

## СЕНСОРНЫЙ КОМПОЗИТ НАНОВОЛОКНА $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ / НАНОАЛМАЗЫ / $\text{Cu}^{2+}$ С УВЕЛИЧЕННОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ ДЛЯ ДЕТЕКЦИИ ФЕНОЛОВ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Ронжин Н.О.<sup>1</sup>, Посохина Е.Д.<sup>1</sup>, Михлина Е.В.<sup>2</sup>, Рыжков И.И.<sup>2,3</sup>, Бондарь В.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт биофизики ФИЦ КНЦ СО РАН

ул. Академгородок, 50/50, г. Красноярск, 660036, РФ; e-mail: roniol@mail.ru

<sup>2</sup> Институт вычислительного моделирования ФИЦ КНЦ СО РАН

ул. Академгородок, 50/44, г. Красноярск, 660036, РФ

<sup>3</sup> Сибирский федеральный университет

пр. Свободный, 79, г. Красноярск, 660041, РФ

Поступила в редакцию 22.07.2022. DOI: 10.29039/rusjbpс.2022.0538

**Аннотация.** С помощью химической модификации ионами меди нового композитного материала на основе нановолокон оксида алюминия и наноалмазов в работе получен функционализированный композит нановолокна  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  / наноалмазы /  $\text{Cu}^{2+}$  с улучшенными сенсорными свойствами для детекции фенолов в водной среде. Химическая модификация композита позволила более чем в два раза увеличить его каталитическую активность в реакции соокисления фенолов с 4-аминоантипирином в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Полученный эффект позволил вдвое снизить порог минимально выявляемой концентрации аналитов при их тестировании с помощью функционализированного композита, что было продемонстрировано на примере детекции фенола и 4-хлорфенола. В работе показано, что полученный композит обеспечивает линейный отклик в широком диапазоне концентраций фенола (0,25–100 мкМ) и 4-хлорфенола (0,5–25 мкМ). Установлено, что адсорбированные на композит ионы  $\text{Cu}^{2+}$  прочно связаны с его поверхностью, не десорбируются и не инактивируются реагентами реакции соокисления при многократном использовании композита. В модельных экспериментах показана применимость функционализированного композита в качестве многоразового сенсора в ходе последовательного многократного тестирования фенола в водных образцах. В работе также проведены сравнительные исследования кинетики и изотермы адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  на композитный материал и матрицу из оксида алюминия, оценена их сорбционная емкость.

**Ключевые слова:** наноалмазы, нановолокна оксида алюминия, композит, катализатор, ионы меди, детекция фенолов.

Определение и мониторинг уровня концентрации вредных и токсичных веществ в водной среде являются крайне востребованными и глобальными задачами в современном мире. При этом возрастает спрос на разработку простых в использовании и эффективных аналитических систем, позволяющих проводить оценку состояния водной среды *in situ*. В данной работе получен функционализированный композит нановолокна  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  / наноалмазы /  $\text{Cu}^{2+}$  с увеличенной каталитической активностью, изучены кинетика и изотерма адсорбции ионов меди на композитный материал, исследованы сенсорные характеристики полученного композита на примере тестирования фенола и 4-хлорфенола в водной среде.

Для получения композитного материала использовали наноалмазы детонационного синтеза со средним размером кластеров 70 нм и высокой коллоидной устойчивостью в водных суспензиях [1]. В качестве матрицы для фиксации наноалмазов использовали нановолокна  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  марки Nafen<sup>TM</sup> (ANF Technology, Эстония) с диаметром волокон 10–15 нм [2]. Композиционный материал получали по изложенной ранее схеме [3]. Образцы композита и матрицы из нановолокон  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  функционализировали с помощью адсорбции на их поверхность ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , инкубируя образцы в водном растворе  $\text{CuSO}_4$  разной концентрации при 22 °С после чего трижды отмывая раствором 120 мМ NaCl. Оценка каталитической активности функционализированных и исходных образцов проводили с помощью реакции соокисления фенолов с 4-аминоантипирином в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$ , сопровождающейся образованием цветного продукта [4].

Исследования показали, что наибольшая адсорбция ионов  $\text{Cu}^{2+}$  на композит нановолокна  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  / наноалмазы наблюдается в деионизированной воде при pH 7. Смещение pH в кислую область сопровождается снижением адсорбции ионов – при pH 4 количество адсорбированных ионов в два раза ниже, чем при pH 7. При этом сдвиг pH в щелочную область приводит к кластеризации ионов с образованием нерастворимых хлопьевидных осадков  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , что препятствует адсорбции ионов на композит.

Кинетика адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  на композит и контрольную матрицу из нановолокон  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  показала (рис. 1а), что в обоих случаях в течение первых 20 минут количество адсорбируемых ионов быстро возрастает, после чего этот процесс замедляется и к 45 минутам достигается адсорбционное равновесие. Анализ результатов показал, что экспериментальные кинетические кривые адсорбции наилучшим образом соответствуют кинетической модели псевдо-первого порядка, на что указывает большее значение коэффициента детерминации (табл. 1). Экспериментальные данные изотерм адсорбции показали высокое соответствие с моделью изотермы Ленгмюра (табл. 1). Это позволяет заключить, что при использованных экспериментальных условиях ионы  $\text{Cu}^{2+}$

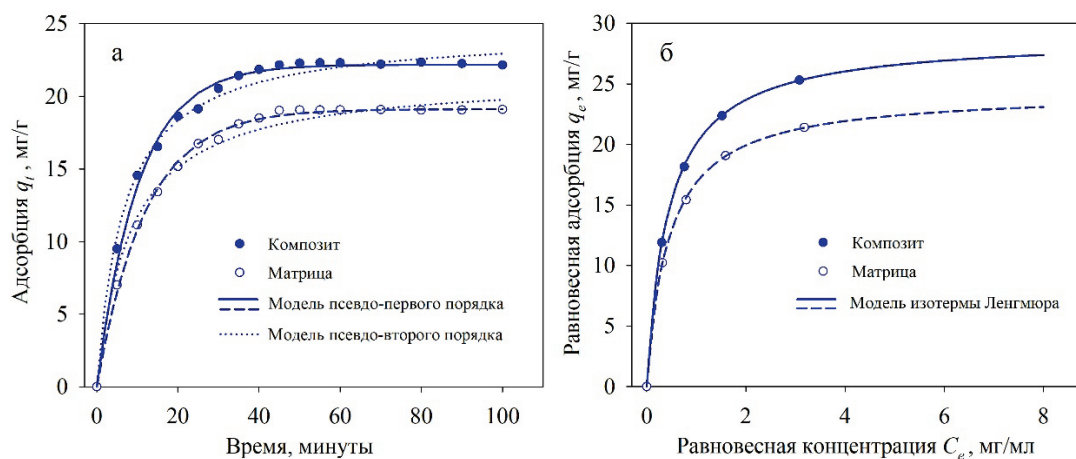


Рисунок 1. Кинетические кривые (а) и изотермы (б) адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  на композит и матрицу

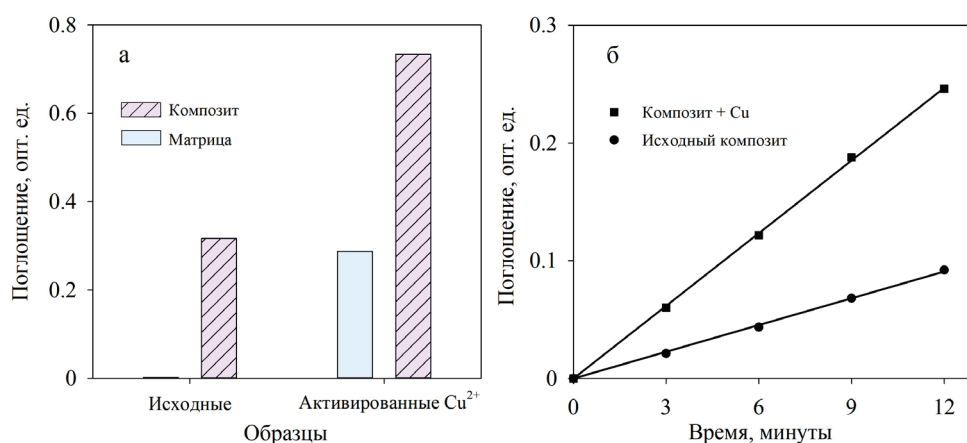


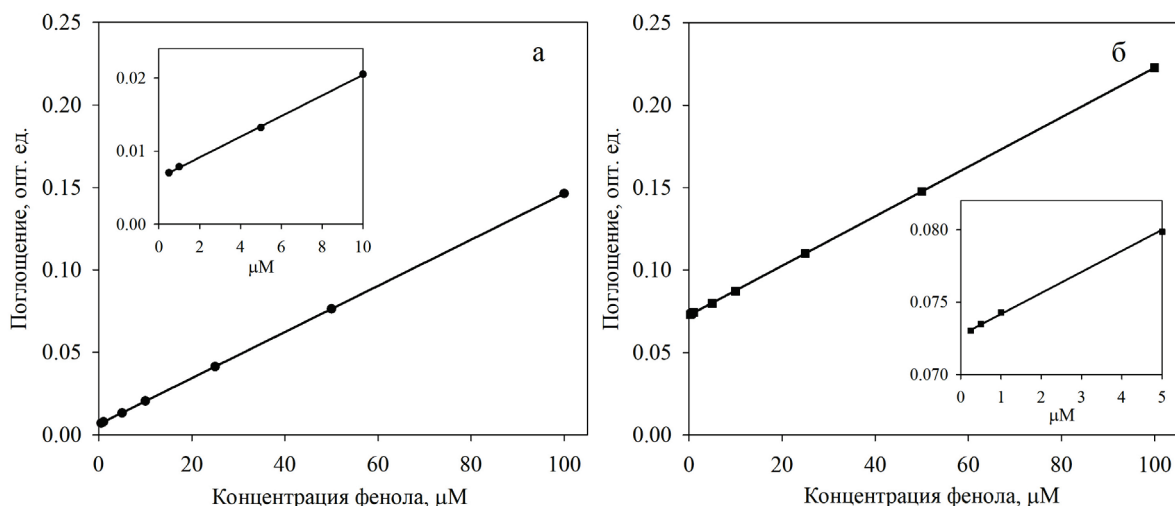
Рисунок 2. Выход (а) и кинетика образования (б) продукта реакции, отображающие уровень каталитической активности образцов матрицы и композита до и после их функционализации ионами  $\text{Cu}^{2+}$

адсорбируются на гетерогенную поверхность композита в виде монослоя, взаимодействуя с ее функциональными группами (сайтами связывания). Также из представленных данных на рисунке 1б следует, что удельная величина адсорбированных на композит ионов  $\text{Cu}^{2+}$  на 15% выше, по сравнению с удельной величиной адсорбированных ионов на контрольную матрицу из нановолокон оксида алюминия. Это позволяет сделать вывод, что инкорпорированные в матрицу наноалмазы, обладающие большей площадью поверхности и наличием химически активных сайтов для связывания ионов, обеспечивают композитному материалу большую сорбционную емкость к ионам  $\text{Cu}^{2+}$ , по сравнению с чистой матрицей из нановолокон  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Оценка каталитической активности показала (рис. 2а), что функционализация ионами меди увеличивает каталитическую эффективность композита более чем в два раза и обеспечивает каталитическую активность матрице из нановолокон оксида алюминия, которая изначально не обладает каталитической функцией. При этом каталитическая эффективность функционализированной ионами меди матрицы составляет около 90%, по сравнению с каталитической эффективностью исходного (не функционализированного) композита. Композит, функционализированный ионами  $\text{Cu}^{2+}$ , как и исходный композит, обеспечивает линейное образование продукта реакции в течение, как минимум, 12 минут (рис. 2б). Однако в отличие от исходного композита он функционирует в 2,7 раза эффективнее при проведении реакции, с концентрацией фенола в пробе 100 мкМ (рис. 2б).

Таблица 1. Параметры кинетики и изотермы адсорбции  $\text{Cu}^{2+}$  на матрицу и композит

Модель	Параметры	Матрица	Композит
Псевдо-первого порядка	$k_1$ ( $\text{мин}^{-1}$ )	0,0835	0,0974
	$q_e$ ( $\text{мг г}^{-1}$ )	19,12	22,18
	$R^2$	0,998	0,994
Псевдо-второго порядка	$k_2$ ( $\text{г мг}^{-1} \text{мин}^{-1}$ )	0,0056	0,0061
	$q_e$ ( $\text{мг г}^{-1}$ )	21,40	24,46
	$R^2$	0,984	0,988
Изотерма Ленгмюра	$q_m$ ( $\text{мг/г}$ )	24,39	28,9
	$K_L$ ( $\text{л/мг}$ )	2,23	2,17
	$R^2$	0,999	0,999

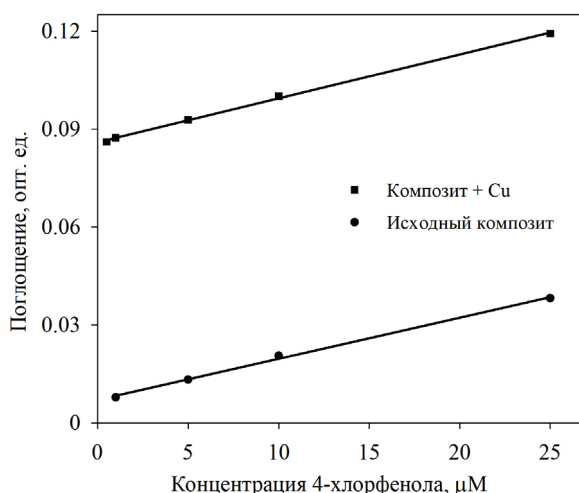


**Рисунок 3.** Зависимость образования продукта реакции от концентрации фенола при использовании исходного композита (а) и композита, функционализированного Cu<sup>2+</sup> (б)

Показано, что композит нановолокна  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / наноалмазы и композит нановолокна  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / наноалмазы / Cu<sup>2+</sup> обеспечивают линейный выход цветного продукта реакции соокисления в широком диапазоне концентраций фенола (рис. 3), а одинаковые значения тангенсов угла наклона полученных кривых ( $\text{tg } \alpha = 0,0015$ ) свидетельствуют об одинаковой чувствительности обоих сенсоров к тестируемому аналиту. При этом для исходного композита детектируемая пороговая концентрация фенола составляет 0,5 мкМ (рис. 3а), в то время как композит, функционализированный ионами меди, за счет значительно большего образования продукта реакции позволяет детектировать в 2 раза меньшую концентрацию аналита – 0,25 мкМ (рис. 3б). Таким образом, представленные данные позволяют говорить о преимуществах применения композита нановолокна  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / наноалмазы / Cu<sup>2+</sup> в аналитике для выявления фенола в водных образцах.

Аналогичные результаты были получены при сравнительной оценке применимости исходного и функционализированного медью композита для определения 4-хлорфенола (рис. 4). Линейный аналитический диапазон для обоих сенсорных композитов достигается верхним пределом концентрации 4-хлорфенола 25 мкМ. При этом в диапазоне низких концентраций порог выявляемой концентрации для исходного композита составляет 1 мкМ, в то время как для композита, функционализированного медью, он в два раза ниже и составляет 0,5 мкМ.

В таблице 2 представлены аналитические характеристики композита нановолокна  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / наноалмазы / Cu<sup>2+</sup> в сравнении с рядом сенсоров, ранее разработанных другими авторами. Видно, что полученный в работе сенсорный композит обеспечивает самый широкий линейный диапазон (LR) выявления концентраций фенола и самый низкий предел обнаружения (LOD). Единственным исключением является кондуктометрический биосенсор, имеющий верхний предел обнаружения 3187 мкМ и нижний предел 10 мкМ, что значительно превышает показатели сконструированного нами сенсора. Для 4-хлорфенола сконструированный нами сенсор имеет достаточно широкий диапазон определяемых концентраций аналита и удовлетворительное значение LOD.



**Рисунок 4.** Зависимость образования продукта реакции от концентрации 4-хлорфенола при использовании исходного композита и композита, функционализированного Cu<sup>2+</sup>

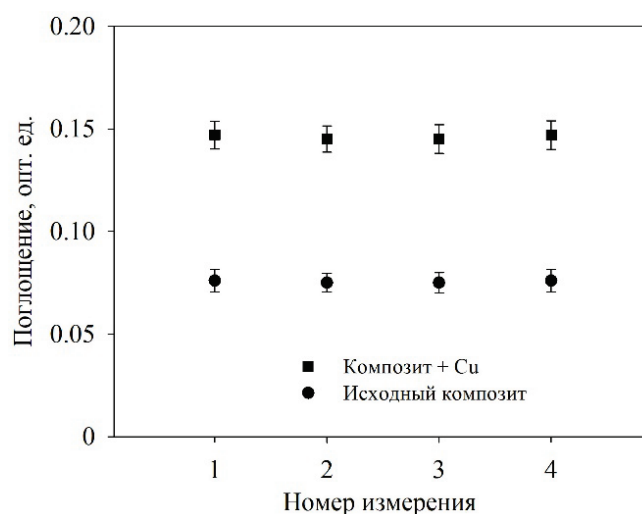
**Таблица 2.** Сравнение аналитических характеристик сенсорного композита нановолокна  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  / наноалмазы /  $\text{Cu}^{2+}$  с другими сенсорами для обнаружения фенола и 4-хлорфенола

Сенсоры на основе различных нано(био)материалов	фенол		4-хлорфенол	
	LR (мкМ)	LOD (мкМ)	LR (мкМ)	LOD (мкМ)
нановолокна $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ / наноалмазы / $\text{Cu}^{2+}$	0,25 – 100	0,25	0,5 – 25	0,5
Сенсор на основе $\text{Fe}_3\text{O}_4$ NPs [5]	1 – 15	1,0	–	–
Сенсор на основе $\text{CuO}$ NPs [6]	0,25 – 2,5	0,69	0,25 – 1	0,43
HRP/Au/GCE [7]	–	–	2,5 – 40	0,39
Композит тирозиназа/хитозан [8]	2,5 – 70	1,0	2,5 – 50	0,9
Кондуктометрический биосенсор на основе бактерий [9]	10 – 3187	2	–	–
Электрохимический сенсор PGEs/DTAB [10]	10 – 50	1,2	–	–

В модельных экспериментах продемонстрирована применимость функционализированного композита, в сравнении с исходным, в качестве многоразового сенсора для повторного тестирования фенола в водной среде. На рисунке 5 показано, что оба композита обеспечивают стабильный отклик в серии из четырех последовательных измерений проб воды с одинаковой концентрацией фенола. Стоит отметить, что после каждого измерения оба композита трижды промывались деионизированной водой для удаления остаточных компонентов и продукта реакции. Таким образом, регистрируемый стабильный отклик в случае функционализированного композита позволяет заключить, что адсорбированные ионы  $\text{Cu}^{2+}$  прочно связаны с композитом, не десорбируются и не инактивируются реагентами реакции соокисления при многократном использовании композита.

В результате, в работе с помощью химической модификации ионами меди сенсорного композита на основе нановолокон оксида алюминия и наноалмазов получен функционализированный композит нановолокна  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  / наноалмазы /  $\text{Cu}^{2+}$  с увеличенной каталитической активностью для детекции фенолов в водной среде. Функционализация композита ионами  $\text{Cu}^{2+}$  значительно повышает его каталитическую эффективность в реакции соокисления фенольных соединений с 4-аминоантипирином, что позволяет детектировать в два раза меньшие концентрации этих аналитов, по сравнению с исходным композитом. Адсорбированные на композит ионы  $\text{Cu}^{2+}$  прочно связываются с его поверхностью, не десорбируются и не инактивируются реагентами реакции соокисления при многократном использовании композита, что позволяет использовать полученный функционализированный композит в качестве многоразового сенсора.

*Исследования выполнены в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 0287-2021-0016).*



**Рисунок 5.** Образование продукта реакции при последовательном многократном использовании исходного и функционализированного композита в водных образцах с одинаковой концентрацией фенола (100 мкМ)

**Список литературы / References:**

1. Puzyr A.P., Bondar V.S. *Method of production of nanodiamonds of explosive synthesis with an increased colloidal stability*. RU Patent № 2252192, 2005.
2. Kutuzov M. *Method and system for alumina nanofibers synthesis from molten aluminum*. US Patent №2013/0192517 A1, 2013.
3. Ronzhin N.O., Posokhina E.D., Mikhлина E.V., Mikhlin Y.L., Simunin M.M., Tarasova L.S., Vorobyev S.A., Bondar V.S., Ryzhkov I.I. A new composite material based on alumina nanofibers and nanodiamonds: synthesis, characterization, and sensing application. *Journal of Nanoparticle Research*, 2021, vol. 23, doi: 10.1007/s11051-021-05309-y.
4. Eremin A.N., Semashko T.V., Mikhailova R.V. Cooxidation of phenol and 4-aminoantipyrin catalyzed by polymers and copolymers of horseradish root peroxidase and *Penicillium funiculosum* 46.1 glucose oxidase. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 2006, vol. 42, doi: 10.1134/S0003683806040119.
5. Chandane P., Ladke J., Jori C., Deshmukh S., Zinjarde S., Chakankar M., Hocheng H., Jadhav U. Synthesis of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles from scrap iron and use of their peroxidase like activity for phenol detection. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, vol. 7, doi: 10.1016/j.jece.2019.103083.
6. Pino F., Mayorga-Martinez C.C., Merkoçi A. High-performance sensor based on copper oxide nanoparticles for dual detection of phenolic compounds and a pesticide. *Electrochemistry Communications*, 2016, vol. 71, doi: 10.1016/j.elecom.2016.08.001.
7. Qiu C., Chen T., Wang X., Li Y., Ma H. Application of horseradish peroxidase modified nanostructured Au thin films for the amperometric detection of 4-chlorophenol. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2013, vol. 103, doi: 10.1016/j.colsurfb.2012.10.017.
8. Abdullah J., Ahmad M., Karupiah N., Heng L.Y., Sidek H. Immobilization of tyrosinase in chitosan film for an optical detection of phenol. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2006, vol. 114, doi: 10.1016/j.snb.2005.06.019.
9. Kolahchia N., Braiekb M., Ebrahimipoura G., Ranaei-Siadatc S.O., Lagarde F., Jaffrezic-Renault N. Direct detection of phenol using a new bacterial strain-based conductometric biosensor. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, vol. 6, doi: 10.1016/j.jece.2017.12.023.
10. Congur G., Gul U.D. Phenol monitoring in water samples using an inexpensive electrochemical sensor based on pencil electrodes modified with DTAB surfactant. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, vol. 9, doi: 10.1016/j.jece.2021.105804.

**SENSOR COMPOSITE  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NANOFIBERS / NANODIAMONDS / Cu<sup>2+</sup> WITH ENHANCED CATALYTIC ACTIVITY FOR DETECTION OF PHENOLS IN AQUEOUS MEDIUM****Ronzhin N.O.<sup>1</sup>, Posokhina E.D.<sup>1</sup>, Mikhлина E.V.<sup>2</sup>, Ryzhkov I.I.<sup>2,3</sup>, Bondar V.S.<sup>1</sup>**<sup>1</sup> Institute of Biophysics FRC KSC SB RAS

Akademgorodok str., 50/50, Krasnoyarsk, 660036, Russia; e-mail: roniol@mail.ru

<sup>2</sup> Institute of Computational Modeling FRC KSC SB RAS

Akademgorodok str., 50/44, Krasnoyarsk, 660036, Russia

<sup>3</sup> Siberian Federal University

Svobodny pr., 79, Krasnoyarsk, 660041, Russia

Received 22.07.2022. DOI: 10.29039/rusjbp.2022.0538

**Abstract.** A functionalized composite  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofibers / nanodiamond / Cu<sup>2+</sup> with improved sensor properties for the detection of phenols in an aqueous medium was obtained by chemical modification with copper ions of a new composite material based on alumina nanofibers and nanodiamonds. The chemical modification of the composite made it possible to increase its catalytic activity more than twice in the co-oxidation of phenols with 4-aminoantipyrine in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The obtained effect enabled to reduce the threshold of the minimum detectable concentration of analytes by half when they were tested using a functionalized composite. What was demonstrated by the example of the detection of phenol and 4-chlorophenol. It was shown that the obtained composite provides a linear response in a wide range of concentrations of phenol (0.25–100  $\mu$ M) and 4-chlorophenol (0.5–25  $\mu$ M). It is found that the adsorbed Cu<sup>2+</sup> ions are firmly bound to composite surface, are not desorbed, and are not inactivated by co-oxidation reagents during repeated use of the composite. The applicability of a functionalized composite as a reusable sensor was shown in model experiments in the course of sequential multiple testing of phenol in aqueous samples. Comparative studies of the kinetics and isotherms of adsorption of Cu<sup>2+</sup> ions on a composite material and an alumina matrix, and estimation their sorption capacity were also carried out in the work.

**Key words:** nanodiamonds, alumina nanofibers, composite, catalyst, copper ions, phenol detection.