, снижать время отклика. Но с другой стороны, внедряемые частицы могут служить и трансдюсерами для передачи отклика полимера на измерительное устройство за счет изменения электропроводности, оптических характеристик и пр. Рассмотрим несколько примеров подобных сенсоров.

Авторами статьи [60] был предложен сенсор для определения афлатоксина В1 на основе композитного материала, состоящего из полимерного материала с молекулярными отпечатками аналита, допированного наночастицами золота, и металл-органического каркаса. Такой состав позволил создать чувствительный слой на поверхности с высоким содержанием рабочих «участков отклика», которые селективно могут быть атакованы определяемым веществом. Сенсор продемонстрировал высокую селективность по отношению к афлатоксину В1 по сравнению с другими микотоксинами, что было подтверждено с помощью t-теста. Относительное стандартное отклонение составляет 3.67 %, диапазон определяемых содержаний – от 0.05 до 75 нг/см³ с пределом обнаружения 2.8 пг/см³. При валидации методики определения афлатоксина методом «введено – найдено» установлено, что правильность получаемых результатов лежит в диапазоне 87.0 – 101.7 %.

В статье [61] описан амперометрический биосенсор на основе полипиррола, функционализированного ксантинооксидазой, и наночастицами оксида цинка для селективного определения ксантина в рыбе. Предложенный рабочий электрод дает отклик на ксантин в течение 5 с при значении рН 7.0 и температуре 35 °С. Диапазон определяемых содержаний аналита составил 0.8 – 40 мкмоль/дм³. Методом «введено – найдено» авторами была определена

правильность методики определения ксантина в рыбе, которая составляет около 95 %. Измерения, проводимые с помощью одного и того же электрода, являются достаточно воспроизводимыми, что было показано при повторном анализе образца рыбы в течение суток, а затем через неделю после заморозки. При эксплуатации электрод теряет свою активность на 40 % в течение 200 измерений за 100 суток.

Еще одним примером улучшения сенсорных свойств полимерных матриц при внедрении в них наночастиц являются разработанные сенсоры для определения влажности, представляющие собой пленки из гидрофильного полимерного материала (см разд. 1.2) с внедренными в них наночастицами металлов или оксидов металлов [33, 62]. С одной стороны, внедряемые в полимерную матрицу частицы увеличивают сорбционную емкость чувствительного слоя по воде, с другой стороны, при использовании наноразмерных частиц металла увеличивается электропроводность датчика, что, безусловно, повышает величину аналитического сигнала и, следовательно, повышает чувствительность и расширяет диапазон определяемых содержаний. Так, авторами работы [63] было показано, что внедрение частиц палладия в гидрогель Наффона 117 расширяет диапазон определения влажности с 40 – 90 % до 22 – 100 % и повышает коэффициент чувствительности с 140 до 256 мкФ/процент. Также высокую чувствительность (на уровне 13,43 %) показывает сенсор на основе такой же полимерной мембраны, покрытый наноразмерным слоем титана и хрома, на котором удерживается электроосажденный слой золота толщиной около 990 нм [64]. Аналогичные результаты были получены и другими исследователями, которые занимались разработкой сенсоров для определения влажности на основе гидрофильных полимеров и внедренных в них наночастиц металлов или их оксидов [65 – 68].

Наконец, еще одним аспектом, приводящим к улучшению сенсорных свойств полимерных гелей при внедрении в них субмикро- и наночастиц, является возможность применения получаемых композитных материалов в оптических сенсорных системах. Наиболее часто встречающиеся сенсорные системы – сенсоры на основе фотонных кристаллов и голографических пленок. О них и пойдет речь в следующих подразделах.

2.1. Фотонно-кристаллические сенсоры и их аналоги

Фотонные кристаллы представляют собой метаматериалы с упорядоченной структурой, с характерным периодическим изменением показателя преломления в пространстве, допускающим Брэгговскую дифракцию света, проявляющуюся в иризации [69]. Если диаметр частиц в узлах

фотонно-кристаллической структуры лежит в субмикронном размере, то дифракции будет подвергаться видимая часть излучения, что следует из уравнения Вульфа – Брэгга:

$$2d \sin \theta = k\lambda, \quad (1)$$

где d – шаг дифракционной решетки, θ – угол падения, k – порядок дифракционного максимума, λ – длина волны в максимуме спектра отражения. Однако при описании оптических свойств ФК требуется учет преломления лучей при прохождении света через среды с различным показателем преломления. Поэтому чаще дифракцию света ФК описывают объединенным законом Брэгга – Снеллиуса [70], который выражается следующим уравнением:

$$2d \sqrt{n_{eff}^2 - \sin^2 \theta} = k\lambda, \quad (2)$$

где n_{eff} – эффективный показатель преломления структуры ФК. В свою очередь,

$$n_{eff}^2 = n_1^2 \varphi_1^2 + n_2^2 \varphi_2^2, \quad (3)$$

где n_1 и n_2 – показатели преломления сред, формирующих ФК, а φ_1 и φ_2 – их объемные доли.

В соответствии с уравнением (1) к сдвигу максимума в спектре отражения может приводить изменение эффективного показателя преломления фотонного кристалла или изменение межплоскостного расстояния вследствие изменения степени набухания чувствительного полимера. Изменение эффективного показателя преломления может быть связано с изменением объемной доли компонентов, связанного с набуханием или сжатием полимера, окружающего коллоидные микрочастицы, или самих микрочастиц. Другая причина связана с заполнением пустот, составляющих основу структуры ФК, раствором или газом, в связи с чем изменяется показатель преломления фазы, составляющей основу данных пустот, и, соответственно, суммарный показатель преломления среды согласно уравнению (3). При этом совсем не обязательно, чтобы материал, из которого получают ФК, обладал способностью к изменению объема при действии аналита. ФК сенсоры на основе ненабухающих полимерных материалов были ранее рассмотрены в разделе 1.1. Здесь же остановимся подробнее на ФК, механизм формирования отклика которых связан в большей степени с изменением степени набухания чувствительного полимера.

Фотонные кристаллы, природа аналитического сигнала которых связана с изменением степени набухания чувствительного полимера – наиболее часто встречающийся тип фотонных кристаллов. В таких ФК сенсорах изменение степени набухания чувствительного полимера приводит к изменению расстояния между полимерными микросферами, их ориентации, что, очевидно, изменяет период ФК и приводит к сдвигу максимума в спектре отражения или пропускания (см. рис. 1). Изменение объема коллоидных частиц также может приводить не к сдвигу максимума в спектре отражения, а к изменению его высоты [71]. Часто в литературе полимеры, изменяющие свой объем или иные свойства при действии на них определяемых веществ, носят название *стимул-отзывчивых материалов* [69].

Не стоит забывать и об изменении эффективного показателя преломления вследствие импрегнирования полимера и изменения его объемной доли, как было сказано ранее. Однако в подавляющем большинстве случаев относительное изменение периода ФК гораздо более значительное, чем изменение эффективного показателя преломления [69], поэтому изменением эффективного показателя преломления можно пренебречь.

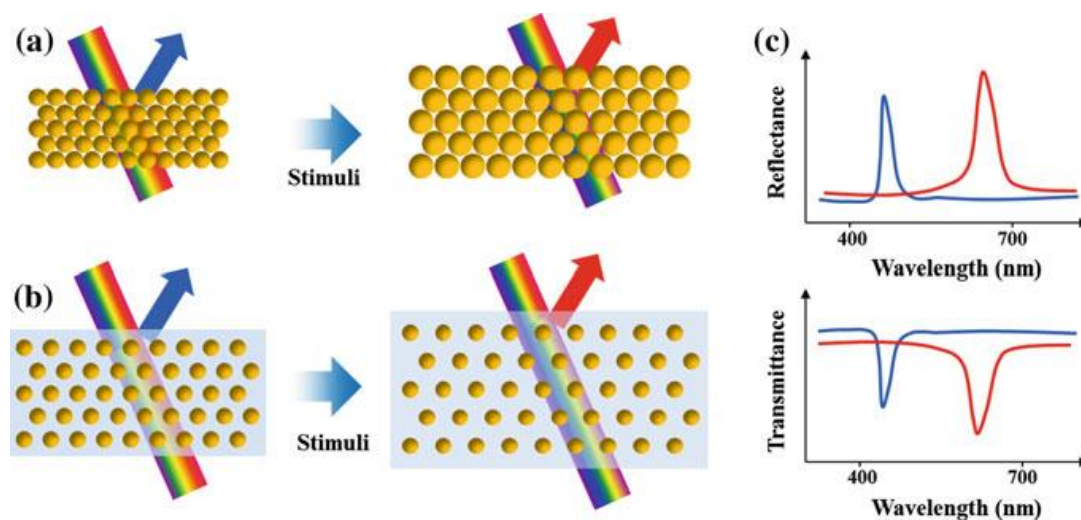


Рисунок 1 – Примеры механизмов отклика фотонно-кристаллического сенсора: (а) батохромный сдвиг на спектрах отражения и пропускания за счет изменения (б) объема монодисперсных сферических частиц или (с) объема чувствительной матрицы при воздействии аналита [72]

Наиболее часто встречаются фотонные кристаллы, у которых набуханию подвергаются не частицы, формирующие коллоидный кристаллический массив (ККМ), а полимерный гель, их окружающий. Ненабухающие частицы чаще делают из полистирола [73, 74] или ПММА [75–77], а

в качестве набухающей среды может выступать полиакриламид [78, 79], поливиниловый спирт [80, 81], полидиметилсилоксан [82–83] и пр.

Аналогичным механизмом отклика обладают голографические сенсоры (см. п. 2.2), однако они уступают по стоимости и простоте изготовления. Другим, еще более дешевым и простым, альтернативным вариантом применения сенсорных элементов на основе стимул-отзывчивых материалов является метод оптической микрометрии, где в качестве чувствительного элемента используется сферическая полимерная гранула, объем которой может быть легко измерен с помощью оптического микроскопа. С методом оптической микрометрии более подробно можно ознакомиться в разделе 3.

Для придания селективных свойств чувствительным полимерам, применяющимся в анализе, можно использовать разные приемы. Одним из приемов, применяющихся не только для создания сенсорных систем, но и для сорбентов для концентрирования, а также неподвижных фаз для хроматографии – ковалентное закрепление функциональных групп на полимерной матрице. В данном случае тип взаимодействия «полимер – определяемое вещество» зависит от природы аналитов и природы полярных групп. Наиболее часто встречающиеся типы такого взаимодействия – образование водородных связей [84], протонирование / депротонирование функциональных групп [85], реакции комплексообразования [86, 87] или макроциклические взаимодействия по типу «гость – хозяин» [88, 89]. Известны сенсоры на основе полимерных матриц для определения глюкозы по реакции аналита с группами фенолборной кислоты или ее производных [90], селективность которых достигается за счет образования эфирных хелатов с глюкозой, содержащей *цис*-диольные фрагменты, причем внедрение различных заместителей в бензольное кольцо повышает или понижает чувствительность таких сенсоров ввиду увеличения/уменьшения кислотности борсодержащей группы. Стоит отметить, что авторами данной работы не рассматривались другие углеводы или органические вещества, содержащие 1,2-диольные фрагменты. Исследование других углеводов сенсорными полимерами с борсодержащими группами было выполнено авторами работ [91, 92], где было продемонстрировано, что отклик сенсоров на основе фенолборных кислот возможен на молекулы, содержащие в своей структуре 1,2- или 1,3-*цис*-диольные фрагменты.

Также нельзя не отметить попытки создания биосенсоров на основе гидрогелей с иммобилизованными ферментами. Так, одним из первых направлений работы С. Эшера по созданию фотонно-кристаллических сенсоров являлась разработка биосенсора на основе массива из полистирольных частиц, модифицированных глюкозооксидазой [93]. При воздействии раствора

глюкозы на фотонный кристалл при окислении глюкозы наносферы из модифицированного таким образом полистирола набухают, что приводит к батохромному сдвигу максимума в спектре отражения. При этом отклика на сахарозу или маннозу не наблюдается. В отсутствии окислителей и кислорода предел обнаружения глюкозы составляет 10^{-12} моль/дм³ при величине сдвига в 8 нм. Однако концентрация глюкозы выше 0.5 ммоль/дм³ не приводит к дальнейшему набуханию из-за образования устойчивого состояния при превращении глюкозы в глюконовую кислоту в сочетании с повторным окислением глюкозооксидазы растворенным кислородом. Сенсор является обратимым: при перемещении из раствора глюкозы в воду фотонный кристалл возвращается в исходное состояние.

Кроме того, теми же авторами был разработан фотонно-кристаллический сенсор для определения галактозы [94]. Фотонный кристалл на основе полистирольных частиц был модифицирован галактозидазой. Главным недостатком указанных сенсоров является короткий срок службы (2 – 6 мес.), высокая стоимость используемых ферментов и влияние растворенного кислорода и окислителей на формирование аналитического сигнала, поэтому дальнейшего распространения они не получили. В настоящее время иммобилизацию ферментов чаще проводят на ненабухающих твердых носителях (см разд. 1.2). Срок службы таких сенсоров значительно выше.

Полимеры с молекулярными отпечатками – высокосшитые полимеры с повышенной селективностью по отношению к определяемым веществам. Эти полимеры в перспективе могут быть использованы для доставки лекарственных средств по назначению, очистки и разделения компонентов смесей. Их синтезируют путем полимеризации смеси сшивающего реагента с мономером в присутствии молекулы-шаблона, растворенной в подходящем растворителе, после чего шаблон удаляется из образовавшейся сетки полимера [95]. Чаще в качестве шаблона используют определяемый компонент. Схема синтеза, теоретически обоснованная в статье Полинга [96], представлена на рисунке 2. Процесс напоминает специфическое взаимодействие между антителами и антигенами в иммунных системах, поэтому полимеры с молекулярными отпечатками иначе называют «подражателями антителам» или «пластичными антителами».

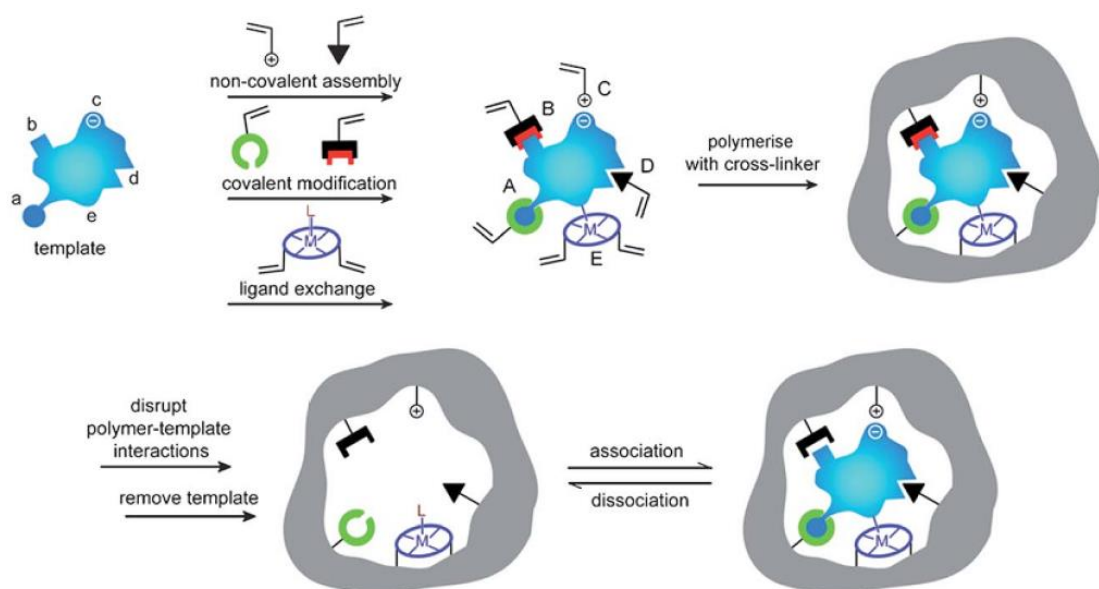


Рисунок 2 – Процесс формирования полимеров с молекулярными отпечатками органических реагентов [95]

К настоящему времени известно большое количество фотонно-кристаллических сенсоров и электрохимических (см. таб. 1.1) для определения белков, хиральных биомолекул и др., в которых полимерные матрицы были получены указанным способом. Здесь рассмотрим сенсоры на основе 2D фотонных кристаллов.

В статье [97] предложен сенсор для определения окситетрациклина в молоке. Сенсор был получен путем формирования 2D массива из наночастиц полистирола с последующим внедрением в него полиакриламидного геля с молекулами окситетрациклина в качестве шаблона. Концентрацию антибиотика определяли путем измерения межплоскостного расстояния дифракционным методом. Установлено, что чувствительность сенсора к определяемому компоненту зависит от количества внедренного в массив гидрогеля. ФК массив показывает высокую селективность к окситетрациклину по отношению к его структурным аналогам: тетрациклину, доксициклину и хлортетрациклину. Предел обнаружения окситетрациклина данным методом составляет 9.6 мкмоль/дм^3 .

Аналогичным образом был получен сенсор для определения тетрациклина [98]. Как и в предыдущем случае, сенсор обладает высокой селективностью к определяемому компоненту. Определению тетрациклина практически не мешают его структурные аналоги. Диапазон определяемых содержаний тетрациклина с помощью данного сенсора составляет $10^{-14} - 10^{-6}$

моль/дм³. Впоследствии сенсор с успехом был апробирован для определения тетрациклина в молоке и в свинине.

Авторами статьи [99] разработаны сенсоры на основе гликозирванного альбумина для определения липополисахаридов и грамотрицательных бактерий. Один из них был получен с применением липополисахарида *E.Coli* в качестве молекулы-темплата. Сенсор на основе немодифицированного фотонного кристалла является групповым на грамотрицательные бактерии. Модифицированный методом молекулярной печати фотонный кристалл проявляет селективность к бактерии *E.Coli* и ее липосахаридам. Так, предел обнаружения липосахаридов *E.Coli* составляет 0.76 нг/см³, а непосредственно бактерии – 58 КОЕ/см³. Полученные сенсоры показали высокую точность при анализе молока и сыворотки, апельсинового сока, речной воды.

В работе [100] представлен сенсор для определения L-кинуренина в человеческой сыворотке. Процедура получения чувствительного элемента аналогична. Количественный анализ проводили с помощью измерения диаметра кольца Дебая (см. разд. 3). Как и другие сенсоры на основе полимеров с молекулярными отпечатками, данный сенсор проявляет высокую селективность к определяемому веществу, нижний предел обнаружения которого составляет 50 нмоль/мл. В качестве достоинств авторами статьи отмечается низкая стоимость сенсора, высокая чувствительность, селективность, экспрессность анализа, отсутствие необходимости в применении дорогостоящих антител, что делает его возможным для применения в клиническом анализе.

2.2 Голографические сенсоры

К композитным сенсорным материалам относят и аналоги 2D фотонных кристаллов – голографические сенсоры. Их получают путем записи фотонных структур на полимерной пленке за счет фотоиницированной реакции [101]. Записывающие материалы способны изменять свой показатель преломления и/или светопоглощение в соответствии с интенсивностью записанных с помощью лазерного излучения паттернов. Когда материал облучают подходящим световым потоком, он раскладывает падающий луч и дает голограмму. Поэтому материалы для изготовления голографических сенсоров должны удовлетворять двум основным требованиям: чувствительности к записываемому световому пучку и физического преобразования оптических свойств [102].

Принцип отклика голографических сенсоров аналогичен принципу отклика фотонно-кристаллических. На рисунке 3 представлена схема отклика голографического сенсора, разработанного для определения паров аммиака на основе мембраны Nafion.

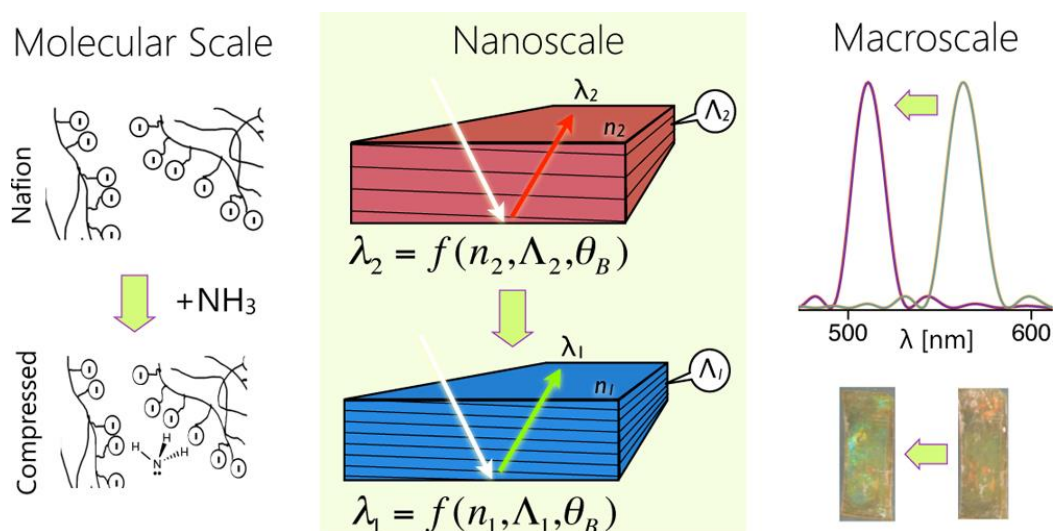


Рисунок 3 – Схема, иллюстрирующая принцип работы голографического сенсора для определения аммиака [101]

К настоящему времени разработаны голографические сенсоры для определения различных органических и неорганических веществ (см. таблицу 4). Как видно, главным чувствительным элементом, обеспечивающим изменение свойств при воздействии аналита, является набухающий полимер, что отличает голографические сенсоры от фотонно-кристаллических, в основе которых могут лежать ненабухающие материалы. Функционализация чувствительных полимеров дает возможность для получения сенсоров с высокой селективностью и чувствительностью к определяемым веществам.

Таким образом, голографические сенсорные материалы можно считать перспективными для их применения в аналитических целях из-за их широкого разнообразия возможных определяемых веществ, а также наглядных, хорошо понятных дифракционных свойств [103]. Поскольку основным фотосенсибилизатором, чаще других используемых при получении голографических пленок, служат наночастицы серебра, интенсивность отраженного света от такого материала довольно высокая, что дает возможность более детального изучения их оптических свойств методом спектроскопии зеркального отражения. Кроме того, именно за счет высокой отражательной способности фотосенсибилизаторов возможно применение таких сенсоров в цифровой цветометрии (см. разд. 1.4).

Таблица 4 – Примеры голографических сенсоров

Определяемое вещество	Записывающая матрица	Фотосенсибилизатор	Диапазон определяемых содержаний	Литература
Аммиак	Мембрана NafionN-117	Наночастицы серебра, 17 нм	0.19 – 12.5 %	[101]
Кокаин	Поли(2-гидроксиэтилметакрилат-со-этилендиметакрилат-со-метакролеин), модифицированный Уги-лигандами	Наночастицы золота	10 – 50 ммоль/дм ³	[104]
рН	ПММА	9,10-фенантрохинон	4 – 7	[105]
	Полигидроксиэтилметакрилат	9,10-фенантрохинон	4 – 8	[106]
	ПГЭМА, модифицированный трифторметилакриловой кислотой	Наночастицы серебра	3 – 6	[107]
Глюкоза	Полиакриламид, модифицированный фенолборной кислотой	Полиакриламид	< 10 ммоль/дм ³	[108]
		Наночастицы серебра	От 1 ммоль/дм ³	[109]
Ионы металлов	Полиакриламид, полученный сополимеризацией акриламида с ионогенными сомономерами	Наночастицы серебра	Для ионов Pb ²⁺ и Co ³⁺ 10 ⁻⁵ – 10 ⁻¹ моль/дм ³	[Ошибка! акладка не определена.]
Углеводороды	ПДМС	Наночастицы серебра	В зависимости от природы углеводорода	[110]

Основным недостатком голографических сенсоров можно назвать сложность получения. Кроме того, следует учитывать природу фотосенсибилизатора при выборе характера среды исследования, поскольку при использовании более дешевых вариантов создания дифракционной решетки в полимере, например, с помощью цеолита [111], возможно получение необратимо действующих сенсорных элементов.

2.3 Аналитическое применение композитных материалов состава «сшитый полимер – магнетит»

Особое место среди полимерных композитных материалов составляют материалы состава «сшитый полимер – магнетит». Наноразмерный двойной оксид железа (железная окалина, магнетит) является одним из самых распространенных неорганических материалов, применяемых в медицине для доставки лекарственных средств к пораженным органам [112 – 115], в электромагнитных установках благодаря своим исключительным ферромагнитным свойствам. Для синтеза наноразмерных частиц Fe_3O_4 применяют метод соосаждения солей железа (II) и железа (III) в щелочной среде [116, 117] согласно уравнению реакции:



При этом во избежание окисления железа (II) до железа (III) проводить реакцию рекомендуется в инертной атмосфере, например, в азоте, а также предварительно кипятить воду для приготовления растворов [118, 119].

Для повышения однородности получаемого золя частиц магнетита часто применяют ультразвуковое облучение синтезированных частиц [120 – 122]. Кроме того, на размер образующихся частиц влияет температура, концентрация реагирующих веществ и природа осадителя [123]. Осаждение Fe_3O_4 возможно проводить не только в растворе, но и в парах аммиака [124 – 126]. Последний вариант позволяет не только осуществлять тонкий контроль размера образующихся частиц, но и получать их в полимерном геле, благодаря чему упрощается синтез полимерных магнитных композитов.

В течение последних 20 лет рядом исследователей был предложен гидротермальный синтез частиц магнетита в органическом растворителе при микроволновом облучении реакционной массы [127 – 129]. Такой способ позволяет получать частицы с более узким распределением частиц по размеру, что может оказаться актуальным при создании оптических сенсорных систем на их основе. К недостаткам гидротермального синтеза можно отнести длительность процесса, которая

может достигать около суток. Реже для получения наночастиц Fe_3O_4 применяют золь-гель метод [130], микроэмульгирование [131], термическое разложение [132] и обратное осаждение [133].

Как и в случае других полимерных композитов, свойства композитов, содержащих наноразмерный магнетит, определяются свойствами сшитого полимера и магнетита в сумме. Однако не следует забывать и о ферромагнитных свойствах Fe_3O_4 , благодаря которым композитный материал может неподвижно фиксироваться на месте с помощью простого магнита. Благодаря данному свойству, полимерные материалы, содержащие частицы магнетита широко используются в качестве сорбентов для предварительного разделения и концентрирования анализируемых веществ [134, 135] в статическом режиме. В этом случае сорбент после сорбции может быть легко отделен от маточного раствора декантацией с помощью постоянного магнита. В таблице 5 приведены примеры использования таких сорбентов.

Таблица 5 – Магнитные полимерные композитные сорбенты для твердофазной экстракции различных аналитов

Сорбирующий материал	Сорбируемые вещества	Диапазон определяемых концентраций	Литература
Полиэтилендиметакрилат, сшитый дивинилбензолом с молекулярными отпечатками кокаина с внедренными наночастицами Fe_3O_4 , $d = 200 - 400$ нм	Кокаин и его метаболиты	$0.39 - 1.4$ нг/дм ³	[136]
Полиэтиленгликоль и 3-(триметоксисилил)метакрилат (V) с молекулярными отпечатками кокаина и внедренными частицами Fe_3O_4 , $d_{\text{композита}} 8 - 15$ нм	Кокаин	Предел обнаружения – 4 мкг/дм ³ , предел определения – 14 мкг/дм ³	[137]
Поли(2-аминобензотиазол) с наночастицами Fe_3O_4 , $d 40 - 55$ нм	Напроксен, дихлорфенак, ибупрофен	$0.25 - 2000$ мкг/дм ³	[138]

Продолжение таблицы 5

Сорбирующий материал	Сорбируемые вещества	Диапазон определяемых концентраций	Литература
Полиитаконовая кислота, сшитая этиленгликольдиметакрилатом с молекулярными отпечатками иона Pb^{2+} и наночастицами Fe_3O_4 $d = 7.10 \pm 0.51$ нм	Ионы Pb^{2+}	Предел обнаружения – 0.21 мкг/дм ³	[139]
Композитный материал $Fe_3O_4@SiO_2$, покрытый триазиновым полимером на основе меланина	Ионы Cu^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+}	Пределы обнаружения: Cu^{2+} - 2.9 нг/дм ³ Cr^{3+} - 1.4 нг/дм ³ Pb^{2+} - 6.1 нг/дм ³	[140]
Эвтектический растворитель «кофеиновая кислота – холинхлорид – муравьиная кислота», сшитый диметакрилатом этиленгликоля с молекулярными отпечатками тимол – ментола и частицами Fe_3O_4	ДДТ и продукты его деградации	0.07 – 500 нг/г	[141]
Частицы Fe_3O_4 , модифицированные хитозаном или полиэтиленимином, $d_{\text{композита}}$ 5 – 6.6 нм	Пищевые азокрасители	0.04 – 0.4 (0.7) мкг/см ³ в зависимости от природы красителя	[142, 143]

Как видно, подавляющее большинство исследователей для селективного извлечения целевых компонентов применяют полимеры с молекулярными отпечатками аналитов (см. разд. 2.1), что, естественно, повышает стоимость самого анализа. Однако это может быть далеко не всегда оправдано. Часто перед химиками-аналитиками ставится задача группового извлечения компонентов, особенно когда требуется определить не только целевой продукт, но и продукты его распада (часто в следовых количествах).

Весьма перспективными материалами для практического решения подобной задачи является сверхсшитый полистирол и полидивинилбензол, модифицированные наночастицами магнетита. Так, известны методики обнаружения следов бисфенолов в воде методом ВЭЖХ с их предварительным концентрированием на сверхсшитом дивинилбензоле, модифицированном наночастицами магнетита [144], предел обнаружения аналитов с помощью которой составляет 0.01 – 0.03 нг/см³. Аналогичные методики с применением сверхсшитого полистирола были разработаны на кафедре аналитической химии МГУ для определения метаболитов нитрофурана в меде [145, 146], антибиотиков тетрациклинового ряда [147] и сульфонамидов в воде и молоке [148, 149], а также нитроимидазолов и их метаболитов [150, 151]. Предложенные схемы анализа реальных образцов включают в себя концентрирование аналитов на сверхсшитом полистироле, модифицированном наночастицами магнетита, с последующей их дериватизацией нитрофуральдегидом, благодаря чему становится возможным их регистрация методом тандемной масс-спектрометрии и, как следствие, определение в следовых количествах.

Не так давно полимерные композитные материалы, содержащие наночастицы магнетита, начали применять и в качестве неподвижных фаз в ВЭЖХ. Так, авторами работы [152] была предложена монолитная колонка из сополимера этилена и тетрафторэтилена, модифицированная глицидилметакрилатом и наночастицами магнетита для извлечения и разделения аденозинфосфатов. Установлено, что удерживание модельных аналитов на колонке происходит за счет гидрофильного взаимодействия, в отличие от упомянутого ранее сверхсшитого полистирола, что позволяет проводить эффективное разделение аденозинфосфатов в градиентном режиме.

Как и в случае с другими композитными полимерными матрицами, полимеры с внедренными в них частицами магнетита могут быть использованы в качестве чувствительных элементов в различных химических сенсорах. Так, в работе [153] был описан сенсор для определения катехола, чувствительный элемент которого представляет собой полипиррол с молекулярными отпечатками аналита с внедренными частицами Fe₃O₄, нанесенный на поверхность стеклоуглеродного электрода, модифицированного восстановленным оксидом графена. Количественное определение катехола осуществляли с помощью искусственной нейросети. Предложенный сенсор позволяет определять катехол в диапазоне 1 – 50 мкмоль/дм³, предел обнаружения составляет 4.18 нмоль/мл, а предел определения – 12.69 нмоль/дм³. Сенсор был апробирован для анализа образцов магазинного молока, где показал адекватную правильность результатов измерений.

Авторами работы [154] предложен хемилюминесцентный сенсор на основе частиц $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$, модифицированных хлоридом полидиаллилдиметиламмония и наночастицами золота для определения α -фетопротейна и карциноэмбрионального антигена. Для придания композиту селективных свойств по отношению к анализам материал был функционализирован аптамерами анализов. В свою очередь, аптамер карциноэмбрионального антигена был связан с ферментом, имитирующим G-квадруплексный пероксид. Разработанный сенсор позволяет определять анализы в диапазонах $1,0 \cdot 10^{-4} - 1,0$ нг/мл, а пределы их обнаружения составляют $6,7 \cdot 10^{-5}$ и $3,2 \cdot 10^{-5}$ нг/см³ соответственно.

В статье [155] сенсор для вольтамперометрического определения сульфометазина, чувствительный элемент которого представляет собой хитозан с внедренными частицами Fe_3O_4 , функционализированный 3-ацетилиндолом. Установлено, что внедренные в полимерную матрицу частицы магнетита обладают большей площадью электроактивной поверхности, чем широко применяемые в таких датчиках наночастицы берлинской лазури, а следовательно, и большей электрокаталитической активностью. Диапазон определяемых содержаний сульфометазина $0,08 - 6,0$ мкмоль/дм³, пределы обнаружения и определения – $0,021$ и $0,071$ мкмоль/дм³ соответственно. При апробации методики определения сульфометазина в образцах молока с помощью разработанного сенсора методом «введено – найдено» была продемонстрирована высокая правильность получаемых результатов.

Другим примером использования магнетита в сенсорах за счет их высокой электрохимической активности может служить сенсор для определения пероксида водорода, основанный на композите из полисахарида, выделенного из орехов кешью, полипиррола и наночастиц магнетита [156]. Как и в случае рассмотренных ранее примеров сенсоров, данный сенсор характеризуется высокой чувствительностью, хорошей воспроизводимостью результатов. Авторами было показано, что при анализе образцов молока предел обнаружения пероксида водорода находится на уровне $0,13 - 0,53$ ммоль/дм³.

Во всех приведенных примерах частицы Fe_3O_4 использовались в качестве добавки в полимерную матрицу для улучшения аналитических характеристик чувствительных полимерных матриц, в частности, благодаря их высокой электрохимической и каталитической активности. Однако, безусловно, магнитные свойства частиц Fe_3O_4 также могут оказаться полезными. Наиболее ярким примером подобного применения наночастиц магнетита в аналитических целях является их применение в методе оптической микрометрии [157]. В этом случае частицы Fe_3O_4 , внедренные в полимерные гранулы, придают методу такие преимущества, как контрастность

получаемых изображений гранул и возможность неподвижно зафиксировать гранулу в измерительной ячейке с помощью постоянного магнита. Последнее преимущество оказывается весьма полезным, если речь идет об анализе растворов по кинетическим данным. При апробации композитных гранул состава «сшитый поливиниловый спирт – магнетит» для анализа растворов электролитов установлено [158], что внедрение частиц магнетита в полимерный гель не влияет на его способность к изменению степени набухания. Возможен и другой вариант использования магнитных свойств Fe_3O_4 , который в течение последних 5 лет начал применяться на практике [159, 160]. Известно, что золи полученных гидротермальным методом [161 – 163] или методом соосаждения с последующей ультразвуковой обработкой [164, 165] субмикрочастицы магнетита или полимерные композиты на их основе [166 – 168] с узким распределением по размеру способны проявлять фотонно-кристаллические свойства при воздействии на них внешнего магнитного поля, причем оптические свойства подобных систем зависят от величины приложенного магнитного поля, которая контролируется расстоянием от магнита до исследуемого золя. Это открывает большие горизонты для сборки фотонных кристаллов с заданной шириной ФЗЗ и формирования на их основе сенсорных полимерных матриц.

3 Методы регистрации аналитического сигнала в оптических сенсорных системах с применением современной цифровой техники

Как было отмечено в предыдущих разделах, одним из наиболее перспективных направлений для применения композитных полимерных материалов является создание оптических сенсорных устройств на их основе. Действительно, если в качестве чувствительной матрицы применяется полимер, способный изменять свою степень набухания при воздействии на него определяемых веществ, наряду с изменением геометрических параметров композитного материала, происходит и изменение его оптических свойств. Наиболее ярким примером такого изменения является визуальное изменение цвета фотонного кристалла или его аналога, которое, как уже было упомянуто ранее, связано с изменением Брэгговской дифракции материала в процессе анализа.

Традиционно, к оптическим сенсорным системам относят устройства, природа аналитического сигнала в которых связана со взаимодействием чувствительного элемента с электромагнитным излучением, точнее, с изменением характера данного взаимодействия при воздействии аналита. К наиболее распространённым вариантам аналитического сигнала в оптических сенсорных системах относятся светопоглощение [169. – 171], интенсивность

люминесценции [172 – 174], а также смещение максимума в спектре отражения или изменение его высоты в оптическом диапазоне длин волн [175 – 177], для регистрации которых применяют различные оптические приборы: спектрофотометры, спектрометры отражения и т. п. Однако развитие современной цифровой техники с возможностью ее миниатюризации привело к появлению других методов регистрации аналитического сигнала, о которых пойдет речь в данном разделе.

3.1 Кольца Дебая

Идеально упорядоченный гексагонально 2D-слой может давать дифракционную картину в виде пятен, образующих шестиугольник, под углом, зависящим от межплоскостного расстояния. Когда слой двумерных массивов состоит из неупорядоченных гексагональных доменов, размер которых меньше длины волны падающего лазерного излучения под прямым углом к плоскости фотонного кристалла, дифракционная картина представляет собой кольцо [178, 179], носящее название кольца Дебая. На рисунке 4 представлена экспериментальная установка для наблюдения данного явления.

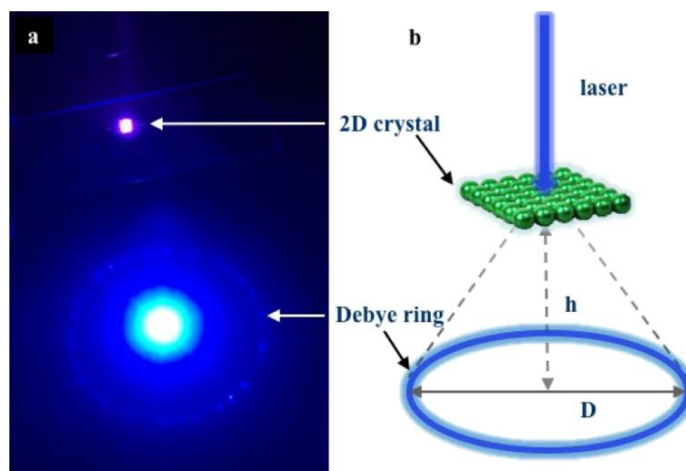


Рисунок 4 – Схема экспериментальной установки для наблюдения кольца Дебая [180]

Межплоскостное расстояние в двумерном фотонно-кристаллическом массиве может быть рассчитано из экспериментальных данных по следующей формуле:

$$d = \frac{4\lambda\sqrt{(D/2)^2 + h^2}}{\sqrt{3}D}, \quad (4)$$

где λ – длина волны лазерного излучения, D –диаметр кольца Дебая, h – расстояние от фотонного кристалла до экрана [179, 180].

При нанесении пробы на фотонный кристалл или его аналог изменяется межплоскостное расстояние. Следовательно, данный параметр зависит от концентрации определяемых веществ в пробе, а значит, может быть использован как аналитический сигнал [181]. В таблице 6 приведены примеры использования межплоскостного расстояния в фотонных кристаллах различных сенсоров в качестве аналитического сигнала. Как видно, данный подход нашел широкое применение в биохимическом анализе. В качестве матриц для создания фотонных кристаллов могут применяться как гидрофильные, так и гидрофобные полимеры, предварительно модифицированные органическими реагентами.

Таблица 6 – Химические сенсоры на основе 2D фотонных кристаллов, где аналитическим сигналом служит межплоскостное расстояние

Определяемые вещества	Сенсорная матрица	Диапазон определяемых содержаний	Литература
Глюкоза	Полистирол, объемно модифицированный поливиниловым спиртом и 4-формилфенилборной кислотой	0.1 – 20 ммоль/дм ³	[180]
	Полистирол, объемно модифицированный гидрогелем сополимера полиакриламида и акриловой кислоты с модификацией последнего 3-акриламидофенилборной кислотой	0.4 – 53.3 ммоль/дм ³	[182]
	<i>E. Coli</i> белок	0.2 – 10 ммоль/дм ³	[183]
Лектиновые белки	Сополимеры акриламида и акриловой кислоты, модифицированные моно- и олигосахаридами	0.02 – 2.00 мг/см ³	[178, 184]
Нервные агенты G	Полистирол, модифицированный ацетилхолинэстеразой	$7.1 \cdot 10^{-17} - 7.1 \cdot 10^{-4}$ моль/см ³	[185]

Продолжение таблицы 6

Определяемые вещества	Сенсорная матрица	Диапазон определяемых содержаний	Литература
Наркотические вещества	Полистирол, модифицированный сывороточными альбуминами	0.01 – 1.00 ммоль/дм ³	[186]
Мочевина	Полиакриламид, модифицированный уреазой	1 – 120 ммоль/дм ³	[187]
pH	Полистирол, импрегнированный гидрогелем ПВС	–	[188]
<i>Candida albicans</i>	Конканавалин А	>32 КОЕ/см ³	[189]

Возможны и другие варианты регистрации аналитического сигнала, связанные с рассеянием лазерного излучения. Так, авторами работы [190] был продемонстрирован так называемый «диффузер», представляющий собой отпечатки слоя чередующихся зеркальных микролинз диаметром около 50 мкм на сшитом полиакриламиде, модифицированном фенилборной кислотой. Такая структура позволяет рассеивать проходящий через нее лазерный луч, давая на экране картину в виде пятна. По мере изменения степени набухания полимера меняется диаметр пятна из-за изменения фокусного расстояния отпечатанных микролинз, что делает метод похожим на метод с применением колец Дебая (см. разд. 1.4). Данный сенсор позволяет определять концентрацию глюкозы в диапазоне от 0 до 100 ммоль/дм³ с пределом обнаружения 10 ммоль/дм³.

К абсолютно очевидным преимуществам предложенного подхода к регистрации аналитического сигнала таким образом можно отнести простоту используемого устройства и его низкую стоимость. Однако невозможно не отметить и очевидный недостаток, связанный с невысокой точностью измерения диаметра кольца Дебая ввиду его дифракционной природы: изображение, получаемое на экране, имеет нечеткий контур. Впрочем, данная проблема может быть решена путем применения цифровой фотографии и разработки соответствующего программного обеспечения для обработки получаемых фотоизображений дифракционных колец.

3.2 Метод оптической микрометрии

Метод оптической микрометрии – метод количественного анализа, основанный на непосредственном определении изменения объема чувствительного элемента, представляющего собой сферические гранулы из полимера или композита на полимерной основе. Измерительное

устройство для определения объема гранул состоит из микроскопа, снабженного источником освещения и цифровой камерой, подключенной к персональному компьютеру с установленным программным обеспечением для регистрации и обработки получаемых фотоизображений (см. гл. 2) [191].

Существует 2 основных подхода к анализу растворов методом оптической микрометрии. В первом случае гранула погружается в исследуемый раствор и выдерживается в нем до достижения своей равновесной степени набухания [192, 193]. Концентрацию раствора определяют по градуировочному графику, представляющему собой зависимость величины относительного объема гранулы от концентрации определяемого вещества. При этом возможно определение нескольких растворенных веществ одновременно, что было продемонстрировано на примере анализа растворов двух электролитов с общим ионом [192, 194].

Очевидным ограничением данного подхода является длительность процесса: время анализа одной пробы может составлять несколько часов [195]. Поэтому позже был предложен вариант анализа водных растворов, основанный на изучении кинетических кривых изменения объема гранулы при контакте с исследуемым раствором [196]. Для количественного определения концентрации растворенного вещества был предложен алгоритм, связанный с применением кинетической гетерофазной модели [195, 197, 198], которая представляет собой система уравнений, описывающая поведение полимерных гелей при их перемещении из чистого растворителя в раствор пробы, содержащая в себе 3 кинетических коэффициента: k_1 , характеризующего скорость потока жидкости под действием градиента химического потенциала, k_2 , характеризующего время релаксации полимерной сетки и ее прихода в равновесное состояние, и k_3 , характеризующего скорость проникновения растворенного вещества в гранулу. Для полимеров, склонных к образованию водородных связей, также был введен параметр p , характеризующий влияние природы и концентрации растворенного вещества на количество водородных связей в полимерном геле.

Кинетические коэффициенты k_1 и k_3 зависят от размера гранул и концентрации растворенных веществ. Поэтому для упрощения анализа был определен их функциональный вид:

$$K_1 = \frac{k_1}{\sqrt[3]{c_0}} \quad (5)$$

$$K_3 = \frac{k_3 d}{D \sqrt{c_0}} \quad (6)$$

Коэффициенты K_1 , k_2 , K_3 и p зависят только от природы растворенного вещества и полимера. Через них можно построить кинетические поверхности набухания полимера в растворах разной концентрации данного соединения без проведения экспериментов, а также решить обратную задачу – определить концентрацию растворенного вещества методом оптической микрометрии по начальному участку кинетической кривой, полученной в растворе пробы. К преимуществам модели может быть отнесена наглядность, а также возможность анализа растворов электролитов методом оптической микрометрии без проведения градуировки прибора. Основным ограничением применения данной модели в аналитических целях служит возможность анализа только индивидуальных (бинарных с точки зрения количества ионов) растворов солей.

Для применения в методе оптической микрометрии было изучено поведение гранул из сшитого поливинилового спирта [193, 194, 196], полиакриламида [199], полимеров на основе полистирола, сшитого дивинилбензолом [195], и композитов на их основе [125] в растворах электролитов [193, 194, 198], карбоновых кислот и их солей [125, 200], углеводов [125, 195], этилового спирта [201]. Показано [202], что замена растворителя с водного на водно-спиртовой повышает чувствительность при определении содержания соляной кислоты, хлорида натрия и гидроксида натрия при их индивидуальном присутствии в растворе. Тем не менее, работ по применению метода оптической микрометрии для анализа реальных объектов не было. Причиной тому является низкая чувствительность и низкая селективность метода, что резко ограничивает круг определяемых веществ. Обе эти проблемы могут быть решены путем придания полимеру селективных свойств методами, рассмотренными в разделе 2.1 (ковалентное закрепление функционально-аналитических групп на полимерной матрице, нековалентное закрепление реагентов или синтез полимеров с молекулярными отпечатками).

3.3 Метод цифровой цветометрии

Метод цифровой цветометрии (англ. Digital Color Analysis) – группа оптических методов анализа, представляющих собой замену классической спектрофотометрии, не требующей дорогого инструментального воплощения [203]. В основе метода лежит количественное описание цветов исследуемых объектов. Для этого цвет представляют в виде так называемых цветовых координат. Наибольшее распространение для количественного описания цветов получила система RGB. В данном случае любой цвет представляется как комбинация трех независимых цветов: красного

(Red), зеленого (Green) и синего (Blue), составляющих основу матрицы Байера [204], которая применяется в современной цифровой технике. Также применяются и другие системы: CMYK, XYZ, HSB, CIELAB [205, 206]. В качестве измерительного устройства могут применяться бытовые и офисные цифровые устройства: фотокамеры [207], смартфоны [206], сканеры [208] и пр.

Химические цветометрические сенсоры можно разделить на несколько групп. К первой группе относятся сенсоры, представляющие собой твердые носители, покрытые органическими реагентами, которые селективно взаимодействуют с определяемыми веществами. Результатом такого взаимодействия является изменение окраски чувствительного слоя. В данном случае цветометрическая регистрация аналитического сигнала с помощью современных цифровых устройств является альтернативой дорогостоящей спектроскопии диффузного отражения, работающей практически на том же самом принципе. Примеры подобных сенсорных систем приведены в таблице 7. Кроме того, возможен вариант сорбционно-цветометрического анализа, когда определяемое вещество концентрируется на сорбенте за счет химического взаимодействия с функционально-аналитическими группами сорбента или органического реагента, закрепленного на сорбирующей матрице, которое приводит к образованию окрашенного продукта. Известны методики сорбционно-цветометрического определения тетрациклина и цианокобаламина [209], пищевых красителей [210], ароматических аминов [211], ионов тяжелых металлов [212], бора [213], нитрит-ионов [214] и других аналитов, где пределы обнаружения определяемых веществ оказываются такими же, как и в случае применения чувствительных пластинок. Однако в случае сорбционного концентрирования в сочетании с цветометрическим способом регистрации аналитического сигнала возможно использование более дешевых реагентов, дающих менее интенсивную окраску с определяемым веществом.

Таблица 7 – Цветометрические сенсоры на основе твердых носителей

Чувствительный слой	Определяемые вещества	Диапазон определяемых концентраций	Литература
Целлюлоза, импрегнированная раствором соли европия (II)	Тетрациклины	3 – 500 мкг/см ³	[215]

Продолжение таблицы 7

Чувствительный слой	Определяемые вещества	Диапазон определяемых концентраций	Литература
Бумага, покрытая наночастицами серебра в оболочке поливинилопирролидина	Ионы ртути (II)	40 – 1200 мкг/дм ³	[216]
Бумага, модифицированная треугольными нанопластинками серебра	Иодид-ионы	0.03 – 0.3 мг/дм ³	[217, 218]
Полипропилен, импрегнированный раствором дитизона в н-октаноле	Ионы кадмия	0.5 – 300.0 мкг/см ³	[219]
Тефлон, импрегнированный бромтимоловым синим и метиленовым голубым	Аммиак, сероводород	5 – 50 мг/дм ³ для аммиака; 5 – 45 мг/дм ³ для сероводорода	[220]
Фильтровальная бумага, импрегнированная реактивом Триндера	Аспирин и салициловая кислота	50 – 400 мг/дм ³	[221]
Целлюлозные пластинки с нековалентно закрепленным реактивом Грисса	Нитрит-ионы	0.05 – 300 мг/дм ³	[222]
Пластинка со слоем обращеннофазового силикагеля с 6 зонами, импрегнированными тетрафенилпорфинцинком, октаэтилпорфинцинком, фталоцианинцинком, тетрафенилпорфинкобальтом, октаэтилпорфинкобальтом и	триметиламин	50 – 125 мкг/дм ³	[223]

Продолжение таблицы 7

Чувствительный слой	Определяемые вещества	Диапазон определяемых концентраций	Литература
октаэтилпорфином			
Бумажный носитель импрегнированный куркумином и спиртовым экстрактом <i>Curcuma longa</i> L.	Бор	Предел обнаружения 0,2 – 0.8 мг/дм ³ в зависимости от камеры и бумаги	[224]
Бумага, импрегнированная кальцином	Биомаркер антигена 3 рака простаты	Предел обнаружения – 0.34 нг/дм ³	[225]

Метод цифровой цветометрии как способ регистрации аналитического сигнала может заменить собой спектрофотометрию или спектрофлуориметрию при анализе жидких окрашенных образцов. Для этого, как и в случае работы на спектрофотометре или фотоколориметре, анализируют раствор окрашенных аналитов, часто сочетая метод цифровой цветометрии с предварительной жидкостной или твердофазной экстракцией [226– 228], переводят аналиты в окрашенные соединения [229 – 232], а также проводят косвенный анализ по уменьшению интенсивности окраски реагента или колориметрическое титрование [233, 234]. Однако в большинстве случаев так или иначе приходится прибегать к помощи вспомогательных реагентов. Поэтому в настоящее время весьма активно развивается направление, связанное с цветометрическим анализом коллоидных систем, в которых в качестве дисперсной фазы используются наночастицы благородных металлов или сложных оксидов благодаря их высокой сорбционной способности и возможности модификации селективными реагентами.

При попадании аналита в исследуемую систему протекает его химическая реакция с группами, расположенными на поверхности наночастиц, или непосредственно с самими частицами, или десорбция модификаторов, что приводит к изменению их дзета-потенциала и, как следствие, образованию более крупных по размеру агломератов из частиц или, наоборот, распаду уже существующих агломератов. А это уже оказывает влияние на способность системы к светорассеянию, которое визуально проявляется в изменении ее окраски от красной к синей или наоборот. Примеры подобных чувствительных слоев приведены в таблице 8. Как видно из

представленных диапазонов определяемых содержаний, цветометрический способ регистрации аналитического сигнала несколько не уступает спектрофотометрии и спектрофлуориметрии.

Таблица 8 – Оптические сенсорные системы на основе наночастиц металлов

Наночастицы	Аналиты	Диапазон определяемых содержаний	Литература
Наночастицы золота, модифицированные ЭДТА	Креатинин	0.05 – 5.0 ммоль/дм ³	[235]
Наночастицы золота с нековалентно закрепленным цитратом натрия	Ионы меди	15 – 90 ммоль/дм ³	[236]
Наночастицы золота с нековалентно закрепленным цитратом натрия	Глюкоза	0,043 – 10 мкмоль/дм ³	[237]
Наночастицы серебра, модифицированные дендримером экстракта матча	Пероксид водорода	Предел обнаружения 0.82 мкмоль/дм ³	[238]
Наночастицы золота, покрытые аптамером канамицина	Канамицин	0.5 – 3 нмоль/дм ³	[239]
Наночастицы золота, модифицированные хлоридом поли(диендиметиламмония) и аптамером ионов кадмия	Ионы кадмия	1 – 400 нг/см ³	[240]
Наночастицы золота, модифицированные 4-меркаптобензойной кислотой	Ионы хрома (III)	20 – 25 мкмоль/дм ³	[241]

Недостатком применения жидких сред для анализа может служить сложность реализации системы для внелабораторного анализа. Поэтому альтернативой данным системам можно считать применение в качестве чувствительного элемента бумажных носителей, импрегнированных золями наночастиц благородных металлов [217, 218] или фотонных кристаллов (см. разд. 2.1) и их

аналогов – голографических пленок, где в качестве сенсibiliзирующего элемента использовались наночастицы серебра или золота. Так были разработаны голографические сенсоры для определения глюкозы [242], кокаина [243] и других водорастворимых веществ [244], а также фотонно-кристаллический сенсор для определения паров толуола [245]. Основная проблема применения фотокамер и смартфонов в анализе заключается в том, что разные фотоаппараты несколько по-разному отображают излучение с одинаковыми длинами волн. В связи с этим в ФИАН группой Крайского А. В. был разработан алгоритм [246], заключающийся в построении характеристической для данного фотоаппарата поверхности по результатам калибровки по стандартному спектру. Наилучшие результаты при этом получаются при обработке изображений в raw-формате [247], поскольку это дает возможность работать в более широком спектральном диапазоне.

С применением цифровой цветометрии также связан такой аспект, как применение хроматических диаграмм, которые позволяют наглядно демонстрировать изменение цветовых характеристик ФК сенсоров и их аналогов [248, 249]. На рисунке 4 приведен пример такой диаграммы для ФК на основе полистирола и треки, полученные при нанесении пробы метанола на данный ФК.

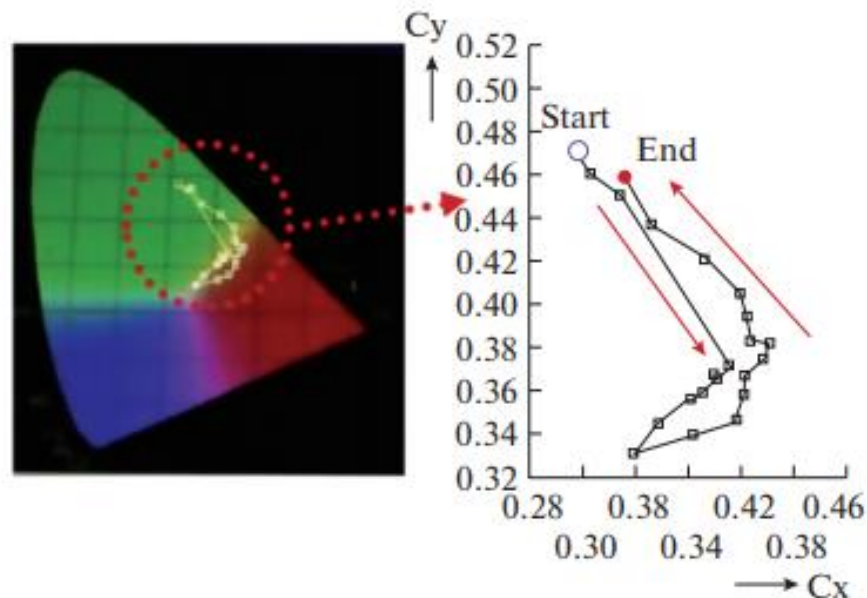


Рисунок 5 – Треки изменения цвета на хроматической диаграмме при воздействии метанола на ФК сенсор [250]

Однако, в аналитических целях хроматические диаграммы пока используют редко. В качестве примера здесь можно привести определение этанола и метанола с помощью ФК на основе полистирольных субмикрочастиц [250]. Также существует возможность применения хроматических диаграмм для исследования структуры ФК на наличие механических деформаций [251].

Как можно отметить, довольно редко встречаются литературные источники по применению ФК сенсоров и их аналогов в качестве чувствительных элементов при регистрации сигнала методом цифровой цветометрии. Это связано с тем, что цвет ФК сильно зависит от угла съемки. При изменении угла меняется положение ФЗЗ, а следовательно, и цвет ФК [252]. Тем не менее, в перспективе данный недостаток можно превратить в достоинство: возможно таким образом расширение диапазона применения методов математической обработки многомерных данных [253], что особенно полезно при идентификации анализируемых объектов.

Методом цифровой цветометрии возможно не только количественное определение какого-либо одного аналита, но и качественный анализ проб. Для этого на твердой подложке или в планшете создается набор зон (ячеек), импрегнированных разными органическими реагентами или содержащих их растворы. При воздействии пробы на зоны они приобретают различную окраску. Если используемые реагенты являются селективными, то по изменению интенсивности окраски зон (содержимого ячеек) возможно количественное одновременное определение нескольких компонентов, как это было показано в работах [254, 255]. В случае применения групповых реагентов часто используют математический метод анализа главных компонент (РСА) для определения качественного состава пробы. Так были разработаны методики идентификации летучих аминов [Ошибка! Залка не определена.], других органических и неорганических соединений [256], наркотических веществ [257], бактерий [258], газообразных загрязнителей [259]. Аналогичный подход используется и для отнесения анализируемых объектов к тому или иному классу [260 – 262].

Кроме приведенных в таблице примеров, нельзя не отметить другую важную область применения метода цифровой цветометрии – анализ качества по обобщенным показателям. В качестве примера можно привести методики оценки качества лекарственных средств по определению степени их белизны [203], определения степени испорченности мяса [263], рыбы и морепродуктов [264], цветности растительных масел [203, 265], а также установления фальсификации пищевых продуктов [266].

4 Выводы из обзора литературы

К настоящему времени разработано множество различных сенсоров, различающихся по свойствам и природе аналитического сигнала. Для создания чувствительных матриц большое количество исследователей все чаще обращается к набухающим полимерам, изменение отклика которых связано с изменением степени их набухания и пренебрежимо малым изменением эффективного показателя преломления, а также к неорганическим полимерным структурам. Сочетание свойств материалов этих двух классов привело к появлению большого количества сенсоров на основе композитов состава «полимерный гель – ненабухающие наноструктуры», где сенсорными матрицами являются пленки с внедренными наночастицами металлов или их оксидов, фотонные кристаллы или их аналоги. Модификация полимеров или наночастиц подходящими функционально-аналитическими группами позволяет повысить как чувствительность, так и селективность по отношению к важным с точки зрения современной аналитической химии определяемым веществам.

Ключевой задачей современной аналитической химии, помимо всего прочего, является развитие внелабораторных методов анализа, поэтому, кроме высокой чувствительности и селективности сенсоры должны обладать также такими характеристиками, как простота получения и низкая стоимость, чтобы осуществить возможность их массового производства. Указанным требованиям наилучшим образом соответствуют ФК сенсоры и их аналоги. К сожалению, современные методы получения ФК структур с заданными свойствами далеко не всегда можно реализовать без применения сложного и недорогого оборудования. Отчасти данная проблема была решена методом оптической микрометрии, однако в этом случае основным краеугольным моментом оказывается неоднородность изменения свойств внутри гранул одной партии, что может быть связано с неравномерностью распределения сшивающего реагента в реакционной массе в процессе синтеза.

Одним из широко распространенных гидрофильных полимеров является поливиниловый спирт, производство которого налажено в широких масштабах. В рамках метода оптической микрометрии данный полимер в виде сшитых сферических гранул был использован в качестве чувствительного элемента для определения большого количества растворимых в воде веществ, как электролитов, так и неэлектролитов. Однако основная проблема его применения в химическом анализе сводится к его низкой чувствительности и практически отсутствию селективности при одновременном присутствии нескольких веществ, в частности, при определении водорастворимых

углеводов. Эшер и его коллектив отчасти пытались решить эти проблемы, применяя модифицирование гидроксильных групп ПВС тетраборатом натрия в варианте изготовления из них ФК. Однако все исследования проводились только для глюкозы, при этом способ получения ФК, предложенный авторами, является довольно сложным. Поэтому целью настоящей работы является исследование свойств импрегнированного тетраборатом натрия сшитого поливинилового спирта в качестве чувствительного элемента для определения концентрации водорастворимых углеводов, таких как глюкоза, фруктоза, сахароза, лактоза.

Из-за своих свойств поливиниловый спирт может служить перспективным материалом и для получения оптических ФК сенсоров. Большинство авторов при решении такой задачи вначале создают ККМ из полистирольных микросфер, затем их объемно модифицируют гидрогелем ПВС. Однако поскольку природа данных материалов резко различна, для создания адгезии при синтезе приходится прибегать к использованию токсичных органических веществ, таких как диметилсульфоксид. Отчасти проблема решается путем создания на основе ПВС голографических сенсоров, но из-за высокой стоимости сырья для их получения вряд ли следует ожидать их массового производства и широкого распространения. Поэтому в настоящей работе предложен способ модификации пленок из сшитого ПВС частицами магнетита, которые могут быть упорядочены в ФК массив с помощью магнитного поля. Кроме того, предложен новый подход к получению аналитического сигнала с таких пленок, связанный с применением смартфона в качестве измерительного устройства.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

1 Материалы, оборудование и реактивы

При проведении исследований в настоящей работе использовали следующие реактивы: NaOH «ч.д.а.», $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки «ч.», $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки «ч.д.а.», а также аммиак «ч.д.а.», $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ «ч.д.а.», NaCl «х.ч.», KCl «х.ч.», Na_2HPO_4 «ч.», KH_2PO_4 «ч.».

Из органических реактивов были использованы эпихлоргидрин («Sigma-Aldrich»), машинное масло И40-А, петролейный эфир, этиловый спирт ректификационный, изопропиловый спирт «х.ч.», D-глюкоза «ч.», D-фруктоза «ч.д.а.», лактоза «ч.д.а» и сахароза «ч.д.а.».

Среди высокомолекулярных веществ в работе были использованы: поливиниловый спирт (ПВС) марки 18/11, поливиниловый спирт гидролизированный.

Способы получения сшитых полимерных материалов на основе ПВС для применения их в аналитических целях будут рассмотрены в разделе 3.

При приготовлении буферных растворов pH контролировали с помощью pH-метра «Эксперт – 001» (Эконикс Эксперт ©), снабженного стеклянным комбинированным электродом. Погрешность измерения pH составляет ± 0.1 ед. pH.

Для измерения объема сферических полимерных гранул использовали метод оптической микрометрии с применением установки, описанной в разделе 2.2. Цветовые характеристики пленок на основе поливинилового спирта получали на установке, приведенной в разделе 5.1. Спектральные характеристики исследуемых объектов изучали методами ИК-спектроскопии (Vertex 70, Bruker©), спектрофотометрии (УФ-1200, Экоинструмент©) и спектроскопии диффузного отражения (Eye-one pro©).

2 Методика получения сшитого поливинилового спирта для формирования сенсорных матриц

Сферические полимерные гранулы из сшитого ПВС получали по методике, составленной на основе [267, 268]. Для этого навеску ПВС массой 20 или 15 г заливали 100 см^3 дистиллированной воды, нагревали до температуры $90 - 100 \text{ }^\circ\text{C}$, добиваясь полного растворения полимера и удаления пузырьков воздуха. Затем полученный раствор переносили в стакан вместимостью 800 см^3 , погруженный в термостат при температуре $70 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ и снабженный 4-лопастной мешалкой с верхним приводом, при непрерывном перемешивании приливали 20 см^3 раствора гидроксида

натрия с концентрацией 10 г в 20 см³ воды в течение 30 мин. Скорость вращения мешалки увеличивали до 850 об/мин, приливали 20 см³ эпихлоргидрина и через минуту вносили 300 см³ машинного масла И-40А. Систему оставляли при непрерывном перемешивании с такой же скоростью и при той же температуре в течение 3 ч. Полученные таким образом гранулы переносили в воду, а затем отмывали от остатков масла последовательно петролейным эфиром, изопропиловым спиртом и дистиллированной водой. Неиспользуемые в работе гранулы хранили в бьюксе с дистиллированной водой.

Пленки из сшитого поливинилового спирта получали по аналогичной методике. Для этого 15 г ПВС марки 18/11 заливали 100 см³ дистиллированной воды и, как описано выше, получали его сильнощелочной раствор. Затем раствор охлаждали до температуры около 40 – 50 °С, вносили 20 см³ эпихлоргидрина и интенсивно перемешивали стеклянной палочкой в течение 1 мин. Полученную таким образом реакцию массу разливали по заранее подготовленным формам из поликарбоната глубиной около 1 мм, накрывали тефлоновой плитой и оставляли под прессом в течение 1 сут. Полученные таким образом пленки промывали в кристаллизаторе дистиллированной водой до отрицательной реакции на щелочь по универсальной индикаторной бумажке, изопропиловым спиртом и еще раз дистиллированной водой, нарезали скальпелем на квадратные пластинки площадью около 0.25 см² и использовали для выращивания в них частиц магнетита.

3 Методика получения композитных сенсорных материалов на основе сшитого поливинилового спирта

Для получения сферических композитов «полимер – магнетит» была сконструирована установка, представленная на рисунке 6. Основой конструкции установки служит эксикатор, в крышку которого вмонтирован вентилятор, состоящий из мотора 1 и вращающихся лопастей 2. На дне эксикатора установлена чашка Петри с раствором аммиака 4, который, испаряясь, равномерно распределяется по всему объему эксикатора.

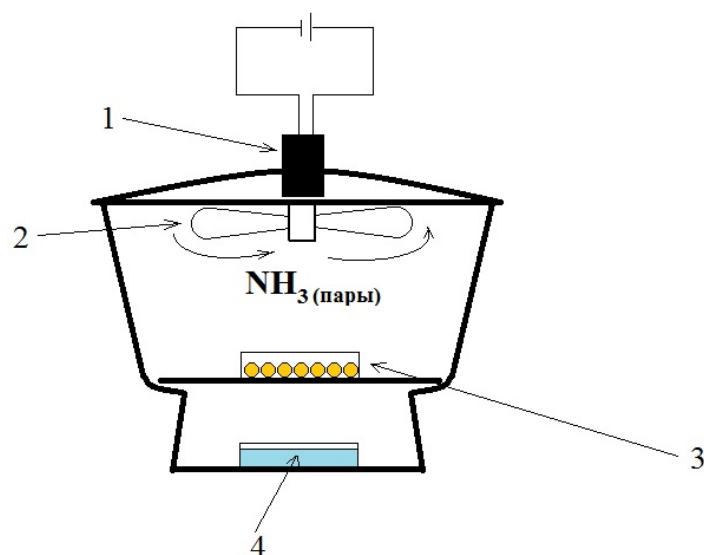


Рисунок 6 – Схема установки для формирования частиц магнетита в гранулах. Пояснения в тексте

Полученные ранее сферические полимерные гранулы, отмытые от масла и остатков реагентов, помещали в бюкс, заливали 100 см³ раствора смеси солей железа (III) и железа (II), взятых в молярном соотношении 2:1, и интенсивно перемешивали на перемешивающем устройстве в течение часа, после чего гранулы отделяли от раствора путем декантации, переносили в чашку Петри, по дну которой их распределяли тонким слоем, а оставшийся раствор аккуратно отбирали с помощью шприца с мягким наконечником и внутренним диаметром около 100 мкм. Чашку с прекурсором помещали в эксикатор установки, на дно которого ставили чашку Петри с концентрированным раствором аммиака (25 масс. %), включали вентилятор и выдерживали в течение суток.

Полученные таким образом композитные гранулы через сутки извлекали из эксикатора, переносили в пробирку, многократно промывали дистиллированной водой, а затем (при необходимости) перемешивали в конической колбе с дистиллированной водой на шейкере для удаления с их поверхности частиц оксидов железа и использовали для дальнейших экспериментов.

Для получения сенсорных матриц в виде окрашенных композитных пленок применяли модифицированную установку, схема которой представлена на рисунке 7. Как и в случае установки для получения сферических гранул, основой установки служит мотор 1 с вращающимися лопастями 2, вмонтированный в крышку эксикатора. Однако чашка Петри была заменена на магнитную платформу 5, необходимую для равномерного распределения образующихся частиц Fe₃O₄ в пленке.

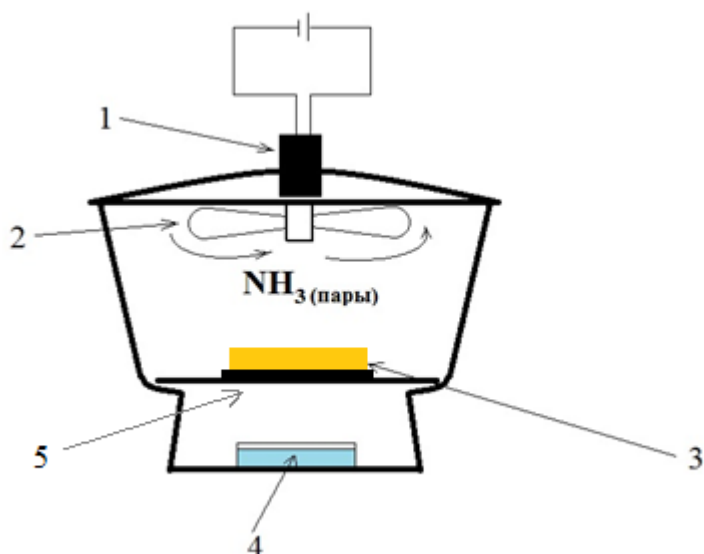


Рисунок 7 – Схема установки для получения композитных пленок состава «сшитый ПВС – магнетит». Пояснения в тексте

Пленки сшитого ПВС, полученные по методике 2.2, нарезают на квадратные пластинки размером 0.7×0.7 см. и замачивают в растворах солей железа (III) и железа (II) с концентрациями 0.10 и 0.05 моль/дм³, соответственно, после чего выдерживают в течение определенного времени в ультразвуковой ванне мощностью (47 кГц, 60 Вт). Подготовленные таким образом образцы 3 помещают на магнитную платформу эксикатора, насыщенную предварительно парами аммиака из раствора с концентрацией 2,5 масс. %. Закрывают крышку, включают вентилятор и выдерживают пленки в течение 15 мин, затем извлекают и неоднократно промывают дистиллированной водой для удаления остатков аммиака и частиц оксидов железа, находящихся снаружи. Композитные пленки хранят в бюксах, заполненных дистиллированной водой.

4 Методика приготовления фоновых растворов для определения углеводов

В химический стакан емкостью 1000 см³ помещают 16.0 г NaCl, 0.4 г KCl, 7.3 г Na₂HPO₄, 0.5 г KH₂PO₄ и необходимое количество Na₂B₄O₇·10H₂O. Соли растворяют в воде при нагревании на водяной бане, затем охлаждают до комнатной температуры и доводят до требуемого значения pH добавлением концентрированных растворов HCl или NaOH, контролируя кислотность с помощью pH-метра. Затем полученный раствор количественно переносят в мерную колбу емкостью 2000,0 см³, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Полученный раствор содержит

0.025, 0.03, 0.05 или 0.075 моль/дм³ Na₂B₄O₇. В дальнейшем этот раствор использовали для приготовления растворов, содержащих глюкозу, фруктозу, лактозу или сахарозу.

5 Метод оптической микрометрии

Метод оптической микрометрии – один из методов изучения физико-химических закономерностей набухания полимерных гелей, основанный на непосредственном измерении объема сферических полимерных гранул (см п. 3.2). Для проведения измерений в данном методе используется установка, схема которой приведена на рисунке 8. Измерительный прибор состоит из оптического микроскопа 2, снабженного источником света 3 и видеокамерой 1, подключенной к персональному компьютеру 4 с установленным пакетом программ для получения и обработки фотоизображений гранул.



Рисунок 8 – Прибор для изучения набухания гелей гидрофильных полимеров методом оптической микрометрии [198]

Экспериментальные данные обрабатывали в программе «ImageTreatment_2.01», в основу которой положен метод поиска граничных точек изображения «Canny detection» [269]. Скорость обработки фотографий составляет от 3 до 10 секунд. Принцип обработки заключается в том, что при обнаружении граничных точек изображения гранулы, программа методом наименьших квадратов обрабатывает найденные точки уравнением эллипса, по которому вычисляет радиусы по 3-м направлениям (3-й радиус условно принимается равным полусумме 2-х других). По полученным данным программа вычисляет величины объема гранулы и усредняет их.

Программа выдает отчет в виде файла *.txt с таблицей, которая включает в себя времена съёмки в секундах, величины радиусов гранулы по 2-м направлениям в пикселях и объёмы гранулы в момент времени в кубических пикселях. Создаваемые автоматически программой файлы Output и Total info также содержат величины относительного объема гранулы (V_i/V_0), где V_0 — первоначальный объём гранулы (набухшей в воде или фоновом растворе), а V — объём гранулы в исследуемом растворе. На рисунке 9 представлен интерфейс данной программы.

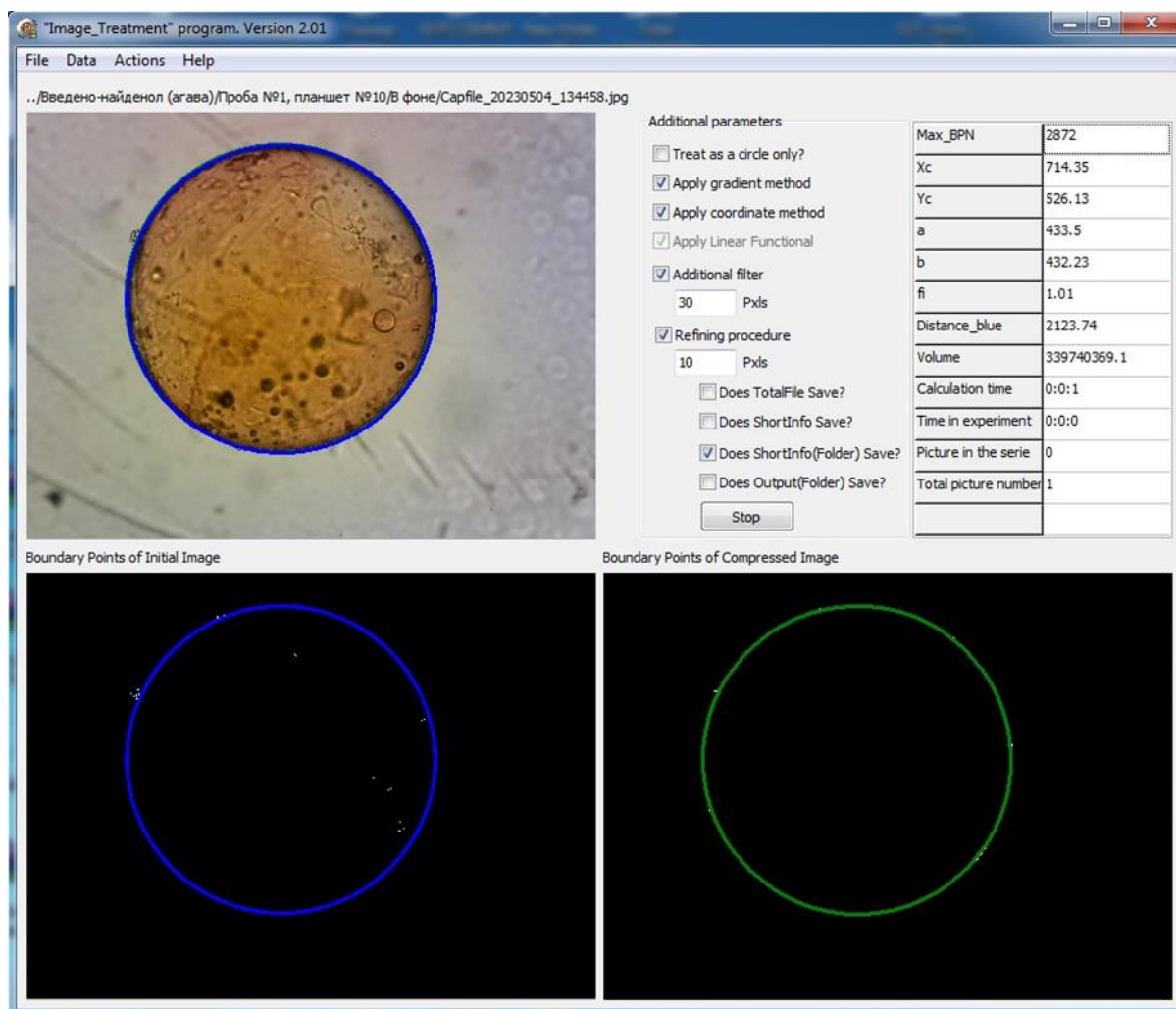


Рисунок 9 – Интерфейс программы «ImageTreatment_2.01»

Конструкция прибора и используемое программное обеспечение позволяет осуществлять как измерение равновесной степени набухания, так и изменения этой величины с течением времени контакта гранулы с анализируемым раствором. Применение модели [198] позволяет

определять концентрацию растворенного вещества в бинарном растворе без построения дополнительной градуировки.

5.1 Методика проведения кинетического эксперимента

В измерительную ячейку помещали гранулу исследуемого полимера, заливали водой или фоновым раствором, накрывали покровным стеклом и выдерживали до установления равновесной степени набухания. С помощью программы Webcam Screen Video Capture фиксировали фотоизображение гранулы в ячейке. Затем воду или фоновый раствор в ячейке заменяли на свежую порцию воды или фонового раствора и снова получали фотоизображение гранулы. Процедуру проводили не менее 5 раз. Определяли объем гранулы по фотоизображению. За окончательное значение V_0 принимали среднее арифметическое как минимум трех измерений, расхождение между которыми не превышало границ приборной погрешности.

Далее в ячейке меняли дистиллированную воду или фоновый раствор на раствор исследуемого углевода, приготовленного на воде или фоновом растворе, с определенной концентрацией и тотчас же начинали фотосъемку гранулы в ячейке с частотой 1 кадр в 10 секунд. По истечении часа частоту съемки меняли на 1 кадр в 1 мин. Время эксперимента составляло от 1.5 до 5 ч в зависимости от времени достижения равновесной степени набухания гранулы в растворе исследуемого углевода. Последующая обработка фотоизображений проводилась тем же самым способом, как и при определении V_0 . По полученным данным строили кинетическую кривую в координатах $V/V_0 - t$ (с). Получив набор кривых при разных концентрациях строили кинетические поверхности.

5.2 Методика проведения равновесного эксперимента

Гранулы ПВС (от 5 до 12 шт.), предварительно набухшие до состояния равновесия в воде или фоновом растворе, перемещали в ячейки 48-луночного планшета для биохимических исследований (из полипропилена), заливали тем же растворителем/фоновым раствором и накрывали покровным стеклом. Измеряли величину V_0 . После чего медицинским шприцом с мягким наконечником с внутренним диаметром около 100 мкм отбирали воду или фоновый раствор, после чего заливали в ячейки исследуемый раствор, содержащий углевод. Затем накрывали ячейки покровным стеклом и оставляли гранулы до установления равновесия (40-50 минут). По истечении указанного времени гранулы снова фотографировали. Для полученных

значений V/V_0 для каждого раствора находили среднее значение и доверительный интервал. Затем получали зависимости сигнала от концентрации или рН исследуемого раствора.

6 Спектроскопическое исследование пленок на основе ПВС

Для изучения возможности пропускания света композитными пленками состава «сшитый ПВС – магнетит» исследуемую пленку помещали в кварцевую ячейку с длиной оптического пути 10 мм, заполненной водой, таким образом, чтобы она располагалась вертикально. Кювету помещали в спектрофотометр и снимали светопропускание при разных длинах волн в диапазоне от 380 до 800 нм с шагом по 10 нм, каждый раз проводя обнуление по кювете с водой, не содержащей пленки. По полученным данным строили спектры пропускания исследуемых пленок.

Спектры диффузного отражения пленок получали с помощью установки, приведенной на рисунке 10. Основой данной установки служит спектрометр *i1 pro 2*, изначально разработанный для калибровки мониторов и цветных принтеров. Исследуемый образец *1* помещается на стеклянный столик и накрывается тефлоновой подложкой *4*, обеспечивающей высокую интенсивность получаемого сигнала. Специальная подставка *3* дает возможность неподвижно зафиксировать прибор.

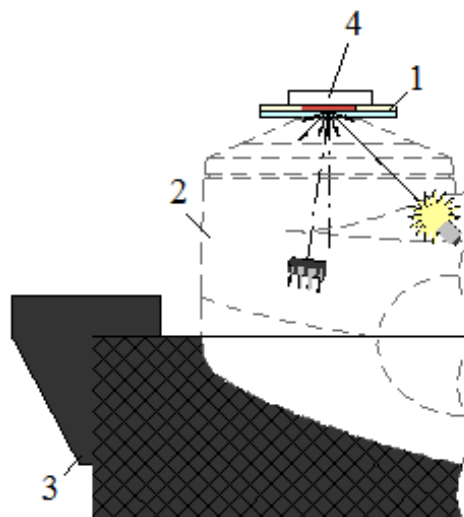


Рисунок 10 – Установка для получения спектров диффузного отражения [270]

Исследуемую пленку, выдержанную до состояния равновесия в воде или исследуемом растворе, помещали на стеклянную платформу прибора, накрывали подложкой и тотчас же производили регистрацию спектра с помощью программы «i1 share©» (предварительно проводили калибровку спектрометра по стандартному образцу, прилагаемому к прибору). Отдельно был получен спектр тефлоновой подложки ("нулевой уровень сигнала") при разных длинах волн, который затем вычитали из полученного спектра пленки, помещенной на подложку. Данные экспортировали в формат Excel и строили спектры диффузного отражения образцов в диапазоне длин волн 380 – 730 нм с шагом по 10 нм.

Для точного определения положения максимумов в спектрах использовали алгоритм, описанный в работах [270, 271]. Три точки, лежащие на максимуме, описывали квадратичной зависимостью вида $y = ax^2 + bx + c$ и по найденным методом наименьших квадратов коэффициентам находили положение максимума по формуле $x_{\max} = -b/2a$.

7 Цветометрическое исследование композитных пленок состава «сшитый поливиниловый спирт – магнетит»

Для регистрации аналитического отклика пленок из сшитого ПВС, содержащих в своем составе частицы магнетита, были рассмотрены 2 варианта конструкции измерительного прибора: с фотосъемкой чувствительного тела в проходящем свете и съемкой чувствительного тела в отраженном свете. На рисунке 11 изображена установка для осуществления съемки в проходящем свете. Ее основными узлами являются смартфон – 5 и штатив – 1, снабженный источником освещения – 2. Измеряемый образец помещается на столик – 3. Специальное крепление для смартфона – 4 позволяет использовать для работы смартфоны любых габаритов. Особое внимание в конструкции ячейки следует уделить расположению источника света. В данном случае объектив камеры расположен напротив источника излучения, поэтому такой вариант измерительного устройства можно рассматривать как альтернативу спектрофотометрическому анализу.

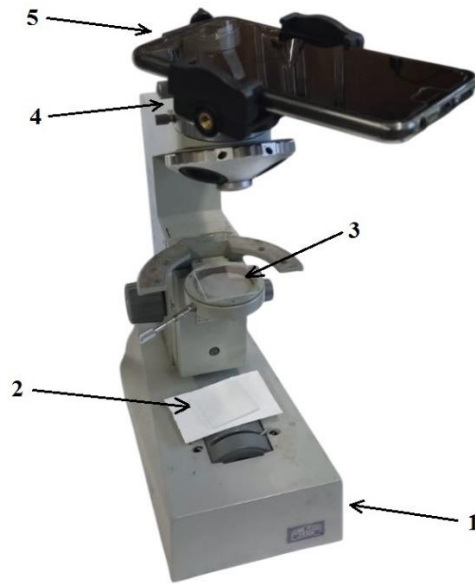


Рисунок 11 – Установка для цветиметрического исследования пленок в проходящем свете.

Пояснения в тексте

Принципиальное отличие установки для съемки в отраженном свете заключается в том, что источник света направлен в ту же сторону, что и объектив фотокамеры: на исследуемый объект, как показано на рисунке 12. А применение нескольких точечных светодиодов, расположенных вокруг объектива камеры, позволяет избежать бликов света на исследуемом объекте, искажающих результаты измерений.

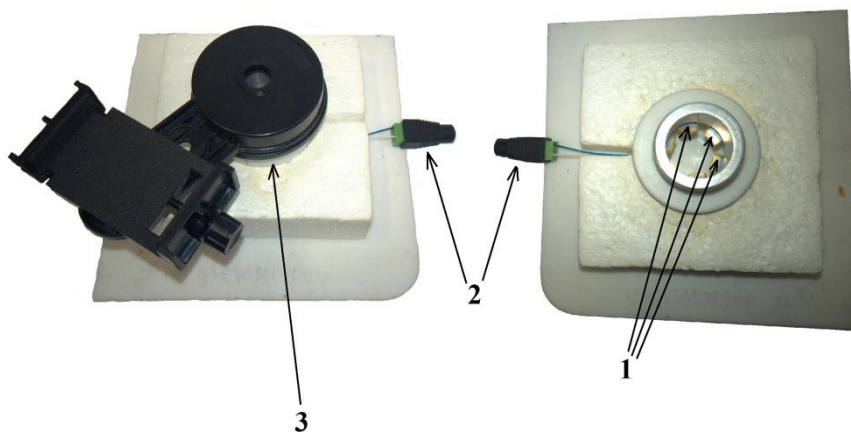


Рисунок 12 – Установка для съемки композитных пленок в отраженном свете: 1 – светодиоды, 2 – гнездо для питания светодиодов, 3 – держатель для смартфона

Принципиальный алгоритм получения аналитического сигнала таков. Исследуемую пленку, пришедшую в равновесие с растворителем, помещали в измерительную ячейку, заливали растворителем и накрывали покровным стеклом, как в методе оптической микротрии. Затем осуществляли фотосъемку объекта в проходящем или отраженном свете. С помощью шприца с мягким наконечником удаляли растворитель и заменяли его на раствор. Далее, как и в методе оптической микротрии, пленку выдерживали в растворе продолжительное время до состояния равновесия и снимали повторно или проводили кинетический эксперимент, во время которого фотосъемку осуществляли с определенным временным интервалом.

Полученные фотоизображения пленок обрабатывали в программе ImageJ © следующим образом. Открывали файл с фотографией пленки, с помощью инструмента «многоугольник» выделяли область изображения, которую занимает исследуемая пленка. Затем во вкладке «Plugins – Analysis» выбирали опцию «RGB Measurement» и получали значения интенсивностей света в каналах R, G, B, а также их среднее арифметическое и средневзвешенное значение, как показано на рисунке 13.

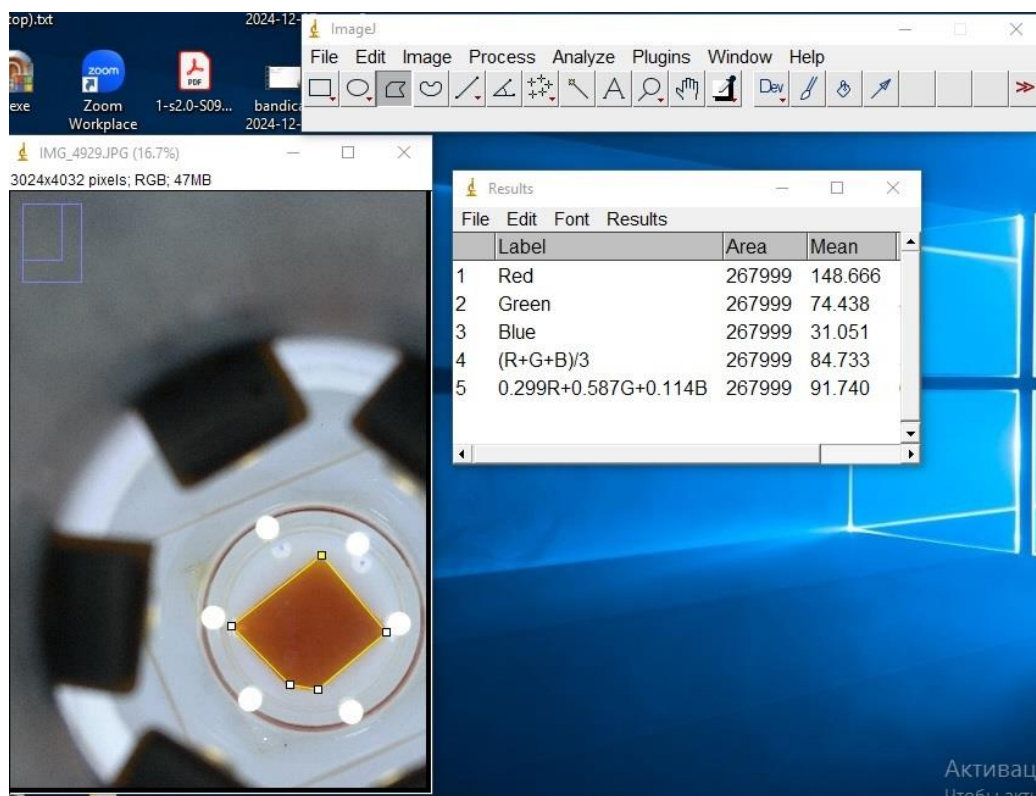


Рисунок 13 – Результаты измерений в программе ImageJ ©

Полученные таким образом данные использовали для построения кинетических и концентрационных зависимостей величины аналитического сигнала, в качестве которого использовали отношения интенсивностей (I/I_0) по разным цветовым каналам или предложенную в работе [272] интегральную величину Ar , рассчитываемую по формуле:

$$Ar = \sqrt{(R_0 - R)^2 + (G_0 - G)^2 + (B_0 - B)^2}, \quad (7)$$

где R_0, G_0, B_0, R, G, B – цифровые значения интенсивностей красного, зеленого, синего цветов для композита в воде и анализируемом растворе соответственно.

8 Методика подготовки проб натурального мёда для определения массовой доли глюкозы и фруктозы методом оптической микрометрии или с применением композитных плёнок состава «сшитый ПВС – магнетит»

3.000 г образца мёда помещали в химический стакан вместимостью 50 см³, растворяли в небольшом количестве фонового раствора (см. п. 4), количественно переносили в мерную колбу вместимостью 50.0 см³, промывая стакан небольшими порциями фонового раствора, доводили до метки этим же фоновым раствором и перемешивали. 2.5 см³ полученного раствора помещали в мерную колбу вместимостью 25.0 см³, доводили до метки фоновым раствором и перемешивали. В полученном таким образом растворе по заранее построенному градуировочному графику определяли концентрацию глюкозы и фруктозы.

Массовую долю глюкозы и фруктозы в образцах натурального мёда рассчитывали по формуле:

$$X = \frac{CVM}{m}, \quad (8)$$

где m – масса навески образца мёда, г, V – объем мерной колбы, взятой для приготовления раствора из навески мёда см³, M – молярная масса глюкозы (фруктозы), г/моль, C – концентрация глюкозы или фруктозы, найденная по градуировочному графику, ммоль/см³.

ГЛАВА 3. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СЕНСОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СШИТОГО ПВС

Как было показано в обзоре литературы, свойства полимерных сенсорных материалов и композитов на их основе определяют возможность их использования в сенсорных системах. В настоящей работе ключевой способностью получаемых материалов, влияющей на их отклик, является способность ПВС к изменению объема его гидрогеля при воздействии определяемых веществ. В свою очередь, степень набухания геля ПВС зависит от количества полярных групп на единицу объема полимерной сетки, их природы и степени сшивки. Внедрение в гель частиц магнетита, с одной стороны, гипотетически способно влиять на данную характеристику, но также и придавать получаемому при этом композитному материалу оптических свойств, изменение которых связано с изменением объема геля ПВС в процессе отклика. С другой стороны, внедрение магнитных частиц способно влиять на магнитные свойства геля, благодаря чему сенсорные элементы из композитов состава «сшитый ПВС – магнетит» можно неподвижно зафиксировать в измерительных ячейках. В будущем это позволит создать новые измерительные устройства для проточно-инжекционного анализа или ячейки для определения различных компонентов в непрерывном потоке жидкости (например, в сточных водах).

Таким образом, целью исследований в рамках настоящей главы является синтез и изучение свойств сферических композитных гранул и сенсорных пленок состава «сшитый ПВС – магнетит», таких как химическая структура, состав, магнитные свойства, а в случае пленок – оптические характеристики в виде спектров пропускания ЭМ излучения и диффузного отражения в видимом диапазоне длин волн.

1 Характеристика сферических полимерных гранул из сшитого поливинилового спирта

Для получения сшитого поливинилового спирта было решено использовать 2 марки, отличающиеся друг от друга количеством непрогидролизовавшихся ацетатных групп: ПВС 18/11 и ПВС гидролизованный. В настоящей работе для создания чувствительных элементов для

Для подтверждения наличия сшивки в гранулах были получены ИК-спектры нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) образцов исходного ПВХ, ПВХ-20 и ПВХ-20.15. Регистрацию спектров осуществляли с помощью ИК-Фурье спектрометра Vertex 70 (Bruker Optic GmbH), снабженного системой продувки образцов ультрасухим воздухом и приставкой НПВО GladiATR (Pike Technologies) с алмазным кристаллом.¹ Данные представлены на рисунке 14.

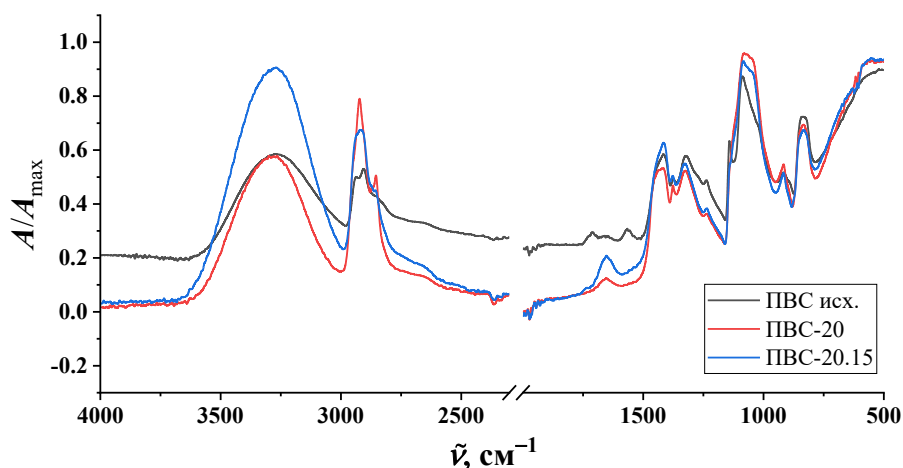


Рисунок 14 – ИК-Фурье спектры образцов сшитого ПВХ, полученных из гидролизованного ПВХ

На всех приведенных спектрах присутствует широкая полоса в районе $3300 - 3200 \text{ см}^{-1}$, которая соответствует валентным колебаниям ОН-групп в полимерах, связанных между собой водородными связями. Наблюдаемые полосы при в районе 1370 и 1100 см^{-1} отвечают деформационным колебаниям ОН-групп и валентным колебаниям связей С–О соответственно [273, с. 137]. Интенсивная полоса при 2900 см^{-1} соответствует валентным колебаниям С–Н связей в метиленовых мостиках, деформационным же колебаниям этих групп соответствуют полосы при 1410 , 1310 , 981 и 830 см^{-1} [274].

При сшивке происходят некоторые изменения в ИК-спектрах. Так, происходит исчезновение полосы при 1720 см^{-1} , в то же время интенсивность полосы, соответствующей валентным колебаниям при 3200 см^{-1} при переходе от исходного ПВХ к ПВХ-20.15 несколько возрастает, а при переходе от ПВХ-20.15 к ПВХ-20 убывает. Эти изменения могут быть объяснены следующим. При подщелачивании раствора исходного ПВХ часть щелочи неизбежно расходуется на гидролиз ацетатных групп, эта часть зависит от доли ацетатных групп в исходном сырье. Как известно, гидролиз сложных эфиров в щелочной среде приводит к образованию спиртов, что и

¹ Данное исследование было проведено Михеевым И.В.

приводит к изначальному возрастанию интенсивностей полос, соответствующих им колебаний. Наиболее ярко эффект заметен при сшивке ПВС марки 18/11, так как в этом случае количество ацетатных групп выше (около 14,5 %). Это можно продемонстрировать ИК-спектрами для сшитого и несшитого ПВС данной марки, которые приведены на рисунке 15.

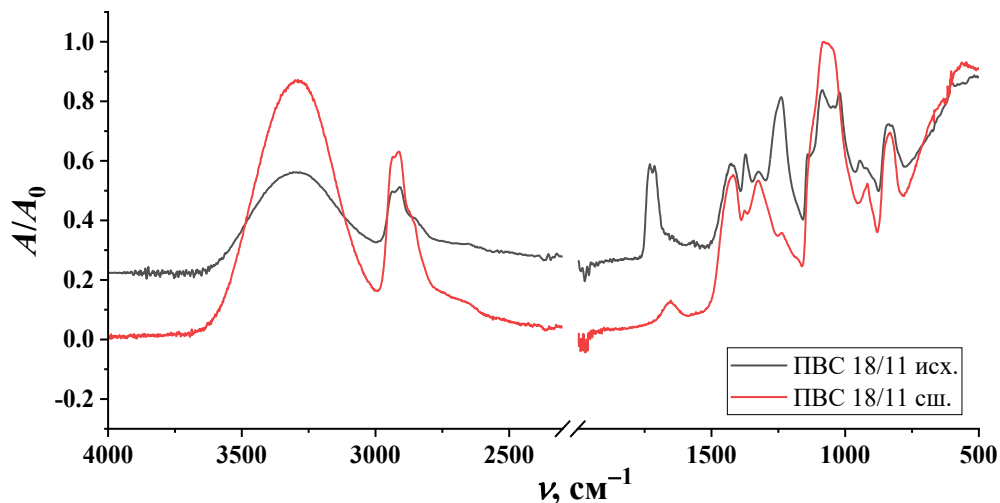


Рисунок 15 – ИК-Фурье спектры сшитого ПВС, полученного из ПВС 18/11

В то же время процесс сшивки в соответствии с приведенным выше уравнением реакции уменьшает общее число гидроксильных групп в 2-х 1,3-диолевых фрагментах на 1. Поэтому уменьшение интенсивности полосы валентных колебаний гидроксильных групп при переходе от ПВС-20.15 к ПВС-20 свидетельствует об увеличении степени сшивки полимера при увеличении доли исходного ПВС в прекурсор. Данный факт может быть объяснен с позиции принципа Ле Шателье: увеличение концентрации исходных веществ приводит к смещению химического равновесия в сторону продуктов реакции. Стоит отметить, что зафиксировать напрямую образующиеся при этом группы простых эфиров (CH-O-CH_2) не представляется возможным, поскольку соответствующие им полосы перекрываются полосами, соответствующими деформационным колебаниям гидроксильных и метиленовых групп [273, с. 165]. Однако в случае ПВС с меньшим количеством гидроксильных групп данный эффект может быть обнаружен: при 1080 см^{-1} заметно резкое увеличение интенсивности полосы, что как раз обусловлено образованием поперечных сшивок за счет получения групп простого эфира.

Полученные гранулы представляют собой сферические прозрачные частицы. При частоте вращения лопастей реактора 850 об/мин размер гранул находится в диапазоне от 0.2 до 1.0 мм. Для дальнейшей работы были выбраны гранулы, размер которых находится в диапазоне от 0.5 до 0.8 мм.

3.2 Характеристика композитных сферических гранул состава «сшитый ПВС – магнетит»

Методика синтеза получения магнетита внутри гранул сшитого ПВС основана на методике, приведенной в работе [275]. Частицы Fe_3O_4 получали методом осаждения солей железа (II) и железа (III) под действием паров аммиака. Основная проблема при этом заключается в том, что гранулы внутри одной партии содержат разное число магнетита. Для сведения к минимуму данного фактора была предложена конструкция, приведенная в главе 2. Перемешивание паров с помощью вентилятора дает возможность их равномерного распределения по всему объему эксикатора.

При осаждении магнетита в гранулах, находящихся в суспензии с раствором солей железа, часть образующегося магнетита откладывается на их поверхности, что искажает их форму и вносит значительный вклад в погрешность определения их объема. Поэтому было принято решение проводить осаждение частиц не в суспензии гранул ПВС в солях железа, а в гранулах, импрегнированных солями железа и извлеченных из маточного раствора. Время выдержки гранул сократили до суток. Фотоизображения полученных таким образом гранул приведены на рисунке 16.



Рисунок 16 – Фотоизображения гранул, полученные при импрегнировании ПВС солями железа (III) и (II) с концентрациями: а) 0.02 и 0.01 моль/дм³ соответственно, б) 0.05 и 0.025 моль/дм³ соответственно, в) 0.10 и 0.05 моль/дм³ соответственно

Выбор концентраций солей железа для импрегнирования гранул был обусловлен требованиями, предъявляемыми к гранулам, таким как контрастность их фотоизображений, а также возможность их отбора. Наличие в гранулах, применяемых для исследования в методе

оптической микрометрии пузырей воздуха, микротрещин, неровностей контура приводит к искажению получаемых результатов и уменьшению прочности самих гранул. Слишком высокая концентрация магнетита препятствует их обнаружению, а также служит дополнительным фактором, влияющим на прочность гранул: твердые частицы магнетита при длительном и неоднократном набухании/сжатии гранул могут привести к их разрыву.

Количество магнетита в полученных композитных гранулах оценивали по кривым их намагниченности, зарегистрированным в магнитных полях с максимальной напряженностью 18 кЭ при комнатной температуре². Для этого гранулы предварительно были высушены в эксикаторе над P_2O_5 до постоянной массы, измельчены и измерены на весах Фарадея, изготовленных в ИХТТ УрО РАН. При этом погрешность измерения магнитного момента составляла 3%, погрешность измерения приложенного магнитного поля – ± 100 Э. Полученные зависимости магнитной индукции от напряженности поля представлены на рисунке 17. Видно, что на полученных кривых практически не наблюдается выраженной петли гистерезиса. Это связано с низкой коэрцитивной силой исследуемых образцов вследствие большой доли полимера в них. Однако при этом сохраняется характерная для ферромагнетиков пропорциональность остаточной намагниченности образцов от концентрации магнитных частиц.

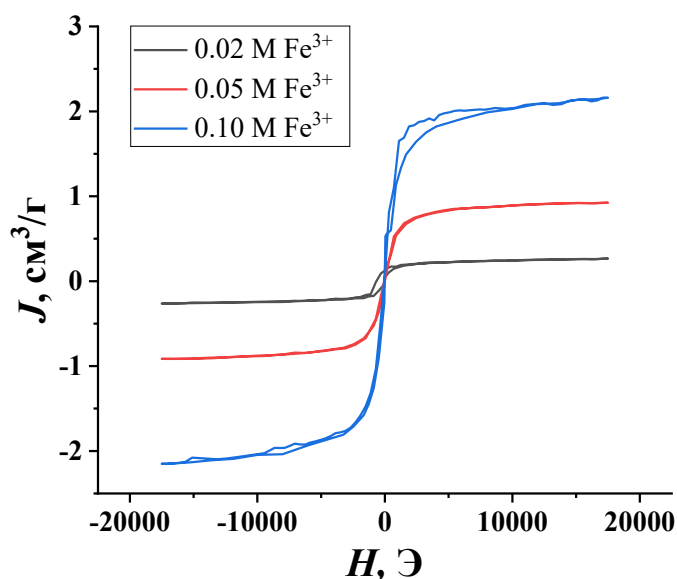


Рисунок 17 – Кривые намагниченности гранул состава «сшитый ПВХ – магнетит» с разным содержанием частиц Fe_3O_4

² Данное исследование было выполнено Васильевым А.В.

Массовую долю магнетита определяли по величине намагниченности насыщения, сравнивая ее с кривой намагниченности чистого магнетита, полученного отдельно. Высокая степень чистоты данного эталона (99.99%) подтверждена методом рентгенофазового анализа. Полученные данные приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Данные о содержании магнетита в композитных гранулах «ПВС-20 – магнетит»

№	$C_{\text{Fe(III)}}$, моль/дм ³	$C_{\text{Fe(II)}}$, моль/дм ³	$X_{\text{магнетита}}$, масс. %
1	0.02	0.01	0.44
2	0.05	0.025	1.54
3	0.10	0.05	3.63

Видно, что чем выше концентрация солей железа в маточном растворе, тем выше концентрация частиц магнетита в гранулах, что косвенно подтверждается различием в их окраске (см. рис. 16). Данная зависимость является линейной и описывается уравнением: $X = 40.07c - 0.4$ с коэффициентом корреляции 0.99.

Впоследствии полученные композиты были импрегнированы раствором тетрабората натрия и апробированы в качестве чувствительного элемента для определения углеводов в водных растворах методом оптической микрометрии (см. главу 4).

3 Характеристика композитных пленок состава «сшитый ПВС – магнетит»



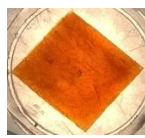



Основным требованием, предъявляемым к композитным пленкам для оптических сенсорных систем является однородность цвета по всей площади, что необходимо для минимизации величины размаха сигнала в условиях повторяемости. Кроме того, исследуемые пленки должны быть по возможности прозрачными для возможности хорошо пропускать свет. Такие чувствительные элементы пригодны для регистрации их аналитического отклика методом цифровой цветометрии при получении фотоизображений как в проходящем, так и отраженном свете. С учетом данных требований была разработана методика получения композитных пленок состава «сшитый ПВС – магнетит», изложенная в п. 2.2.

В качестве прекурсора был выбран ПВС марки 18/11, так как свойства сшитого полимера на его основе ранее были хорошо изучены. По аналогии с гранулами, для обеспечения более высокой чувствительности были синтезированы пленки с применением меньшего количества сшивающего

реагента (ПВС – 20.15). Средняя толщина пленок составила около 0.97 мм, что является оптимальным для дальнейшей их эксплуатации: с одной стороны, такая толщина позволяет добиваться большой величины светопропускания при съемке в проходящем свете, с другой стороны, с пленкой удобно работать.

При выращивании частиц Fe_3O_4 в пленках были выбраны концентрации солей железа (III) и железа (II) 0.10 и 0.05 моль/дм³ соответственно. Однако концентрация раствора аммиака, расположенного на дне эксикатора была уменьшена в 10 раз для получения более мелких по размеру частиц. Для соблюдения условий, обозначенных ранее, пленки в течение разного времени выдерживались в растворах под воздействием ультразвукового излучения мощностью 60 Вт и частотой 40 кГц. Это обеспечивало равномерное и более быстрое проникновение солей железа в гель (в противном случае время, требуемое для достижения максимальной сорбции железа полимером, составило бы около 1 сут). Магнитная платформа в эксикаторе, на которую помещались пленки, способствовала более однородному распределению растущих частиц Fe_3O_4 по всему объему пленок. Время роста частиц магнетита во всех случаях составляло 15 мин. В таблице 10 приведены фотографии в проходящем свете пленок, полученных при разном времени импрегнирования их солями железа

Таблица 10 – Фотографии исследуемых пленок состава «ПВС-20.15 – оксиды железа»

№ образца	1	2	3	4	5	6
Время выдерживания, мин.	1	2	3	4	5	10
Фотография композита в воде						

Видно, что по мере увеличения количества оксидов железа композиты приобретали более темный оттенок коричневого. Начиная с третьего образца, композиты имеют практически одинаковый цвет.

Оптические свойства полученных образцов были исследованы методами спектрофотометрии и СДО (методика 3). Представленные на рисунке 18 спектры пропускания демонстрируют, что полученные пленки обладают свойствами, присущими коллоидным системам,

а именно монотонным возрастанием светопропускания. Причем, в соответствии с основным законом светопоглощения, чем выше концентрация частиц оксидов железа, тем меньше светопропускание.

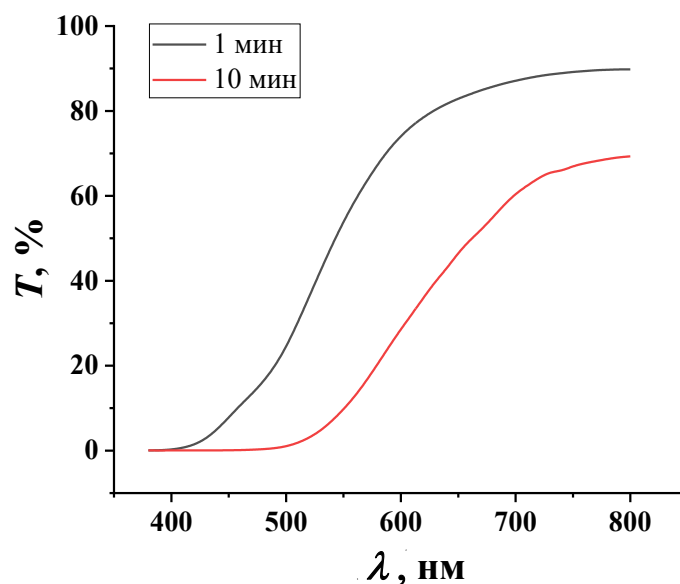


Рисунок 18 – Спектры пропускания пленок, выдержанных в течение разного времени в солях железа

Обычно подобные зависимости используются для определения размера частиц турбидиметрическим методом. Однако это возможно в случае белых зелей. В данном случае частицы магнетита сами по себе имеют окраску. Поэтому полученные зависимости не являются информативными.

Большой интерес представляют спектры отражения, поскольку с их помощью часто можно выявить скрытые оптические свойства. Поэтому для образцов № 1 и 6 также были получены спектры диффузного отражения на тефлоновой подложке. На рисунке 19 (А) приведены полученные зависимости.

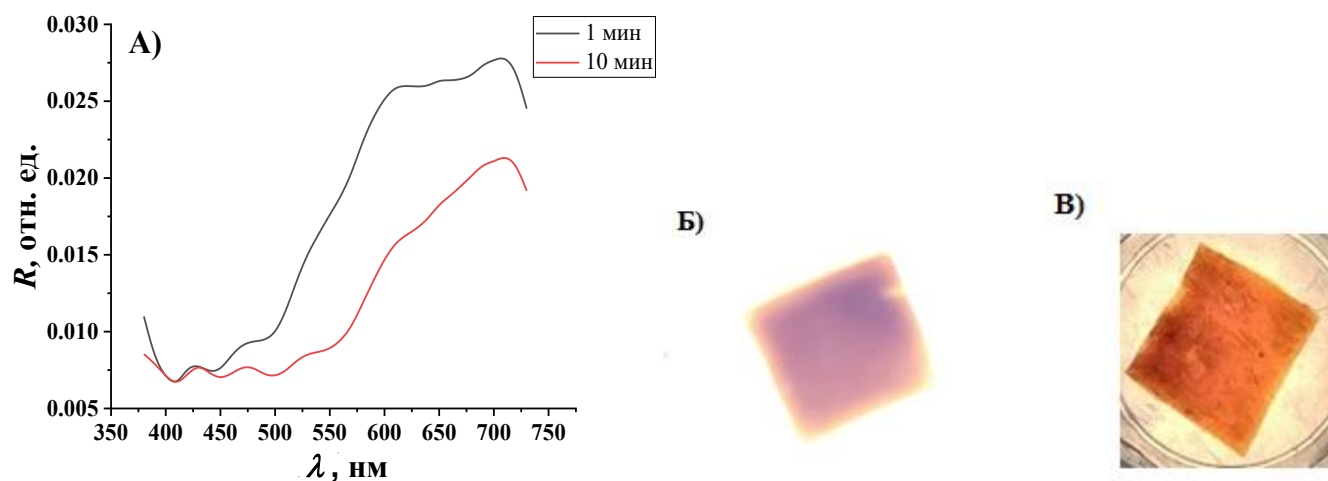


Рисунок 19 – Спектры диффузного отражения пленок №1 и №6 (А) и фотоизображение пленки № 6 в отраженном (Б) и проходящем свете (В)

На полученных спектрах, как и на спектрах пропускания, наблюдается та же общая тенденция, связанная с ростом сигнала с ростом длины волны. Однако следует отметить, что в коротковолновой области на спектрах наблюдается несколько локальных максимумов при длинах волн 428.2 и 474.5 нм. Это свидетельствует о возможной Брэгговской дифракции света исследуемыми пленками в данном диапазоне длин волн, поскольку окрашенных в синий или фиолетовый цвет продуктов в системе нет. Косвенно данный факт подтверждается приведенным на рисунке 19 (Б) фотоизображением пленки № 6, полученным в ярком отраженном свете, где наблюдается небольшой фиолетовый оттенок исследуемого образца. Подобный эффект обычно наблюдается визуально при падении лучей “белого” света на поверхность фотонных кристаллов [271]. Таким образом, полученные пленки можно по праву считать аналогами ФК и, несомненно, использовать в качестве сенсорных элементов при проведении химического анализа.

Также в полученных пленках было определено содержание железа (III) и железа (II) спектрофотометрическим методом [276]. По результатам эксперимента построены зависимости содержания частиц Fe_3O_4 и остаточного содержания Fe (III) от времени импрегнирования пленок раствором солей железа. Графики представлены на рисунке 20.

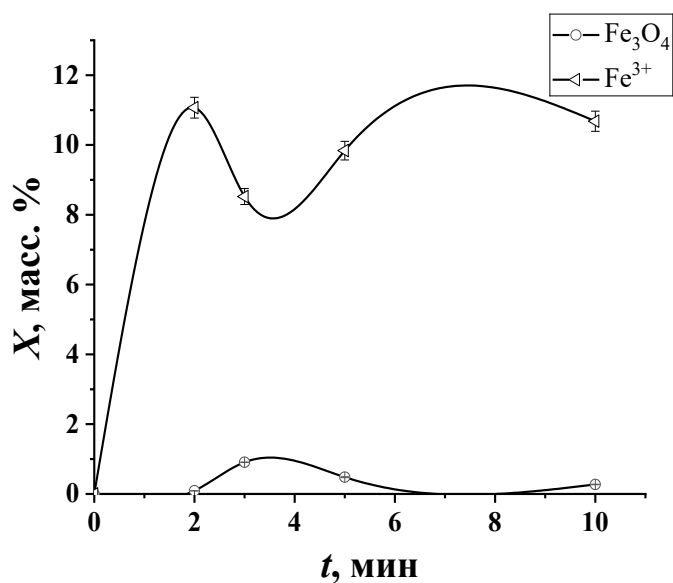


Рисунок 20 – Зависимость содержания магнетита и железа (III) в образцах композитных пленок

Видно, что содержание железа (III) в пленках значительно превышает содержание магнетита в них. Это может быть объяснено более быстрым окислением двухвалентного железа в присутствии ультразвука, однако сорбция железа в данном случае протекает быстрее, чем в отсутствие ультразвуковой обработки.

И тем не менее, основным веществом, придающим окраску композитным пленкам, является магнетит. Именно он является компонентом, обеспечивающим аналитический отклик полученных сенсорных пленок, чьи свойства как чувствительных элементов будут продемонстрированы в главе 5.

4 Выводы из главы 3

Способность гидрофильных полимеров к набуханию определяется природой полимерной матрицы, природой закрепленных на ней полярных групп, степенью сшивки полимера, а также природой растворителя. В качестве чувствительного элемента для оптических сенсорных систем был выбран поливиниловый спирт, сшитый эпихлоргидрином. Методом ИК-Фурье спектроскопии было установлено, что степень сшивки ПВС пропорциональна концентрации полимера в щелочном растворе, в котором проводится сшивка. Следует отметить, что в некоторой степени степень сшивки зависит также и от массовой доли ацетатных групп в исходном ПВС, поскольку в этом случае часть растворенной в воде щелочи неизбежно расходуется на их гидролиз.

Внедрение субмикрочастиц магнетита в гранулы из сшитого ПВС придает им магнитные свойства, что было показано путем регистрации кривых их намагничивания. Установлено, что массовая доля магнетита в гранулах пропорциональна концентрации солей железа (III) и железа (II) в растворе, взятом для предварительного импрегнирования гранул. Содержание частиц Fe_3O_4 в композитах увеличивается с 0.44 до 3.63 масс. % с увеличением концентрации ионов железа (III) и железа (II) в растворе с 0.02 до 0.10 и с 0.01 до 0.05 моль/дм³ соответственно. Данное свойство может быть использовано для получения сферических гранул, которые могут быть зафиксированы в измерительной ячейке. Кроме того, фотоизображение гранул с магнетитом является более контрастным по сравнению с фотоизображением гранул без Fe_3O_4 , что способно повышать прецизионность микрометрических измерений, что будет продемонстрировано в главе 4.

Полученные композитные материалы в виде пленок обладают оптическими свойствами, изменение которых связано с изменением их степени набухания. Методом спектроскопии диффузного отражения продемонстрированы слабые фотонно-кристаллические свойства полученных пленок, благодаря чему они могут считаться аналогами фотонных кристаллов и использоваться в качестве сенсорных элементов при определении водорастворимых веществ в водных растворах. Несмотря на то, что в композитные пленки содержат около 10 % железа (III) и незначительные количества магнетита (меньше 1 % по массе), именно частицы Fe_3O_4 за счет их собственной интенсивной окраски являются основным компонентом, придающим пленкам цвет. В главе 5 будет продемонстрировано практическое применение полученных композитных пленок с применением метода цифровой цветометрии в качестве способа регистрации их отклика на водорастворимые низшие спирты и восстанавливающие углеводы.

ГЛАВА 4. ПРИМЕНЕНИЕ ГРАНУЛ СОСТАВА «СШИТЫЙ ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ – МАГНЕТИТ» ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ УГЛЕВОДОВ

Метод оптической микрометрии – один из развивающихся методов количественного анализа в современной аналитической химии. К его несомненным достоинствам можно отнести простоту выполнения экспериментов, связанную, в первую очередь, с отсутствием сложной пробоподготовки анализируемых объектов, а также низкую стоимость применяемого оборудования. Метод позволяет заменить собой трудоемкие методы анализа, такие как титрование, которое до сих пор применяется в экспертных лабораториях для анализа различных пищевых продуктов на те или иные компоненты. В частности, для определения водорастворимых углеводов часто используют иодометрическое титрование [277], перманганатометрию [277, 278] или феррицианидный метод [278]. При этом ход анализа вместе с пробоподготовкой может составлять несколько часов.

Данная глава посвящена разработке более дешевого, экспрессного и недорогого метода, основанного на изменении степени набухания гранул геля сшитого ПВС. Для повышения чувствительности и селективности метода и возможности его применения для анализа реальных объектов были сформулированы следующие задачи:

- 1) исследовать влияние концентрации тетрабората натрия и рН на изменение степени набухания геля ПВС в растворах глюкозы, фруктозы, сахарозы и лактозы;
- 2) установить оптимальное время контакта гранул с анализируемыми растворами, которое бы обеспечивало максимальную чувствительность метода;
- 3) изучить влияние содержания частиц Fe_3O_4 в сферических полимерных гранул на величину их отклика при разных значениях рН;
- 4) апробировать предложенный подход для анализа образцов натурального мёда и сиропов с высоким содержанием глюкозы и фруктозы.

1 Поведение гранул композита состава «сшитого поливинилового спирта – магнетита» в растворах глюкозы, фруктозы и сахарозы

Поливиниловый спирт относится к группе гидрофильных полимеров с недиссоциирующими полярными группами. Основными группами в молекуле ПВС являются спиртовые группы, расположенные в положении 1,3, однако, в зависимости от марки ПВС может содержать некоторое количество ацетатных групп, а также 1,2-диолильные фрагменты [279]. Сшивку цепей ПВС осуществляют с помощью диальдегидов [280, 281], дикарбоновых кислот [282], боратов [283] и пр. При этом получают полимеры с различной жесткостью и способностью к набуханию. В настоящей работе в качестве сшивающего реагента был выбран эпихлоргидрин (см. гл. 2) по нескольким причинам. Во-первых, сшивка ЭХГ сопровождается образованием групп простого эфира, что обеспечивает его устойчивость как в кислой, так и в щелочной среде. Во-вторых, в ходе сшивки в «мостике» образуются дополнительные гидроксильные группы. Это позволяет ненамного уменьшить емкость по ОН-группам по сравнению с прекурсором.

Как было отмечено в гл. 1, гранулы из сшитого поливинилового спирта ранее применялись в качестве чувствительного элемента для определения различных водорастворимых веществ в водных растворах и в растворах на водно-спиртовой основе. Однако при этом нерешенными проблемами, ограничивающими применение ПВС в качестве чувствительного элемента для анализа реальных объектов, оставались низкая чувствительность и низкая селективность. Первую проблему пытались устранить путем применения специальной математической обработки [192, 194], которая адекватно работала в случае растворов с одинаковой активностью воды. Но основным ограничением ее применения стала необходимость дополнительного исследования – определения активности воды в анализируемом растворе. Это значительно усложняло анализ и, помимо всего прочего, снижало круг определяемых веществ анализируемых объектов. Во-первых, предложенная методика позволила анализировать лишь растворы смеси двух электролитов с общим ионом, что далеко не всегда соответствует по составу реальным объектам окружающей среды. Во-вторых, количественное определение ряда веществ оказалось невозможным ввиду слабого изменения активности воды при увеличении их концентрации и уж тем более абсолютной невозможности определения микрокомпонентов.

Кроме двух перечисленных выше проблем, существовала и третья проблема, которая была связана с точностью получения аналитического сигнала. Для ее решения было предложено в качестве чувствительного элемента использовать не чистые гранулы из ПВС, а композитные

гранулы состава «сшитый ПВС – магнетит». Преимущества внедрения частиц магнетита заключаются в нескольких аспектах. Во-первых, гранулы имеют окраску, вследствие чего их фотоизображения могут быть с высокой точностью обработаны с помощью программы, определяющей размер сферических частиц (см. гл. 2). Во-вторых, внедрение частиц магнетита позволяет неподвижно фиксировать гранулу в ячейке с помощью постоянного магнита, поэтому при замене растворителя на раствор пробы гранула оказывается расположенной все время одной и той же стороной. Это снижает ошибку, связанную с неидеальной сферичностью исследуемой гранулы. Однако не стоит забывать, что многие свойства композитов на полимерной основе определяются не только свойствами полимера, но и свойствами внедряемых частиц, которые могут быть металлами, оксидами металлов или нерастворимыми солями (см. гл. 1).

При поиске метода для анализа водных растворов углеводов было необходимо учитывать тот факт, что что растворы углеводов характеризуются малым значением коэффициента активности, из-за чего даже в концентрированных растворах наблюдается высокое значение активности воды [284]. В связи с этим равновесный объем гранул изменяется слабо, что ухудшает чувствительность при определении концентрации по равновесному объему. Поэтому для исследования поведения гранул был выбран кинетический вариант МОМ. Полученные кинетические поверхности изменения объема композитных гранул «сшитый ПВС – магнетит» в растворах глюкозы, фруктозы и сахарозы представлены на рисунке 21.

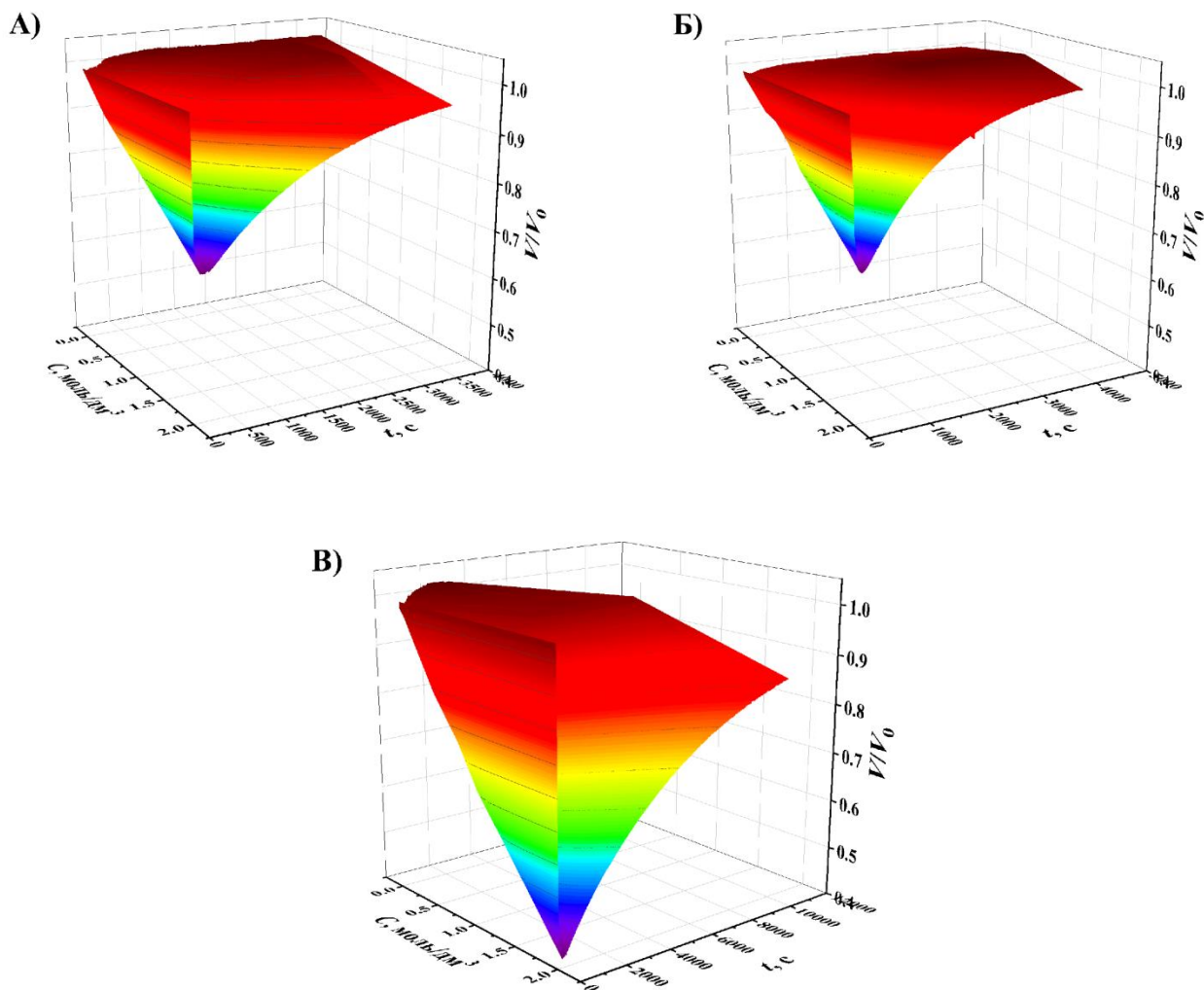


Рисунок 21 – Кинетические поверхности изменения объема гранул «сшитый ПВС – магнетит» в растворах глюкозы (А), фруктозы (Б) и сахарозы (В)

В отличие от гранул катионитов (КУ-2, КБ-4, КБ-Э-3), гранулы ПВС в растворах углеводов практически не меняют свой равновесный объем, что свидетельствует о том, что углеводы не проникают в фазу полимерного раствора. Таким образом, анализ по равновесным объемам гранул абсолютно невозможен. Как и в случае катионитов типа КУ и КБ [285], на кинетических кривых наблюдается характерный минимум, глубина которого пропорциональна концентрации углевода. Полученные результаты для сахарозы хорошо согласуются с данными для не модифицированного магнетитом ПВС [195]. При этом предел обнаружения глюкозы составляет 0.10 моль/дм^3 , а сахарозы – 0.19 моль/дм^3 . Стоит отметить, что глюкоза и фруктоза между собой неразличимы.

Таким образом, одним из способов определения водорастворимых углеводов является применение кинетического варианта МОМ. Тем не менее, проблема недостаточной селективности и низкой чувствительности остается нерешенной.

2 Повышение селективности поливинилового спирта к углеводам путем импрегнирования раствором тетрабората натрия

Для решения проблемы недостаточной чувствительности и селективности определения углеводов методом оптической микрометрии необходимо иметь полимер, функциональные группы которого селективно взаимодействуют с определяемым аналитом. Этого можно достичь несколькими вариантами: ковалентным закреплением подходящего органического реагента или функционально-аналитической группы, импрегнированием подходящим реагентом за счет его нековалентного закрепления на полимерной матрице либо созданием полимеров с молекулярными отпечатками аналитов (см. гл. 1). Нековалентное закрепление функциональных групп обладает такими преимуществами, как простота модификации, возможность регенерации, низкая стоимость [286].

Для придания поливинилового спирта селективных свойств по отношению к растворимым углеводам было принято решение проводить его импрегнирование раствором тетрабората натрия. Известно [287, 288], что 1,2- и 1,3-диоли способны реагировать с борной кислотой или ее солями с образованием эфирных хелатов. Данный эффект нашел свое применение в аналитической практике, в частности, для определения концентрации борной кислоты в растворе методом кислотно-основного титрования [289]. Импрегнирование же поливинилового спирта раствором тетрабората натрия было впервые применено на фотонных кристаллах [290] для создания оптических сенсоров более дешевых, чем сенсоров на основе полимеров с ковалентно закрепленной фенилборной кислотой или ее производными (см. гл. 1). Также известен пример импрегнирования тетраборатом натрия пластинки Силуфол для разделения углеводов методом тонкослойной хроматографии [291].

2.1 Влияние кислотности буферного раствора на степень набухания импрегнированного поливинилового спирта в растворах глюкозы, фруктозы, сахарозы и лактозы

При образовании комплексов с лигандами, являющимися слабыми кислотами, сильным фактором, влияющим на реакцию, оказывается рН раствора. Данное влияние может проявляться не только в изменении условной константы устойчивости образующихся комплексов, но и в изменении их состава. Ярчайшим примером последнего является влияние кислотности среды на состав комплексов ионов железа (III) с сульфосалициловой кислотой [292].

На первом этапе было изучено влияние кислотности буферного раствора на степень набухания гранул относительно воды. Результаты представлены на рисунке 22.

Полученные данные хорошо согласуются с распределительной диаграммой борной кислоты ($pK_a=9.15$) [293, с. 322]. Исходя из этого, наиболее вероятный механизм образования комплексов бора с ПВС выглядит следующим образом. При значении $pH < 9.0$ ПВС образует с бором комплекс состава 2 : 1, благодаря чему бор выступает в качестве дополнительной сшивки между полимерными цепями, что вызывает уменьшение степени набухания полимера. В более щелочной области, напротив, образуется комплекс состава 1 : 1, вследствие чего оказывается значительный вклад в электростатическое отталкивание между цепями (по причине образования отрицательно заряженных хелатов), что приводит к увеличению степени набухания ПВС.

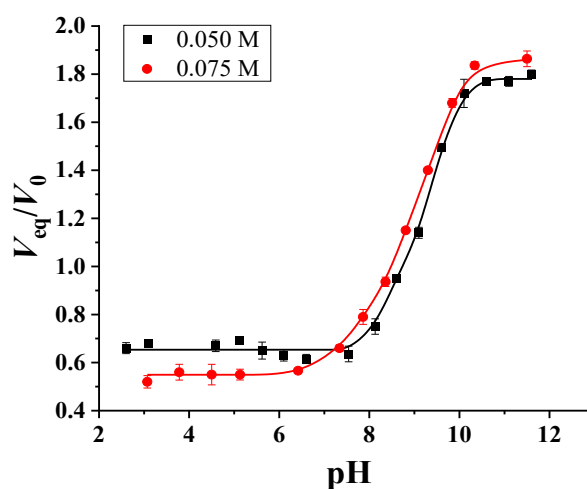


Рисунок 22 – Зависимость степени набухания гранул ПВС от кислотности буферного раствора при разных концентрациях тетрабората

Следующим этапом исследования служило изучение влияния кислотности на степень набухания уже импрегнированных гранул при добавлении в фоновый раствор углеводов при индивидуальном присутствии. Как известно [294], комплексы углеводов с бором, как правило, устойчивее, нежели комплексы ПВС с бором. Этот факт согласуется с известным правилом Чугаева [295], в соответствии с которым при отсутствии кратных связей в хелатном цикле наиболее предпочтительным оказывается образование пятичленных комплексов по сравнению с шестичленными. По данной причине возможен лигандообменный процесс, сопровождающийся переходом бора от полимера к углеводу. Была изучена зависимость степени набухания ПВС в растворах четырех углеводов (фруктозы, глюкозы, сахарозы и лактозы) с концентрацией 40 мМ от рН раствора. Полученные данные представлены на рисунке 23.

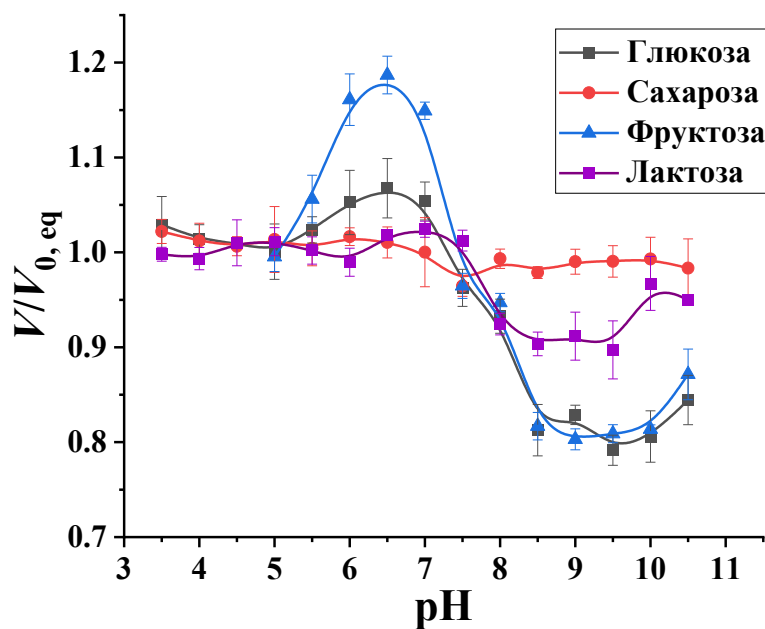


Рисунок 23 – Зависимость степени набухания ПВС, импрегнированного тетраборатом натрия, от рН раствора углеводов с концентрацией 40 ммоль/дм³

Стоит отметить, что в случае сахарозы не происходит заметного изменения степени набухания импрегнированного ПВС во всем исследованном диапазоне рН, что, вероятно, связано с отсутствием *цис*-диольных фрагментов в структуре этого углевода, в отличие от фруктозы и глюкозы. В то же время образование 1,3-диольных комплексов тетрабората с сахарозой

оказывается менее выгодным, чем образование аналогичных комплексов с ПВС, что может быть связано со стерическими затруднениями, обусловленными циклической конформацией сахарозы.

В целом, изменение степени набухания чувствительного полимера в растворах углеводов носит симбатный характер. Однако в диапазоне рН 5.0 – 7.5 изменение степени набухания ПВС в присутствии фруктозы заметно выше, поскольку комплекс бора с фруктозой устойчивее, чем с глюкозой [294]. При этом вследствие лигандообменного процесса разрушаются поперечные боратные сшивки, что и приводит к увеличению объема.

В слабощелочной среде, где образуются комплексы ПВС – бор состава 1 : 1, десорбция бора за счет лигандного обмена приводит к исключению электростатического отталкивания между группами, поскольку образующиеся при этом исходные гидроксильные группы ПВС не являются ионообменными и, к тому же, обладают склонностью к образованию водородных связей между собой. Это приводит к уменьшению объема гранул из сшитого ПВС.

Практический интерес представляет собой значение рН буферного раствора около 6.5, а также диапазон от 8.5 до 10.0. В первом случае величины аналитических откликов на глюкозу и фруктозу заметно различаются между собой, что делает возможным их отдельное определение при наличии соответствующего математического аппарата. Во втором случае глюкоза и фруктоза неразличимы между собой, что дает возможность для определения их суммарного содержания. Таким образом, дальнейшие исследования гранул в растворах глюкозы и фруктозы проводились при значениях рН 6.8 и 8.6.

Чувствительность полимера к лактозе оказалась примерно в 2 раза ниже, чем к глюкозе. Это связано с тем, что константа устойчивости боратных комплексов с лактозой ниже, чем с глюкозой [294]. В отличие от моносахаридов, в кислой среде отсутствует статистически отличный от шумов отклик на данный дисахарид. Однако в щелочной среде отклик на лактозу сохраняется. При этом максимальная чувствительность импрегнированного ПВС к лактозе наблюдается в диапазоне рН от 8.5 до 9.5. Дальнейшая работа по изучению влияния лактозы на степень набухания чувствительного полимера проводилась при значении рН, равном 9.0 – на середине плато.

2.2 Влияние времени контакта фаз на степень набухания гранул импрегнированного ПВС в растворах углеводов

Изучение кинетики набухания гелей гидрофильных полимеров, с одной стороны, позволяет изучать физико-химические свойства полимерных гелей, а с другой стороны, служит подходящим

инструментом для создания базы данных, позволяющей проводить анализ, не прибегая к равновесным данным. Однако это далеко не всегда имеет смысл. Поэтому каждый раз при исследовании новых систем требуется получение информации о набухании чувствительных полимеров.

На рисунке 24 приведены кинетические кривые, полученные при перемещении гранул из воды в буферный раствор со значением pH 6.8 и обратно. Видно, что кривая прямого эксперимента представляет собой монотонно убывающую функцию с выходом на равновесие, в то время как кривая обратного эксперимента проходит через максимум. Это свидетельствует о том, что процесс разрушения получаемых при этом комплексов состава 2 : 1 проходит через стадию формирования комплексов состава 1 : 1. Затем разрушаются и эти комплексы, и гранула возвращается к исходному объему.

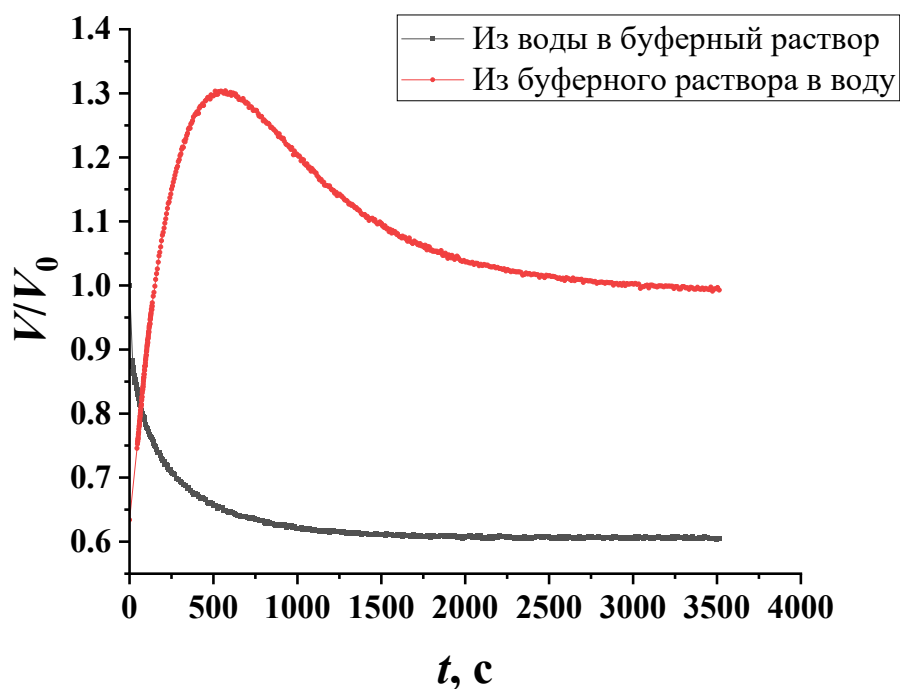


Рисунок 24 – Кинетика набухания гранул ПВС при их перемещении из воды в буферный раствор и обратно в воду: pH = 6.8, $C_{\text{буф.}} = 0.05$ моль/дм³

В целом, достижение состояния равновесия при перемещении гранул из воды в фоновый раствор составляет около 35 мин. Аналогичное время достижения равновесного объема гранул ПВС наблюдается и при значении pH буферного раствора 8.6. Однако следует помнить, что в аналитических целях за V_0 берется объем гранулы, набухшей до состояния равновесия в фоновом

растворе. Поэтому актуальной оказывается задача нахождения времени, необходимого для установления равновесного объема импрегнированных гранул в растворах, содержащих углеводы – времени отклика.

В настоящей работе была изучена кинетика набухания гранул ПВС-20 при их перемещении из фонового раствора в раствор, содержащий глюкозу. На Рисунок 25 представлены полученные кинетические кривые, полученные при значениях рН 6.8 и 8.6. Из них можно заметить, что, как и в случае перемещения гранул из воды в фоновый раствор, кривые представляют собой монотонные зависимости с выходом на равновесие. Возрастание или убывание функции согласуется с данными, которые представлены на рисунке 4.5. Время достижения равновесия при этом также составляет около 30 мин, что свидетельствует о том, что скорость изменения объема гранул связана со скоростью лигандообменного процесса между ПВС, бором и углеводом.

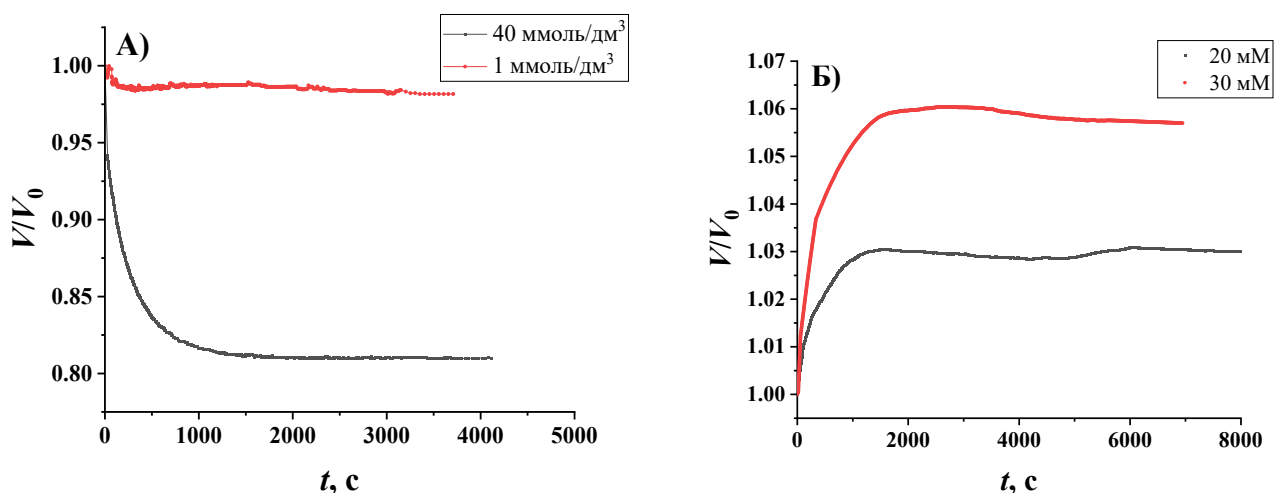


Рисунок 25 – Кинетические кривые изменения объема гранул ПВС при их перемещении из фонового раствора в растворы глюкозы с разными концентрациями при значениях рН 6.8 (А) и 8.6 (Б), $C_{буф} = 0.05$ моль/дм³

Аналогичная кривая была получена и при перемещении гранулы в раствор, содержащий лактозу, при оптимальном для нее значении рН 9.0 (см. рис. 26). Полученная зависимость отличается от предыдущих равновесным значением, которое по величине убывания в 2 раза меньше, чем для глюкозы, в той же слабощелочной области рН, а также временем установления равновесия, которое составляет больше 1 ч. Это подтверждает меньшую термодинамическую

устойчивость комплекса бора с лактозой по сравнению с комплексами бора с глюкозой и фруктозой.

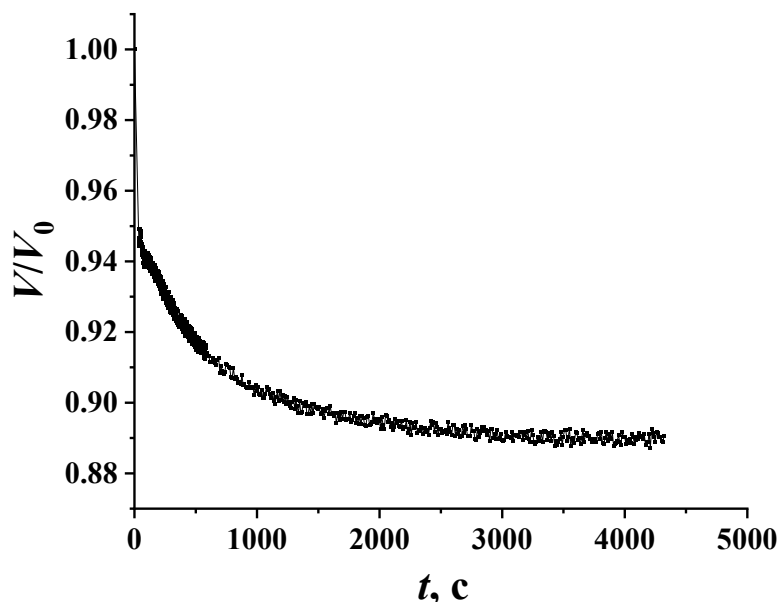


Рисунок 26. Кинетическая кривая изменения объема гранулы ПВС при ее перемещении из фонового раствора в раствор лактозы: $\text{pH} = 9.0$, $C_{\text{буф.}} = 0.05$ моль/дм³, $C_{\text{лакт}} = 40$ ммоль/дм³

Одним из важных факторов использования набухающих полимеров в качестве чувствительных элементов является обратимость их набухания при перенесении из растворителя в раствор и обратно. Кинетические кривые прямого и обратного экспериментов при исследовании растворов глюкозы в слабощелочной среде представлены на рисунке 27. Из них видно, что система «ПВС-20 – тетраборат» является обратимой. Это является особенно важным для создания сенсорных устройств, основанных на взаимодействии ПВС – тетраборат, для многократного использования, что дает исследователю возможность проводить измерения в условиях повторяемости, то есть работать с одним и тем же чувствительным элементом. В целом, данное свойство является важным при работе с любым химическим сенсором.

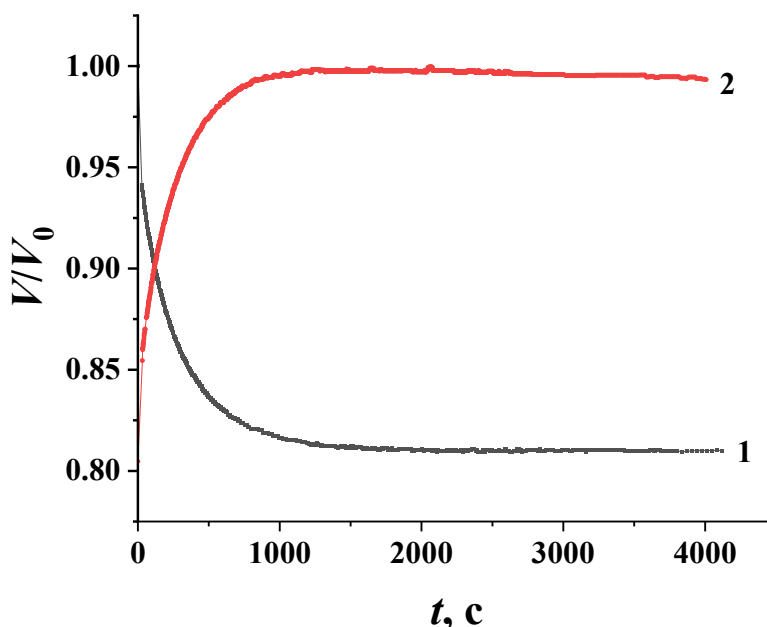


Рисунок 27 – Кинетические кривые, полученные в ходе прямого (1) и обратного (2) экспериментов, $C_{\text{глюкозы}} = 40$ ммоль/дм³, $C_{\text{буф.}} = 0.05$ моль/дм³, pH = 8.6

Таким образом, время отклика ПВС на моносахариды составляет около 30 мин, на лактозу – около 80 мин. При проведении дальнейших экспериментов гранулы в растворах выдерживали в течение указанных промежутков времени.

2.3 Влияние концентрации комплексообразователя на степень набухания чувствительного полимера

Влияние концентрации комплексообразователя на ход градуировочных кривых может быть обусловлено количеством гидроксильных групп ПВС, связанных с бором. С одной стороны, чем больше групп полимера блокируется бором, тем в большем диапазоне концентраций можно проводить определение концентрации сахара. С другой стороны, повышение концентрации бора в фоновом растворе может приводить к обратному эффекту: связыванию растворенного в воде бората с углеводом, вследствие чего полимер перестает работать как чувствительный элемент.

При pH=6.8 было исследовано влияние концентрации тетрабората натрия на отклик импрегнированного ПВС на фруктозу и глюкозу. Концентрации $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ составляли 30, 50 и 75

ммоль/дм³. На рисунке 28 представлены полученные кинетические зависимости степени набухания гранул импрегнированного ПВС в растворе фруктозы с концентрацией 20 ммоль/дм³.

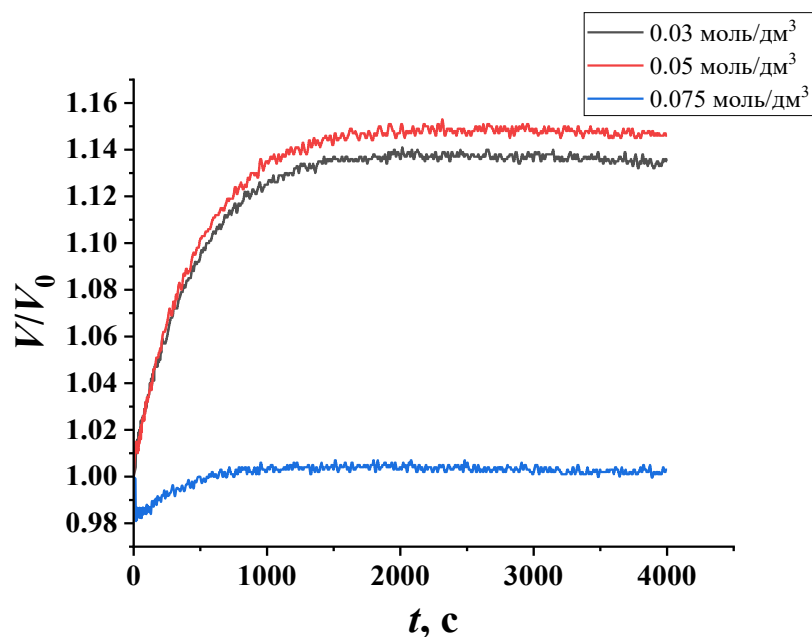


Рисунок 28 – Экспериментальные кинетические кривые набухания гранул импрегнированного ПВС в растворах 20 мМ фруктозы при различных концентрациях тетрабората в фоновом растворе

Как видно из полученных зависимостей, отклик ПВС, импрегнированного 30 ммоль/дм³ и 50 ммоль/дм³ растворами тетрабората, на раствор фруктозы с концентрацией 20 мМ статистически не отличается на всех участках кинетических кривых, а отклик ПВС, импрегнированного 75 ммоль/дм³ раствором тетрабората, отсутствует. Аналогичная тенденция прослеживается и для растворов глюкозы.

Минимум, наблюдающийся для кривой, соответствующей концентрации тетрабората натрия 75 ммоль/дм³ обусловлен флуктуациями на границе «поверхность гранулы – раствор», не является специфическим, а значит, не может быть использован в аналитических целях. По причине отсутствия аналитического сигнала, тетраборат с концентрацией 75 ммоль/дм³ не может быть использован для импрегнирования ПВС при рН=6.8. Поэтому при данном значении рН для дальнейшей работы была выбрана концентрация тетрабората натрия 0.05 моль/дм³.

2.4 Влияние концентрации углеводов на степень набухания чувствительного полимера

Для решения вопроса о применении в аналитических целях гранул из импрегнированного сшитого ПВС были получены концентрационные зависимости степени набухания для растворов глюкозы и фруктозы при выбранных ранее значениях рН. Графики данных зависимостей приведены на рисунке 29.

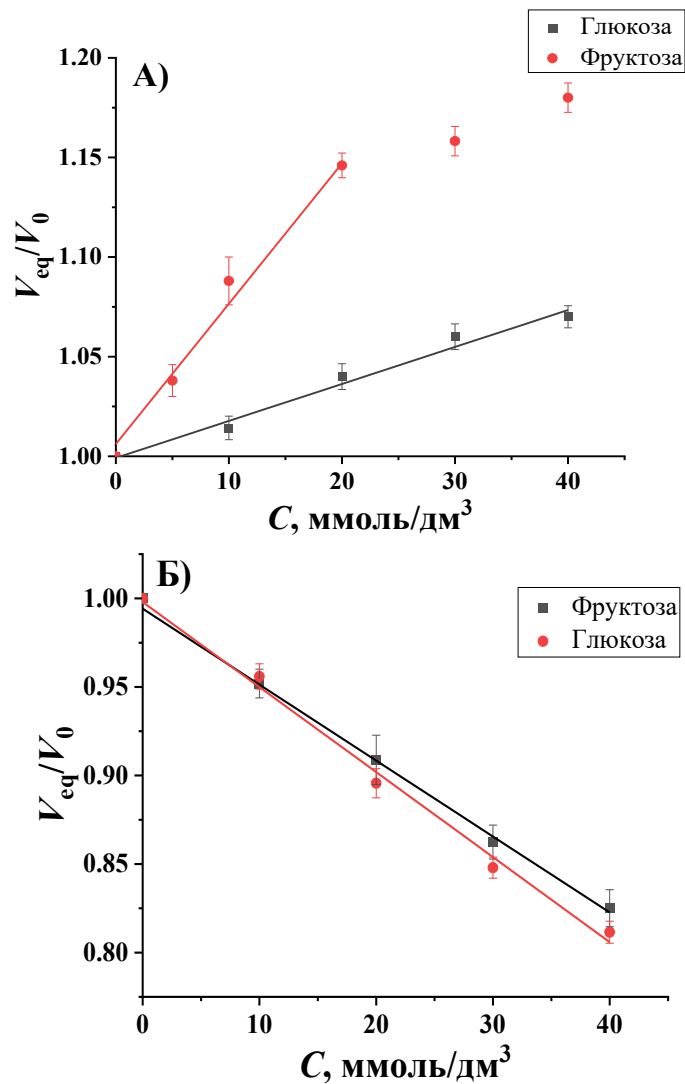


Рисунок 29 – Зависимость относительного объема гранул ПВС-20 от концентрации углеводов при значениях рН фонового раствора 6,8 (А) и 8,6 (Б), $C_{\text{фона}} = 0.05$ моль/дм³

Стоит отметить, что при значении рН фонового раствора 6.8 чувствительность полимера к глюкозе и фруктозе различна, что согласуется с данными, полученными при изучении влияния кислотности фонового раствора. Однако диапазон линейности при определении концентрации фруктозы оказывается ниже, чем для глюкозы. Предел обнаружения глюкозы составляет 11 ммоль/дм³, а фруктозы – 4.3 ммоль/дм³. Пределы определения глюкозы и фруктозы при этом составляют 36.7 и 14.3 ммоль/дм³ соответственно.

В слабощелочной среде глюкоза и фруктоза неразличимы между собой, поэтому при значении рН фонового раствора 8.6 возможно определение суммарного содержания глюкозы и фруктозы, что оказывается полезным при анализе таких объектов, как натуральный мед. Предел обнаружения моносахаридов при этом составляет 7.9 ммоль/дм³, а предел определения – 26.3 ммоль/дм³.

Разработанный метод был апробирован на образцах натурального меда различных сортов. С использованием усредненной градуировочной зависимости для глюкозы и фруктозы было проведено определение восстанавливающих моносахаридов в образцах, приведенных в таблице 11, независимым методом - иодометрическим титрованием по утвержденной методике [296].

Таблица 11 - Результаты определения суммарного содержания глюкозы и фруктозы методами оптической микрометрии и иодометрии в образцах натурального меда³

Образец	Иодометрия*, мас. %	ОМ*, мас. %	Sr, % (для МОМ)*	R, %**
Липовый мёд	72	71± 8	2.85	98.2
Смешанный мёд	73	69 ± 14	5.69	94
Падевый мёд	69	65± 6	2.52	93.5
Гречишный мед	59	61± 5	1.82	103.5

*n = 3, P = 0,95

**R – правильность, $R = X_{\text{найд}}/X_{\text{ПОЗ}}$

Полученные методом оптической микрометрии результаты хорошо согласуются с данными, полученными по стандартной методике. Относительной стандартное отклонение во всех случаях

³ Данные были опубликованы в статье: Shchemelev I.S. et al. // СТА, 2022. V. 9(4). 20229417.

при этом не превышает 6%. Однако данная величина может быть снижена путем применения гранул, содержащих частицы Fe_3O_4 за счет большей контрастности изображения гранулы, что будет продемонстрировано в разд. 3 настоящей главы. Таким образом, метод оптической микрометрии в принципе может быть использован в лабораториях для определения восстанавливающих углеводов в пищевых продуктах без проведения сложной пробоподготовки.

2.5 Влияние концентрации лактозы на степень набухания импрегнированного ПВС

Поскольку чувствительность импрегнированного ПВС к лактозе ниже, чем к моносахаридам, было принято решение в качестве чувствительного элемента использовать, кроме ПВС-20, ПВС-20.15. Отличие его заключается в том, что при его синтезе готовили раствор в соотношении 15 г полимера на 100 г воды (см. раздел 3.1). Как было отмечено, измерения проводили при значении рН, равном 9.0. Время выдерживания гранул в исследуемых растворах составляло 40 мин. Полученные при этом концентрационные зависимости представлены на рисунке 30.

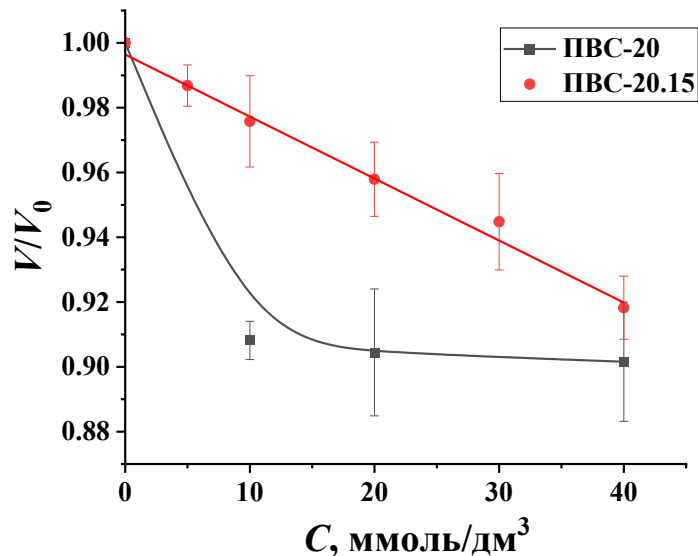


Рисунок 30 – Зависимость степени набухания импрегнированного ПВС от концентрации лактозы:
рН = 9.0, t = 40 мин

Как видно, в случае с ПВС-20 при увеличении концентрации лактозы с 0 до 10 ммоль/дм³ происходит резкое уменьшение объема гранулы, дальнейшее увеличение концентрации лактозы до 40 ммоль/дм³ не приводит к изменению объема гранулы. Также было установлено, что повышение концентрации лактозы до 60 ммоль/дм³ приводит к небольшому увеличению объема гранул. Вероятно, что с дальнейшим ростом концентрации объем гранул будет расти. Подобную зависимость можно объяснить возможным проникновением молекул лактозы в фазу полимерного раствора геля с одновременной десорбцией бора. При малых концентрациях лактозы объем гранулы определяется количеством десорбированного бора, а значит и количеством новых поперечных сшивок. При дальнейшем повышении концентраций лактозы образовавшиеся сшивки разрываются, что приводит к увеличению гранулы. Вероятно, что при дальнейшем повышении концентрации лактозы фактором, определяющим объем гранулы, будет количество сорбированный поливиниловым спиртом лактозы. Однако значительное повышение концентрации углевода может привести к существенному ослаблению ее механической прочности, вследствие чего может произойти необратимая деформация гранулы.

При уменьшении степени сшивки ПВС происходит увеличение концентрации фрагментов с расположенными друг напротив друга 1,3-диольными ФАГ. Одновременно с этим уменьшается эластичность гранул. Эти факторы вместе приводят к тому, что в диапазоне концентраций до 40 ммоль/дм³ концентрационная зависимость приобретает линейный характер. Тем самым, несмотря на повышение предела обнаружения с 2.7 до 17.8 ммоль/дм³, в связи с расширением диапазона определяемых содержаний ПВС-20.15 оказывается пригодным для определения лактозы в пищевых продуктах, не содержащих моносахариды, таких как сливки, молоко, пломбир без фруктовых наполнителей и пр.

3 Влияние содержания магнетита в гранулах сшитого ПВС на аналитические характеристики метода определения глюкозы, фруктозы и лактозы

В работе [158] продемонстрирована независимость величины отклика сшитого ПВС на растворенные в воде электролиты от содержания в гранулах частиц Fe₃O₄. Однако при усложнении системы (например, при использовании многокомпонентных буферных растворов) ситуация может измениться ввиду взаимодействия растворенных веществ с частицами Fe₃O₄, которое может быть не только физическим, но и химическим! Это необходимо учитывать, особенно при создании в будущем ФК сенсоров или их аналогов композитного типа. Поэтому в рамках настоящей работы

было изучено влияние количества внедренного магнетита на степень набухания импрегнированного ПВС в растворах углеводов. Все измерения проводились при выбранных ранее значениях pH.

На рисунке 31 приведены зависимости относительного объема гранул импрегнированного ПВС от концентрации растворов глюкозы и фруктозы при значении pH 6.8. Как видно, во всех приведенных случаях внедрение магнетита одновременно сужает диапазон определяемых концентраций и понижает чувствительность. Наиболее ярко это наблюдается в случае глюкозы, где внедрение даже малого количества частиц Fe_3O_4 практически вдвое снижает тангенс угла наклона градуировочной зависимости.

Полученные зависимости могут быть объяснены тем фактом, что объем гранул при перемещении их из воды в фоновый раствор уменьшается практически вдвое, а концентрация частиц магнетита, соответственно, вдвое увеличивается. Это приводит, с одной стороны, к ослаблению электростатического отталкивания борсодержащих хелатоэфирных групп, расположенных друг напротив друга, а с другой стороны, возможна хемосорбция бора магнетитом с образованием на поверхности последнего групп $(-\text{O})_2\text{-B}(-\text{O}-)_2$, вследствие чего частицы Fe_3O_4 выполняют роль дополнительного связующего мостика между полимерными цепями. Таким образом, из-за сильного влияния магнетита, а также узости диапазона определяемых содержаний гранулы с магнетитом не могут быть использованы в аналитических целях при данном значении pH.

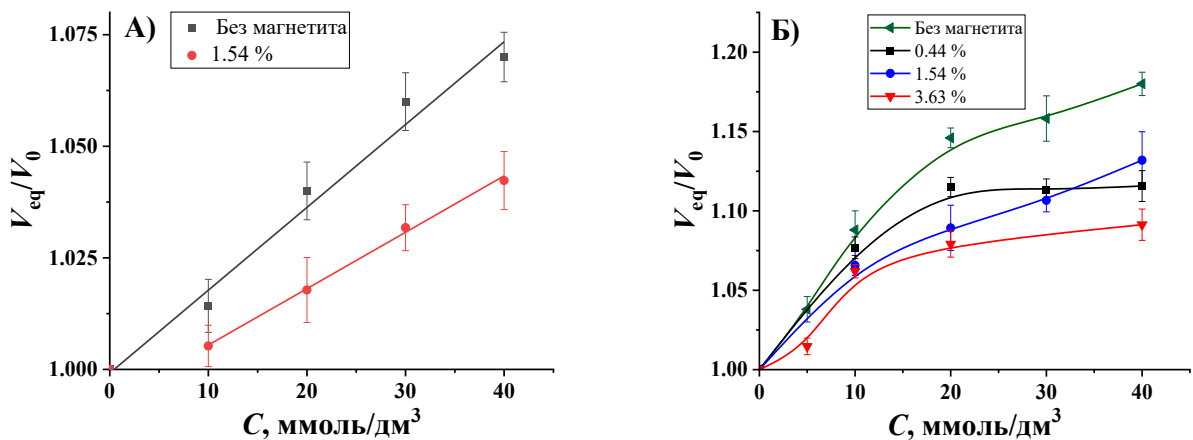


Рисунок 31 – Концентрационные зависимости степени набухания гранул импрегнированного ПВС в растворах глюкозы (А) и фруктозы (Б) с разным содержанием магнетита: pH = 6.8, $C_{\text{буф.}} = 0.05$ моль/дм³

Иная картина обстоит при работе в слабощелочном растворе (рН 8.6). Как видно из представленных на рисунке 32 зависимостей степени набухания гранул от концентрации углеводов, магнетит не оказывает влияния на чувствительность полимера. В этом случае при перемещении гранул из воды в фоновый раствор их объем меняется слабо, а значит, слабо меняется и распределение частиц магнетита в объеме гранул. Кроме того, в данных условиях сильно уменьшается доля хелатов состава 1 : 1 при попадании углеводов в раствор, следовательно, экранирования заряда частицами магнетита не происходит.

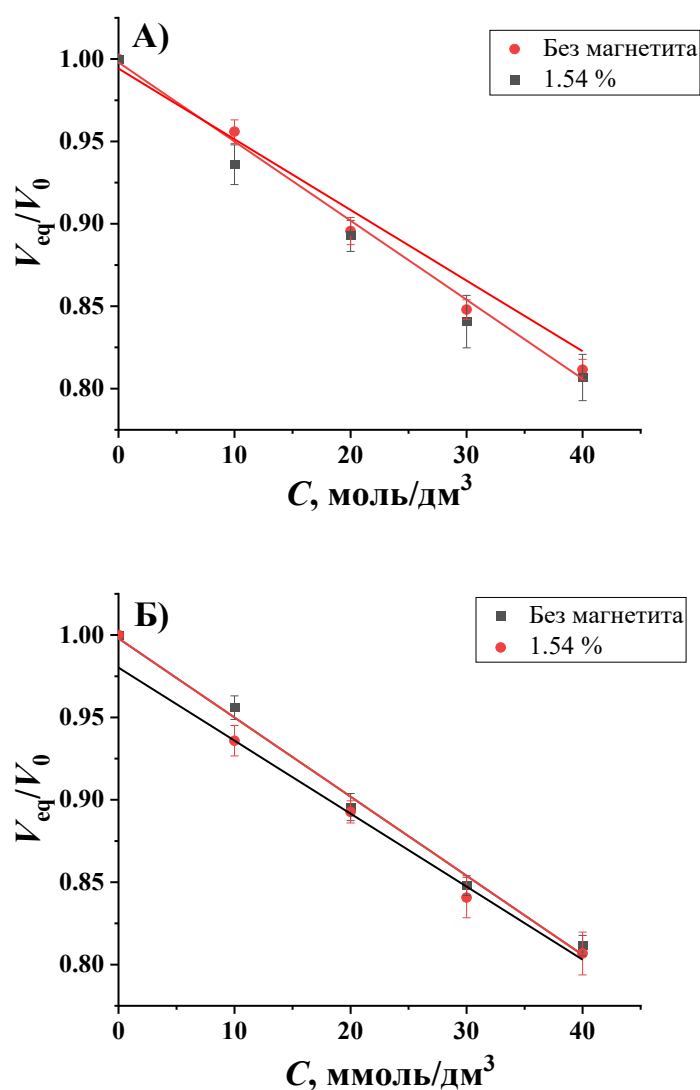


Рисунок 32 – Концентрационные зависимости степени набухания гранул импрегнированного ПВС в растворах глюкозы (А) и фруктозы (Б) с разным содержанием магнетита: рН = 8.6, $C_{буф.} = 0.05$ моль/дм³

Заметно, что, как и в случае с немодифицированными магнетитом гранулами ПВС, глюкоза и фруктоза между собой неразличимы. Это дает возможность применения гранул с магнетитом для суммарного определения глюкозы и фруктозы.

С точки зрения механической прочности и возможности для практического использования лаборантом гранул с магнетитом оптимальной массовой долей магнетита в высушенных гранулах является 1.54 %. С одной стороны, гранулы с таким содержанием магнетита достаточно темные (а значит, контрастно выделяющиеся в растворе) для их обнаружения невооруженным глазом, с другой стороны, они достаточно прозрачны для обнаружения в них дефектов (пузырей воздуха, неровностей, трещин, способных вызывать искажение измерений), что позволяет осуществлять их предварительный отбор с исключением дефектных гранул из серии. Это приводит к улучшению воспроизводимости аналитического сигнала.

Также было проанализировано влияние магнетита на определение лактозы при использовании буферного раствора со значением pH 9.0. На рисунке 33 приведены полученные при этом концентрационные зависимости.

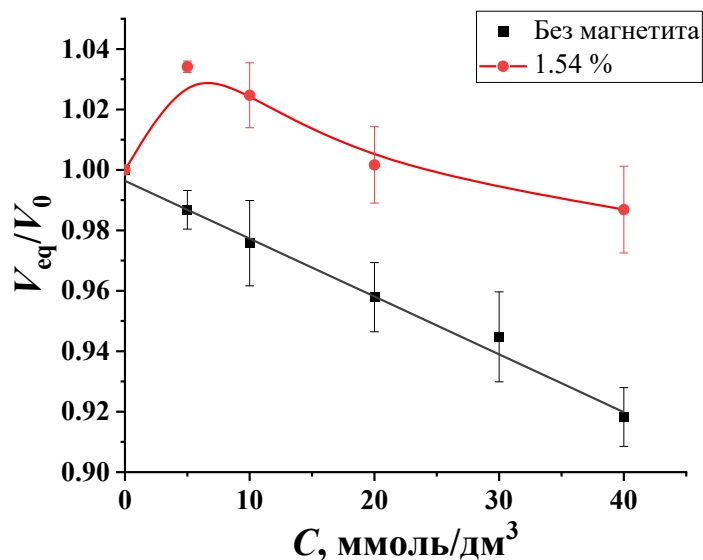


Рисунок 33 – Зависимость степени набухания импрегнированных гранул ПВС с магнетитом и без него от концентрации лактозы: pH = 9.0, $C_{буф.} = 0.05$ моль/дм³

Видно, что концентрационная зависимость степени набухания гранул с магнетитом не является монотонной, что косвенно подтверждает вероятный процесс сорбции бора магнетитом.

Кроме того, присутствие магнетита в гранулах заметно снижает чувствительность метода определения лактозы, а также несколько сужает диапазон определяемых концентраций. Следовательно, гранулы с магнетитом, равно как и другие композитные материалы состава «сшитый ПВС – магнетит» не являются пригодными для определения лактозы.

На основании полученных данных можно заключить, что композитные гранулы состава «сшитый ПВС – магнетит» наилучшим образом подходят для определения суммарного содержания глюкозы и фруктозы в пищевых продуктах, не содержащих других восстанавливающих углеводов (например, лактозы). Для подтверждения указанного факта гранулы ПВС с содержанием магнетита на уровне 1.54 % были использованы для анализа финикового сиропа (Al Barakah Dates ©) и сиропа голубой агавы (Agaven ©), используемыми для диабетического питания и содержащих преимущественно фруктозу. В таблице 12 приведено сравнение данных по суммарному содержанию углеводов, заявленных производителем и найденных методом оптической микрометрии.

Таблица 12 – Результаты определения суммарного содержания углеводов в образцах сиропов⁴

Образец	Заявлено производителем, мас. %	ОМ*, мас. %	Sr, % (для MOM)
Финиковый сироп	77	78 ± 5	2.90
Сироп агавы	78	78 ± 3	1.38

*n = 3, P = 0,95

Как и в случае анализа образцов натурального меда, полученные данные хорошо согласуются с принятым опорным значением. При должной процедуре отбора гранул (с исключением дефектных) возможно снижение стандартного отклонения до 3 масс. %. Таким образом, с использованием гранул на основе ПВС, импрегнированного тетраборатом натрия, можно проводить анализ углеводсодержащей продукции на предмет выявления фальсификатов. В перспективе возможно создание фотонно-кристаллических сенсоров и их аналогов на основе ПВС для определения и других углеводов, помимо глюкозы.

⁴ Данные табл. 4.2 были опубликованы в: Щемелев и др. // Зав. Лаб. Диагн. Матер. 2024. 90(6). С. 5.

4 Выводы из главы 4

Была исследована возможность для определения водорастворимых углеводов методом оптической микрометрии с применением сшитого ПВС в качестве сенсорного полимера. Показано, что оптимальными условиями для суммарного определения глюкозы и фруктозы являются рН фосфатно-боратного буферного раствора 8.5 ± 0.1 , концентрация тетрабората натрия 0.05 моль/дм^3 , время контакта фаз 40 мин. В указанных условиях глюкоза и фруктоза неразличимы между собой, в то время как отклика на сахарозу, не содержащую в своем составе *цис*-диольных фрагментов, не наблюдается. Предел обнаружения глюкозы и фруктозы составляет 7.9 ммоль/дм^3 , что оказывается достаточным для анализа пищевых продуктов с высоким содержанием глюкозы и фруктозы, таких как натуральный мёд, сиропы, лекарственные препараты и пр. Для определения лактозы наиболее подходящим является поливиниловый спирт с меньшей степенью сшивки, поскольку в этом случае достигается максимально широкий диапазон определяемых концентраций. Предел обнаружения лактозы при этом составляет 17.8 ммоль/дм^3 при значении рН фосфатно-боратного буферного раствора 9.0 ± 0.1 .

Внедрение магнетита в гранулы не влияет на их отклик на содержание глюкозы и фруктозы в буферном растворе, имеющем слабощелочную среду, в то время как в слабокислой среде наблюдается снижение диапазона определяемых содержаний глюкозы и фруктозы с одновременным уменьшением чувствительности. При этом на определение лактозы даже в слабощелочной среде частицы Fe_3O_4 также оказывают заметное влияние. Поэтому композиты состава «сшитый ПВС – Fe_3O_4 » не могут быть использованы для определения лактозы в пищевых продуктах.

Однако нельзя отметить тот факт, что внедрение субмикрочастиц магнетита в гранулы сшитого ПВС увеличивают прецизионность измерений, что было продемонстрировано при анализе образцов финикового сиропа и сиропа агавы с высоким содержанием фруктозы. Так, относительное стандартное отклонение при использовании чистых гранул сшитого ПВС достигает 5.6 %, в то время как относительное стандартное отклонение при использовании гранул с магнетитом не превышает 3 %. Как было отмечено ранее, связано это с большей контрастностью изображений композитных гранул, что позволяет проводить более точное определение их объема по фотоизображению.

ГЛАВА 5. ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ СЕНСОРНЫХ СОСТАВА «СШИТЫЙ ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ – ОКСИДЫ ЖЕЛЕЗА» ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ВЕЩЕСТВ

Методом оптической микрометрии была показана принципиальная возможность для определения водорастворимых в воде веществ за счет изменения степени набухания чувствительного полимера, однако для проведения исследований с целью получения более воспроизводимых результатов все же требуется оборудование с достаточно высокой стоимостью. Как отмечалось в главе 1, данный механизм отклика часто встречается в фотонно-кристаллических сенсорах и их аналогах – голографических сенсорах. В главе 3 предложен новый тип сенсоров на основе набухающих полимеров – композитные пленки состава «сшитый ПВС – магнетит», принцип отклика которых, как и в случае фотонных кристаллов, основан на изменении их окраски, которая может быть зафиксирована методом цифровой цветометрии с применением современной бытовой и офисной техники.

Целью исследований, описанных в данной главе, является применение подхода, предложенного в рамках метода оптической микрометрии, с использованием композитных пленок состава «сшитый ПВС – магнетит» для определения водорастворимых веществ. Сформулированы следующие задачи:

1. Найти оптимальные условия для проведения цветометрического измерения композитных пленок состава «сшитый ПВС – магнетит» и оптимальный способ обработки аналитического сигнала.
2. Оценить воспроизводимость получаемого аналитического сигнала, а также проверить воспроизводимость характеристик пленки при ее использовании в течение нескольких циклов анализа.
3. Разработать способы определения низших спиртов в водно-спиртовых растворах, а также водорастворимых углеводов в оптимальных условиях, предварительно найденных методом оптической микрометрии.

1 Поиск оптимальных условий регистрации и способа обработки аналитического сигнала композитных пленок на модельных растворах KCl и MgCl₂

При проведении цветометрических исследований объектов окружающей среды большую роль играет правильный выбор способа обработки получаемых фотоизображений. Выбор этот обусловлен, в первую очередь, природой чувствительного элемента, меняющего окраску, а также его чувствительностью к анализам. В обзоре литературы (см гл. 1) упомянуты варианты различных цветовых координат. Однако программа ImageJ позволяет осуществлять обработку только в цифровом пространстве RGB, что вынуждает искать различные способы применения интенсивностей, получаемых с трех цветовых каналов. В качестве исследуемых растворов в методе цифровой цветометрии были выбраны растворы хлорида калия и хлорида магния, как наиболее хорошо изученные методом оптической микрометрии по отношению к сшитому ПВС растворы. Известно [198], что в водном растворе хлорида калия полимер сжимается, а в растворе хлористого магния набухает. В качестве способа регистрации отклика пленок использовали съемку в проходящем свете.

На рисунке 34 представлены зависимости цветовых координат R, G, B для пленок с разным содержанием частиц оксидов железа от концентрации KCl в водных растворах. Видно, что зависимости, полученные в ходе эксперимента, не являются монотонными. Исключение составляет канал Green, зависимости которого для всех пленок являются монотонно убывающими.

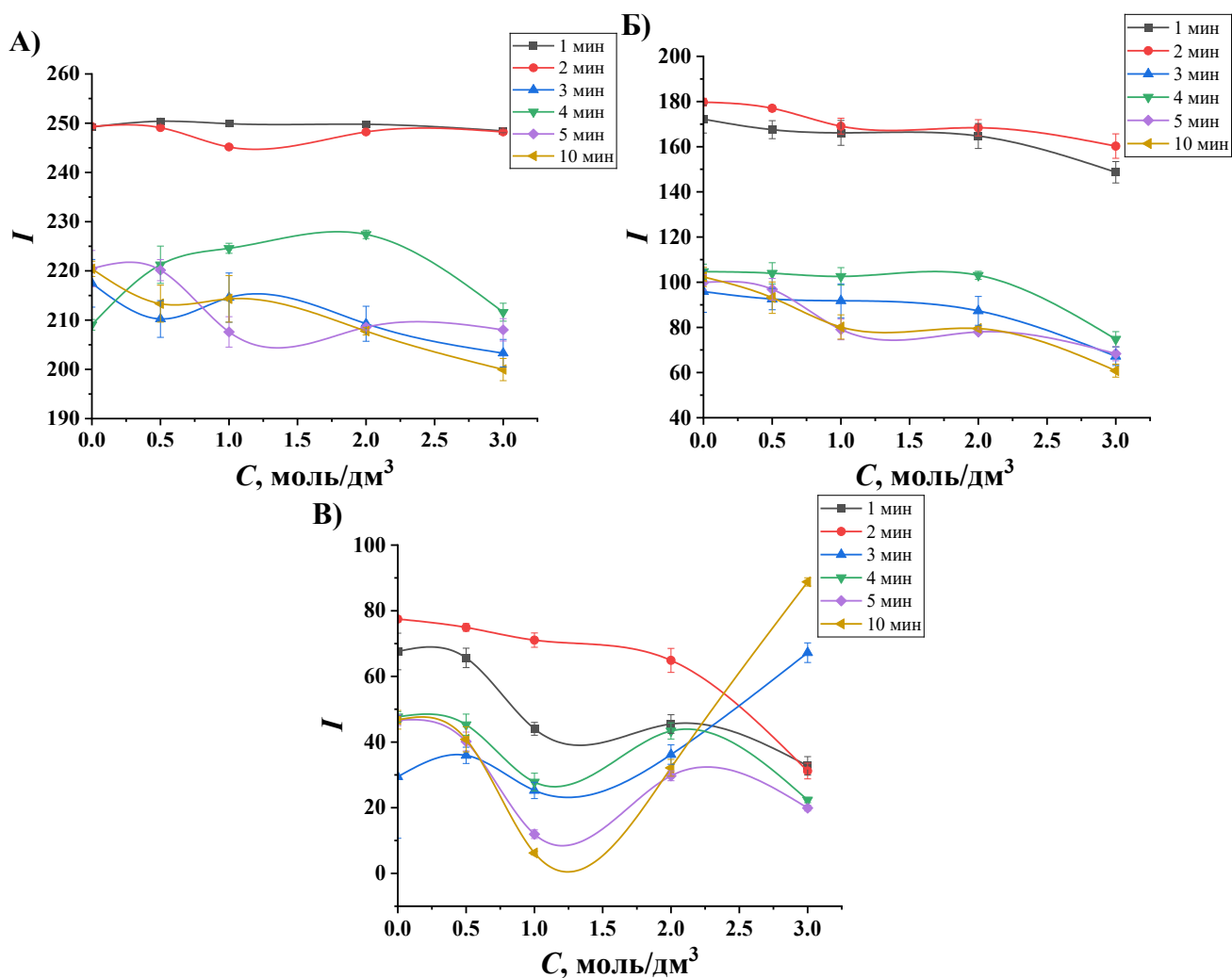


Рисунок 34 – Зависимости интенсивностей красного (А), зеленого (Б) и синего (В) каналов для пленок с разным содержанием оксидов железа от концентрации КСІ

Для пленок, в которых было определено содержание магнетита (гл. 3), также были получены зависимости интенсивностей в различных световых каналах от содержания в них частиц Fe_3O_4 (см. рис. 35). Их монотонность с выходом на равновесие (за исключением канала Blue) указывает на то, что, несмотря на наличие значительного избытка содержания трехвалентного железа в синтезированных образцах, основным компонентом, определяющим оптические свойства сенсорных пленок, а значит, и величину аналитического сигнала, является магнетит. Немонотонное изменение величины сигнала, полученного с канала Blue, связана с особенностями цветопередачи синего цвета и его оттенков.

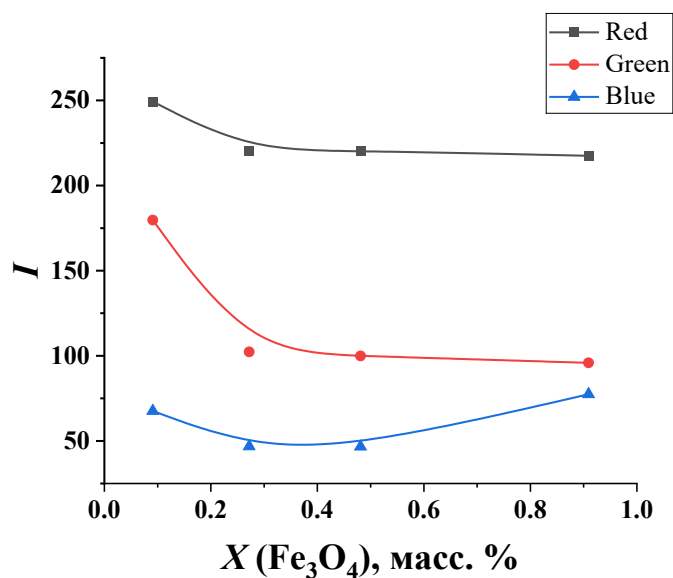


Рисунок 35 –Зависимость цветowych координат по отдельным каналам от содержания магнетита в пленках

Для увеличения чувствительности метода предложено использовать интегральную величину A_I , использованную в статьях В.Г. Амелина и соавт. [215, 261–262] и рассчитываемую по формуле (7). Полученные при этом концентрационные зависимости величины A_I для растворов сильных электролитов KCl и MgCl_2 приведены на рисунке 36. Видно, что общая тенденция, связанная с ростом интегрального аналитического сигнала, соблюдается в случае растворов KCl на участке от 0 до 1,0 моль/дм³. Связано это с изменением степени набухания ПВС, которое приводит к изменению концентрации частиц магнетита на единицу объема, что, в свою очередь, приводит к изменению интенсивности проходящего через пленку света, которая связана с цветовыми характеристиками отдельных цветowych каналов (см. рис. 35). Однако чувствительность пленок к растворам KCl и MgCl_2 отличается. Связано это с тем, что изменение объема пленок в результате сжатия в растворе KCl существеннее, чем их изменение при набухании в растворе MgCl_2 . С другой стороны, внедрение большего количества частиц Fe_3O_4 в пленку заметно повышает чувствительность, но вместе с этим сужает диапазон определяемых концентраций, что особенно заметно в случае растворов KCl , а также приводит к появлению характерных экстремумов на концентрационных зависимостях. Связано это с тем, что при сжатии пленки уменьшается интенсивность красного канала (R), обусловленная ростом концентрации магнетита; наиболее сильное уменьшение интенсивности наблюдается в области высоких концентраций (2.0 – 3.0 моль/дм³), что отчетливо видно на рисунке 34. А чем выше исходная концентрация частиц в

пленке, тем уже диапазон, в котором данная величина может меняться, что и объясняет выход на равновесие зависимостей интенсивности цвета от содержания магнетита. Кроме того, высокая концентрация магнетита в пленке препятствует ее сжатию, поскольку внедрение твердых частиц в гибкий материал, с одной стороны, снижает его гибкость, а с другой стороны, возможна блокировка функциональных групп ПВС за счет образования Ван-дер-Ваальсовых (или даже водородных) связей с частицами Fe_3O_4 .

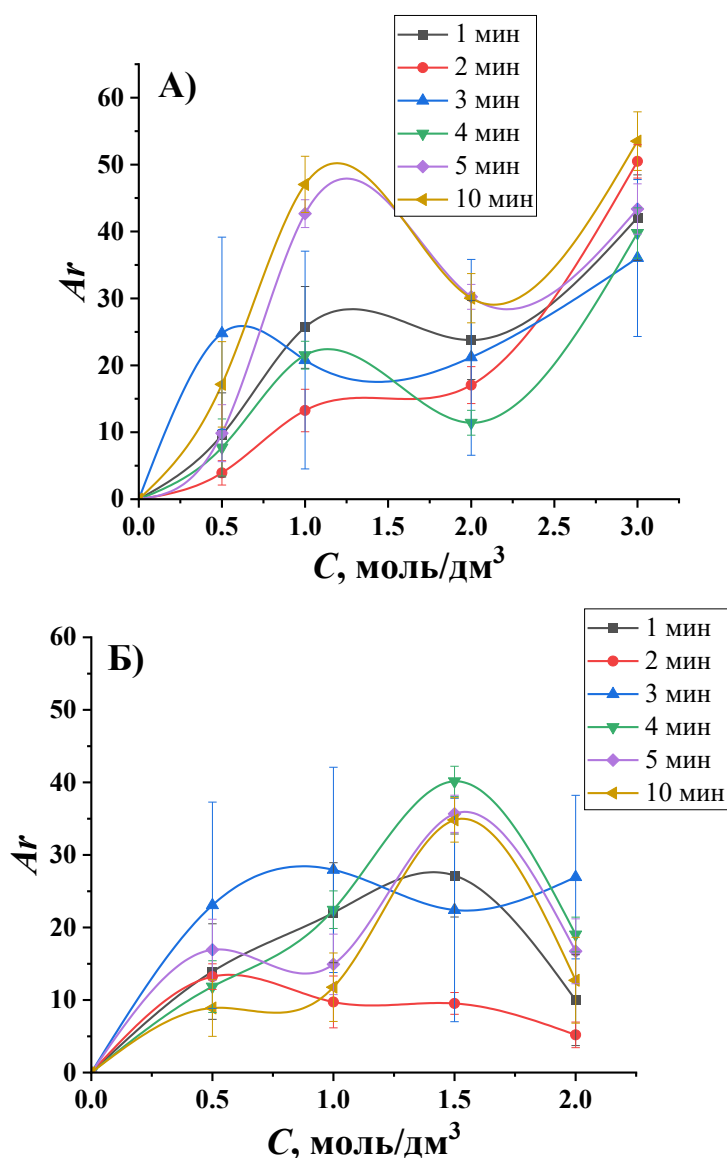


Рисунок 36 – Зависимости аналитического сигнала пленок с разным временем импрегнирования солями железа от концентрации водных растворов KCl (А) и MgCl₂ (Б); время выдерживания пленки в растворе сильных электролитов - 40 мин

Аналогичная зависимость наблюдается и в случае растворов $MgCl_2$. Однако практически на всех зависимостях наблюдается экстремум при концентрации растворенного вещества 1.5 моль/дм³. Поскольку в случае $MgCl_2$ происходит увеличение объема геля ПВС, то увеличение концентрации магнетита приводит к увеличению контрастности изображения пленки при набухании. Это, в свою очередь, способствует расширению диапазона определяемых концентраций. Наличие же экстремума при более высоких концентрациях, чем в случае растворов KCl , может быть объяснено адсорбцией $MgCl_2$ частицами Fe_3O_4 , сродство к которым у $MgCl_2$, вероятно, выше, чем к ПВС.

Таким образом, продемонстрирована принципиальная возможность применения пленок состава «сшитый ПВС – магнетит» для анализа достаточно концентрированных солевых растворов. Основная проблема при этом заключается в отсутствии селективности и невысокой чувствительности (как и в случае MoM). Поэтому анализ может носить лишь полуколичественный, оценочный характер, что, тем не менее, может оказаться полезным при мониторинге различных технологических задач, таких как производство реактивов, гальваника, мониторинг сточных вод с предприятия и пр.

2 Определение содержания спиртов в водно-спиртовых системах с помощью композитных пленок

2.1 Измерение цветовых характеристик пленок в водно-спиртовых системах в проходящем свете

Известно [297 – 300], что материалы из набухающих полимеров пригодны для анализа водно-спиртовых систем с высоким содержанием спиртов. К таковым материалам относится и поливиниловый спирт. В настоящей работе композитные пленки состава «сшитый ПВС – магнетит» были впервые исследованы в качестве чувствительных элементов для определения объемных долей этанола и изопропанола в водно-спиртовых растворах. Выбор аналитов был обусловлен их широким распространением в быту.

Как и для растворов электролитов, для водно-спиртовых растворов были получены концентрационные зависимости величины аналитического сигнала (A_r) для пленки, импрегнированной в течение 2 минут в солях железа. Выбор пленки было обусловлено наибольшей контрастностью изображения набухшей и сжавшейся пленок, поскольку основной процесс при воздействии спирта на гель ПВС – сжатие. Полученные зависимости сигнала от объемной доли

спиртов приведены на рисунке 37. Как видно из представленных ниже фотографий, с увеличением доли спирта в растворе пленка становится более темной.

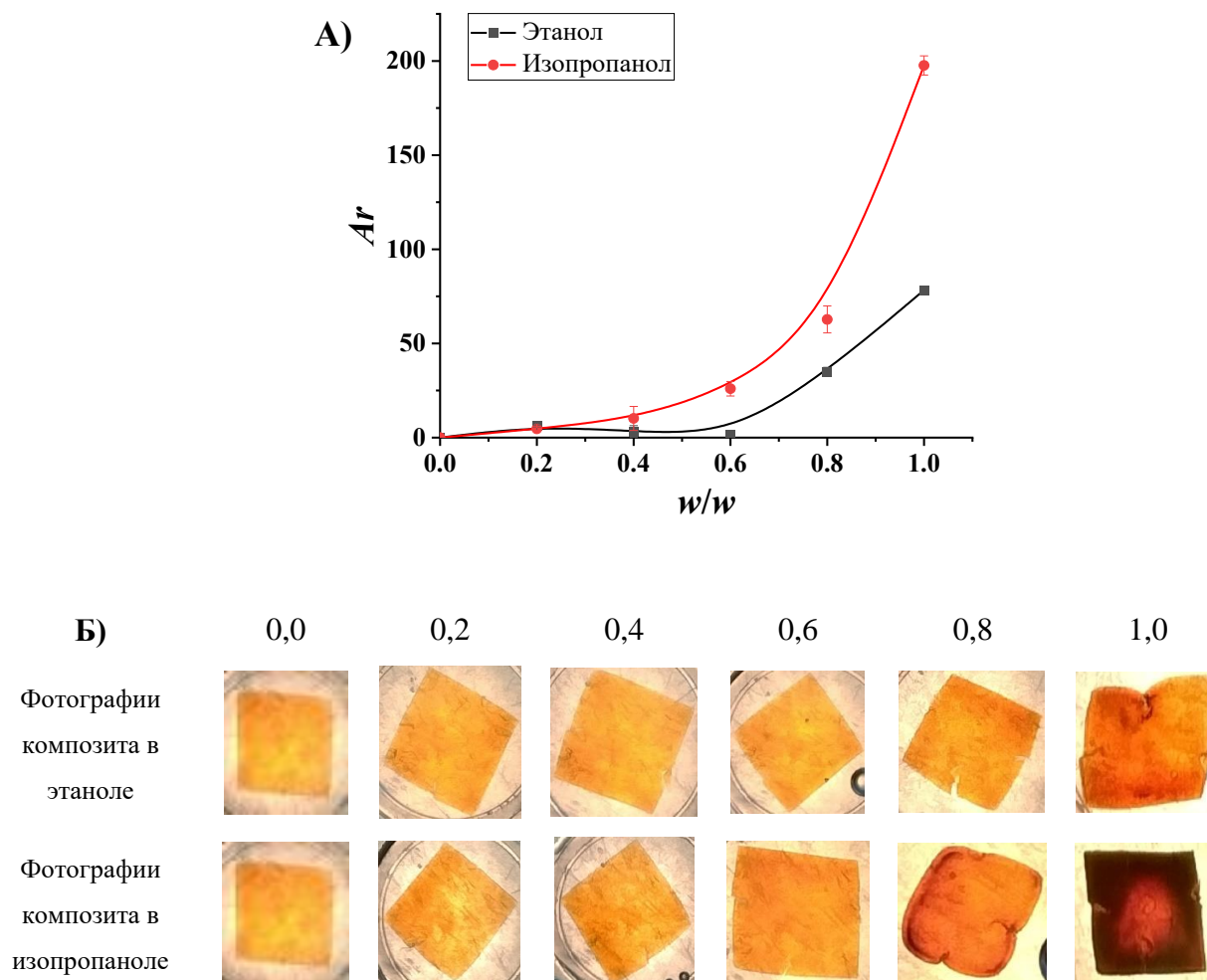


Рисунок 37 – Зависимость аналитического сигнала от объемной доли спиртов в индивидуальных растворах (А) и фотографии пленки после выдерживания в растворах (Б)

Приведенные данные хорошо согласуются с результатами, полученными методом оптической микрометрии при исследовании поведения композитных гранул в водно-спиртовых растворах [202]. Однако разница заключается в чувствительности пленки к чистым спиртам при практически одинаковом объеме геля в них. Вероятно, это связано с тем, что изопропанол из-за своих размеров хуже сорбируется ПВС, поскольку хуже проникает в фазу полимерного раствора геля сшитого ПВС. Вследствие этого несорбированная часть молекул изопропанола сорбируется

магнетитом за счет образования водородных связей, и образуются агрегаты «изопропанол – магнетит», которые из-за особенностей ориентации спирта в них начинают сближаться друг с другом, что приводит к резкому уменьшению интенсивности сигнала R . Это предположение может также быть подтверждено тем, что заметный отклик на этанол наблюдается, начиная с 60 %-ого раствора, в то время как концентрационная зависимость сигнала для изопропанола имеет вид плавной, монотонно возрастающей кривой.

Для применения пленок в аналитических целях удобно пользоваться линейными зависимостями (или их линейными участками). Для этанола линейная зависимость сигнала от концентрации наблюдается в области более высоких содержаний (0.6 – 1 по объему). Чтобы получить линейную концентрационную зависимость сигнала для изопропанола, было принято решение прологарифмировать величину сигнала. Полученные графики, уравнения прямых и коэффициенты корреляции приведены на рисунке 38.

На основании полученных зависимостей было установлено, что предел обнаружения этанола составляет 0.63, а изопропанола – 0.24. В свою очередь, пределы определения этанола и изопропанола составляют 0.70 и 0.33. Таким образом, композитные пленки состава «ПВС – магнетит» наилучшим образом подходят для анализа объектов с высоким содержанием спиртов для их определения или оценки степени их чистоты. Основным недостатком на текущий момент является долгое время установления равновесия (около 1 ч), что совпадает с результатами, полученными методом оптической микротрии. Вполне вероятно, что уменьшение толщины пленки или изменение природы полимера способно значительно сократить время отклика.

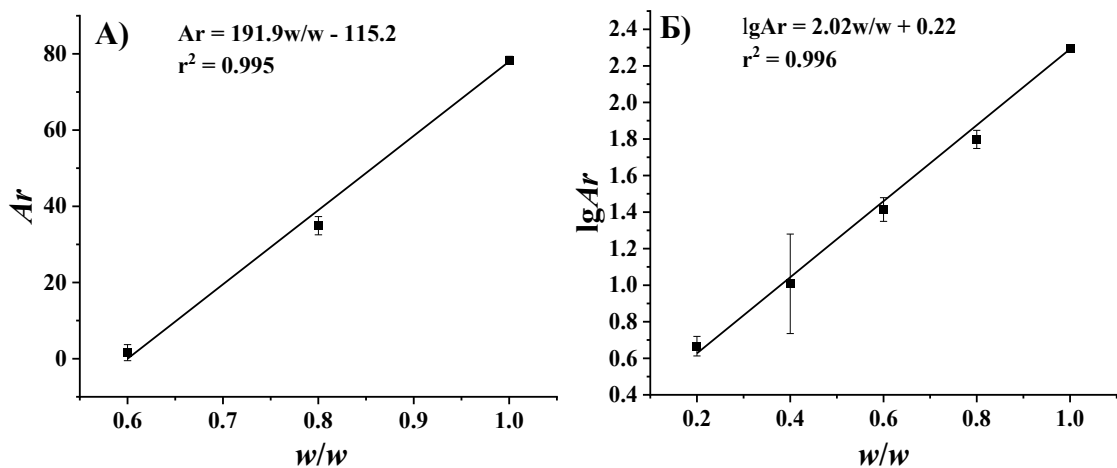


Рисунок 38 – Градуировочные графики для определения объемной концентрации этанола (А) и изопропанола (Б)

2.2 Измерение цветовых характеристик пленок в водно-спиртовых системах в отраженном свете

Для увеличения чувствительности метода цифровой цветометрии с применением композитных сенсорных пленок была предложена другая конструкция ячейки (см. гл. 2). В данном случае цифровая фотокамера регистрирует изображение пленки в отраженном свете. Основными преимуществами установки являются: 1) регистрация отраженного света, благодаря чему большая его часть попадает на светочувствительный элемент фотокамеры, что дает большую разницу в величине аналитического сигнала при ее набухании/сжатии; 2) исследуемый раствор с сенсорной пленкой находится внутри измерительной камеры, благодаря чему сводится к минимуму мешающее влияние внешнего освещения.

Оба данных фактора сделали возможным регистрацию сигнала через определенные промежутки времени. Как и в рамках метода оптической микрометрии, становится возможным анализ водных или водно-органических систем по кинетическим характеристикам. На рисунке 39 приведены кинетические кривые изменения цветовой координаты по каналу Red и интегрального аналитического сигнала A_r для пленки, выдержанной в течение 2 мин в растворе солей железа.

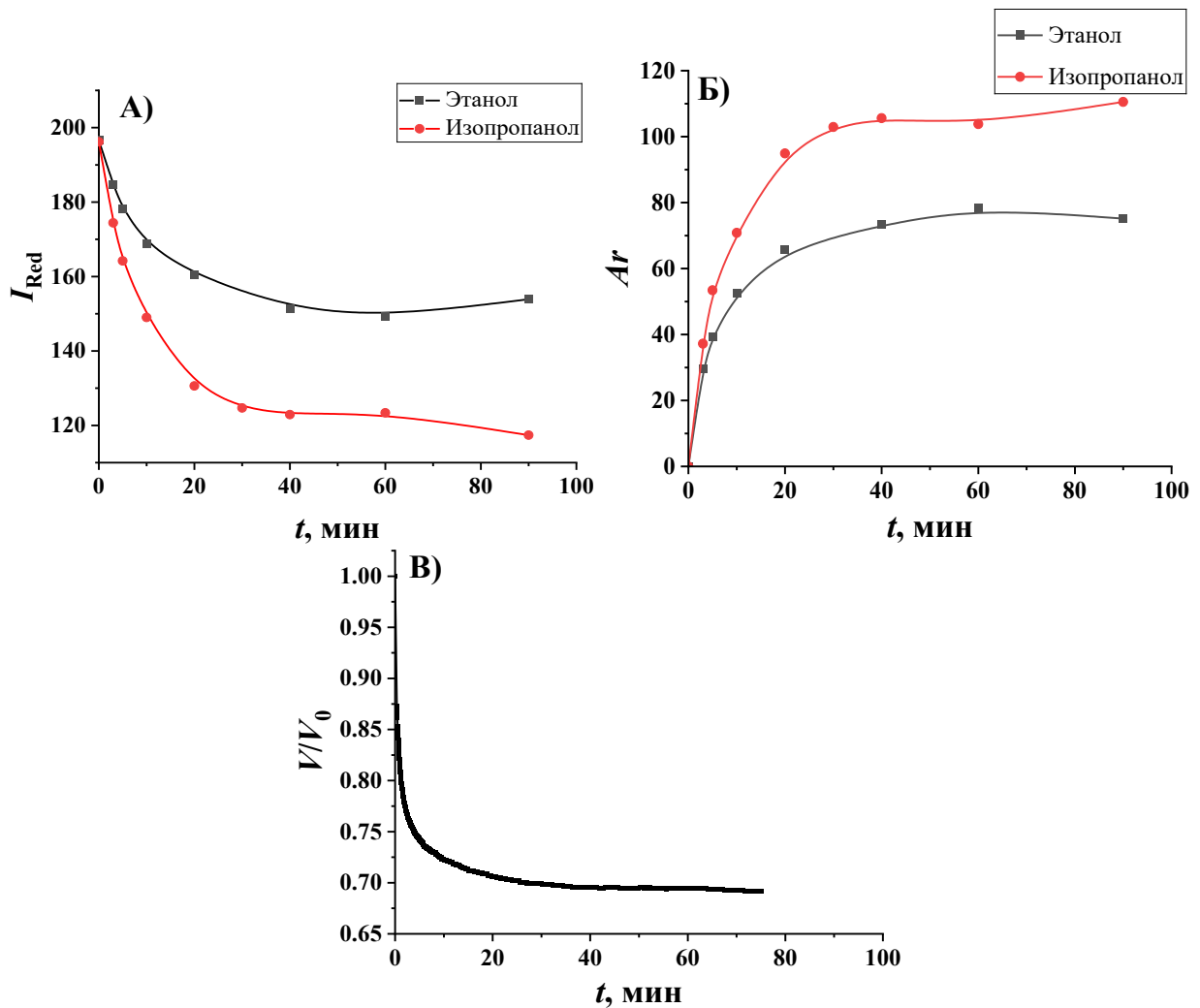


Рисунок 39 – Кинетические кривые изменения координаты Red (А) и величины Ar (Б) при перемещении пленки, выдержанной в солях железа в течение 2 мин, из воды в спирт и кинетическая кривая изменения объема сферических гранул композита «сшитый ПВС – магнетит» в 70 об. % этаноле, полученная методом оптической микрометрии (В)

Форма полученных кинетических кривых, полученных с применением метода цифровой цветометрии (Рисунок 39 А, Б) похожа на форму кривых, зарегистрированных методом оптической микрометрии (Рисунок 39 В) и представляет собой монотонно убывающую или возрастающую функцию, выходящую на равновесие. Видно, что для достижения равновесной величины аналитического сигнала требуется около 40 минут как в случае использования координаты Red, так и в случае величины Ar, что тоже согласуется с результатами, полученными методом оптической микрометрии. Равнозначность двух способов выражения отклика связана, в основном, с достаточно высоким изменением объема геля ПВС при перемещении пленки из воды в этанол или

изопропанол. По той же причине в равной степени возможно проведение измерений как в проходящем, так и в отраженном свете.

Так же, как и в случае метода оптической микрометрии, возможно применение характеристических кинетических поверхностей, позволяющих различать растворенные вещества и определять их концентрацию. Пример такой поверхности для водно-изопропанольной системы представлен на рисунке 40. Однако пока еще не предложена математическая модель, позволяющая проводить подобный анализ, как в методе оптической микрометрии. Поэтому основным способом определения концентрации растворенных веществ является градуировка отклика пленки по стандартным растворам.

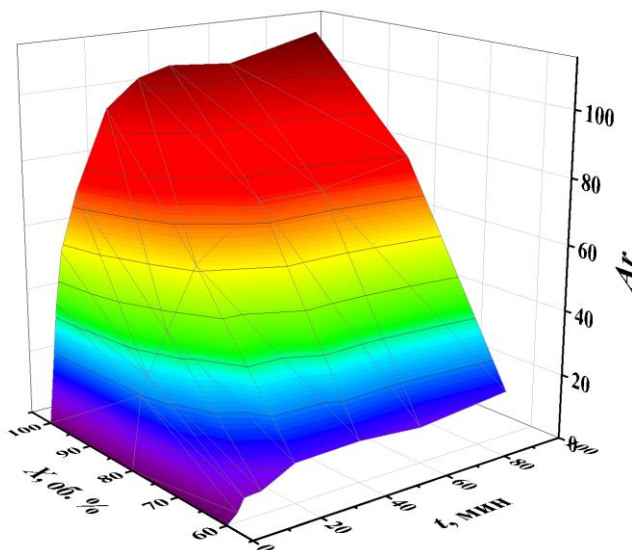


Рисунок 40 – Кинетическая поверхность изменения цветометрического сигнала пленки для системы «вода – изопропанол»

Другим, не менее важным, аспектом применения пленки в анализе является возможность ее многократного применения. В таком случае аналитическая система будет по праву считаться сенсорной, в отличие от тест-систем, где чувствительный элемент является одноразовым. Поэтому в настоящей работе была проведена оценка повторяемости аналитического сигнала одной и той же пленки при ее неоднократном перемещении из воды в спирт. На рисунке 41 представлено графическое отображение результатов измерения отклика пленок при их перемещении из воды в спирт в течение 5 циклов.

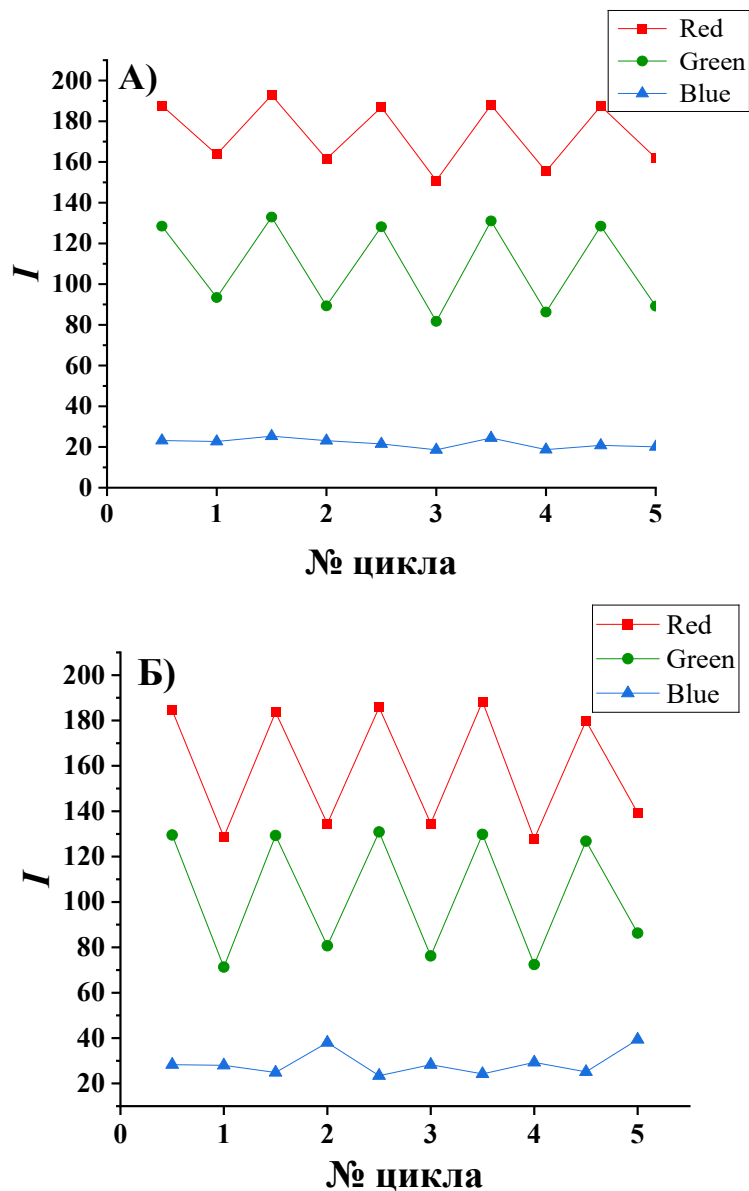


Рисунок 41 – Оценка воспроизводимости сигнала пленки № 2 при нескольких циклах перемещения из воды в этанол (А) и изопропанол (Б)

Видно, что результаты определения величины аналитического сигнала являются достаточно воспроизводимыми для сенсорных систем. При этом наиболее прецизионными являются результаты, получаемые по каналам R и G: относительное стандартное отклонение для интенсивностей данных каналов не превышает 5 %. Относительное стандартное отклонение величины интенсивности канала B может достигать и 10%, что связано с особенностями цветопередачи цифровых фотокамер. При использовании в качестве аналитического сигнала

величины A_r относительное стандартное отклонение, в среднем, составляет 6,8 %. Такое стандартное отклонение является стандартным для современных цифровых фотокамер.

Однако следует помнить, что все измеряемые параметры в рамках метода цифровой цветометрии зависят от качества применяемой фотокамеры, а также освещенности объекта, цветовой температуры, возможности изменения настроек камеры [301], поэтому важно проводить градуировку фотоаппарата по стандартным образцам и не измерять стандартные образцы и анализируемые пробы с помощью разных смартфонов (сканеров, цифровых фотоаппаратов). Также возможно применение специальных производимых в промышленных масштабах приборов – колориметров, позволяющих определять характеристики цветов исследуемых объектов в различных цветовых пространствах. Уже сейчас производятся и продаются приборы для определения общей жесткости воды, анализа металлов и их сплавов и других объектов окружающей среды. Однако стоимость таких приборов соизмерима со стоимостью портативных спектрометров диффузного отражения, и они уступают им по воспроизводимости сигнала. В связи с этим, применение цифровой камеры смартфона, принцип действия которой основан на использовании матрицы Байера, оказывается экономически более выгодным по сравнению с цифровыми колориметрами, поскольку их стоимость как минимум в 3 раза ниже. И все обозначенные ранее недостатки оказываются незначительными при определении макрокомпонентов, что в следующем подразделе будет продемонстрировано при определении содержания глюкозы и фруктозы в образцах натурального мёда.

3 Определение водорастворимых углеводов при регистрации сигнала в отраженном свете

Методом оптической микрометрии была продемонстрирована возможность селективного и достаточно чувствительного определения суммарного содержания глюкозы и фруктозы при анализе пищевых продуктов. Установлено (см. гл. 4), что импрегнирование матрицы поливинилового спирта раствором тетрабората натрия служит приемом, повышающим чувствительность и селективность полимера к 1,2-диолам, к которым относятся и углеводы. Данный раздел посвящен применению описанного ранее подхода к композитным пленкам с использованием метода цифровой цветометрии для регистрации аналитического сигнала.

При разработке методики определения растворимых в воде углеводов необходимо учитывать, что изменение объема полимера при воздействии на них раствора углеводов намного

меньше, чем при воздействии спиртов. Кроме того, как было отмечено в гл. 3, получаемые пленки являются аналогами фотонных кристаллов вследствие наблюдаемой Брэгговской дифракции ЭМ излучения в области длин волн 450 – 500 нм. Поэтому для измерения выбрали установку для регистрации сигнала в отраженном свете, а в качестве меры сигнала – интегральную величину Ar . В качестве фонового раствора, как и в методе оптической микрометрии, использовали фосфатно-боратный буферный раствор со значением pH 8.5 и концентрацией тетрабората натрия 0.05 моль/дм³. При этом время выдержки пленок в растворах составляло 40 мин.

На рисунке 42 представлены зависимости относительных интенсивностей отклика пленок с разным содержанием Fe_3O_4 при их перемещении из фонового раствора в раствор глюкозы с концентрацией 40 ммоль/дм³.

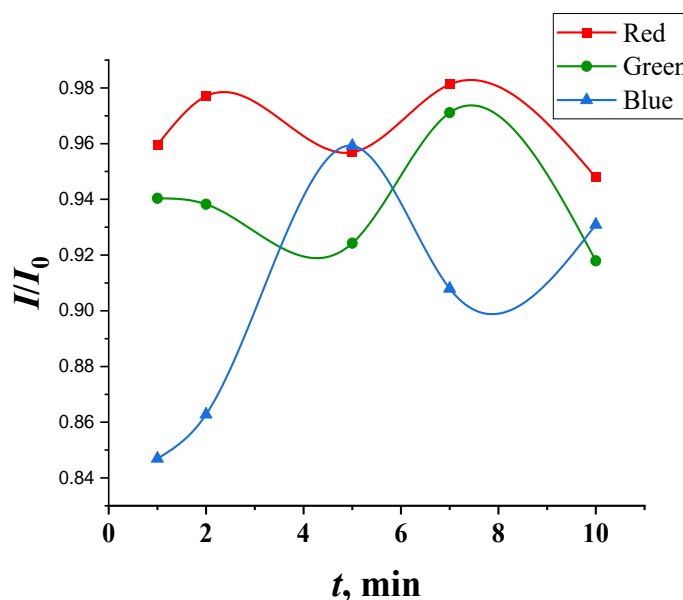


Рисунок 42 – Относительные интенсивности цветowych каналов пленок с разным содержанием частиц Fe_3O_4

Для большей чувствительности анализа требуется, чтобы изменение цветowych координат при перенесении пленок из фонового раствора в исследуемый раствор было максимальным. Поэтому оптимальной для определения углеводов, как и в случае со спиртами, является пленка ПВС, импрегнированная солями железа в течение 2 мин – для нее наблюдали наибольшее изменение цветowych координат.

Далее для выбранной пленки построили концентрационные зависимости отдельных цветowych координат и интегральной величины Ar (Рисунок 43). Заметно, что зависимости

интенсивностей отдельных цветовых каналов не являются монотонными, поэтому не могут использоваться в аналитических целях. Основная причина данного явления – невысокое изменение степени набухания геля ПВС. Наблюдаемый для канала Red заметный максимум на концентрационной зависимости является еще одним косвенным подтверждением наличия фотонно-кристаллических свойств пленки, поскольку сжатие фотонных кристаллов и их аналогов при воздействии аналита приводит к гипсохромному сдвигу максимума в спектрах отражения (см. гл. 1), что отражается в увеличении доли синего цвета, которая фиксируется матрицей фотокамеры. Напротив, зависимость величины сигнала Ar от концентрации является линейной в диапазоне концентраций глюкозы 0 – 60 ммоль/дм³ и описывается уравнением $Ar = 0.27C - 0.43$ с коэффициентом корреляции 0,99 (Рисунок 43 Б).

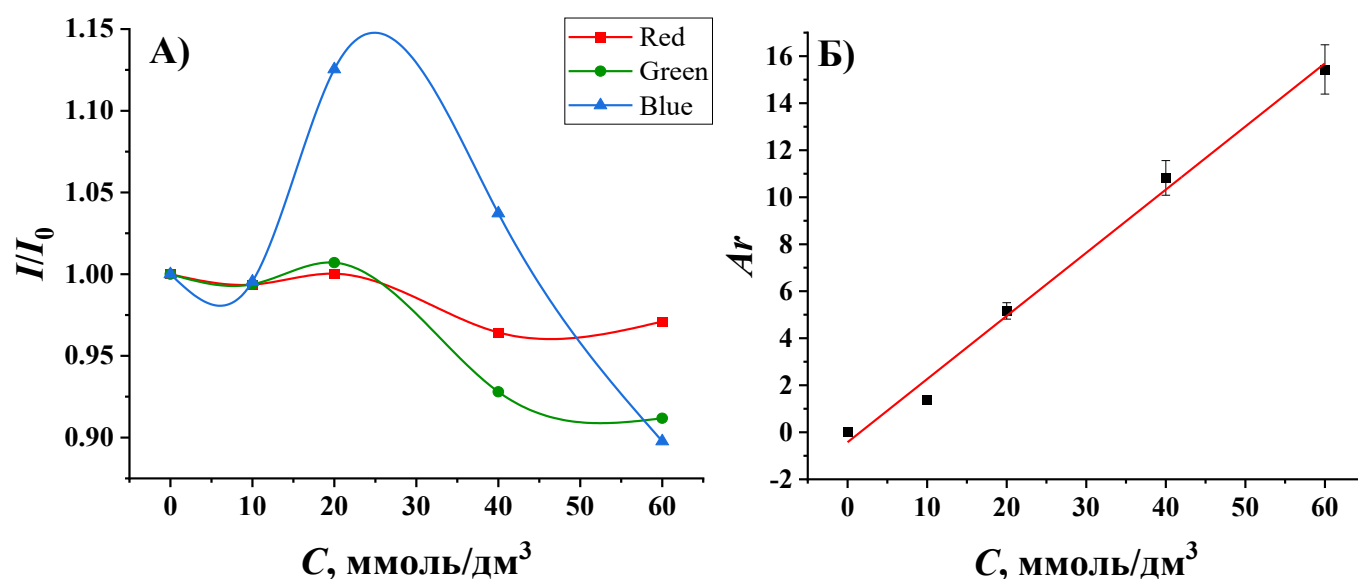


Рисунок 43 – Концентрационные зависимости относительных цветовых координат (А) и интегральной величины Ar (Б) в растворах глюкозы для пленки № 2

Рассчитанные по полученному градуировочному графику пределы обнаружения и определения глюкозы составляет 11.7 и 39 ммоль/дм³, что выше, чем в методе оптической микрометрии, но достаточно для определения суммарного содержания глюкозы и фруктозы в таких объектах, как мед, лекарственные сиропы, продукты для детского питания и пр., где содержание водорастворимых углеводов довольно высоко. Поэтому предложенный подход был апробирован при анализе образцов натурального монофлорного мёда, результаты которого будут изложены в разд. 4.

4 Анализ реальных объектов с применением композитных пленок состава «сшитый ПВС – магнетит»

Метод цифровой цветометрии с применением композитных пленок состава «сшитый поливиниловый спирт – магнетит» был апробирован при определении объемной доли спирта в антисептиках для рук марок Dettol Original © и Sanitelle © на основе этанола. Состав антисептика Dettol Original следующий: этанол (66.2 %), деионизованная вода, глицерин, пропиленгликоль, экстракт Алоэ Вера, витамин Е, функциональные добавки. Состав антисептика Sanitelle: денатурированный этанол (68.0 %), деионизованная вода, пропиленгликоль, сополимер полиэтиленгликоля и полипропиленгликоля, тетрагидроксипропилэтилендиамин, акрилаты, парфюмерная композиция. Для получения аналитического сигнала применяли установку для съемки в проходящем свете, поскольку изменение объема ПВС достаточно существенное (гл. 5, Рисунок 5.6 В). Полученные результаты (таблица 13) сравнивали с заявленными производителями на упаковках, а также проводили валидацию разработанного подхода методом «введено-найдено».

Таблица 13 – Результаты определения объемной доли этанола в антисептиках для рук

Название антисептика	Заявлено производителем, об. %	Найдено* (без добавки), %	Введено, об. %	Найдено* (с добавкой), об. %	$\Delta_{отн.}, \%$
Dettol original	68.0	66 ± 3	10	76 ± 5	3.19
Sanitelle	66.2	65 ± 3	10	75 ± 5	1.32

* $n = 3, P = 0,95$

Видно, что результаты, полученные методом цифровой цветометрии хорошо согласуются с принятыми опорными значениями. Погрешность определения не превышает 4%. Следует отметить, что присутствующие в анализируемых образцах антисептиков не мешают определению спиртов, что может быть связано с образованием сильных межмолекулярных водородных связей в сумме с небольшим размером молекул определяемых спиртов, в то время как многоатомные спирты и их сополимеры не проникают в объем композитных пленок и тем самым не влияют на их равновесный объем и цветометрические параметры пленок. Однако в водных растворах этиленгликоля композит постепенно необратимо обесцвечивается, что не наблюдается в водных

растворах глицерина. Связано это с растворением частиц магнетита за счет образования хелатных комплексов этиленгликоля с двухвалентным железом состава 1 : 3 [302]. С глицерином и более крупными молекулами спиртов подобные комплексы не образуются из-за пространственных затруднений, связанных с координационным числом 6 железа (III) в хелатных комплексах и, как следствие, октаэдрической формой комплекса. Поэтому антисептики, содержащие в своем составе этиленгликоль, нельзя анализировать предложенным методом.

Установку для съемки в отраженном свете использовали для определения суммарного содержания глюкозы и фруктозы в образцах натурального монофлорного мёда. Для анализа выбрали мёд липовый марки «Каждый день» и мёд гречишный марки «Ашан». В качестве независимого метода анализа использовали спектрофотометрический метод по измерению оптической плотности щелочного раствора гексацианоферрата (III) калия («красной кровяной соли») согласно ГОСТ 32167-2013 (п. 6) [303]. Выбор методики для анализа независимым методом обусловлен требованиями ГОСТ 31766-2022 [304], который распространяется на образцы натурального монофлорного мёда. Результаты приведены в таблице 14.

Таблица 14 – Результаты определения суммарного содержания глюкозы и фруктозы в образцах натурального мёда

Образец	Найдено методом цифровой цветометрии*, %	S _r , %	Найдено по ГОСТ 32167-2013 (п. 6)*, %	S _r , %	R, %
Мёд липовый «Каждый день»	51 ± 1	2.7	65 ± 5	8.1	77.9
Мёд гречишный «Ашан»	77 ± 2	2.7	77 ± 6	8.0	100.5

*n = 3, P = 0,95

Из приведенных данных видно, что результаты анализа гречишного меда, полученные методом цифровой цветометрии и независимым методом, хорошо согласуются между собой. Однако результаты анализа образца липового меда, полученные разными методами, не совпадают. Причина такого различия может заключаться в том, что гексацианоферрат (III) калия – реактив, который взаимодействует практически со всеми восстановителями, содержащимися в образце меда (включая оксиметилфурфурол), в то время как ПВС, импрегнированный тетраборатом натрия,

откликается исключительно на молекулы, содержащие *цис*-диольные фрагменты (см. гл. 4). Нельзя не отметить тот факт, что относительное стандартное отклонение предложенного цветометрического метода меньше, чем у фотометрического метода, предложенного в ГОСТе, и у метода оптической микрометрии (гл. 4) при условии, что измерение пробы осуществляют с помощью одной и той же пленки (в условиях повторяемости). Таким образом, предложенный для определения сахаров способ является более селективным по сравнению с предложенным в нормативном документе, а значит, является более подходящим средством для выявления фальсификатов. Однако следует помнить, что основной показатель, с помощью которого возможно однозначное выявление фальсификата меда – наличие в нем сахарозы в концентрациях, превышающих допустимые согласно ТУ. В настоящее время появился новый подход безреагентного определения содержания сахарозы, основанный на измерении диффузного отражения ИК- и УФ-излучения непосредственно от образца испытуемого мёда [305]. Тем не менее, предложенный в настоящей работе более простой и дешевый метод позволит в будущем создать чувствительные сенсорные системы и для определения сахарозы. Более того, метод сопоставим по прецизионности с методом оптической микрометрии, что делает его более доступным аналитическим средством в дальнейшем для создания новых сенсорных систем, которые будут применяться во внелабораторном анализе и для определения других веществ.

5 Выводы из главы 5

Разработан новый метод анализа водных и водно-органических систем с применением композитных пленок состава «сшитый поливиниловый спирт – магнетит». В качестве способа регистрации аналитического сигнала использовали метод цифровой цветометрии. Для получения фотоизображений пленок было сконструировано 2 установки, которые позволяют осуществлять получение фотоизображения чувствительного элемента как в отраженном, так и в проходящем свете. При этом наиболее оптимальным способом обработки является применение цветового пространства RGB с расчетом интегральной величины A_r , которая используется в качестве аналитического сигнала. Наиболее подходящей для использования в аналитических целях является пленка, которая была получена путем импрегнирования исходной пленки в растворе солей железа (III) и железа (II) в течение 2 мин.

Был предложен новый подход к анализу водно-спиртовых смесей на основе этанола и изопропанола как наиболее встречающихся в быту спиртов. Показано, что измерения подобных

систем удобно проводить в проходящем свете ввиду большого изменения степени набухания, используя как величину A_r , так и интенсивность канала Red, при этом время достижения равновесного аналитического сигнала составляет 40 мин. При оценке воспроизводимости сигнала одной и той же пленки установлено, что пленка может быть использована для анализа на протяжении как минимум 5 измерительных циклов. Относительное стандартное отклонение величины A_r при этом равно 6.8 %. На основании полученной величины определили пределы обнаружения спиртов, которые составили 63 и 24 об. % для этанола и изопропанола соответственно. Впоследствии пленки были апробированы при анализе антисептиков для рук, где методом «введено-найденно» была продемонстрирована высокая правильность метода.

Подход, предложенный для определения углеводов методом оптической микрометрии, был применен в рамках метода цифровой цветометрии с использованием композитных пленок состава «сшитый ПВС – магнетит». При этом предел обнаружения глюкозы и фруктозы составил 11.7 ммоль/дм³, что выше, чем в методе оптической микрометрии. Однако величина относительного стандартного отклонения при этом в обоих случаях не превышает 3 %. Ввиду того, что для цифровой цветометрии в качестве измерительного устройства может использоваться обычный бытовой смартфон, снабженный цифровой фотокамерой, разработанный способ определения суммарного содержания глюкозы и фруктозы является достаточно простым и дешевым. Стоит отметить, что селективность к водорастворимым углеводам обоих методов выше, чем у аттестованного феррицианидного спектрофотометрического метода, поэтому они могут применяться, в частности, для выявления фактов фальсификации натурального меда.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках настоящей работы были предложены недорогие и простые методы определения водорастворимых в воде веществ, основанные на применении набухающих полимеров и композитов на их основе в качестве чувствительных элементов. Метод оптической микрометрии, ранее применяемый лишь для модельных бинарных растворов, нашел свое применение и для анализа реальных объектов. Это было продемонстрировано при анализе образцов мёда и натуральных сиропов. В качестве перспектив развития направления можно выделить несколько аспектов. Во-первых, применение поливинилового спирта в качестве чувствительного набухающего элемента может являться хорошим «трамплином» для перехода к применению в данных целях материалов из природных полимеров, таких как крахмал, целлюлоза, хитозан и пр. Во-вторых, способ модификации подобных полимеров путем их импрегнирования подходящими дешевыми реагентами, показавший свою эффективность при определении углеводов, может быть распространен и на определение других природных веществ. С другой стороны, перспективы в данном направлении могут быть связаны и с усовершенствованием существующего оборудования и его миниатюризации. Так, вместо больших микроскопов, применяемых в методе оптической микрометрии, вполне возможно обойтись обычной линзой с достаточной увеличительной способностью и использовать в качестве измерительного устройства обычный смартфон.

В то же самое время, отклик, связанный с изменением степени набухания чувствительных полимеров, может быть трансформирован в оптический сигнал, проявляющийся в изменении окраски композитных полимерных пленок. Так, впервые метод цифровой цветометрии был применен к регистрации сигнала композитных пленок состава «сшитый ПВС – магнетит». Установлено, что композитные пленки подобного состава являются подходящими материалами для анализа водно-спиртовых систем в большей степени, чем для анализа растворов электролитов, поскольку для низших спиртов возможно определение растворенных в воде веществ. Наиболее подходящими объектами для анализа являются антисептики, дезинфицирующие средства, парфюмерные изделия. Импрегнирование ПВС раствором тетрабората натрия делает метод возможным и для определения углеводов в образцах пищевых продуктов, как это было показано при анализе образцов натурального монофлорного мёда.

На данный момент недостатками предложенного нового подхода остаются долгое время достижения равновесия, а также сложность анализа окрашенных водных сред. Данные проблемы могут быть решены путем уменьшения толщины используемых пленок в разумных пределах (т.е.

без потери прочности пленки), а также применение подхода с вычитанием аналитического цветового сигнала, получаемого от самой пробы. Другим возможным способом решения проблемы работы с окрашенными средами может служить калибровка фотокамеры по стандартным шаблонам, с помощью которых возможно было бы нахождение поправочных коэффициентов на цвет пробы. Наконец, как и метод оптической микрометрии, подход может применяться не только с чувствительными матрицами из ПВХ, но и с другими полимерными матрицами. Также возможно и изменение природы внедряемых в полимерный гель наночастиц. Следовательно, применение композитных пленок на основе набухающих полимеров в сочетании с цифровой цветометрией является новым шагом для развития внелабораторного анализа в будущем. Планируется создание фотонно-кристаллических матриц на основе ПВХ или его аналогов и частиц Fe_3O_4 , что в будущем позволит повысить чувствительность предложенных подходов для определения еще более низких концентраций аналитов.

ВЫВОДЫ

1. Предложен новый способ формирования чувствительного материала для определения содержания углеводов в водных растворах методом оптической микрометрии, основанный на формировании частиц магнетита в гранулах сшитого ПВС в насыщенных парах аммиака с последующим импрегнированием гранул раствором тетрабората натрия. Проведено исследование влияния концентрации солей железа (II) и железа (III) на количество образующегося в полимерном геле Fe_3O_4 . Полученные образцы композитов охарактеризованы методами ИК-спектроскопии и магнетохимии.

2. Изучено влияние кислотности на степень набухания импрегнированного тетраборатом натрия композитного материала на основе сшитого ПВС. Найдено оптимальное значение pH и концентрация тетрабората натрия в буферном растворе для суммарного определения содержания глюкозы и фруктозы в присутствии сахарозы, а также лактозы в отсутствии моносахаридов. Предел обнаружения глюкозы и фруктозы составляет 7.9 ммоль/дм^3 , а лактозы – 17.8 ммоль/дм^3 . Пределы определения глюкозы и фруктозы составляют 26.3 ммоль/дм^3 , а предел определения лактозы – 59 ммоль/дм^3 . Показано влияние времени контакта фаз на величину аналитического сигнала. Установлено оптимальное количество внедряемого в гранулы магнетита.

3. Продемонстрирована принципиальная возможность применения разработанного способа определения суммарного содержания глюкозы и фруктозы в пищевых продуктах на примере образцов натурального меда и сиропов.

4. Предложен новый способ получения аналогов фотонных кристаллов на основе пленок из сшитого поливинилового спирта, заключающийся в формировании частиц магнетита в насыщенных парах аммиака в присутствии постоянного магнитного поля. Полученные композитные пленки исследованы методами спектрофотометрии и спектроскопии диффузного отражения.

5. Впервые при работе с композитными пленками состава «сшитый поливиниловый спирт – магнетит» в качестве метода измерения аналитического сигнала применена цифровая цветометрия с использованием в качестве измерительного устройства смартфона. Сконструированы устройства для измерения цветометрических параметров композитной пленки в проходящем и отраженном свете. Продемонстрировано изменение аналитического сигнала при варьировании состава растворов сильных электролитов и спиртов. Исследовано поведение пленок, импрегнированных раствором тетрабората натрия, в растворах глюкозы. Проведена апробация предложенного

подхода при определении объемной доли спирта в антисептиках для рук и при определении суммарного содержания глюкозы и фруктозы в образцах натурального мёда.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Статьи в рецензируемых научных изданиях, соответствующих требованиям Положения о присуждении ученых степеней в ФГБУН Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН:

1 *Большаков Е. С., Щемелев И. С., Иванов А.В., Козлов А.А.* Фотонные кристаллы и их аналоги как средство химического анализа (обзор) // Журн. аналит. химии. 2022. Т. 77, № 10. С. 875–898 (*Bolshakov E. S., Shchemelev I. S., Ivanov A. V., Kozlov A. A.* Photonic crystals and their analogues as tools for chemical analysis (a review) // *J. Anal. Chem.* 2022. V. 77. № 10. P. 1215–1235).

2 *Щемелев И. С., Староверова А. В., Иванов А. В., Феропонтов Н. Б.* Применение полиэлектролитов для определения концентрации сахарозы в растворе методом оптической микрометрии // Сорбц. хромат. процессы. 2021. Т. 21, № 6. С. 841–849.

3 *Щемелев И. С., Смирнова М. А., Иванов А. В., Феропонтов Н. Б.* Применение комплексообразующего импрегнированного поливинилового спирта для определения углеводов методом оптической микрометрии // Журн. коорд. химии. 2022. Т. 48, № 10. С. 625–631 (*Shchemelev I. S., Smirnova M. A., Ivanov A. V., Ferapontov N. B.* Application of complex forming impregnated polyvinyl alcohol for the determination of carbohydrates by optical micrometry // *Russ. J. Coord. Chem.* 2022. V. 48, № 10. P. 638–643).

4 *Shchemelev I. S., Khasanov D. S., Smirnova M. A., Ivanov A. V., Ferapontov N. B., Tokmachev M. G.* Determination of reducing carbohydrates in natural honey samples by optical micrometry method // *СТА.* 2022. V. 9, № 4. 20229417.

5 *Щемелев И.С., Зиновьев Н.А., Иванов А.В., Феропонтов Н.Б., Михеев И.В., Гагарин А.Н.* Сенсорный гранулированный материал на основе импрегнированного композита «сшитый поливиниловый спирт – магнетит» для определения углеводов методом оптической микрометрии // *Зав. лаб. диагн. матер.* 2024. Т. 90, № 6. С. 5–14.

6. *Shchemelev I.S., Ivanov A.V., Ferapontov N.B.* Composite “cross-linked polyvinyl alcohol-magnetite” as a stimuli-responsive matrix for optical methods // *Molecules.* 2024. V. 29. 2794.

7. *Щемелев И.С., Зиновьев Т.В., Иванов А.В., Феропонтов Н.Б.* Цифровой цветометрический анализ водных и водно-органических систем с применением композитных пленок «сшитый поливиниловый спирт – магнетит» // Журн. аналит. химии. 2024. Т. 7, № 9. С. 960–970. (*Shchemelev I.S., Zinov'ev T.V., Ivanov A.V., Ferapontov N.B.* Digital colotimetric analysis of aqueous and aqueous-

organic systems using “polyvinyl alcohol – magnetite” hydrophilic composite films // J. Anal. Chim. 2024. V. 7, № 9. P. 1204–1213.)

8. Щемелев И.С., Иванов А.В., Феропонтов Н.Б. Применение сенсорных композитных пленок «поливиниловый спирт – магнетит» для цифрового цветометрического определения глюкозы и фруктозы в меде // Журн. неорг. химии. 2025. Т. 70, № 10. С. 1428–1436. (*Shchemelev I.S., Ivanov A.V., Ferapontov N.B. The use of polyvinyl alcohol – magnetite sensing composite films for the digital image colorimetric determination of glucose and fructose in honey // Rus. J. Inorg. Chem. 2025. V. 70, № 10. P. 1613–1620.*)

Прочие статьи:

1 Щемелев И. С., Феропонтов Н. Б., Иванов А. В. Кинетические аспекты определения содержания углеводов в водных растворах методом оптической микрометрии // Науч. вестн. СамГУ. 2021. № 3(127). С. 14–19.

2 Щемелев И. С., Староверова А. В., Феропонтов Н. Б., Иванов А. В. Определение сахарозы в растворах методом оптической микрометрии с применением нового композита «поливиниловый спирт – магнетит» / Инновационные материалы и технологии: материалы Междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых, г. Минск, 19–21 янв. 2021 г. – Минск : БГТУ, 2021. – С. 395–398.

Тезисы докладов на всероссийских и международных конференциях:

1 Щемелев И. С. Дистанционный метод определения растворимых в воде веществ с применением композитов состава «ПВС – магнетит» / Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2020» [Электронный ресурс] / Отв.ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. – Электрон. текстовые дан. (1500 Мб.) – М.: МАКС Пресс, 2020. – Режим доступа: https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2020/index.htm.

2 Щемелев И. С., Феропонтов Н. Б., Иванов А. В. Определение составов водных растворов в ячейке и потоке с применением композита «ПВС – магнетит» / Проблемы теоретической и экспериментальной химии. Тез. докл. XXX Росс. молодежной научной конф. с международным участием, посвященной 100-летию Уральского федерального университета. Екатеринбург, 6-9 октября 2020 г. — Екатеринбург: Изд-во Уральского ун-та, 2020. — С. 155–155.

3 Щемелев И. С. Определение сахарозы в растворе методом оптической микрометрии с помощью гранулированного сильнокислотного катионита / Тез докл. Международ. науч.

конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов -2021», Москва, МГУ, 12 – 23 апр. 2021. – М.: Перо, 2021. – С. 109.

4 *Щемелев И. С., Иванов А. В., Ферапонтов Н. Б.* Поиск сенсорного элемента для определения концентрации сахарозы в водных растворах методом оптической микрометрии. / Проблемы теоретической и экспериментальной химии. Тез. докл. XXXI Росс. молодежной научной конф. с междунар. участием, УрФУ, 20 – 23 апр. 2021 г. — Екатеринбург: Изд.-полигр. центр УрФУ, 2021. — С. 121.

5 *Щемелев И. С., Староверова А. В., Ферапонтов Н. Б., Иванов А. В.* Контроль содержания глюкозы и сахарозы в водных растворах методом оптической микрометрии / Тез. докл. IX Всерос. конф. с межд. участием «ФАГРАН – 2021». Воронеж, ВГУ, 4–7 окт. 2021. – Воронеж : Изд-во ВГУ, 2021. – С. 571–573.

6 *Щемелев И. С., Иванов А. В.* Набухание сенсорного материала на основе поливинилового спирта, импрегнированного тетраборатом натрия, в растворах углеводов / Проблемы теоретической и экспериментальной химии. Тез докл. XXXII Рос. молодеж. науч. конф. с международ. участием, посвящ. 110-летию со дня рожд. проф. А. А. Тагер, Екатеринбург, 19–22 апр. 2022 г. – Екатеринбург: Изд-во Уральского ун-та, 2022. – С. 94.

7 *Щемелев И. С., Иванов А. В., Ферапонтов Н. Б.* Определение концентрации сахаров в водных растворах методом оптической микрометрии на основе кинетики набухания сшитого импрегнированного поливинилового спирта / Тез. докл. IV Съезда аналитиков России, Москва, 26 – 30 сен. 2022 г. – М. : ОНТИ ГЕОХИ РАН, 2022. – С. 242.

8 *Щемелев И. С., Хасанов Д. С., Иванов А. В., Ферапонтов Н. Б.* Гранулированный импрегнированный поливиниловый спирт как сенсорный элемент для определения восстанавливающих сахаров методом оптической микрометрии / Тез. докл. IV Съезда аналитиков России, Москва, 26 – 30 сен. 2022 г. – М. : ОНТИ ГЕОХИ РАН, 2022. – С. 243.

9 *Щемелев И. С., Смирнова М. А., Староверова А. В.* Полимерный метаматериал «ПВС – магнетит» как сенсорный элемент для определения концентрации веществ в водных растворах / Тез. докл. XIII Конф. молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, ИОНХ РАН, 3 – 7 апр. 2023 г. – М. : ООО «МЕСОЛ», 2023. – С. 77.

10 *Щемелев И.С., Иванов А.В., Зиновьев Т.В., Ферапонтов Н.Б.* Цифровая цветометрия как способ регистрации аналитического отклика композитных сенсорных матриц / Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях: Всерос. конф. и шк.-конф. молодых ученых, г. Севастополь, 15 – 22 окт. 2023 г. – Севастополь: ИФХЭ РАН, 2023. – С. 159–160.

11. *Щемелев И.С., Гончаров И.А.* Анализ водно-спиртовых систем с помощью сенсорных композитных пленок «сшитый поливиниловый спирт – магнетит» / Тез. докл. XIV Конф. молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, ИОНХ РАН, 9 – 12 апр. 2024 г. – М. : ООО «МЕСОЛ», 2024. – С. 75.

12. *Щемелев И.С., Иванов А.В., Ферапонтов Н.Б.* Цифровое цветометрическое определение глюкозы в водных растворах с помощью композитных пленок состава «сшитый поливиниловый спирт – магнетит» / Тез. докл. XV Конф. молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, ИОНХ РАН, 8 – 11 апр. 2025 г. – М. : ООО «МЕСОЛ», 2025. – С. 81.

БЛАГОДАРНОСТИ

*Автор работы выражает глубочайшую благодарность д.х.н., в.н.с. **Ферапонтову Н.Б.** за неоценимую помощь на протяжении всех 6 лет выполнения работы в поиске, обсуждении и систематизации литературных источников, планировании экспериментов, обсуждении и интерпретации полученных данных, подготовке публикаций и выступлений с докладами. Также автор выражает благодарности: к.ф.-м.н., доц. **Токмачеву М.Г.** за предоставленное программное обеспечение, позволяющее проводить обработку данных в рамках метода оптической микрометрии, к.х.н., с.н.с. **Гавлиной О.Т.** за консультации, к.х.н., доц. **Михееву И.В.** за помощь при регистрации ИК-спектров исследуемых полимеров, к.х.н., доц. **Васильеву А.В.** за регистрацию кривых намагничивания исследуемых образцов, а также к.х.н. **Постникову В.А.** за ценную помощь при обсуждении ряда экспериментов с гидрофильными полимерами. Кроме того, выражается благодарность студентам, которые внесли свой вклад в выполнение данной работы: Староверовой А.В., Смирновой М.А., Бельковой Д.С., Хасанову Д.С., Зиновьеву Т.В., Зиновьеву Н.А. Отдельное спасибо к.х.н. Большакову Е.С. и к.х.н. Фурлетову А.А. за помощь в освоении метода спектроскопии диффузного отражения. Отдельная благодарность выражается родным, близким и друзьям, оказывающим моральную и материальную поддержку на протяжении всех лет обучения в аспирантуре.*

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ВР	фаза внешнего раствора полимерного геля
КУ-2	сульфокатионит на основе поли(стирола- <i>co</i> -дивинилбензола)
КБ	карбокисильный катионит на основе полиметакриловой кислоты
МОМ	метод оптической микрометрии
ПВС	поливиниловый спирт
ПР	фаза полимерного раствора полимерного геля
СДО	спектроскопия диффузного отражения
СЗО	спектроскопия зеркального отражения
ФЗЗ	фотонная запрещенная зона
ФК	фотонный кристалл
<i>Ar</i>	интегральная величина, связывающая между собой цветные координаты RGB
<i>I</i>	Цветовая координата в одном из цветовых каналов пространства RGB
<i>C</i>	Молярная концентрация, моль/дм ³ (ммоль/дм ³)
<i>t</i>	время контакта сенсорного элемента с исследуемым раствором, с
<i>V</i>	объем сферической полимерной гранулы в текущий момент времени, пкс ³
<i>V₀</i>	объем сферической полимерной гранулы в воде (в фоновом растворе), пкс ³

Список литературы

-
- 1 *Шабанова Н.А.* Золь-гель технологии. Нанодисперсный кремнезем. М.: Бином, 2012. – 328 с.
 - 2 *Fathi F., Rashidi M.-R., Pakchin P.S., Ahmadi-Kandjani S., Nikiniazi A.* Photonic crystal based biosensors: emerging inverse opals for biomarker detection // *Talanta*. 2021. V. 221. 121615.
 - 3 *Kuo W.-K., Weng H.-P., Hsu J.-J., Yu H.H.* Photonic crystal-based sensors for detecting alcohol concentration // *Appl. Sci*. 2016. V. 6, No 3. 67.
 - 4 *Zhang Yu., Sun Yi., Liu J., Guo P., Cai Zh., Wang J.-J.* Polymer-infiltrated SiO₂ inverse opal crystals for colorimetrically selective detection of xylene vapors // *Sens. Actuators, B*. 2019. V. 291. P. 67–73.
 - 5 *Zhan Q., Qin P., Jiang Yu., Heinke L.* Optical sensor array of metal-organic-framework-based inverse opal film for the detection and identification of various alcohols // *Sens. Actuators, B*. 2023. V. 393. 134271.
 - 6 *Pereira C. F., Sales M. G. F., Frasco M. F.* A molecularly imprinted polymer based on an inverse opal structure for sensing D-dimer as the point-of care // *Talanta*. 2022. V. 243. 123387.
 - 7 *Zhang Yu., Qiu J., Gao M., Li P., Gao L., Heng L., Tang B. Zh., Jiang L.* A visual film sensor based on silole infiltrated SiO₂ inverse opal photonic crystal for detecting organic vapors // *J. Mater. Chem. C*. 2014. V. 2. № 42. P. 8865–8872.
 - 8 *Zhang Yu., Qiu J., Hu R., Li P., Gao L., Heng L., Tang B. Zh., Jiang L.* A visual and organic vapor sensitive photonic crystal sensor consisting of polymer-infiltrated SiO₂ inverse opal // *Phys. Chem. Chem. Phys*. 2015. V. 17. № 15. P. 9651–9658.
 - 9 *Nishijima Y., Ueno K., Juodkazis S., Mizeikis V., Misawa H., Tanimura T., Maeda K.* Inverse silica opal photonic crystals for optical sensing applications // *Optics Express*. 2007. V. 15. № 20. P. 12979–12988.
 - 10 *Li H., Xu Zh., Sun N.* Porphyrin-infiltrated SiO₂ inverse opal photonic crystal as fluorescence sensor for selective detection of trace mercury ion // *Opt. Mater.* – 2021. – V. 122B. – 111696.
 - 11 *Большаков Е.С., Гончаров И. А., Иванов А. В.* Спектроскопия диффузного отражения как метод исследования формирования фотонно-кристаллических матриц / Тез. докл. IV Съезда аналитиков России, Москва, 26–30 сентября 2022 г. – М. : ОНТИГЕОХИРАН, 2022. – С. 201.

12 *Kushnir S. E., Sapoletova N. A., Roslyakov I. V., Napolskii K. S.* One-dimensional photonic crystal with nonbranched pores prepared via phosphorus acid anodizing of aluminium // *Nanomaterials*. 2022. V. 12. № 9. 1548.

13 *Ashurov M., Gorelik V., Napolskii K., Klimonsky S.* Anodic alumina photonic crystals as refractive index sensors for controlling the composition of liquid mixtures // *Photonic Sens.* 2020. V. 10. № 2. P. 147–154.

14 *Росляков И. В., Напольский К. С., Столяров В. С. Карнов Е. Е., Ивашиев А. В., Суртаев В. Н.* Тонкопленочная платформа для химических газовых сенсоров // *Микроэлектрон.* 2018. Т. 47. № 4. С. 7–15.

15 *Тагер А.А.* Физико-химия полимеров. 4-е изд. – М.: Научный мир, 2007. – 576 с.

16 *Fu L., Yu A., Lai G.* Conductive hydrogel-based electrochemical sensors: a soft platform for capturing analyte // *Chemosensors*. 2021. V. 9. № 10. 282.

17 *Dai J., Zhao H., Lin X., Liu S., Fei T., Zhang T.* Design strategy for ultrafast-responsive humidity sensor based on gel polymer electrolytes and application for detecting respiration // *Sens. Actuators, B*. 2020. V. 304. 127270.

18 *Kang T.-G., Park J.-K., Yun G.-H., Choi H.H., Lee H.-J., Yook J.-G.* A real-time humidity sensor based on a microwave oscillator with conducting polymer PEDOT:PSS film // *Sens. Actuators, B*. 2019. V. 282. P. 145–151.

19 *Zhuang Zh., Li Yu., Qi D., Zhao Ch. Na H.* Novel polymeric humidity sensors based on sulphonated poly(ether ether ketone)s: influence of sulfonation degree on sensing properties // *Sens. Actuators, B*. 2017. V. 242. P. 801–809.

20 *Hamouche H., Makhlouf S., Chaouchi A., Laghrouche M.* Humidity sensor based on keratin bio polymer film // *Sens. Actuators, A*. 2018. V. 282. P. 132–141.

21 *Li X., Falcone N., Hossain M.N., Kraatz H.-B., Chen X., Huang H.* Development of a novel label-free impedimetric electrochemical sensor based on hydrogel/chitosan for the detection of ochratoxin A // *Talanta*. 2021. V. 226. 1222183.

22 *Singh R., Singh M.* Molecularly imprinted electrochemical sensor for highly selective and sensitive determination of artificial sweetener Acesulfame-K // *Talanta Open*. 2023. V. 7. 100194.

23 *Hu F., Hu H., Li Yu., Wang X., Shi X.* Signal amplification strategy by chitosan-catechol hydrogel modified paper electrode for electrochemical detection of trace arsenite // *Sens. Actuators, B*. 2024. V. 400A. 134836.

24 *Marcisz K., Kaniewska K., Romanski J., Stojek Z., Karbarz M.* Monolayer of microgel particles based on poly(acrylic acid) modified with dopamine for electro

25 *Yu H.A., Lee J., Lewis S.W., Silvester D.S.* Detection of 2,4,6-trinitrotoluene using a miniaturized, disposable electrochemical sensor with an ionic liquid gel-polymer electrolyte film // *Anal. Chem.* 20178. V. 89. № 8. P. 4729–4736.

26 *Sun G., Sun W., Liu J., Zha X., Lu Sh., Wang Ya.* Chitosan-based hydrogel functionalized with Fe(II) phtalocyanine for butylated hydroxyanisole determination // *Inorg. Chem.* 2024. V. 63. № 37. P. 17263–17273.

27 *Park H., Lee J.-Yo., Kim D.-Ch., Koh Yo., Cha J.* Hydrogel-based electrochemical sensor for non-invasive and continuous glucose monitoring / in “Int. Conf. on Nano-Bio Sensing, Imaging and Spectroscopy” / Choo J., Park S.-H. Washington DC: Proc. of SPIE, 2017. V. 10324. 1032405.

28 *Azevedo S.D., Lakshmi Dh., Chianella I., Whitcombe M.J., Karim K., Ivanova-Mitseva P.K., Subrahmanyam S., Piletsky S.A.* Molecularly imprinted polymer-hybrid electrochemical sensor for the detection of β -estradiol // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. № 39. P. 13917–13923.

29 *Iacob B.-C., Bodoki E., Florea A., Bodoki A.E., Oprean R.N.* Simultaneous enantiospecific recognition of several β -blocker enantiomers usind molecularly imprinted polymer-based electrochemical sensor // *Anal. Chem.* 2015. V. 87. № 5. P. 2755–2736.

30 *Kumari P., Kumar A., Yadav A., Gupta G., Gupta Ga., Shivagan D.D., Bapna K.* Chitosan-based highly sensitive viable humidity sensor for human health monitoring // *ACS Omega.* 2023. V. 8. № 42. P. 39511–39522.

31 *Wen Yu., Sun D., Li J., Ostovan A., Wang X., Ma J., You J., Muhammad T., Chen L., Arabi M.* The metal- and covalent-organic frameworks-based molecularly imprinted polymer composites for sample pretreatment // *TrAC.* 2024. V. 178. 117830.

32 *Bhandari S.* Polymer/carbon composites for sensor application / in “Carbon –containing polymer composites. Springer series on polymer and composite materials”. Singapore: Springer, 2018. P. 505–531.

33 *Sudheep C.V., Verma A., Jasrotia P., Hmar J.J.L., Gupta R., Verma A.S., Jyoti, Kumar A., Kumar T.* Revolutionazing gas sensors: the role of composite materials with conducting polymers and transition metal oxides // *Res. Chem.* 2024. V. 7. 101255.

34 *Елисеев А.А., Лукашин А.В.* Функциональные наноматериалы / Под ред. Ю.Д. Третьякова. М.: Наука, 2015. 432 с.

35 *Millán-Santiago J., Casado-Carmona F.A., Lucena R., Cárdenas S.* Polymeric nanocomposites as sorbents in environmental water analysis, a close view to the synthesis and potential applications // *Curr. Op. Environ. Sci. Health.* 2022. V. 25. 100320.

36 *Reyes-Gallardo E.M., Lucena R., Cárdenas S. Valcárcel M.* Polymer – nanoparticles composites in bioanalytical sample preparation // *Bioanalysis.* 2015. V. 7. № 14. P. 1723–1730.

37 *Merlo F., Colucci F., De Soricellis G., Rinaldi F., Calleri E., Profumo A., Speltini A.* Carbon nanotubes in high internal phase emulsion polymer composite for packed-cartridge micro-solid-phase extraction of fluoroquinolones in urine // *Adv. Sample Prep.* 2024. V. 9. 100103.

38 *Miri M.G., Khajeh M., Oveisi A.R., Bohlooli M.* Urea-based porous organic polymer/graphene oxide hybrid as a new sorbent for highly efficient extraction of bovine serum albumin prior to its spectrophotometric determination // *Spectrochim. Acta, A.* 2018. – V. 205. P. 200–206.

39 *Amini Sh., Kandeh S.H., Ebrahimzadeh H., Khdayari P.* Electrospun composite nanofibers with silver nanoparticles for extraction of trace heavy metals from water and rice samples: an highly efficient and reproducible sorbent // *Food Chem.* 2023. V. 420. 136122.

40 *Alizadeh R., Balqise mashalavi, Faal A.Ye., Seidi Sh.* Development of ultrasound assisted dispersive micro solid phase extraction based on CuO nanoplate-polyaniline composite as a new sorbent for insecticides analysis in wheat samples // *Microchem. J.* 2021. V. 168. 106422.

41 *You R., Wang H., Wang Ch., Huang J., Zhu H., Liu Yu., Zhang J.-H., Liu J., Yu X., Lu Yu.* Bacterial cellulose loaded with silver nanoparticles as a flexible, stable and sensitive SERS-active substrate for detection of the shellfish toxin DTX-1 // *Food Chem.* 2023. V. 427. 136692.

42 *Prosuntsova D.S., Ananieva I.A., Nesterenko P.N., Shpigun O.A.* Microspherical polystyrene-divinylbenzene particles hybridized with eremomycin stabilized gold nanoparticles as a stationary phase for chiral liquid chromatography // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2022. Т. 88. № 12. С. 14–20.

43 *Чукурова Н.Ю., Просунцова Д.С., Ставрианиди А.Н., Староверов С.М., Ананьева И.А., Смоленков А.Д., Чернобровкина А.В.* Новые многофункциональные сорбенты для ВЭЖХ на основе различных матриц, модифицированных эремомицином // *Журн. аналит. химии.* 2023. Т. 78. № 5. С. 438–450.

44 *Просунцова Д.С.* Синтез и исследование сорбентов на основе сополимера стирола и дивинилбензола, модифицированных наночастицами золота, для ВЭЖХ. Дисс. ... канд. хим. наук. М.: 2023. 179 с.

45 Si T., Lu X., Zhang H., Liang X., Wang Sh., Guo Yo. A new strategy for the preparation of core-shell MOF/polymer composite material as the mixed-mode stationary phase for hydrophilic interaction/reversed-phase chromatography // *Anal. Chim. Acta.* 2021. V. 1143. P. 181–188.

46 Si T., Wang Sh., Zhang H., Lu X., Wang L., Liang X., Guo Yo. An alternative strategy to construct uniform MOFs-grafted silica core-shell composites as mixed-mode stationary phase for chromatography separation // *Anal. Chim. Acta.* 2021. V. 1183. 338942.

47 Liu Ch., Quan K., Chen J., Shi X., Qiu H. Chiral metal-organic frameworks and their composites as stationary phases for liquid chromatography chiral separation: a minireview // *J. Chrom. A.* 2023. V. 1700. 464032.

48 Dib S.R., Faria A.M. Polyethyleneimine immobilized on silica endcapped with octadecyl groups as a stationary phase for RP-LC // *Chromatographia.* 2014. V. 77, 7–8. P. 533–541.

49 Zhang X., Wang L., Dong Sh., Zhang X., Wu Q., Zhao L., Shi Ya. Nanocellulose derivative/silica core-shell chiral stationary phase: preparation and enantioseparation performance // *Molecules.* 2016. V. 21. 561.

50 Rocchi S., Fanali S., Farkas T., Chankvetadze B. Effect of content of chiral selector and pore size of core-shell type silica support on the performance of amylose tris(3,5-dimethylphenylcarbamate)-based chiral stationary phase in nano-liquid chromatography and capillary electrochromatography // *J. Chrom. A.* 2014. V. 1363. P. 363–371.

51 Lomsadze K., Jibuti G., Farkas T., Chankvetadze B. Comparative high-performance liquid chromatography enantioseparation on polysaccharide based chiral stationary phases prepared by coating totally porous and core-shell silica particles // *J. Chrom. A.* 2012. V. 1234. P. 50–55.

52 Fan Ch., Tang H., Wang L., Li Yi., Wang X., Wang Sh., Liang X. The preparation of a core-shell stationary phase by the in situ polymerization of a hydrophilic polymer on the surface of silica and its chromatographic performance // *New J. Chem.* 2020. V. 44. № 27. P. 11704–11709.

53 McGillicuddy N., Nesterenko E.P., Nesterenko P.N., Stack E.M., Omamogho J.O., Glennon J.D., Paull B. A new N-hydroxymethyliminodiacetic acid modified core-shell silica phase for chelation ion chromatography of alkaline earth, transition and rare earth elements // *J. Chrom. A.* 2013. V. 1321. P. 56–64.

54 Shen Q., Tang C., Xu X., Liu G., Shao Sh., Yao W., Dong Sh. Novel PEI/Zein core-shell composite as mixed-mode stationary phase for high performance liquid chromatography // *J. Chrom. A.* 2024. V. 173. 465159.

55 *Чикурова Н.Ю., Шемякина А.О., Брыскина Д.Э., Нуриев В.Н., Комаров А.А., Статкус М.А., Ставрианиди А.Н., Чернобровкина А.В.* Новый сорбент для гидрофильной хроматографии на основе силикагеля, модифицированного по реакции Уги // Журн. аналит. химии. 2021. Т. 76. № 9. С. 832–843.

56 *Чикурова Н.Ю., Беляева А.А., Чернобровкина А.В., Смоленков А.Д., Шпигун О.А.* Синтез, изучение и практическое применение сорбентов для гидрофильной хроматографии с новыми типами функциональных слоев / в кн. «Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях. М.: Граница, 2021. С. 229–230.

57 *Uzhel A.S., Gorbovskaaya A.V., Shpigun O.A., Zatirakha A.V.* Manipulating selectivity of covalently-bonded hyperbranched anion exchangers toward organic acids. Part IV. General algorithm based on the variation of external part of the functional layer // J. Chrom. A. 2020. V. 1632. 461648.

58 *Uzhel A.S., Borodina A.N., Gorbovskaaya A.V., Shpigun O.A., Zatirakha A.V.* Determination of full organic acid profiles in fruit juices and alcoholic beverages using novel chemically derivatized hyperbranched anion exchangers // J. Food Comp. Analysis. 2021. V. 95. 103674.

59 *Горбовская А.В., Петрова Е.К., Ужель А.С., Шпигун О.А., Зетиреха А.В.* Новые неподвижные фазы с полимерными функциональными слоями для ионной хроматографии и их аналитическое применение / в кн. «Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях». М.: Граница, 2021. С. 229–230.

60 *Gu Yi., Wang Ya., Wu X., Pan M., Hu N., Wang J., Wang Sh.* Quartz crystal microbalance sensor based on covalent organic framework composite and molecularly imprinted polymer of poly(o-aminothiophenol) with gold nanoparticles for the determination of aflatoxin B1 // Sens. Actuators, B. 2019. V. 291. P. 293–297.

61 *Devi R., Thakur M., Pundir C.S.* Construction and application of an amperometric xanthine biosensor based on zink oxide nanoparticles – polypyrrole composite film // Biosens. Bioelectron. 2011. V. 26. № 8. P. 3420–3426.

62 *Anisimov Y.A., Evitts R.W., Cree D.E., Wilson L.D.* Polyaniline/biopolymer composite systems for humidity sensor applications: a review // Polymers. 2021. V. 13. 2722.

63 *Wang Ya., Tang G., Zhao Ch., Wang K., Wang J., Ru J., Sheng J., Chang L., Li L.* Experimental investigation on the physical parameters of ionic polymer metal composite sensors for humidity perception // Sens. Actuators, B. 2021. V. 345. 130241.

-
- 64 *Esmaeli E., Ganjian M., Rastegar H., Kolahdouz M., Kolahdouz Z., Zhang G.Q.* Humidity sensor based on the ionic polymer metal composite // *Sens. Actuators, B.* 2017. V. 247. P. 498–504.
- 65 *Ramesh A.M., Rajesh M., Chandran A., Surendran K.P.* Gold-nanoparticle-based flexible humidity sensor for breath monitoring and smart irrigation systems // *ACS Appl. Nano Mater.* 2024. V. 7. № 10. P. 15593–15605.
- 66 *Su Ch.-H., Chiu H.-L., Chen Ye.-Ch., Yesilmen M., Schulz F., Ketelsen B., Vossmeier T., Liao Yi.-Ch.* Highly responsive PEG/gold nanoparticle thin-film humidity sensor via inkjet printing technology // *Langmuir.* 2019. V. 35. № 9. P. 3256–3264.
- 67 *Mathew Dh. T., Sunil M., Joseph N., Raj H.K., Mayeen A., Manoj N., Sagar P., John H.* High-performance self-cleaning triboelectric mini humidity sensor enabled by facet engineered titania nanocrystals adorned nylon-6,6 electrospun nanofibers // *ACS Appl. Eng. Mater.* 2024. V. 2. № 7. P. 1845–1856.
- 68 *Arularasu M.V.* Biosynthesis, structural characterization and humidity sensing properties of cellulose/ZnO nanocomposite // *Sens. Bio-Sens. Res.* 2024. V. 45. 100673.
- 69 *Большаков Е.С., Щемелев И.С., Иванов А.В., Козлов А.А.* Фотонные кристаллы и их аналоги как средство химического анализа // *Журн. аналит. химии.* 2022. Т. 77. № 10. С. 875–898.
- 70 *Chiappini A., Tran L.T.N., Trejo-García, P.M., Zur L., Lukowiak A., Ferrari M., Righini G.C.* Photonic crystal stimul-responsive chromatic sensors: a short review // *Micromachines.* – 2020. – V. 11, No 3. – P. 290–244.
- 71 *Zhang Y., Guan Y., Zhou S.* Synthesis and volume phase transitions of glucose-sensitive microgels // *Biomacromol.* 2006. V. 7. № 11. P. 3196–3201.
- 72 *Sepre M. J., Kang Yo., Zhang Q. M.* Photonic materials for sensing, biosensing and display devices / *Springer Series in Material Science.* V. 229. Springer International, 2016. 364 p.
- 73 *Mikhnev L.V., Bondarenko E.A., Chapura O.M., Skomorokhov A.A., Kravtsov A.A.* Influence of annealing temperature on optical properties of photonic-crystal structures obtained by self-organization of colloidal microspheres of polystyrene and silica // *Opt. Mater.* 2018. V. 75. P. 453–458.
- 74 *Burratti L., De Matteis F., Casalboni M., Francini R., Pizzoferrato R.* Polystyrene photonic crystals as optical sensors for volatile organic compounds // *Mater. Chem. Phys.* 2018. V. 212. P. 274–281.
- 75 *Waterhouse G.I.N., Waterland M.R.* Opal and inverse opal photonic crystals: fabrication and characterization // *Polyhedron.* 2007. V. 26. № 2. P. 356–368.

76 Немцев И.В., Шабанова О.В., Шестаков Н.П., Ианенко А.А., Черепахин А.В., Зырянов В.Я. Фотонно-кристаллические структуры на основе субмикронных частиц полиметилметакрилата / «Информационные технологии и нанотехнологии»: тез. докл. VI Междунар. Конф. и молодеж. Школы, 26 – 29 мая 2020, СамГУ. Самара: Изд-во Самарского ун-та, 2020. С. 608–614.

77 Dalmis R., Birlik I., Funds Ak Azem N., Çelik E. Modification of the sedimentation method for PMMA Photonic crystal coatings // Coll. Surf. A. 2019. V. 557. P. 194–201.

78 Tang X., Sun A., Chu Ch., Wang Ch., Liu Zh., Guo J., Xu G. Highly sensitive multiresponsive photonic hydrogels based on a cross-linked Acrylamide-*N*-isopropylacrylamide (AM-NIPAM) copolymer containing Fe₃O₄@C crystalline colloid arrays // Sens. Actuators, B. 2016. V. 236. P. 399–407.

79 Sobhanimatin M.B., Poutmahdian S., Techrançi M.M. Fast inverse opal humidity sensor based on acrylamide/AMPS hydrogel // Mater. Today Commun. 2021. V. 26.101997.

80 Coukouma A. E., Smith N. L., Asher S. A. Removable interpenetrating network enables highly-responsive 2-D photonic crystal hydrogel sensors // Analyst. 2015. V. 140. № 19. P. 6517–6521.

81 Chen Ch., Zhu Yi., Bao H., Shen J., Jiang H., Peng L., Yang X., Li Ch., Chen G. Ethanol-assisted multi-sensitive poly(vinyl alcohol) photonic crystal sensor // Chem. Commun. 2011. V. 47. № 19. P. 5530–5532.

82 Большаков Е.С., Иванов А.В., Козлов А.А., Абдуллаев С.Д. Сенсор на основе фотонного кристалла для обнаружения паров бензола, толуола и *o*-ксилола // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 8. С. 1283–1288.

83 Козлов А.А., Абдуллаев С.Д., Грицкова И.А., Иванов А.В., Флид В.Р., Корешкова А.Н. Механизм спектральных сдвигов в материалах химических сенсоров на основе фотонных кристаллов // ТХТ. 2015. Т. 10. № 6. С. 58 – 63.

84 Wang F., Zhu Z., Xue M., Xue F., Wang Q., Meng Z., Lu W., Chen W., Qi F., Yan Z. Cellulose photonic crystal film sensor for alcohol // Sens. Actuators, B. 2015. V. 220. P. 222–226.

85 Lin T., Liang H., Li J. High-performance ammonia sensor based on cobalt porphyrin-polyaniline polymer // Mater. Lett. 2024. V. 377. 137543.

86 Liu Yu., Yang W., Luan J., Zhang X.-S., Jian J.-H., Liu H.-X., Li Zh.-K., Li W.-Z. Fabrication of a novel mixed-valent copper-based coordination polymer as a fluorescent sensor for selective and efficient detection of multiple analytes // Inorg. Chem. Commun. 2024. V. 170. 113354.

87 Liu J., Zhang M. A multifunctional fluorescence sensor for DNT vapor and Fe³⁺ based on conjugated polymer // Dyes and Pigments. 2024. V. 229. 112306.

88 Çubuk S., Tasci N., Kalyoncu S., Yetimoğlu E.K., Kahraman M.V. Development of a reusable polymeric fluorescence sensor based on acryloyl β -cyclodextrin for the determination of aflatoxin B₁ in grain products // *Spectrochim. Acta, A*. 2025. V. 324. 124965.

89 Cai X., Zhang X., Fan J., Zheng W., Zhang T., Qiu L., Meng Z. Specific alcohol-responsive photonic crystal based on host-guest recognition // *Gels*. 2023. V. 9. № 2. 83.

90 Zhang Ch., Losego M.D., Braun P.V. Hydrogel-based glucose sensors^ effect of phenylboronic acid chemical structure on response // *Chem. Mater.* 2013. V. 25. № 15. P. 3239–3250.

91 Андреев Е.А., Комкова М.А., Никитина В.Н., Карякин А.А. Безреагентные импедансометрические сенсоры на основе аминофенилборных кислот // *Журн. аналит. химии*. 2019. Т. 74. № 2. С. 103–124.

92 Никитина В. Н., Зарянов Н. В., Карякина Е. Е., Карякин А. А. Электрополимеризация 2-аминофенилборной кислоты и применение полученного полимера для определения сахаров и оксикислот // *Электрохимия*. 2017. Т. 53. № 3. С. 352–358.

93 Holtz J.H., Asher S.A. Polymerized colloidal crystal hydrogel films as intelligent chemical sensing materials // *Nature*. 1997. V. 389. № 6653. P. 829–832.

94 Holtz, J.H., Holtz, J.S., Munro, C.H., Asher, S.A. Intelligent polymerized crystalline colloidal arrays: novel chemical sensor materials // *Anal. Chem.* 1998. V. 70. № 4. P. 780–791.

95 Chen W., MengZh., Xue M., Shea K. J. Molecular imprinted photonic crystal for sensing of biomolecules // *Mol. Impr.* 2016. V. 4. № 1. P. 1–12.

96 Pauling L. A theory of the structure and process of formation of antibodies // *J. Am. Chem. Soc.* 1940. V. 62. № 10. P. 2643–2657.

97 Wang Yi., Xie T., Yang J. Lei M., Fan J., Meng Z., Xue M., Qiu L., Qi F., Wang Zh. Fast screening of antibiotics in milk using a molecularly imprinted two-dimensional photonic crystal hydrogel sensor // *Anal. Chim. Acta*. 2019. V. 1070. P. 90–103.

98 Han Sh., JinYa., Su L., Chu H., Zhang W. A two-dimensional molecularly imprinted photonic crystal sensor for highly efficient tetracycline detection // *Anal. Methods*. 2020. V. 12. № 10. P. 1374–1379.

99 Murtaza Gh., Rizvi A. S., Irfan M., Yan D., Khan R. U., Rafique B., Xue M., Meng Z.-H., Qu F. Glycated albumin based photonic crystal sensors for detection of lipopolysaccharides and discrimination of Gram-negative bacteria // *Anal. Chim. Acta*. 2020. V. 1117. P. 1–8.

100 Rizvi A. S., Murtaza G., Yan D., Irfan M., Xue M., Meng Z.-H., Qu F. Development of molecularly imprinted 2D photonic crystal hydrogel sensor for detection of L-Kynurenine in human serum // *Talanta*. 2020. V. 208. 120403.

101 Martinez-Hurtado J. L., Lowe C. R. Amonia-sensitive photonic structures fabricated in Nafion membranes by laser ablation // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2014. V. 6. № 11. P. 8903–8908.

102 Blanche P.-A. Holographic recording media and devices // *Encyclop. Modern Optics*. 2018. V. 4. P. 87 – 101.

103 McGovern F. R., Henrik A., Grogan C., Amarandei G., Naydenova I. The development of optomechanical sensors – integrating diffractive optical structures for enhanced sensitivity // *Sensors*. 2023. V. 57. № 11. 5711.

104 Yetisen A. K., Martinez-Hurtado J. L., Garcia-Melendrez A., da Cruz Vasconcellos F., Lowe C. R. A smartphone algorithm with inter-phone repeatability for the analysis of colorimetric tests // *Sens. Actuators, B*. 2014. V. 196. P. 156–160.

105 Liu H., Yu D., Zhou K., Wang Sh., Luo S., Li L., Wang W., Song Q. Novel pH-sensitive photopolymer hydrogel and its holographic sensing response for solution characterization // *Opt. Laser Technol*. 2018. V. 101. P. 257–267.

106 Liu H., Wang R., Yu D. Luo S., Li L., Wang W., Song Q. Direct light written holographic volume grating as a novel optical platform foe sensing characterization of solution // *Opt. Laser Technol*. 2019. V. 109. P. 510–517.

107 Chan L. C. Z., Moghaddam G. K., Wang Z., Lowe C. R. Miniaturized pH holographic sensor for the monitoring of *Lactobacillus casei* shirota growth in a microfluid chip // *ACS Sensors*. 2019. V. 4. № 2. P. 456–463.

108 Moghaddam G. K., Margerison H., Suzuki J. Blyth J., Lowe C. R. A transparent glucose-sensitive double polymerised holographic sensor // *Sens. Actuators, B*. 2018. V. 267. P. 1–4.

109 Крайский А. В., Постников В. А., Султанов Т. Т., Хамидулин А. В. Голографические сенсоры для диагностики компонентов растворов // *Квант. электрон.* 2010. Т. 40. № 2. С. 178–182.

110 Martinez-Hurtado J. L., Davidson C. A. B., Blyth J., Lowe C. R. Holographic detection of hydrocarbon gases and other volatile compounds // *Langmuir*. 2010. V. 26. № 19. P. 15694–15699.

111 Cody D., Naydenova I. Theoretical modeling and design of photonic structures in zeolite nanocomposites for gas sensing. Part II: volume gratings // *J. Opt. Soc. Am. A*. 2018. V. 35. № 1. P. 12–19.

112 Fouad D., Bachra Ya., Ayoub G., Ouaket A., Bennamara A., Knouzi N., Berrada M. A novel drug delivery system based on nanoparticles of magnetite Fe_3O_4 embedded in an auto cross-linked chitosan / in “Chitin and chitosan – physicochemical properties and industrial applications”. London: IntechOpen, 2021. P. 1–24.

113 Zhao X., Xu Sh., Jiang Yu., Wang Ch., ur Rehman S., Ji S., Wang J., Tao T., Xu H., Chen R., Cai Yu., Jiang Ya., Wang H., Ma K., Wang J. BSA-magnetite nanotorpedo for safe and efficient delivery of chemotherapy drugs // Chem. Eng. J. 2023. V. 454. № 3. 140440.

114 Waqar M., Batool S.A., Yaqoob Z., Manzur J., Abbas M., Vayalpurayil Th., Ur Rehman M.A. Potential magnetic targeting with magnetite nanoparticles in cancer treatment by enhancer-modified natural herb and loaded drug // Heliyon. 2024. V. 10. № 11. e32484.

115 Seo Yo., Ghazanfari L., Master A., Vishwasrao H.M., Wan X., Sokolsky-Papkov M., Kabanov A.V. Poly(2-oxazoline)-magnetite nanoferrrogels: magnetic field responsive theranostic platform for cancer drug delivery and imaging // Nanomed.: Nanotechnol. Biol. Med. 2022. V. 39. 102459.

116 Berger P., Adelman N.B., Beckman K.J., Campbell D.J., Ellis A.B., Lisensky G.C. Preparation and properties of an aqueous ferrofluid // J. Chem. Educ. 1999. V. 76. № 7. P. 943–948.

117 Nabiyouni G., Julae M., Chanbari D., Aliabadi P.Ch., Safaie N. Room temperature synthesis and magnetic property studies of Fe_3O_4 nanoparticles prepared by a simple precipitation method // J. Ind. Eng. Chem. 2015. V. 21. P. 599–603.

118 Герман С.В., Иноземцева О.А., Маркин А.В., Метвалли Х., Хомутов Г.Б., Горин Д.А. Синтез гидрозолей магнетита в инертной атмосфере // Коллоидн. журн. 2013. Т. 75. № 4. С. 534–537.

119 Трофимова Т.В., Сайкова С.В., Карпов Д.В., Чистяков Д.И., Павликов А.Ю. Оптимизация условий получения стабильных гидрозолей наночастиц магнетита // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия. 2019. Т. 13. № 1. С. 99–108.

120 Eskandari M.J., Hasanzadeh I. Size-controlled synthesis of Fe_3O_4 magnetic nanoparticles via an alternating magnetic fields and ultrasonic-assisted chemical co-precipitation // Mater. Sci. Eng., B. 2021. V. 266. 115050.

121 Wu Sh., Sun A., Zhai F., Wang J., Xu W., Zhang Q., Volinsky A.A. Fe_3O_4 magnetic nanoparticles synthesis from tailings by ultrasonic chemical co-precipitation // Mater. Lett. 2011. V. 65. № 12. P. 1882–1884.

122 *Garvasis J.G., Prasad A.R., Shamsheera K.O., Roy T.A.N.* Weed to nanoseed: ultrasonic assisted one-pot fabrication of superparamagnetic magnetite nano adsorbent from Siam weed flower extract for the removal of lead from water // *J. Hazard. Mater. Adv.* 2022. V. 8. 100163.

123 *Odnovolova A.M., Sofronov D.S., Puzan A.N., Baumer V.N., Mateychenko P.V., Desenko S.M., Vouk O.M., Mozul K.A., Bryleva E.Yu.* Formation characteristics of Fe₃O₄ magnetic particles precipitated from aqueous solutions and their sorption properties // *Funct. Mater.* 2015. V. 22. № 4. P. 475–481.

124 *Нуриев А.В.* Разработка основ технологии получения магнитного полимерного нанокompозита «магнетит в матрице поливинилового спирта». Дисс. ... канд. техн. наук. Москва, 2013. 168 с.

125 *Иванов А. В., Ферпонтов Н. Б., Гагарин А. Н., Алов Н. В., Смирнова М. А., Тиханова О.А.* Метаматериалы на основе поливинилового спирта с частицами металлов или их оксидов: синтез и исследование недеструктивными физическими методами анализа // *Хим. технология.* 2019. Т. 20. № 9. С. 398–405.

126 *Костишин В. Г., Нуриев А. В., Остафийчук Б. К., Мокляк В. В.* Мессбауэровские исследования магнитных полимерных нанокompозитов на основе магнетита и поливинилового спирта // *Изв. ВУЗ. Матер. электрон. техники.* 2013. № 4. С. 24–29.

127 Способ получения наночастиц магнетита (варианты) [Текст] : пат. 2015154755 Рос. Федерация : RU 2610506 C1 21.12.2015.

128 *Mizutani N., Iwasaki T., Watano S., Yanagida T., Kawai T.* Size control of magnetite nanoparticles in hydrothermal synthesis by coexistence of lactate and sulfate ions // *Curr. Appl. Phys.* 2010. V. 10. № 3. P. 801–806.

129 *Sun X., Sun K., Liang Ya.* Hydrothermal synthesis of magnetite: investigation of influence of aging time and mechanism // *Micro Nano Lett.* 2015. V. 10. № 2. P. 99–104.

130 *Qi H., Yan B., Lu W., Li Ch., Yang Yi.* A non-alkoxide sol-gel method for the preparation of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles // *Curr. Nanosci.* 2011. V. 7. № 3. P. 381–388.

131 *Liu Z.L., Wang X., Yao K.L., Du G.H., Lu Q.H., Ding Z.H., Tao J., Ning Q., Luo X.P., Tian D.Y., Xi D.* Synthesis of magnetite nanoparticles in W/O microemulsion // *J. Mater. Sci.* 2004. V. 39. № 7. P. 2633–2636.

132 *Sun Sh., Zeng H.* Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124. № 28. P. 8204–8205.

133 *Kazemzadeh H., Ataie A., Rashchi F.* Synthesis of magnetite nano-particles by reverse coprecipitation // *Int. J. Mod. Phys. Conf. Ser.* 2012. V. 5. P. 160–167.

134 *Толмачева В.В., Аняри В.В., Кочук Е.В., Дмитриенко С.Г.* Магнитные сорбенты на основе наночастиц оксидов железа для выделения и концентрирования органических соединений // *Журн. аналит. химии.* 2016. Т. 71. № 4. С. 339–356.

135 *Дмитриенко С.Г., Аняри В.В., Толмачева В.В., Горбунова М.В., Фурлетов А.А.* Дисперсионная и магнитная твердофазная экстракция органических соединений. Обзор обзоров // *Журн. аналит. химии.* 2024. Т. 79. № 2. С. 99–118.

136 *Sánchez-González J., Tabernero M.J., Bermejo A.M., Bermejo-Barrera P., Moreda-Piñeiro A.* Development of magnetic molecularly imprinted polymers for solid phase extraction of cocaine and metabolites in urine before high performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry // *Talanta.* 2016. V. 147. P. 641–649.

137 *Sorribes-Soriano A., Esteve-Turrillas A., Armenta S., Montoya A., Herrero-Martínez J.M., de la Guardia M.* Magnetic molecularly imprinted polymers for selective determination of cocaine by ion mobility spectrometry // *J. Chrom. A.* 2015. V. 1545. P. 22–31.

138 *Asgharinezhad A.A., Ebrahimzadeh H.* Poly(2-aminobenzothiazole)-coated graphene oxide/magnetite nanoparticles composite as an efficient sorbent for determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs in urine samples // *J. Chrom. A.* 2016. V. 1435. P. 18–29.

139 *Barzkar M., Ghiasvand A., Safdarian M.* A simple and cost-effective synthesis route using itaconic acid to prepare a magnetic ion-imprinted polymer for preconcentration of Pb (II) from aqueous media // *Talanta/* 2023. V. 259. 124501.

140 *Li Q., Zhuo Yi., You S., Zhang Ya., Zhao B., Xu L.* Rapid preparation of melamine-based magnetic covalent triazine polymers for highly efficient extraction of copper (II), chromium (III) and lead (II) ions from environmental and biological samples // *Microchem. J.* 2022. V. 181. 107698.

141 *Phosiri P., Santaladchaiyakit Ya., Burakham R.* A magnetic molecularly imprinted polymer based on an ecofriendly deep eutectic solvent for the selective recognition of dichlorodifhenyl trichloroethane and its degradation products in fruits and vegetables // *J. Chrom. A.* 2023. V. 1712. 464494.

142 *Казимирова К.О., Штыков С.Н.* Сорбция и концентрирование анионных азокрасителей на наномагнетите, модифицированном катионными полиэлектролитами // *Сорбц. хромат. процессы.* 2023. Т. 23. № 6. С. 980–992.

143 *Казмирова К.О.* Концентрирование и определение пищевых азокрасителей с применением наночастиц магнетита, модифицированных полиэлектролитами. Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. Саратов, 2024. 23 с.

144 *Li M., Ren X., Gao Ya., Mu M., Zhu Sh., Tian Sh., Lu M.* Constructing bifunctional magnetic porous poly(divinylbenzene) polymer for high-efficient removal and sensitive detection of bisphenols // *Chinese Chem. Lett.* 2024. 109699. In press.

145 *Melekhin A.O., Tolmacheva V.V., Shubina E.G., Dmitrienko S.G., Apyari V.V. Grudev A.I.* Determination of nitrofurans metabolites in honey using a new derivatization reagent, magnetic solid-phase extraction and LC-MS/MS // *Talanta.* 2021. V. 230. 122310.

146 *Мелехин А.О.* ВЭЖХ-МС/МС определение метаболитов нитрофуранов в пищевых продуктах с использованием нового дериватизирующего агента, сверхсшитого и магнитного сверхсшитого полистиролов. Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. Москва, 2023. 24 с.

147 *Толмачева В.В., Апяри В.В., Ибрагимова Б.Н., Кочук Е.В., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А.* Полимерный магнитный сорбент на основе наночастиц Fe_3O_4 и сверхсшитого полистирола для концентрирования антибиотиков тетрациклинового ряда // *Журн. аналит. химии.* 2015. Т. 70. № 11. С. 1149–1157.

148 *Tolmacheva V.V., Apyari V.V., Furlotov A.A., Dmitrienko S.G., Zolotov Yu.A.* Facile synthesis of magnetic hypercrosslinked polystyrene and its application in the magnetic solid-phase extraction of sulphonamides from water and milk samples before their HPLC determination // *Talanta.* 2016. V. 152. P. 203–210.

149 *Толмачева В.В., Апяри В.В., Ярыкин Д.И., Дмитриенко С.Г.* Спектрофотометрическое определение суммарного содержания сульфаниламидов в молоке после их сорбционного выделения с помощью магнитного сверхсшитого полистирола // *Журн. аналит. химии.* 2016. Т. 71. № 8. С. 867–873.

150 *Melekhin A.O., Tolmacheva V.V., Goncharov N.O., Apyari V.V., Parfenov M.Yu., Bulkatov D.P., Dmitrienko S.G., Zolotov Yu.A.* Rapid multi-residue LC-MS/MS determination of nitrofurans metabolites, nitroimidazoles, amphenicols and quinolones in honey with ultrasonic-assisted derivatization – magnetic solid-phase extraction // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2024. V. 237. 115764.

151 *Goncharov N.O., Tolmacheva V.V., Melekhin A.O., Apyari V.V., Dmitrienko S.G.* Effervescence-assisted magnetic solid-phase extraction of nitroimidazoles and their metabolites using magnetic hypercrosslinked polystyrene // *Food Anal. Methods.* 2024. V. 17. № 3. P. 382–392.

152 *Torres-Cartas S., Meseguer-Lloret S., Gómez-Benito C., Catalá-Icardo M., Simó-Alfonso E.F., Herrero-Martinez J.M.* Preparation of monolithic polymer-magnetite nanoparticles composites into poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) tubes for uses in microbore HPLC separation and extraction of phosphorylated compounds // *Talanta*. 2021. V. 224. 121806.

153 *Meskher H., Belhaouari S.B., Deshmukh K., Hussain Ch.M., Sharifanjazi F.* A magnetite composite of molecularly imprinted polymer and reduced graphene oxide for sensitive and selective electrochemical detection of catechol in water and milk samples: an artificial neural network (ANN) application // *J. Electrochem. Soc.* 2023. V. 170. 047502.

154 *Sun Yu., Hou Ya., Cao T., Luo Ch., Wei Q.* A chemiluminescence sensor for the detection of α -fetoprotein and carcinoembryonic antigen based on dual-aptamer functionalized magnetic silicon composite // *Anal. Chem.* 2023. V. 95. № 18. P. 7387–7395.

155 *Abd-Elsabour M., Abou-Krishna M.M., Alhamzani A.G., Alotabi A.N., Yousef T.A.* Voltametric sensor based on magnetic chitosan acetylindole-based nanocomposite for the determination of sulphamethazine // *ACS Omega*. 2024. V. 9. № 15. P. 17323–17333.

156 *Oliveira M.R.F., Herrasti P., Furtado R.F., Melo A.M.A., Alves C.R.* Polymeric composite including magnetite nanoparticles for hydrogen peroxide detection // *Chemosensors*. 2023. V. 11. 323.

157 *Ivanov A. V., Smirnova M.A., Tikhanova O.A., Tokmachev M.G., Gagarin A.N., Ferapontov N.B.* Granulated metamaterial cross-linked polyvinyl alcohol magnetite for use in optical micrometry // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2021. V. 55. № 5. P. 1009–1014.

158 *Каримов Х.Р., Староверова А.В., Токмачев М.Г., Ферпонтов Н.Б., Тробов Х.Т.* Применение композита поливинилового спирта – магнетит для повышения точности метода оптической микрометрии // *Сорбц. хромат. процессы*. 2023. Т. 23. № 2. С. 216–224.

159 *Pan M., Luo Ya., Ji L., Chai G., Huang Yu., Chen Sh., Yu A., Fan W., Zhang Ya., Zhang Sh., Ouyang G., Zhao W.* Design of magnetic photonic crystal microdroplet for sensitive detection of cationic organic pollutants by the coupled resonance effect // *Talanta*. 2024. V. 275. 126169.

160 *Xu J., Shang M., Liu J., Chen X., Cao Yu.* Simultaneous self-assembly of molecularly imprinted magnetic nanoparticles to construct a magnetically responsive photonic crystals sensor for bisphenol A // *Sens. Actuators, B*. 2021. V. 338. 129858.

161 *Ge J., Hu Yo., Yin Ya.* Highly tunable superparamagnetic colloidal photonic crystals // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. V. 46. № 39. P. 7428–7431.

162 *Liang J., Ma H., Luo W., Wang Sh.* Synthesis of magnetite submicrospheres with tunable size and superparamagnetism by a facile polyol process // *Mater. Chem. Phys.* 2013. V. 139. № 2–3. P. 383–388.

163 *Li Q., Li X., Wang W., Lin H., Zhuang L., Xu Yu.* Magnetic nanoparticles modified by citrate groups for magnetically responsive photonic crystals // *J. Phys. Chem. Solids.* 2018. V. 122. P. 278–283.

164 *Andreeva Y.I., Drozdov A.S., Solovyeva A.S., Fakhardo A.F., Vinogradov V.V.* Polyelectrolyte-based magnetic photonic crystals with anticoagulant activity // *Mater. Today Chem.* 2020. V. 17. 100292.

165 *Zhang W., Chen J., Wang W., Lu G.X., Hao L., Ni Ya., Lu Ch., Xu Zh.* Ultrasonic assisted rapid synthesis of high uniform superparamagnetic microspheres with core-shell structure and robust magnetochromic ability // *J. Magn. Magn. Mater.* 2017. V. 426. P. 1–10.

166 *Pavlov V.V., Usachev P.A., Pisarev R.V., Kurdyukov D.A., Kaplan S.F., Kimel A.V., Kirilyuk A., Rasing Th.* Optical study of three-dimensional magnetic photonic crystal opal/Fe₃O₄ // *J. Magn. Magn. Mater.* 2009. V. 321. P. 840–842.

167 *Azizi Z.S., Tehrani M.M., Vakili S.H., Pourmahdian S.* Preparation and magnetic properties of magnetic photonic crystal by using monodisperse polystyrene covered Fe₃O₄ nanoparticles onto glass substrate // *Phys. C.* 2018. V. 548. P. 109–111.

168 *Lu X., Chen Ch., Wen X., Han P., Jiang W., Liang G.* Highly charged magnetically sensitive magnetite/polystyrene colloids: synthesis and tunable optical properties // *J. Mater. Sci.* 2019. V. 54. № 10. P. 7628–7636.

169 *El-Bahy S.M., E-Sayed R., Debbabi Kh.F., Amin A.S., Mohamed N.* Quantification of tungsten in real samples spectrophotometrically using optical sensor // *J. Mol. Liq.* 2024. V. 414. 126104.

170 *Rdrigues J.C., Bezerra C.S., Lima L.M.A., Neves D.D., Paim A.P.S., Silva W.E., Lavorante A.F.* A multicommuted system using bacterial cellulose for urease immobilization and copper (II)-MOF colorimetric sensor for urea spectrophotometric determination in milk // *Food Chem.* 2024. V. 460. 140454.

171 *Аняри В.В., Дмитриенко С.Г., Горбунова М.В., Фурлетов А.А., Золотов Ю.А.* Наночастицы золота и серебра в методах оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии // *Журн. аналит. химии.* 2019. Т. 74. № 1. С. 26–38.

172 *Rispani, Chu Ch.-Sh., Nugroho S., Ammarullah M.I.* Ratiometric optical dual gas sensor for simultaneous detection of nitric oxide and oxygen intended for healthcare, biological and biomedical applications // *RCS Adv.* 2024. V. 14. № 51. P. 38135–38145.

173 Liu M., Lei M., Zhang Yu., Wang Zh., Pan X., Zhang Q. Luminescent Cd-MOF and its mixed matrix membrane as a chemical sensor for selective and reversible detection of folic acid and Fe³⁺, and visible fingerprinting identifying // J. Mol. Struct. 2025. V. 1322. 140492.

174 Liu X., Li X., Li W., Ren H., Jing H., Zhang L., Yin J., Fan L. Eu(III) encapsulation strategy to construct intelligent ratiometric luminescent sensor for efficient detection of phenylglyoxylic acid biomarker in bodily fluids // Microchem. J. 2024. V. 207. 112127.

175 Иванов А.В., Большаков Е.С., Аняри В.В., Козлов А.А., Горбунова М.В., Абдуллаев С.Д. Аналитический отклик сенсорных матриц на основе фотонных кристаллов: измерение диффузного отражения // Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74. № 2. С. 154–160.

176 Лосев В.Н., Дидух С.Л., Трофимчук А.К. Сорбционно-фотометрическое определение железа с использованием сорбентов на основе неорганических оксидов с функциональными группами 4,7-дифенил-1,10-фенантролина // Химия и химическая технология. 2009. Т. 52. № 7. С. 32–36.

177 Filik H., Aksu D., Apak R. Rapid determination of calcium in milk and waer samples by reflectance spectroscopy // Am. J. Anal. Chem. 2011. V. 2. № 2. P. 276–283.

178 Zhang J.-T., Cai Zh., Kwak D.H., Liu Xi., Asher A.S. Two-dimensional photonic crystal sensors for visual detection of lectin concanavalin A // Anal. Chem. 2014. V. 86. № 18. P. 9036–9041.

179 Prevo B.G., Velev O.D. Controlled, rapid deposition of structured coatings from micro- and nanoparticle suspensions // Langmuir. 2004.V. 20. № 6. P. 2099–2107.

180 Chen Ch., Dong Zh.-Q., Shen J.-H., Chen H.-W., Zhu Yi-H., Zhu Zhi-G. 2D photonic crystal hydrogel sensor for tear glucose monitoring // ACS Omega. 2018. V. 3. P. 3211–3217.

181 Cai Zh., Smith N.L., Zhang J.-T., Asher S.A. Two-dimensional photonic crystal chemical and biomolecular sensors // Anal. Chem. 2015. V. 87. № 10. P. 5013–5025.

182 Lan Yu., Xue M., Qiu L., Meng Z. Clinical evaluation of a photonic crystal sensor for glucose monitoring in urine // Chem. Select. 2019. V. 4. № 21. P. 6547–6551.

183 Cai Zh., Luck L.A., Punihaole D., Madura J.D., Asher S.A. Photonic crystal protein hydrogel sensor materials enabled by conformationally induced volume phase transition // Chem. Sci. 2016. V. 7. № 7. P. 4557–4562.

184 Cai Zh., Sasmal A., Liu X., Asher S.A. Responsive photonic crystal carbohydrate sensor materials for selective and sensitive lectin protein detection // ACS Sens. 2017. V. 2. № 10. P. 1474–1481.

185 *Qui F., Yan Ch., Meng Z., Li Sh., Xu Ji., Hu Xi., Xue M.* Acetylcholinesterase-functionalized two-dimensional photonic crystal for the sensing of G-series nerve agents // *Anal. Bioanal.Chem.* 2019. V. 411. P. 2577 – 2585.

186 *Cai Zh., Zhang Zh.-T., Xue F., Hong Zh., Punihaole D., Asher S.A.* 2D photonic crystal protein hydrogel coulometer for sensing serum albumin ligand binding // *Anal. Chem.* 2014. V. 86. № 10. P. 4840–4847.

187 *Li G., Xiao F., Liao Sh., Chen Q., Zhou J., Wu Zh., Yu R.* Label-free 2D colloidal photonic crystal hydrogel biosensor for urea and urease inhibitor // *Sens. Actuators, B.* 2018. V. 277. P. 591–597.

188 *Coukouma A.E., Smith N.L., Asher S.A.* Removable interpenetrating network enables highly-responsive 2-D photonic crystal hydrogel sensors // *Analyst.* 2015. V. 140. № 19. P. 6517–6521.

189 *Cai Zh., Kwak D.H., Punihaole D., Hong Zh., Velankar S.S., Liu X., Asher S.A.* A Photonic Crystal Protein Hydrogel Sensor for *Candida albicans*// *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015 V. 54. № 44. P. 13036–13040.

190 *Elsherif M., Hassan M.U., Yetisen A. K., Butt H.* Glucose sensing with phenylboronic acid functionalized hydrogel-based optical diffusers // *ACS Nano.* 2018. V. 12. № 3. P. 2283–2291.

191 Безреагентный способ определения содержания компонентов в растворе и устройство для его осуществления [Текст]: пат. 2005112942/04 Рос. Федерация : RU 2282850 C1 27.08.2006.

192 *Ферапонтов Н.Б., Ковалева С.С., Рубин Ф.Ф.* определение природы и концентрации растворенных веществ методом набухающей гранулы // *Журн. аналит. химии.* 2007. Т. 62. №. 10. С. 1028–1033.

193 *Ковалева С.С., Ферапонтов Н.Б.* Влияние природы растворенного вещества на набухание геля поливинилового спирта // *Сорбц. хромат. процессы.* 2007. Т. 7. № 6. С. 883–894.

194 *Бабаян И.И., Токмачев М.Г., Иванов А.В., Ферапонтов Н.Б.* Применение гранул сшитого поливинилового спирта для определения состава растворов электролитов // *Журн. аналит. химии.* 2019. Т. 74. № 8. С. 634–638.

195 *Гагарин А.Н., Ферапонтов Н.Б., Токмачев М.Г.* Кинетика набухания гелей сшитых полимеров на основе полистирола и поливинилового спирта в водных растворах электролитов и сахарозы // *Коллоидн. журн.* 2017. Т. 79. № 6. С. 705–712.

196 *Токмачев М.Г., Ферапонтов Н.Б.* Применение данных о кинетике набухания полимерных гелей для определения концентраций анализируемых растворов. Тез. докл. XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. СПб: 2019. С. 216.

197 Tokmachev M.G., Ferapontov N.B., Gagarin A.N. Analysis of the swelling or shrinking kinetics off crosslinked hydrophilic polymers by mathematical modelling // J. Math. Chem. 2017. V. 55. № 1. P. 142–152.

198 Токмачев М.Г., ФерAPONTOV Н.Б., ТрОбов Х.Т., Гавлина О.Т. Моделирование кинетики набухания гелей гидрофильных полимеров // Учен. записки физ. фак-та Моск. ун-та. 2018. № 5. 1850303.

199 Кавалерская Н.Е., ФерAPONTOV Н.Б. Поведение сшитого полиакриламида в растворах низкомолекулярных электролитов // Сорбц. хромат. процессы. 2009. Т. 9. № 3. С. 433–440.

200 Тиханова О.А., Гагарин А.Н., Токмачев М.Г., ТрОбов Х.Т. Кинетика набухания геля поливинилового спирта в растворах органических кислот и их солей // Сорбц. хромат. процессы. 2021. Т. 21. № 6. С. 860–867.

201 Кудухова И.Г., Рудаков О.Б., Рудакова Л.В., ФерAPONTOV Н.Б. Новый способ контроля содержания воды в водно-спиртовых смесях, основанный на микрофотографическом измерении эффектов набухания полимерных гранул // Сорбц. хромат. процессы. 2010. Т. 10. № 5. С. 759–761.

202 Смирнова М.А., Гагарин А.Н., Токмачев М.Г., ТрОбов Х.Т., ФерAPONTOV Н.Б. Использование смешанных растворителей для определения концентраций растворенных веществ методом оптической микрометрии // Сорбц. хромат. процессы. 2021. Т. 21. № 5. С. 661–668.

203 Рудаков О.Б., Рудакова Л.В., Аббуд М. Цифровая цветометрия в фармацевтическом анализе и контроле продуктов питания // Аналитика. 2024. Т. 14. № 1. С. 58–66.

204 Bayer B. E., Rochester N. Y. Color imaging array. U.S. Patent No 3971065. Appl. No 555477, 05.03.1975, publ. 20.07.1976.

205 Рудаков О.Б., Рудакова Л.В. Информационные технологии в аналитическом контроле биологически активных веществ. СПб: Лань, 2022. 364 с.

206 Fan Ya., Li J., Gou Ya., Xie L., Zhang G. Digital image colorimetry on smartphone for chemical analysis: a review // Measurement. 2021. V. 171. 108829.

207 Cánovas-Saura A., Serrano-Luján L., Beltrán V., Padilla J. Neural network-based digital camera spectrophotometer: application to chromogenic technologies characterization // ACS Appl. Opt. Mater. 2024. V. 2. № 7. P. 1403–1412.

208 Nshnsh K.M., Cavoura O., Davidson C.M., Gibson L.T. Low-cost colorimetric mercury sensor based on immobilization of rhodamine B thiolactone in a sustainable agar-agar gel substrate // Microchem. J. 2023. V. 195. 109481.

209 *Чапленко А.А., Моногарова О.В., Осколок К.В., Чапленко С.А.* Сорбционно-цветометрическое определение действующих веществ в лекарственной субстанции тетрациклина гидрохлорида и в растворе для инъекций цианокобаламина // Разработка и регистрация лекарственных средств. 2016. № 3(16). С. 134–137.

210 *Kovalev S., Tikhomirova T., Apyari V.* Immobilized sorption-colorimetric microprobes for chemical analysis // Photonics. 2023. V. 10. 786.

211 *Аняри В.В., Дмитриенко С.Г.* Применение цифрового фотоаппарата и компьютерной обработки данных для определения органических веществ с использованием диазотированного пенополиуретана // Журн. аналит. химии. 2008. Т. 63. № 6. С. 581–588.

212 *Savitha R., Mallelwar P., Mohanraj M., Renganathan T., Pushpavanam S.* Adsorptive preconcentration integrated with colorimetry for ultra-sensitive detection of lead and copper // Anal. Bioanal. Chem. 2022. V. 414. № 14. P. 4089–4102.

213 *Caleb J., Alshana U., Ertaş N., Bakirdere S.* Smartphone digital image colorimetry combined with dispersive solid-phase microextraction for the determination of boron in food samples // Food Chem. 2023. V. 426. 136528.

214 *Дмитриенко С.Г., Аняри В.В., Свиридова О.А., Бадакова С.А., Золотов Ю.А.* Использование реакций диазотирования и азосочетания с участием нитрит-ионов с помощью спектроскопии диффузного отражения и цветометрических сканер-технологий // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2004. Е. 45. № 2. С. 131–138.

215 *Амелин В.Г., Шаока З.А.Ч., Большаков Д.С.* Твердофазно-флуориметрическое определение тетрациклинов в лекарственных препаратах на целлюлозной бумаге и тонком слое силикагеля с использованием смартфона // Хим.-фарм. журн. 2021. Т. 55. № 3. С. 52–57.

216 *Monisha, Shrivastava K., Kant T., Patel S., Devi R., Dahariya N.S., Pervez Sh., Deb M.K., Rai M.K., Rai J.* Inkjet-printed paper-based colorimetric sensor coupled with smartphone for determination of mercury (Hg^{2+}) // J. Hazard. Mater. 2021. V/ 414. 125440.

217 *Gorbunova M.O., Baulina A.A., Kulyaginova S., Apyari V.V., Furletov A.A., Garshev A.V., Dmitrienko S.G.* Determination of iodide based on dynamic gas extraction and colorimetric detection by paper modified with silver triangular nanoplates // Microchem. J. 2019. V. 145. P. 729–736.

218 *Горбунова М.О., Аняри В.В., Кулягинова М.С., Фурлетов А.А.* Применение экстракционной цветометрии в анализе иодсодержащих пищевых продуктов и фармацевтических

препаратов. Тез. Докл. III Всерос. конф. по аналитической спектроскопии с междунар. уч. Краснодар, 29 сентября – 5 октября 2019. Краснодар: ООО «Мегастронг», 2019. С. 76.

219 *Mahmoudian N., Zamani A., Fashi A., Richter P., Abdolmohammad-Zadeh H.* Ultra-trace determination of cadmium in water and food samples by a thin-film microextraction using a supported liquid membrane combined with smartphone-based colorimetric detection // *Food Chem.* 2023. V. 421. 136193.

220 *Vargas-Muños M.A., Morales J., Cerdà V., Ferrer L., Palacio E.* Paper sensor-based method using a portable 3D-printed platform and smartphone-assisted colorimetric detection for ammonia and sulfide monitoring in anaerobic digesters and wastewater // *Microchem. J.* 2023. V. 188. 108469.

221 *Jain B., Jain R., Jha R.R., Bajaj A., Sharma Sh.* A green analytical approach based on smartphone digital image colorimetry for aspirin and salicylic acid analysis // *Green Anal. Chem.* 2022. V. 3. 100033.

222 *Fàbrega C., Fernández L., Monereo O., Pons-Balagué A., Xuriguera E., Casals O., Waag A., Prades J.D.* Highly specific and wide range NO₂ sensor with color readout // *ACS Sensors.* 2017. V. 2. № 11. P. 1612–1618.

223 *Tang Zh., Yang J., Yu J., Cui B.* A colorimetric sensor for quantitative discrimination and quantitative detection of volatile amines // *Sensors.* 2010. V. 10. P. 6463–6476.

224 *Pena-Pereira F., Velázquez A., Lavilla I., Bendicho C.* A paper-based colorimetric assay with non-instrumental detection for determination of boron in water samples // *Talanta.* 2020. V. 208. 120365.

225 *Wang L.-X., Fu J.-J., Zhou Yi., Chen G., Fang C., Lu Zh.S., Yu L.* On-chip RT-LAMP and colorimetric detection of the prostate cancer 3 biomarker with an integrated thermal and imaging box // *Talanta.* 2020. V. 208. 120407.

226 *Sorouraddin M.-H., Saadati M., Mirabi F.* Simultaneous determination of some common food dyes in commercial products by digital image analysis // *J. Food Drug Anal.* 2015. V. 23. № 3. P. 447–452.

227 *De Carvalho J.P., Ribeiro I.S., de Sousa Pereira M.V., de Araujo Andrade T., de Jesus J.R.* Multivariate optimization, in conjunction with matrix solid-phase dispersion and digital image detection, allows residual dye determination from shrimp samples // *Adv. Sample Prep.* 2024. V. 9. 100105.

228 *Wardani N.I., Alahmad W., Tabani H., Varanusupakul P.* Emulsification liquid-liquid microextraction coupled with droplet digital image colorimetric detection for determination of rhodamine B in food and beverage samples // *Adv. Sample Prep.* 2023. V. 8. 100091.

229 *Pessoa K.D., Suarez W.T., dos Reis M.F., Franko M.O.K., Moreira R.P.L., dos Santos V.B.* A digital image method of spot test for determination of copper in sugar cane spirits // *Spectrochim. Acta, A.* 2017. V. 185. P. 310–316.

230 *Lima M.J.A., Sasaki M.K., Marinho O.R., Freitas T.A., Faria R.C., Reis B.F., Rocha F.R.P.* Spot test for fast determination of hydrogen peroxide as a milk adulterant by smartphone-based digital image colorimetry // *Microchem J.* 2020. V. 157. 105042.

231 *Ren H., Li F., Yu Sh., Wu P.* The detection of multiple analytes by using visual colorimetric and fluorimetric multimodal chemosensor based on the azo dye // *Heliyon.* 2022. V. 8. № 8. e10216.

232 *Morosanova M.A., Bshkatova A.S., Morosanova E.I.* Spectrophotometric and smartphone-assisted determination of phenolic compounds using crude eggplant extract // *Molecules.* 2019. V. 24. 4407.

233 *Marinho O.R., Lima M.J.A., Rocha F.R.P., Reis B.F., Kamogawa M.Y.* A green, fast and cost-effective smartphone-based digital image procedure for quantification of ethanol in distilled beverages // *Microchem. J.* 2019. V. 147. P. 437–443.

234 *Ruttanakorn K., Phadungcharoen N., Laiwattanapaisal W., Chinsriwongkul A. Rojanarata Th.* Smartphone-based technique for the determination of a titration equivalence point from an RGB linear-segment curve with an example application to miniaturized titration of sodium chloride injection // *Talanta.* 2021. V. 233. 122602.

235 *Saputra E.* A colorimetric detection of creatinine based-on EDTA capped-gold nanoparticles (EDTA-AuNPs): Digital image colorimetry // *Sens. Int.* 2024. 100286. In press.

236 *Aquillah F., Permana M.D., Eddy D.R., Firdaus M.L., Takei T., Rahayu I.* Detection and quantification of Cu^{2+} ion using gold nanoparticles via smartphone-based digital imaging colorimetry technique // *Res. Chem.* 2024. V. 7. 101418.

237 *Firdaus M.L., Saputra E., Ginting S.M., Wyantuti S., Eddy D.R., Rahmidar L., Yulianto B.* Smartphone-based digital image colorimetry for non-enzymatic detection of glucose using gold nanoparticles // *Sens. Biosens. Res.* 2022. V. 35. 100472.

238 *Tan E., Kahyaoğlu İ., Karakuş S.* Sensitive and smartphone colorimetric assay for the detection of hydrogen peroxide based on antibacterial and antifungal matcha extract silver nanoparticles enriched with polyphenol // *Polym. Bull.* 2022. V. 79. № 9. P. 7363–7389.

239 Yu Z., Liao Ya., Liu J., Wu Q., Cheng Yu, Huang K. A smartphone-based gold nanoparticle colorimetric sensing platform for kanamycin detection in food samples // *Anal. Methods*. 2023. V. 15. № 34. P. 4284–4288.

240 Xu L., Liang J., Wang Yo., Ren Sh., Wu J., Zhou H., Gao Zh. Highly selective, aptamer-based, ultrasensitive nanogold colorimetric smartphone readout for detection of Cd(II) // *Molecules*. 2019. V. 24. № 15. 2745.

241 Zhang Zh., Ye X., Liu Q., Liu Yu., Liu R. Colorimetric detection of Cr³⁺ based on gold nanoparticles functionalized with 4-mercaptobenzoic acid // *J. Anal. Sci. Technol.* 2020. V. 11. 10.

242 Elsherif M., Umar Hassan M., Yetisen A.K., Butt H. Wearable contact lens biosensors for continuous glucose monitoring using smartphones // *ACS Nano*. 2018. V. 12. № 6. P. 5452–5462.

243 Oliveira N. C. L., El Khoury G., Versnel J. M., Moghaddam G. K., Leite L. S., Lima-Filho J. L., Lowe C. R. A holographic sensor based on a biomimetic affinity ligand for the detection of cocaine // *Sens. Actuators, B*. 2018. V. 270. P. 216–222.

244 Крайский А. В., Постников В. А., Миронова Т. В., Султанов Т. Т., Крайский А. А., Шевченко М. А. Голографические сенсоры и возможности их применения / Голография. Наука и практика. Тез. докл. XIII Международ. конф., Москва, , 12–15 сен. 2016. М. : МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2016. С. 148–152.

245 Koua D., Zhang Yo., Zhanga Sh., Wua S., Ma W. High-sensitive and stable photonic crystal sensors for visual detection and discrimination of volatile aromatic hydrocarbon vapors // *Chem. Eng. J.* 2019. V. 375. 121987.

246 Крайский А.В., Миронова Т.В., Султанов Т.Т. Измерение поверхностного распределения длины волны узкополосного излучения колориметрическим методом // *Квант. электрон.* 2010. Т. 40. № 7. С. 652–658.

247 Крайский А.В., Миронова Т.В., Султанов Т.Т. Измерение длины волны узкополосного излучения при обработке цифровых фотографий в raw-формате // *Квант. электрон.* 2012. Т. 42. № 12. С. 1137–1139.

248 Lai Ch.-F., Wang Y.-Ch., Wu Ch.-L., Zeng J.-Y., Lin Ch.-F. Preparation of colloidal photonic crystal containing CuO nanoparticles with tunable structural colors // *RCS Adv.* 2015. V. 5. № 127. P. 105200–105205.

249 *Kawamura A., Kohri M., Morimoto G., Nannichi Yu., Taniguchio T., Kishikawa K.* Full-color biomimetic photonic materials with iridescent and non-iridescent structural colors // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. № 1. 33984.

250 *Kuo W.-K., Weng H.-P., Hsu J.-Jh., Yu H. H.* A bioinspired color-changing polystyrene microarray as a rapid qualitative sensor for methanol and ethanol // *Mater. Chem. Phys.* 2016. V. 173. P. 285–290.

251 *Kim, Y.J., Yoo, Y.J., Kang, M.H., Ko, J.H., Park, M.R., Yoo, D.E., Song, Y.M.* Mechanotunable optical filters based on stretchable silicon nanowire arrays // *Nanophotonics.* 2020. V. 9. № 10. P. 3287–3293.

252 *Kushnir S.E., Napolskii K.S.* Thickness-dependent iridescence of one-dimensional photonic crystals based on anodic alumina // *Mater. Des.* 2018. V. 144. P. 140–150.

253 *Cui J., Zhu W., Gao N., Li J., Yang H., Jiang Y., Seidel Ph., Ravoo B. J., Li G.* Inverse opal spheres based on polyionic liquids as functional microspheres with tunable optical properties and molecular recognition capabilities // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. V. 53. № 15. P. 3751–4005.

254 *Aksorn J., Teepoo S.* Development of the simultaneous colorimetric enzymatic detection of sucrose, fructose and glucose using a microfluidic paper-based analytical device // *Talanta.* 2020. V. 207. 120302.

255 *Aydindogan E.A., Ceylan A.E., Timur S.* Paper-based colorimetric spot test utilizing smartphone sensing for detection of biomarkers // *Talanta.* 2020. V. 208. 120446.

256 *Adampourezare M., Nikzad B., Sajedi-Amin S., Rahimpour E.* Colorimetric sensor array for versatile detection and discrimination of model analytes with environmental relevance // *BMC Chem.* 2024. V. 18. 80.

257 *Monogarova O.V., Chaplenko A.A., Oskolok K.V.* Multisensory digital colorimetry to identify and determination of active substances in drugs // *Sens. Actuators, B.* 2019. V. 299. 126909.

258 *Carey J.R., Suslick K.S., Hulkower K.I., Imlay J.A., Imlay K.R.C., Ingison C.K., Ponder J.B., Sen A., Wittrig A.E.* Rapid identification of bacteria with a disposable colorimetric sensing array // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. № 19. P. 7571–7576.

259 *Li Zh., Wang Zh., Khan J., LaGasse M.K., Suslick K.S.* Ultrasensitive monitoring of museum airborne pollutants using a silver nanoparticle sensor array // *ACS Sens.* 2020. V. 5. № 9. P. 2783–2791.

260 *Jitanan S., Chimlek P.* Quality grading of soybean seeds using image analysis // *Int. J. Elec. Comp. Eng.* 2019. V. 7. № 5. P. 3495–3503.

261 *Амелин В.Г., Шаока З.А.Ч.* Использование смартфона при идентификации и классификации природных минеральных вод по цветометрии индикаторных бумаг // Журн. аналит. химии. 2022. Т. 77. № 7. С. 638–644.

262 *Третьяков А.В., Амелин В.Г., Лаврухина О.И., Балагула Т.В.* Идентификация происхождения масел методом цифровой цветометрии и хемометрического анализа / в кн. «Развитие естественных наук и образования в России. Химия, биология, география, экология, образование». М.: Государственный университет просвещения, 2024. С. 56–61.

263 *Saedan A., Siripongpreda T., Rodthongkum N., Ummartyotin S.* Recycled newspaper cellulose based sensor of biogenic amines for food spoilage indication // Carbohydr. Polym. Technol. Appl. 2024. V. 8. 100546.

264 *Амелин В.Г., Шаока З.А.Ч., Большаков Д.С., Третьяков А.В., Нестеренко И.С., Киш Л.К.* Установление порчи морепродуктов методом цифровой цветометрии индикаторных тест-систем // Завод. Лаб. Диагн. Матер. 2023. Т. 89. № 9. С. 25–33.

265 *Хрипушин В.В., Рудакова Л.В., Рудаков О.Б., Байдичева О.В.* Цветометрические методики определения цветного числа растительных масел // Зав. Лаб. Диагн. Матер. 2008. Т. 74. № 5. С. 9–13.

266 *Амелин В.Г., Шаока З.А.Ч., Большаков Д.С., Третьяков А.В.* Установление фальсификации сливочного масла цветометрическим методом с использованием смартфона и хемометрического анализа // Изв. вузов. Сер. Хим. Хим. Технол. 2023. Т. 66. № 2. С. 53–61.

267 *Ямсков И. А., Буданов М. В., Даванков В. А.* Гидрофильные носители на основе поливинилового спирта для иммобилизации ферментов // Биоорган. химия. 1979. Т. 5. № 11. С. 1728–1734.

268 *Груздева А.Н., Горшков В.И., Гагарин А.Н., Феропонтов Н.Б.* Сорбционное разделение электролитов на поперечно сшитом поливиниловом спирте // Журн. физич. химии. 2005. Т. 79. № 7. С. 1325–1327.

269 *Sanny J.* A computational approach to edge detection // IEEE Trans. Patt. Anal. Machine Intel. 1986. V. PAMI-8. № 6. P. 679–698.

270 *Большаков Е.С.* Сенсорные матрицы на основе трехмерных фотонных кристаллов для экспрессного обнаружения летучих органических соединений : дис. ... канд. хим. наук 02.00.02. – МГУ, Москва, 2021. – 171 с.

271 *Большаков Е. С., Иванов А. В., Гармаш А. В., Самохин А. С., Козлов А. А., Золотов Ю. А.* Комплексный подход к мониторингу летучих органических соединений сенсорными фотонно-кристаллическими матрицами // Журн. неорг. химии. 2021. Т. 66. № 2. С. 220–228.

272 *Шаока З.А.Ч.* Развитие методологии цифровой цветометрии с использованием смартфона для определения органических веществ и идентификации объектов анализа : дис. ... канд. хим. наук 02.00.02. – ВГУ, Владимир, 2022. – 185 с.

273 *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул / пер. с англ. М.: изд-во иностр. лит-ры, 1963. 590 с.

274 *Аллаяров С. Р., Корчагин Д. В., Аллаярова У. Ю., Диксон Д. А., Мищенко Д. В., Климанова Е. Н., Фролов И. А.* Влияние гамма-облучения на ИК спектры и «острую» токсичность поливинилового спирта // Хим. выс. энергий. 2021. Т. 55. № 1. С. 42–48.

275 *Гагарин А.Н., Феранонтов Н.Б., Иванов А.В., Тиханова О.А., Смирнова М.А., Иконникова И.С.* Применение композитного материала «поливиниловый спирт-магнетит» для анализа растворов методом оптической микрометрии / в сборн.: Роль фундаментальных исследований при реализации стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 г. – М. : ВИАМ, 2019. – С. 339–351.

276 *Fadrus H., Malý J.* Suppression of iron (III) interference in the determination of iron (II) in water by 1,10-phenantroline method // Analyst. 1975. V. 100. № 1193. P. 549–554.

277 ГОСТ Р 54667–2011. Молоко и продукты переработки молока. Методы определения массовой доли сахаров. – М. : Стандартинформ, 2012. – 24 с.

278 ГОСТ 5903–89. Изделия кондитерские. Методы определения сахара. – М.: Стандартинформ, 2012. 27 с.

279 *Tikhonov V.E., Blagodatskikh I.V., Klemenkova Z.S., Vyshivannaya O.V., Khokhlov A.R., Postnikov V.A.* New approach to the synthesis of a functional macroporous poly(vinyl alcohol) network and design of boronate affinity sorbent for protein separation // Eur. Polym. J. 2016. V. 75. P. 1–12.

280 *Zhang J., Deng H., Wu B. Lin J., Wu M., Wu Q., Yang J., He B.* Preparation of magnetic poly(vinyl alcohol) microspheres via inverse miniemulsion technique // Mater. Lett. 2012. V. 79. P. 222–224.

281 *Akgöl S., Kaşar Ya., Denizli A., Arica M.Y.* Hydrolysis of sucrose by invertase immobilized onto novel magnetic polyvinylalcohol microspheres // Food Chem. 2001. V. 74. № 3. P. 281–288.

- 282 Ушаков С.Н. Поливиниловый спирт и его производные. В 2 т. Т. 1. М.-Л. : Акад. Наук СССР. 1960. 552 с.
- 283 Cheng A.T.J., Rodrigues F. Mechanical properties of borate crosslinked poly(vinyl alcohol) gels // J. Appl. Polym. Sci. V. 26. № 11. P. 3895–3908.
- 284 Гнездилова А.И., Бурмагина Т.Ю. Исследование активности воды в водных растворах некоторых сахаров // Молочнохозяйственный вестник. 2014. № 4 (16). С. 63–68.
- 285 Щемелев И.С., Староверова А.В., Ферантонтов Н.Б., Иванов А.В. Контроль содержания глюкозы и сахарозы в водных растворах методом оптической микрометрии / Тез. докл. IX Всерос. конф. с межд. участием «ФАГРАН – 2021». Воронеж, ВГУ, 4–7 окт. 2021. Воронеж : Изд-во ВГУ, 2021. С. 571–573.
- 286 Мухина А.Н. Концентрирование и определение металлов с использованием сорбентов на основе неорганических оксидов, модифицированных сульфопроизводными органических реагентов : дис. ... канд. хим. наук 02.00.02. СФУ, Красноярск, 2016. 149 с.
- 287 van Duin M., Peters J.A., Kieboom A.P.G., van Bekkum H. Studies on borate esters I. The pH dependence of the stability of esters of boric acid and borate in aqueous medium as studied by ^{11}B NMR // Tetrahedron. 1984. V. 40. № 15. P. 2901–2911.
- 288 van Duin M., Peters J.A., Kieboom A.P.G. van Bekkum H. Studies on borate esters II. Structure and stability of borate esters of polyhydroxycarboxylates and related polyols in aqueous alkaline media as studied by ^{11}B NMR // Tetrahedron. 1985. V. 41. № 16. P. 3411–3421.
- 289 Немодрук А.А., Каралова З.К. Аналитическая химия бора. М. : Наука, 1964. 286 с.
- 290 Cui Q., Muscatello M.M.W., Asher S.A. Photonic crystal borax competitive binding carbohydrate sensing motif // Analyst. 2009. V. 134. № 5. P. 875–880.
- 291 Panahi H.A., Moniri E., Izadi A. Abolhasani F. Specific interaction of boric acid with carbohydrates and its effect on thin layer chromatography // J. Appl. Chem. Res. 2009. V. 9. P. 52–58.
- 292 Ogawa K., Tobe N. A spectrophotometric study of complex formation between iron(III) and sulphosalicylic acid // Bull. Chem. Soc. Japan. 1966. V. 39. №2. P. 223–227.
- 293 Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Изд. 5-е. М.: Химия, 1979. 480 с.
- 294 Verchere, J.F., Hlaibi, M. Stability constants of borate complexes of oligosaccharides // Polyhedron. 1987. Т. 6. №6. P. 1415–1420.
- 295 Чугаев Л.А. Исследования в области комплексных соединений. М.: Типо-литография Русского Товарищества печатного и издательского дела, 1906. 152 с.

296 Правила ветеринарно-санитарной экспертизы меда при продаже на рынках: Документ без вида: [утвержден 18 июля 1995 г.]. – М.: Кодекс, 1995. – 23 с.

297 *Yang J., Zhu Z., Feng J., Xue M., Meng Z., Qiu L., Mbola N.M.* Dimethyl sulfoxide infiltrated photonic crystals for gas sensing // *Microchem. J.* 2020. V. 157. 105074.

298 *Heshmat M., Li P.C.H.* Construction of an array of photonic crystal films for visual differentiation of water/ethanol mixtures // *ACS Omega.* 2019. V. 4. № 22. P. 19991–19999.

299 *Wang F., Zhu Z., Xue M., Xue F., Wang Q., Meng Z., Lu W., Chen W., Qi F., Yan Z.* Cellulose photonic crystal film sensor for alcohol // *Sens. Actuators, B.* 2015. V. 220. P. 222–226.

300 *Cai X., Zhang X., Fan J., Zheng W., Zhang T., Qiu L., Meng Z.* Specific alcohol-responsible photonic crystal based on host-guest recognition // *Gels.* 2023. V. 9. № 2. 83.

301 *Перегончая О.В., Королькова Н.В., Соколова С.А., Дьяконова О.В., Дегтерева А.Ю.* Цифровой контроль цветовых характеристик в процессе рафинации рпасового масла // *Технол. товаровед. сельхоз. прод.* 2019. № 2 (13). С. 126–132.

302 *Labádi I., Liptay G., Horvath A., Korecz L., Papp S., Burger K.* Preparation and characterization of iron (II) complexes of ethylene glycol // *J. Therm. Anal.* 1987. V. 32. № 5. P. 1575–1584.

303 ГОСТ 32167–2013. Мёд. Метод определения сахаров. М.: Стандартинформ, 2018. 12 с.

304 ГОСТ 31766–2022. Мёды монофлорные. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2019. 8 с.

305 *Амелин В.Г., Емельянов О.Э., Шаока З.А.Ч.* Идентификация мёда по содержанию сахаров с использованием метода цифровой цветометрии и ближней ИК-Фурье-спектроскопии // *Изв. вузов. Пищевая технология.* 2025. № 1 (399). С. 147–152.