

КАТИОНЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В КАЧЕСТВЕ ИНДИКАТОРОВ ПРИСУТСТВИЯ АЛКАЛОИДОВ В ИССЛЕДУЕМОЙ ПРОБЕ В УСЛОВИЯХ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Е.М. Петренко

В.А. Семенова

lp-2002@mail.ru

valentann@yandex.ru

ОИВТ РАН, Москва, Российская Федерация

Аннотация

Разработан новый электрохимический метод проведения экспресс-анализа на основе мультисенсорной инверсионной вольтамперометрии. Метод инверсионной вольтамперометрии — один из наиболее информативных, но его реализация требует предварительной пробоподготовки, состоящей в очистке пробы от органических веществ, которые влияют на вид вольтамперограмм. Эту способность изменять поведение электрохимической системы, содержащей катионы различных металлов, предложено использовать для анализа алкалоидов. Предложенный метод позволяет с высокой достоверностью идентифицировать алкалоиды в исследуемых образцах, выявлять информативные признаки, характеризующие их наличие в исследуемой пробе. Оптимизирован также состав тест-системы с учетом специфики обнаруживаемых веществ. Предложенный метод отличается от существующих тем, что вместо множества индикаторных электродов, каждый из которых отвечает за определенный информативный признак, используется единственный планарный электрод, погруженный в исследуемый раствор, где в состав фонового электролита вводятся ионы переходных металлов, способных образовывать комплексы с веществами пробы. Определение веществ, принадлежащих различным химическим классам, осуществляется путем сравнения вольтамперограммы пробы с электронной базой данных. Метод реализован в портативном электроаналитическом комплексе в форматах «электронный язык» и «электронный нос»

Ключевые слова

Инверсионная вольтамперометрия, идентификация алкалоидов, мультисенсоры, электрохимическая тест-система, электронный язык, электронный нос

Поступила 03.05.2023

Принята 02.06.2023

© Автор(ы), 2024

Введение. Результаты анализа проблемы аналитического контроля содержания токсичных веществ в исследуемом растворе показывают, что существующие аналитические приборы не позволяют выявлять и идентифицировать ультрамалые количества неизвестных соединений в пробах.

Важную роль в измерении обобщающих (интегральных) показателей токсичности в образцах неизвестного происхождения играют биотесты и портативные приборы с использованием биосенсоров. Получаемая при этом информация достаточно надежна для осуществления действенного контроля в отношении большинства как известных, так и неизвестных экзотоксикантов [1]. Однако практически для всех приборов данного класса без исключения принципиальным недостатком является сложность поддержания активности собственно биосенсора в широком диапазоне значений температуры, что существенно ограничивает область их практического применения.

Для достижения цели надежного электронного мониторинга алкалоидов в реальном времени необходима разработка сенсоров и приборов, которые являются портативными, простыми в эксплуатации и имеют низкую стоимость. К таким приборам и сенсорам предъявляются жесткие требования. В первую очередь это касается таких характеристик, как предел обнаружения целевых компонентов, быстродействие и производительность, помехозащищенность анализа в практических условиях, в подавляющем большинстве случаев характеризующихся сложной фоновой обстановкой. Достаточно полный обзор по приборам этого класса и требованиям к ним приведен в [2, 3].

Перспективным представляется разработка портативных приборов на новых принципах, в том числе с использованием матрицы сенсоров в сочетании с компьютерной обработкой многопараметрической информации [3].

В 1982 г. появились первые сообщения о проекте «электронный нос» (Е-нос), в котором были задействованы линейка химических сенсоров и система распознавания образов [4]. Сенсоры включают химический (сенсорный) слой обнаружения и преобразовывают химическое взаимодействие в электрический сигнал. Как правило, такие устройства имеют низкую стоимость и обеспечивают проведение непрерывных измерений. Идентификация конкретного вещества обеспечивается сравнением его многопараметрического образа с электронной базой данных [5]. Идея мультисенсорного подхода оказалась достаточно плодотворной, в связи с чем сформировался новый тип аналитических систем: «электронный язык» и «электронный нос» [5–8].

В литературе описаны многочисленные коммерческие устройства типа «электронный язык» и «электронный нос» с использованием сенсорных матриц, разработанных на основе различных физико-химических принципов. Достаточно полный перечень моделей устройств «электронный язык» и «электронный нос» представлен в [7, 8]. Характеристики сенсоров, изготавливаемых по различным технологиям, достаточно подробно приведены в нескольких публикациях, например [6]. Некоторые зарубежные и отечественные фирмы подали заявки на приложение разработанных аналитических устройств для оценки качества пищевых продуктов [9–11], медицинской диагностики (по запаху) [12, 13], мониторинга окружающей среды [14–16]. Значительный объем исследований связан с разработкой сенсорных устройств для выявления в воздухе паров взрывчатых [17–19] и отравляющих веществ [20, 21], патогенных биологических агентов [22, 23].

Выполненные по различным технологиям сенсоры имеют преимущества и недостатки. Так, в качестве недостатка масс-чувствительных сенсоров отмечается повышенная реактивность на изменение влажности воздуха. Недостатки люминесцентных сенсоров связаны со сложностью аппаратуры и изменением характеристик сенсоров во времени. Как правило, магнитные сенсоры чувствительны к локальным магнитным помехам, в том числе за счет присутствия в пробах фоновых частиц с магнитными свойствами. Сенсоры на основе электрохимических методов наиболее полно соответствуют требованиям, которые предъявляются при проведении анализа в полевых условиях. В конструкциях сенсоров используются различные электрохимические принципы — кондуктометрия, потенциометрия, амперометрия, вольтамперометрия [24, 25]. Эти методы позволяют реализовать в форматах «электронный язык» и «электронный нос» компактные устройства с низким энергопотреблением. Однако их общий недостаток — необходимость использования и, соответственно, изготовления комплекта (матрицы) электродов, на которых формируется аналитический сигнал. Электроды, в основном, недолговечны в эксплуатации, сложны в изготовлении, имеют проблемы с воспроизводимостью измерений. Для анализа реальных сред, состоящих из множества компонентов, целесообразно использовать не отдельные сенсоры, а мультисенсорные системы, включающие в себя набор сенсоров [26, 27], которые обладают хорошо воспроизводимыми характеристиками и чувствительностью сразу к нескольким составляющим анализируемого раствора. Лабораторный прототип «электронный язык», разработанный в Лаборатории химических сенсоров СПбГУ [28], показан на рис. 1. В зависимости от аналитической задачи «электронный язык» может включать в себя 5–30 сенсоров.

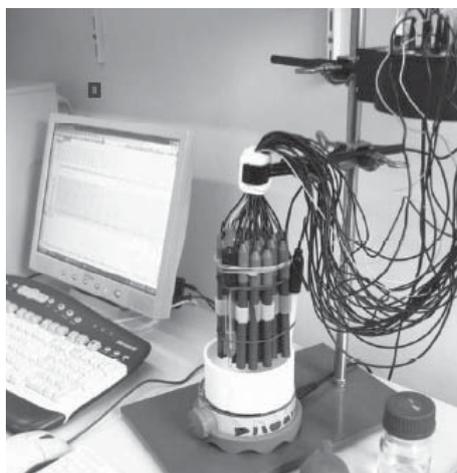


Рис. 1. Потенциометрические сенсоры в лабораторном прототипе «электронный язык»

В предложенном авторами настоящей работы методе в качестве сенсоров использовались введенные в состав фонового электролита катионы металлов, способные ввиду частично заполненных d-орбиталей образовывать комплексные соединения с веществами, подлежащими обнаружению, и, таким образом, формировать мультисенсорную тест-систему, при введении в которую различных токсичных веществ наблюдается изменение вольтамперных кривых. При этом открывается возможность получения необходимой информации на единичном электроде, т. е. не требуется использовать набор из нескольких индикаторных электродов. К преимуществам метода можно отнести простоту формирования мультисенсорной системы и высокую стабильность рабочих характеристик, меньшую стадийность аналитического процесса, простоту алгоритма и высокую скорость проведения анализа, возможность проведения экспресс-анализа как в лабораторных, так и в полевых условиях, полную автоматизацию процесса обработки данных и формирования протокола измерения, низкую стоимость расходных материалов и аппаратуры.

Методика экспериментов. Экспериментальная часть работы проводилась на портативном программируемом многофункциональном потенциостате ЭЛ-02 (ТУ 4215-001-11431364-99).

При составлении линейки сенсоров, позволяющих выявлять микроколичества алкалоидов в исследуемом растворе, использовалась электрохимическая тест-система — раствор, в состав которого входит набор ионов металлов, способных образовывать с алкалоидами комплексные соединения и оказывать разное влияние на электрохимическую тест-систему.

На образование комплексов металлов с алкалоидами влияют множество факторов. В частности, рН раствора, наличие различных анионов, концентрация металлов. Те же условия влияют и на токи растворения электроосажденных металлов, т. е. в первую очередь необходимо найти оптимальные условия, которые позволят регистрировать четко выраженные токи на инверсионных вольтамперограммах и получать максимальные эффекты влияния алкалоидов на токи электрорастворения металлов.

Из опробованных фоновых растворов наибольшее влияние алкалоидов на токи растворения металлов наблюдается в 0,05 М КСl. Для оптимизации рН фонового электролита, обеспечивающего максимальное влияние алкалоидов на токи растворения металлов, проведены эксперименты в интервале значений рН 1–8, в результате оптимальное значение рН = 5.

В исследовании использовались одноразовые планарные электроды (ООО «КолорЭлектроникс») размером 10×28×0,35 мм (рис. 2). Электроды состоят из полиэфирной пленочной подложки, на которой сформирована трехэлектродная ячейка, содержащая рабочий (индикаторный) электрод, противоэлектрод и Ag/AgCl-электрод сравнения.

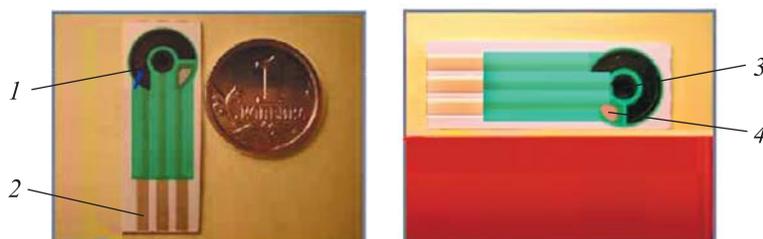


Рис. 2. Схема планарного электрода:

1 — противоэлектрод (вспомогательный); 2 — контакты;
3 — рабочий (индикаторный) электрод; 4 — Ag/AgCl-электрод сравнения

При разработке метода обнаружения алкалоидов в пробе в качестве индикаторов исследованы содержащие катионы металлов (кадмий, свинец и кобальт) растворы с сильно отличающимися потенциалами (–0,45... –0,05 В).

На этапе измерений проводились осаждение металлов, следующее за ним растворение и регистрация пиковых значений токов растворения. Далее в раствор добавлялось определяемое вещество и операция повторялась. О наличии в растворе определяемого вещества можно судить по изменениям получаемых вольтамперограмм.

Результаты и обсуждение. Отработка метода исследования проводилась на следующих веществах: атропин сульфат; папаверин гидрохлорид; паракодин (дигидрокодеин); бруцин; криптопин гидрохлорид; наркотин (носкапин) основание; кокаин, героин, хингамин. Значения пиков токов растворения металлов в фоновом электролите в зависимости от концентрации алкалоидов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения пиков токов растворения металлов в фоновом электролите в зависимости от концентрации алкалоидов $2 \cdot 10^{-2}$ г/л

| Алкалоид | $\Delta I, \%$ | | |
|-----------------------|----------------|-------|------|
| | Cd | Pb | Co |
| Атропин сульфат | -10 | 0 | -70 |
| Папаверин гидрохлорид | -80 | -30 | -100 |
| Паракодин | -23,5 | -21 | |
| Бруцин | -17,7 | -19 | |
| Криптопин гидрохлорид | -24,4 | -19,4 | |
| Наркотин | -32,1 | -22 | |
| Кокаин | -25,9 | -37 | |
| Героин | -4,3 | -18 | |
| Хингамин | -27,5 | -32,5 | |

Результаты экспериментов показали, что в растворе 0,05 М КСl при потенциалах $\varphi_p^{Cd} = -0,45$ В, $\varphi_p^{Pb} = -0,35$ В; $\varphi_p^{Co} = -0,05$ В наблюдаются четко выраженные пики токов растворения перечисленных металлов. Следует отметить, что концентрация входящих в тест-систему катионов металлов оказывает значительное влияние на пики токов на инверсионных вольтамперограммах. Поэтому необходимо найти концентрации, которые позволяют получать максимальные эффекты влияния исследуемых веществ на токи растворения металлов. Значения тока растворения металлов в зависимости от их концентрации в присутствии анализируемых веществ приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения тока растворения металлов в зависимости от их концентрации в присутствии анализируемых веществ

| Металл | Концентрация металла, г/л | $\Delta I, \%$ | |
|--------|---------------------------|----------------|---------|
| | | Папаверин | Атропин |
| Cd | $5 \cdot 10^{-6}$ | -96 | -13 |
| | $1 \cdot 10^{-5}$ | -88 | -0 |

Окончание табл. 2

| Металл | Концентрация металла, г/л | ΔI , % | |
|--------|---------------------------|----------------|---------|
| | | Папаверин | Атропин |
| Cd | $5 \cdot 10^{-5}$ | -56 | -19 |
| | $1 \cdot 10^{-4}$ | -5 | 0 |
| Pb | $5 \cdot 10^{-6}$ | -64 | -36 |
| | $1 \cdot 10^{-5}$ | -35 | -4 |
| | $5 \cdot 10^{-5}$ | -15 | 0 |
| | $1 \cdot 10^{-4}$ | -4 | -6 |
| Co | $5 \cdot 10^{-6}$ | 0 | 0 |
| | $1 \cdot 10^{-5}$ | 0 | 0 |
| | $5 \cdot 10^{-5}$ | -100 | -25 |
| | $1 \cdot 10^{-4}$ | -100 | -7 |

Согласно представленным результатам, максимальное влияние алкалоидов наблюдается с увеличением концентрации кобальта до $1 \cdot 10^{-4}$ М, для свинца и кадмия с уменьшением их концентраций. Для удобства формирования тест-системы взято одинаковое значение концентраций для всех металлов $5 \cdot 10^{-5}$ М.

В качестве одного из путей повышения надежности предложенного метода рассмотрена возможность увеличения количества введенных в тест-систему металлов, на токи растворения которых могут влиять определяемые вещества. Для этого в раствор тест-системы вводили нитрат ртути ($\text{HgNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), концентрация которого составляла $1 \cdot 10^{-4}$ М. Ионы ртути вводились в раствор тест-системы для лучшего осаждения металлов на электрод. Полученная при анализе информация при потенциалах, близких к потенциалам окисления ртути, не рассматривалась, поэтому использовались только те металлы, потенциалы растворения которых отрицательнее потенциала растворения ртути.

В качестве примера рассмотрена возможность добавления в тест-систему галлия. В течение 60 с на электроде при потенциале накопления $-1,55$ В накапливался металл, а затем при скорости 1 В/с происходила развертка потенциала от $-1,55$ до $-0,05$ В.

При введении ионов галлия в фоновый электролит ($C_{\text{KCl}} = 0,05$ М + $C_{\text{Hg}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М) наблюдаются два пика, потенциалы которых равны $E_1 = 0,85$ В и $E_2 = 0,75$ В. Добавление в раствор папаверина уменьшало пик тока растворения галлия на 100 %. Это подтверждает, что ионы галлия могут быть использованы в электрохимической тест-системе для идентификации алкалоидов (рис. 3).

В соответствии с полученными результатами папаверин значительно влияет на токи растворения галлия. Это позволяет включить его в тест-систему для расширения видов металлов, позволяющих обнаруживать и идентифицировать алкалоиды.

Введение галлия в раствор меняет природу электроосажденных металлов, что приводит к изменению пиков токов их растворения (рис. 4). При последующем добавлении в раствор папаверина пики токов растворения металлов электрохимической тест-системы уменьшаются: Cd на 80 %, Pb на 50 %, Co на 100 %. Таким образом, в тест-систему целесообразно вводить галлий.

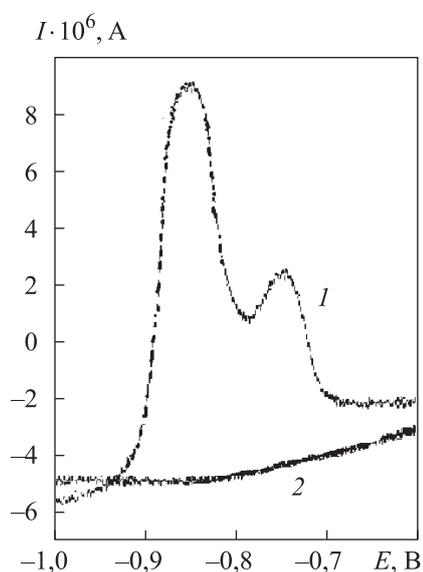


Рис. 3. Изменение тока растворения галлия при добавлении папаверина: 1 — фоновый электролит с добавлением галлия ($5 \cdot 10^{-5}$ М) без папаверина; 2 — фоновый электролит с добавлением галлия в присутствии папаверина ($2 \cdot 10^{-2}$ г/л)

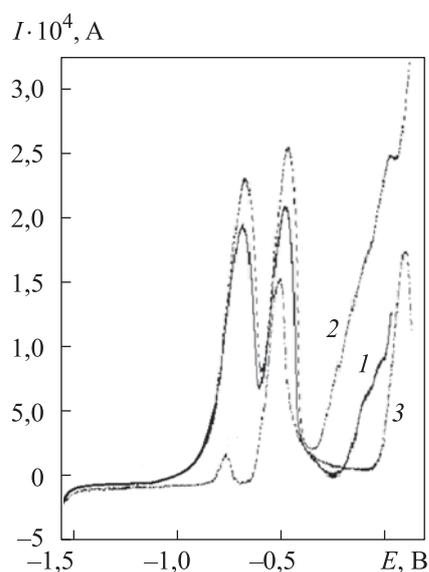


Рис. 4. Инверсионные вольтамперограммы с папаверином и без него в присутствии галлия: 1 — тест-система; 2 — тест-система в присутствии галлия ($5 \cdot 10^{-5}$ М); 3 — тест-система в присутствии галлия с добавлением папаверина ($2 \cdot 10^{-2}$ г/л)

Следуя предложенному алгоритму, можно рассмотреть возможность введения в тест-систему других металлов, по которым можно проводить идентификацию алкалоидов, что позволит повысить достоверность получаемых результатов и расширить виды металлов.

Заключение. Исследовано влияние алкалоидов на электрохимическое поведение различных металлов. Разработаны условия обнаружения алкалоидов в режиме инверсионной вольтамперометрии: изучено влия-

ние фоновых электролитов на токи растворения металлов тест-системы, максимальный эффект достигался при 0,05 М КСl; рассмотрено влияние рН фонового электролита на токи растворения металлов тест-системы, в результате чего выбрано оптимальное значение рН = 5; изучено влияние концентраций металлов тест-системы на токи их растворения в присутствии алкалоидов в условиях инверсионной вольтамперометрии. Рассмотрен алгоритм определения возможности расширения вида металлов, по которым можно проводить идентификацию алкалоидов.

На основании проведенных исследований разработан экспресс-метод обнаружения и идентификации алкалоидов по их влиянию на токи растворения электроосажденных металлов в режиме инверсионной вольтамперометрии в формате «электронный язык». В отличие от используемых предложенный метод позволяет получить информацию на единичном электроде, что исключает применение набора из нескольких индикаторных электродов, отвечающих за число информативных признаков.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ганшин В.М., Фесенко А.В., Чебышев А.В. Комплексные системы мониторинга токсикологической и экологической безопасности. *Специальная техника*, 1998, № 4-5, с. 2–10.
- [2] Системы обнаружения опасных веществ, работающих на разных физических принципах. М., БНТИ Техника для спецслужб, 2009.
- [3] Stitzel S.E., Aernecke M.J., Walt D.R. Artificial noses. *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, 2011, vol. 13, pp. 1–25. DOI: <http://doi.org/10.1146/annurev-bioeng-071910-124633>
- [4] Persaud K., Dodd G. Analysis of discrimination mechanisms in the mammalian olfactory system using a model nose. *Nature*, 1982, vol. 299, pp. 352–355. DOI: <https://doi.org/10.1038/299352a0>
- [5] Gardner J., Bartlett P. *Electronic noses. Principles and applications*. Oxford Univ. Press, 1999.
- [6] James D., Scott S.M., Ali Z., et al. Chemical sensors for electronic nose systems. *Microchim. Acta*, 2005, vol. 149, no. 1, pp. 1–17. DOI: <http://doi.org/10.1007/s00604-004-0291-6>
- [7] Ганшин В.М., Фесенко А.В., Чебышев А.В. От обонятельных моделей к «электронному носу». Новые возможности параллельной аналитики. *Специальная техника*, 1999, № 1-2, с. 2–11.
- [8] Долгополов Н.В., Яблоков М.Ю. «Электронный нос» — новое направление индустрии безопасности. *Мир и безопасность*, 2007, № 4, с. 54–59.
- [9] Biolatto A., Grigioni G., Irueta M., et al. Seasonal variation in the odour characteristics of whole milk powder. *Food Chem.*, 2007, vol. 103, iss. 3, pp. 960–967. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.09.050>

- [10] Bhattacharya N., Tudu B., Jana A., et al. Preemptive identification of optimum fermentation time for black tea using electronic nose. *Sens. Actuators B Chem.*, 2008, vol. 131, iss. 1, pp. 110–161. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.snb.2007.12.032>
- [11] El Barbri N., Llobet E., El Bari N., et al. Electronic nose based on metal oxide semiconductor sensors as an alternative technique for the spoilage classification of red meat. *Sensors*, 2008, vol. 8, iss. 1, pp. 142–156. DOI: <http://doi.org/10.3390/s8010142>
- [12] Dragonieri S., Schot R., Mertens B., et al. An electronic nose in the discrimination of patients with asthma and controls. *J. Allergy Clin. Immunol.*, 2007, vol. 120, iss. 4, pp. 856–862. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jaci.2007.05.043>
- [13] Siripatrawan U. Rapid differentiation between *E. coli* and *Salmonella Typhimurium* using metal oxide sensors integrated with pattern recognition. *Sens. Actuators B Chem.*, 2008, vol. 133, iss. 2, pp. 414–419. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.snb.2008.02.046>
- [14] Zampolli S., Elmi I., Ahmed F., et al. An electronic nose based on solid state sensor arrays for low-cost indoor air quality monitoring applications. *Sens. Actuators B Chem.*, 2004, vol. 101, iss. 1-2, pp. 39–46. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.snb.2004.02.024>
- [15] Raman B., Meier D.C., Evju J.K., et al. Designing and optimizing microsensor arrays for recognizing chemical hazards in complex environments. *Sens. Actuators B Chem.*, 2009, vol. 137, iss. 2, pp. 617–629. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.snb.2008.11.053>
- [16] Feng L., Musto C.J., Kemling J.W., et al. A colorimetric sensor array for identification of toxic gases below permissible exposure limits. *Chem. Commun.*, 2010, iss. 12, vol. 46, pp. 2037–2039. DOI: <http://doi.org/10.1039/b926848k>
- [17] Moore D.S. Instrumentation for trace detection of high explosives. *Rev. Sci. Instrum.*, 2004, vol. 75, iss. 8, pp. 2499–2512. DOI: <http://doi.org/10.1063/1.1771493>
- [18] Yinon J. Peer reviewed: detection of explosives by electronic noses. *Anal. Chem.*, 2003, vol. 75, iss. 5, pp. 98A–105A. DOI: <http://doi.org/10.1021/ac0312460>
- [19] Singh S. Sensors — an effective approach for the detection of explosives. *J. Hazard. Mater.*, 2007, vol. 144, iss. 1-2, pp. 15–28. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.02.018>
- [20] Voiculescu I., Zaghoul M.E., McGill R.A., et al. Electrostatically actuated resonant microcantilever beam in CMOS technology for the detection of chemical weapons. *IEEE Sens. J.*, 2005, vol. 5, iss. 4, pp. 641–647. DOI: <http://doi.org/10.1109/JSEN.2005.851016>
- [21] Bencic-Nagale S., Sternfeld T., Walt D.R. Microbead chemical switches: an approach to detection of reactive organophosphate chemical warfare agent vapors. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, vol. 128, iss. 15, pp. 5041–5048. DOI: <http://doi.org/10.1021/ja057057b>
- [22] Song L., Ahn S., Walt D.R. Detecting biological warfare agents. *Emerging Infect. Dis.*, 2005, vol. 11, no. 10, pp. 1629–1632. DOI: <http://doi.org/10.3201/eid1110.050269>
- [23] Aernecke M.J., Walt D.R. Fiber-optic sensors for biological and chemical agent detection. In: *Nano and Microsensors for Chemical and Biological Terrorism Surveillance*. Royal Society of Chemistry, 2008, pp. 98–113.

- [24] Janata J. Electrochemical sensors. *Electrochemistry Encyclopedia*. URL: <https://knowledge.electrochem.org/encycl/art-s02-sensor.htm>
- [25] Stetter J.R., Penrose W.R. The electrochemical nose. *Electrochemistry Encyclopedia*. URL: <https://knowledge.electrochem.org/encycl/art-n01-nose.htm>
- [26] Forster R.J., Regan F., Diamond D. Modeling of potentiometric electrode arrays for multicomponent analysis. *Anal. Chem.*, 1991, vol. 63, iss. 9, pp. 876–882. DOI: <http://doi.org/10.1021/ac00009a007>
- [27] Forster R.J., Diamond D. Nonlinear calibration of ion-selective electrode arrays for flow injection analysis. *Anal. Chem.*, 1992, vol. 64, iss. 15, pp. 1721–1728. DOI: <http://doi.org/10.1021/ac00039a017>
- [28] Sasaki Y., Kanai Y., Uchida H. Highly sensitive taste sensor with a new differential LAPS method. *Sens. Actuators B Chem.*, 1995, vol. 25, iss. 1-3, pp. 819–822. DOI: [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(95\)85182-8](https://doi.org/10.1016/0925-4005(95)85182-8)

Петренко Елена Михайловна — канд. техн. наук, старший научный сотрудник ОИВТ РАН (Российская Федерация, Москва, 125412, Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2).

Семенова Валентина Анатольевна — научный сотрудник ОИВТ РАН (Российская Федерация, Москва, 125412, Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Петренко Е.М., Семенова В.А. Катионы переходных металлов в качестве индикаторов присутствия алкалоидов в исследуемой пробе в условиях инверсионной вольтамперометрии. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2024, № 1 (112), с. 104–117. EDN: GJMMJN

**TRANSITION METAL CATIONS AS INDICATORS
OF THE ALKALOIDS PRESENCE IN A TEST SAMPLE EXPOSED
TO STRIPPING VOLTAMMETRY**

E.M. Petrenko

lp-2002@mail.ru

V.A. Semenova

valentann@yandex.ru

**Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russian Federation**

Abstract

A new electrochemical express-analysis method based on the multisensor stripping voltammetry was developed. The stripping voltammetry method is one of the most informative, but its implementation requires preliminary sample preparation, which consists of

Keywords

Stripping voltammetry, alkaloid identification, multisensors, electrochemical test system, “electronic tongue”, “electronic nose”

cleaning the sample from organic substances that affect the voltammogram appearance. This ability to change behavior of an electrochemical system containing cations of various metals was proposed to be used in analyzing the alkaloids. The proposed method made it possible with high reliability to identify alkaloids in the studied samples and to determine the informative signs characterizing their presence in the test sample. Besides, the test system composition was also optimized taking into account the detected substances specifics. The proposed method differs from the existing ones, because instead of the multiple indicator electrodes each responsible for a specific informative feature, a single planar electrode is used being immersed in the test solution, where the transition metal ions are introduced into the background electrolyte, as they are able to form complexes with the sample substances. Substances of the different chemical classes are determined by comparing a sample voltammogram with the electronic database. The method was implemented in a portable electroanalytical system in the “electronic tongue” and “electronic nose” formats

Received 03.05.2023

Accepted 02.06.2023

© Author(s), 2024

REFERENCES

- [1] Ganshin V.M., Fesenko A.V., Chebyshev A.V. Integrated monitoring systems for toxicological and environmental safety. *Spetsialnaya tekhnika*, 1998, no. 4-5, pp. 2–10 (in Russ.).
- [2] Sistemy obnaruzheniya opasnykh veshchestv, rabotayushchikh na raznykh fizicheskikh printsipakh [Hazardous substance detection systems operating on different physical principles]. Moscow, BNTI Tekhnika dlya spetssluzhb Publ., 2009.
- [3] Stitzel S.E., Aernecke M.J., Walt D.R. Artificial noses. *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, 2011, vol. 13, pp. 1–25. DOI: <http://doi.org/10.1146/annurev-bioeng-071910-124633>
- [4] Persaud K., Dodd G. Analysis of discrimination mechanisms in the mammalian olfactory system using a model nose. *Nature*, 1982, vol. 299, pp. 352–355. DOI: <https://doi.org/10.1038/299352a0>
- [5] Gardner J., Bartlett P. Electronic noses. Principles and applications. Oxford Univ. Press, 1999.
- [6] James D., Scott S.M., Ali Z., et al. Chemical sensors for electronic nose systems. *Microchim. Acta*, 2005, vol. 149, no. 1, pp. 1–17. DOI: <http://doi.org/10.1007/s00604-004-0291-6>
- [7] Ganshin V.M., Fesenko A.V., Chebyshev A.V. From olfactory models to the “electronic nose”. New features of parallel analytics. *Spetsialnaya tekhnika*, 1999, no. 1-2, pp. 2–11 (in Russ.).

- [8] Dolgoplov N.V., Yablokov M.Yu. “Electronic nose” — a new direction of the security industry. *Mir i bezopasnost*, 2007, no. 4, pp. 54–59 (in Russ.).
- [9] Biolatto A., Grigioni G., Irurueta M., et al. Seasonal variation in the odour characteristics of whole milk powder. *Food Chem.*, 2007, vol. 103, iss. 3, pp. 960–967. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.09.050>
- [10] Bhattacharya N., Tudu B., Jana A., et al. Preemptive identification of optimum fermentation time for black tea using electronic nose. *Sens. Actuators B Chem.*, 2008, vol. 131, iss. 1, pp. 110–161. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.snb.2007.12.032>
- [11] El Barbri N., Llobet E., El Bari N., et al. Electronic nose based on metal oxide semiconductor sensors as an alternative technique for the spoilage classification of red meat. *Sensors*, 2008, vol. 8, iss. 1, pp. 142–156. DOI: <http://doi.org/10.3390/s8010142>
- [12] Dragonieri S., Schot R., Mertens B., et al. An electronic nose in the discrimination of patients with asthma and controls. *J. Allergy Clin. Immunol.*, 2007, vol. 120, iss. 4, pp. 856–862. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jaci.2007.05.043>
- [13] Siripatrawan U. Rapid differentiation between *E. coli* and *Salmonella Typhimurium* using metal oxide sensors integrated with pattern recognition. *Sens. Actuators B Chem.*, 2008, vol. 133, iss. 2, pp. 414–419. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.snb.2008.02.046>
- [14] Zampolli S., Elmi I., Ahmed F., et al. An electronic nose based on solid state sensor arrays for low-cost indoor air quality monitoring applications. *Sens. Actuators B Chem.*, 2004, vol. 101, iss. 1-2, pp. 39–46. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.snb.2004.02.024>
- [15] Raman B., Meier D.C., Evju J.K., et al. Designing and optimizing microsensor arrays for recognizing chemical hazards in complex environments. *Sens. Actuators B Chem.*, 2009, vol. 137, iss. 2, pp. 617–629. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.snb.2008.11.053>
- [16] Feng L., Musto C.J., Kemling J.W., et al. A colorimetric sensor array for identification of toxic gases below permissible exposure limits. *Chem. Commun.*, 2010, iss. 12, vol. 46, pp. 2037–2039. DOI: <http://doi.org/10.1039/b926848k>
- [17] Moore D.S. Instrumentation for trace detection of high explosives. *Rev. Sci. Instrum.*, 2004, vol. 75, iss. 8, pp. 2499–2512. DOI: <http://doi.org/10.1063/1.1771493>
- [18] Yinon J. Peer reviewed: detection of explosives by electronic noses. *Anal. Chem.*, 2003, vol. 75, iss. 5, pp. 98A–105A. DOI: <http://doi.org/10.1021/ac0312460>
- [19] Singh S. Sensors — an effective approach for the detection of explosives. *J. Hazard. Mater.*, 2007, vol. 144, iss. 1-2, pp. 15–28. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.02.018>
- [20] Voiculescu I., Zaghoul M.E., McGill R.A., et al. Electrostatically actuated resonant microcantilever beam in CMOS technology for the detection of chemical weapons. *IEEE Sens. J.*, 2005, vol. 5, iss. 4, pp. 641–647. DOI: <http://doi.org/10.1109/JSEN.2005.851016>
- [21] Bencic-Nagale S., Sternfeld T., Walt D.R. Microbead chemical switches: an approach to detection of reactive organophosphate chemical warfare agent vapors. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, vol. 128, iss. 15, pp. 5041–5048. DOI: <http://doi.org/10.1021/ja057057b>

- [22] Song L., Ahn S., Walt D.R. Detecting biological warfare agents. *Emerging Infect. Dis.*, 2005, vol. 11, no. 10, pp. 1629–1632. DOI: <http://doi.org/10.3201/eid1110.050269>
- [23] Aernecke M.J., Walt D.R. Fiber-optic sensors for biological and chemical agent detection. In: *Nano and Microsensors for Chemical and Biological Terrorism Surveillance*. Royal Society of Chemistry, 2008, pp. 98–113.
- [24] Janata J. Electrochemical sensors. *Electrochemistry Encyclopedia*. Available at: <https://knowledge.electrochem.org/encycl/art-s02-sensor.htm>
- [25] Stetter J.R., Penrose W.R. The electrochemical nose. *Electrochemistry Encyclopedia*. Available at: <https://knowledge.electrochem.org/encycl/art-n01-nose.htm>
- [26] Forster R.J., Regan F., Diamond D. Modeling of potentiometric electrode arrays for multicomponent analysis. *Anal. Chem.*, 1991, vol. 63, iss. 9, pp. 876–882. DOI: <http://doi.org/10.1021/ac00009a007>
- [27] Forster R.J., Diamond D. Nonlinear calibration of ion-selective electrode arrays for flow injection analysis. *Anal. Chem.*, 1992, vol. 64, iss. 15, pp. 1721–1728. DOI: <http://doi.org/10.1021/ac00039a017>
- [28] Sasaki Y., Kanai Y., Uchida H. Highly sensitive taste sensor with a new differential LAPS method. *Sens. Actuators B Chem.*, 1995, vol. 25, iss. 1-3, pp. 819–822. DOI: [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(95\)85182-8](https://doi.org/10.1016/0925-4005(95)85182-8)

Petrenko E.M. — Cand. Sc. (Eng.), Leading Researcher, Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences (Izhorskaya ul. 13, str. 2, Moscow, 125412 Russian Federation).

Semenova V.A. — Researcher, Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences (Izhorskaya ul. 13, str. 2, Moscow, 125412 Russian Federation).

Please cite this article in English as:

Petrenko E.M., Semenova V.A. Transition metal cations as indicators of the alkaloids presence in a test sample exposed to stripping voltammetry. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2024, no. 1 (112), pp. 104–117 (in Russ.). EDN: GJMMJN