

Л.А. Горбач¹, О.Г. Пурікова¹, Т.А. Сергеева², О.О. Бровко¹

ГІДРОФІЛЬНА ШВИДКОСОРБУВАЛЬНА ПЛАТФОРМА, НАПОВНЕНА МОЛЕКУЛЯРНО ІМПРИНТОВАНИМИ ПОЛІМЕРАМИ

¹ Інститут хімії високомолекулярних сполук Національної академії наук України
Харківське шосе, 48, Київ, 02160, Україна, E-mail: gorbachla@ukr.net

² Інститут молекулярної біології і генетики Національної академії наук України
вул. Заболотного, 150, Київ, 03143, Україна

Метою роботи було скорочення часу визначення концентрації фенолу у водних розчинах за допомогою колориметричних сенсорних систем на основі молекулярно імпринтованих полімерів (МІП). Для досягнення мети було розроблено гідрофільну швидкосорбувальну платформу (ГШП), яка містить натрій карбоксиметилцелюлозу (Na-КМЦ) та гідроксиетилметакрилат (ГЕМА). На основі ГШП, наповненої подрібненим МІП, селективним до фенолу, отримано колориметричну тест-систему. Вона забезпечує підвищення сорбційних характеристик, істотно скорочує час експозиції у водних розчинах, а при взаємодії з відповідним реагентом – генерує колориметричний сенсорний відгук з можливістю легкої ресстрації. В основу ідеї створення сенсорної системи для надшвидкого позалабораторного визначення фенолів було покладено здатність ГШП швидко сорбувати велику кількість рідини, а молекулярно імпринтованого полімера як наповнювача – селективно зв'язувати сполуку-аналіт (фенол) і генерувати колориметричний сенсорний відгук при взаємодії з відповідним реагентом. Зв'язаний з МІП фенол надалі виявляли за допомогою реакції з 2% водним розчином 4-аміноантпірину та 2% водним розчином $K_3[Fe(CN)_6]$ у лужному середовищі. Інтенсивність забарвлення від ледь рожевого до темно-малинового була пропорційна концентрації фенолу в аналізованому зразку. Цифрові зображення забарвлених зразків отримували за допомогою камери смартфона Samsung Galaxy J7 SM-J700H Gold, оснащеного операційною системою Android 5.1. Оцінку інтенсивності забарвлення проводили за допомогою програмного забезпечення Color Grab (version 3.6.1, Loomatix) у кольоровій моделі RGB. Ступінь набухання (β) визначали гравіметричним методом. Морфологію зразків досліджували методом сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) з використанням мікроскопа MIRA 3 (Tescan GmbH, Чехія). Застосування ГШП/МІП як сенсорної системи на основі фенол-селективних МІП забезпечує зменшення часу аналізу фенолу на порядок (з 3 год до 15 хв). Межа визначення фенолу за допомогою створеної сенсорної системи становить 2.5 мкМ, а робочий діапазон 2.5 мкМ – 10 мМ.

Ключові слова: фенол, колориметрична сенсорна система, молекулярно імпринтовані полімери, гідрофільна швидкосорбувальна платформа

ВСТУП

Молекулярно імпринтовані полімери (МІП), завдяки своїй унікальній здатності до молекулярного розпізнавання, широко застосовуються як чутливі елементи нового класу сенсорних пристроїв [1, 2]. Створення полімерів з молекулярними відбитками, що здатні до розпізнавання різноманітних речовин, – це технологія, яка широко застосовується дослідниками протягом кількох десятиліть [3, 4]. МІП можна синтезувати, використовуючи відносно нескладні методи, вони не потребують зберігання за зниженої температури для збереження своїх властивостей, їх можна використовувати за екстремальних значень

температури та рН. Крім того, МІП є відносно недорогими [5–8]. Окрім переваг, МІП мають певні недоліки. Так, синтез високо-селективних полімерів передбачає попередню оптимізацію співвідношення функціональний мономер-матрична молекула у вихідній суміші мономерів, а процес вилучення матричних молекул з повністю синтезованого полімера може бути тривалим [7–9]. Попри це, в останні роки спостерігається експоненційне зростання кількості публікацій, присвячених створенню сенсорних пристроїв на основі МІП [7, 8]. Зокрема, авторами було розроблено ряд колориметричних і флуориметричних сенсорних систем для високочутливого та високоселективного

визначення поширених ендокринних руйнівників та харчових токсинів на основі МПП мембран [10, 11].

Так, на основі МПП мембран було розроблено колориметричну сенсорну систему для виявлення фенолів та їхніх похідних [10]. Відомо, що феноловмісні сполуки разом з промисловими викидами потрапляють у стічні води, згубно діючи на флору і фауну. При потрапленні до людського організму, фенол впливає на білковий обмін, може викликати злоякісні пухлини та незворотні зміни функції спинного мозку [12]. Для зменшення негативного впливу фенольних сполук на живі організми, необхідно швидко та легко визначати його вміст та концентрацію у водних об'єктах довкілля. Актуальним є розроблення нових методів якісного та кількісного визначення фенольних сполук поза лабораторією, саме в тих місцях, де безпосередньо знаходиться об'єкт аналізу і там, де використання традиційних інструментальних методів, таких як газова хроматографія з мас-спектрометрією та високоефективна рідинна хроматографія, неможливе.

Завдяки розробленій нами раніше колориметричній сенсорній системі на основі тонких полімерних плівок МПП зі штучними рецепторними сайтами для зв'язування фенолу, можна як якісно, так і кількісно з високою точністю визначати концентрацію фенолу у воді [10, 13]. Принцип дії таких сенсорних систем ґрунтується на хімічних реакціях, які супроводжуються появою або зміною забарвлення плівки, що легко візуально зафіксувати. Проте, недоліком таких тест-систем є тривала (впродовж 180 хв) витримка фенол-селективних МПП мембран у досліджуваному водному розчині, що істотно уповільнює сам процес визначення фенольних сполук. Дана робота спрямована на усунення цього недоліку та значне скорочення часу аналізу.

Отже, метою роботи було скорочення часу визначення концентрації фенолу у водних розчинах за допомогою колориметричних сенсорних систем на основі МПП. Для досягнення мети нами була запропонована та отримана гідрофільна швидкосорбувальна платформа (ГШП), наповнена подрібненим селективним до фенолу МПП. На основі розробленої ГШП отримано колориметричну

тест-систему, що забезпечує підвищення сорбційних характеристик, суттєво скорочує час експозиції у водних розчинах, а при взаємодії з відповідним реагентом генерує колориметричний сенсорний відгук, що можна легко зареєструвати.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

Матеріали. Триетиленглікольдиметакрилат (ТЕГДМА), диметилформамід (ДМФА), полі(етиленгліколь) (Мм 20 000) (ПЕГ), 2,2'-диметокси-2-фенілацетофенон (99 %), ітаконова кислота (ІК), фенол, 4-аміноантипирин, натрій карбоксиметилцелюлоза (Na-КМЦ), гідроксиетилметакрилат (ГЕМА), глутаральдегід отримано від Sigma-Aldrich (Alsi, Київ, Україна). Олігоуретанакрилат (ОУА) було синтезовано, як описано раніше [10]. Усі реактиви були марки "ч.д.а." і використовувалися у вихідному стані без додаткового очищення.

Фенол-селективні МПП. За отриманими нами раніше експериментальними результатами та даними комп'ютерного моделювання визначено, що найвищі колориметричні сенсорні відгуки сенсорної системи для виявлення фенолу характерні для МПП, синтезованих за участі ІК як функціонального мономера [10]. Фенол-селективні МПП були синтезовані з використанням ІК як функціонального мономера, ТЕГДМА як зшивального агента та ОУА як модифікатора-еластифікатора.

Для синтезу використовували ТЕГДМА та ОУА у співвідношенні 85/15 [10], кеталь (2,2'-диметокси-2-фенілацетофенон), як ініціатор УФ-ініційованої радикальної полімеризації. Як порогени застосовували ДМФА (50 об. %) та ПЕГ (Мм 20000). Молярне співвідношення між фенолом і функціональним мономером у вихідній суміші мономерів становило 1 : 2. Загальний вміст фенолу в полімерній сітці становив 5 мас. %. Отриману мономерну суміш полімеризували у формі з двох скляних пластин, фіксованих на відстані 60 мкм за допомогою тefлонових спейсерів. Опромінювали композицію за допомогою люмінесцентної лампи (Philips TL 2001 8W×4, $\lambda = 365$ нм) протягом 30 хв. Для видалення матричних молекул, поліетиленгліколю, компонентів, що не увійшли до складу полімерної сітки, спочатку плівку піддавали

екстракції в апараті Сокслета у етиловому спирті (8 год), а надалі у воді ($t = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 8 год). Контрольні полімерні мембрани синтезували з використанням тих же сумішей мономерів, але вони не містили матричних молекул (фенолу).

Гідрофільна швидкосорбувальна платформа, наповнена МПП. Наповнену ГШП/МПП отримували на основі Na-КМЦ/ГЕМА та подрібнених до тонкодисперсного стану плівок фенол-селективних МПП. Загальний вміст наповнювача становив 5 ваг. %. Гранулометричний склад наповнювача визначали за допомогою комплексу сит 25–200 мкм. До гідрофільної частини композиції Na-КМЦ/ГЕМА = 80/20 (співвідношення визначено експериментально) вносили дисперсні частинки МПП, глутаровий альдегід та ініціатор УФ-полімерізації 2,2-диметокси-2-фенілацетофенон у кількості 0.5 ваг. % від загальної маси реакційної суміші. Опромінювали композицію між двох скляних пластин, попередньо оброблених антиадгезивом, люмінесцентною лампою (Philips TL 2001 8W×4, $\lambda = 365\text{ нм}$) впродовж 30 хв, потім витримували в термошафі SNOL (Литва) за 60, 70 та 80 $^{\circ}\text{C}$ по 2 год відповідно.

Колориметрична сенсорна система на основі ГШП/МПП для надшвидкого визначення фенолу. Кожен зразок ГШП/МПП (10×10) мм розташовували в окремому бюксі. У бюкс додавали 2 мл розчину фенолу однієї з концентрацій: 0.0025; 0.005; 0.01; 0.05; 0.25; 0.5; 1; 2.5; 5; 10 мМ. Витримували зразок у розчині протягом 15 хв, виймали, промивали у дистильованій воді. Зв'язаний з МПП фенол надалі виявляли за допомогою реакції з 2 % водним розчином 4-аміноантипірину та 2 % водним розчином $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ у лужному середовищі, як описано раніше [13]. Спостерігали негайну появу рожево-малинового забарвлення. Інтенсивність забарвлення від ледь рожевого до темно-малинового була пропорційна концентрації фенолу в аналізованому зразку.

Цифрові зображення забарвлених зразків отримували за допомогою камери смартфона, яку було закріплено на штативі на відстані 15 см перед смужкою зразків ГШП/МПП під кутом 90 $^{\circ}$ відносно нормалі до поверхні. Оцінку інтенсивності забарвлення проводили за допомогою програмного забезпечення

Color Grab (version 3.6.1, Loomatix) у кольоровій моделі RGB [14]. Для детектування та керування освітленням використовували смартфон (Samsung Galaxy J7 SM-J700H, з основною та фронтальною камерами 13 Мп та 5 Мп, автофокусом, оснащений Android 5.1. Така схема запобігала зовнішнім перешкодам світла, які могли б спричинити похибку в аналізі. Значення інтенсивності I розраховували за формулою :

$$I = 0.299R + 0.587G + 0.114B, \quad (1)$$

де I – інтенсивність в градаціях сірого; R , G , B – змінні значення, які характеризують колір робочої області (за допомогою моделі RGB). Для кожного зразка проводилося три паралельних вимірювання.

Значення абсорбції (A) світла зразком обчислювали за допомогою рівняння Ламберта-Бера [14],

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right), \quad (2)$$

де I – значення інтенсивності, розраховане за формулою (1) в градаціях сірого; I_0 – значення інтенсивності вихідного незабарвленого зразка, одержаного з використанням смартфона. Усі RGB дані експортували та обробляли з використанням програми *OriginPro 8*.

Ступінь набухання. Ступінь набухання (β) визначали гравіметричним методом. Експеримент проводили в дистильованій воді за температури 25 $^{\circ}\text{C}$. Аналізовані зразки занурювали в дистильовану воду, виймали через задані проміжки часу та зважували. Похибка у вимірюванні маси приладом (Radwag WPS 60/180/C/2) на повітрі складала 0.0001г.

Ступінь набухання (β , %) розраховували за формулою:

$$\beta = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100\%, \quad (3)$$

де β – ступінь набухання, m_1 – маса зразку до набухання, m_2 – маса зразку після набухання.

Сканувальна електронна мікроскопія. Морфологію зразків досліджували за допомогою методу сканувальної електронної мікроскопії (SEM) з використанням мікроскопа MIRA 3 (Tescan GmbH, Чехія), що працює при енергії електронного пучка 2.0 кВ у режимі вторинних електронів; роздільна

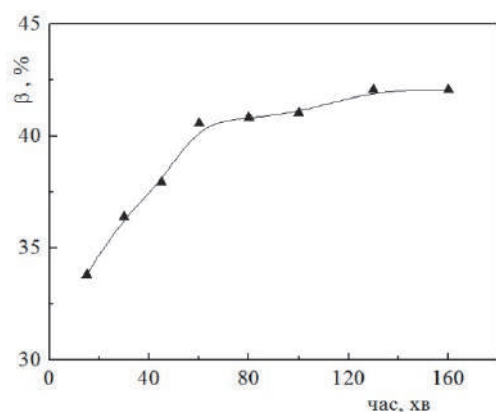
здатність приладу складала 4–5 нм. Вивчали мікрофотографії поверхні та сколу зразків.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

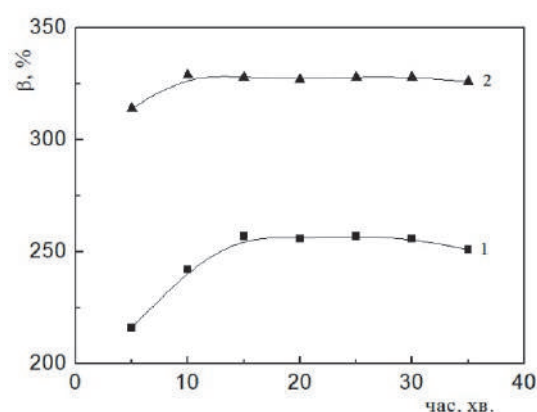
В основу ідеї створення сенсорної системи для надшвидкого позалабораторного визначення фенолів була покладена здатність ГШП швидко і в великих кількостях сорбувати рідину, а МПП, як наповнювачу, селективно зв'язувати сполуку-аналіт (фенол) та генерувати колориметричний сенсорний відгук при взаємодії з відповідним реагентом.

Порівняльна динаміка набухання тонких фенол-селективних МПП плівок та наповнених ГШП/МПП наведена на рис. 1.

З рис. 1 *а* видно, що тонкі фенол-селективні МПП плівки набухають дуже повільно, тоді як наповнені ними ГШП/МПП (рис. 1 *б*, криві 1, 2) набухають в рази швидше та утримують значно більшу кількість рідини. Порівняльні показники ступеня набухання наведено в таблиці 1.



а



б

Рис. 1. Ступінь набухання тонких МПП плівок (*а*) та наповнених ГШП/МПП (*б*) в залежності від вмісту Na-КМЦ: 1 – 1 % Na-КМЦ; 2 – 1.5 % Na-КМЦ

Таблиця 1. Показники ступеня набухання зразків

Зразок	Ступінь набухання, %	Час набухання, хв
МПП	34	160
Na-КМЦ ₁ %/ГЕМА/МПП	254	15
Na-КМЦ _{1.5} %/ГЕМА/МПП	328	15

Як видно з таблиці 1, гідрофільна частина, що містить 1.5 ваг. % Na-КМЦ має найвищі показники ступеню набухання, тому саме її було обрано для подальшого отримання наповнених ГШП/МПП систем.

Морфологію отриманих ГШП систем досліджували за допомогою СЕМ. На рис. 2 наведено СЕМ мікрофотографії систем ГШП та наповнених ГШП/МПП. З мікрофотографій видно, що введення подрібненого МПП до складу ГШП зменшує пористість структури ГШП (рис. 2 *в*). Також видно, що зразок ГШП/МПП має закриті пори на одній з поверхонь через умови формування плівки

(рис. 2 *б*). Можна припустити, що кількості Na-КМЦ недостатньо, щоб сформувати розвинену волокнисту сітчасту мікроструктуру як у ГШП, так і у ГШП/МПП, що характерна для полімера Na-КМЦ [15, 16], проте, імовірно, волокна Na-КМЦ розтягнуті в об'ємі полімерного зразка і утворюють гребні, заповнені ГЕМА-полімерною складовою (рис. 2 *а*). Слід зазначити, що на сколі зразка ГШП спостерігали наявність мікропор (рис. 2 *в*), що також мало місце для зразка, наповненого МПП (рис. 2 *а*). Таким чином, за результатами СЕМ можна стверджувати, що зразок ГШП/МПП поєднав у собі

характеристики пористої структури, властиві як для зразка ГШП, так і для МП, що надає йому кращі сорбційні властивості для водних розчинів.

Щоб визначити найбільшу сорбційну здатність зразків, порівнювали їхні колориметричні сенсорні відгуки, які генерували тонкі полімерні МП мембрани, ГШП та наповнені ГШП/МП. Зразки розміром (10×10) мм кожної серії поміщали в окремі бюкси, додавали 2 мл розчину фенолу з концентрацією 500 мкМ та інкубували протягом 15 хв за кімнатної температури. Зразки діставали з розчину та поділяли на три групи: тонкі МП, ГШП та наповнені

ГШП/МП. З третини зразків першої групи за допомогою фільтрувального паперу усували з поверхні сліди розчину та піддавали дії 4-аміноантипірину і $K_3[Fe(CN)_6]$ у лужному середовищі.

Другу групу зразків промивали у дистильованій воді, третю групу зразків промивали у водному ацетонітрилі (10 % розчині). Після цього кожен зразок висушували фільтрувальним папером та піддавали дії 4-аміноантипірину і $K_3[Fe(CN)_6]$ у лужному середовищі. Зміну кольору зразків фіксували камерою смартфону марки Samsung (GalaxyJ7) та отримували цифрові зображення (таблиця 2).

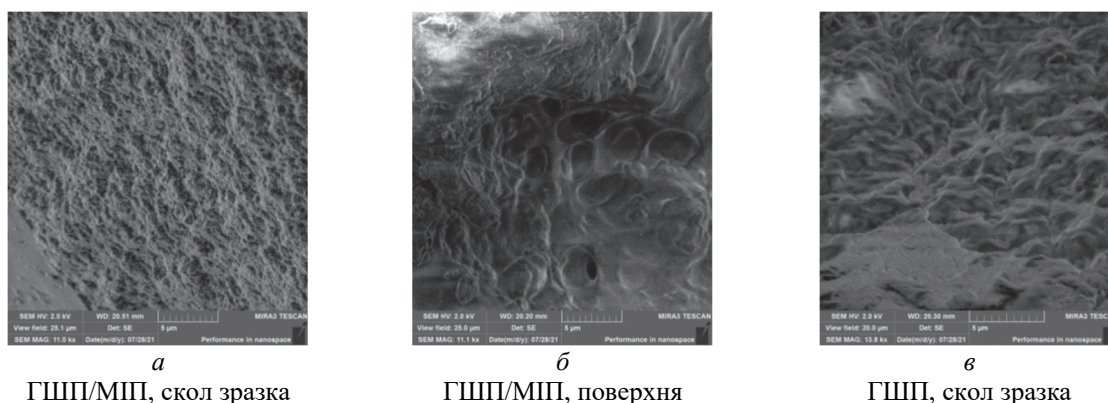


Рис. 2. СЕМ мікрофотографії зразків ГШП/МП (а, б), ГШП (в), де мікрофотографії а, в – сколу зразків, б – поверхні

Таблиця 2. Кольоровий відгук зразків після сорбції фенолу та дії 4-аміноантипірину та $K_3[Fe(CN)_6]$ у лужному середовищі

Зразок	Залишки фенолу видалено фільтрувальним папером (перша група)	Зразок відмивали у воді (друга група)	Зразок відмивали у водному ацетонітрилі, 10 % розчин (третья група)
ГШП			
Тонка МП			
ГШП /МП			

Як видно з таблиці 2, після 15 хв інкубації та дії агентів для забарвлення, найвищі колориметричні сенсорні відгуки спостерігали для зразків першої групи ГШП та ГШП/МПП. Тонкі МПП мембрани ледь забарвлюються, оскільки за такий короткий термін не встигають адсорбувати таку ж кількість фенолу. Після відмивання у дистильованій воді та у водному 10 % розчині ацетонітрилу зразків другої та третьої групи, забарвленими залишаються лише наповнені ГШП/МПП. Це може свідчити про те, що ГШП діє як високопоглинальна складова системи, яка швидко всмоктує розчин та сприяє транспорту фенолу до високоафінних сайтів зв'язування фенолу, сформованих у МПП.

За результатами забарвлення на основі ГШП/МПП було отримано колориметричну тест-систему для визначення фенолів.

Для демонстрації принципової можливості практичного застосування такої тест-системи для визначення фенолів, отримували шкалу відносного забарвлення, з якою в подальшому візуально порівнювали

забарвлені зразки. Адсорбційні експерименти проводили з використанням водних розчинів фенолу з концентраціями 0.05–10000 мкМ.

Для побудови калібрувального графіка та підтвердження принципової можливості практичного застосування ГШП/МПП плівок як основи сенсорних систем, паралельно проводили тестування ГШП/МПП плівок та контрольних, що наповнені подрібненим полімером, в яких не були сформовані фенол-селективні рецепторні сайти. Для тестування зразки розміром 10×10 мм поміщали у розчин фенолу однієї з концентрацій: 0.0025, 0.005, 0.01, 0.05, 0.25, 0.5, 1, 2.5, 5 і 10 мМ, та інкубували протягом 15 хв. Надалі зразки промивали у дистильованій воді, на кожен з них наносили по 20 μl розчину для фарбування (суміш 2 % водного розчину 4-аміноантипірину та 10% водного розчину амоніаку у співвідношенні 3 : 10) та 10 μl розчину для проявлення забарвлення (2 % водний розчин $K_3[Fe(CN)_6]$). Фото забарвлених зразків колориметричної ГШП/МПП сенсорної системи (Таблиця 3).

Таблиця 3. Залежність інтенсивності забарвлення ГШП/МПП полімерних плівок від концентрації фенолу (мМ) у аналізованих водних розчинах

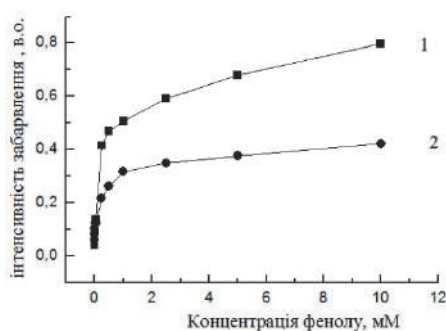
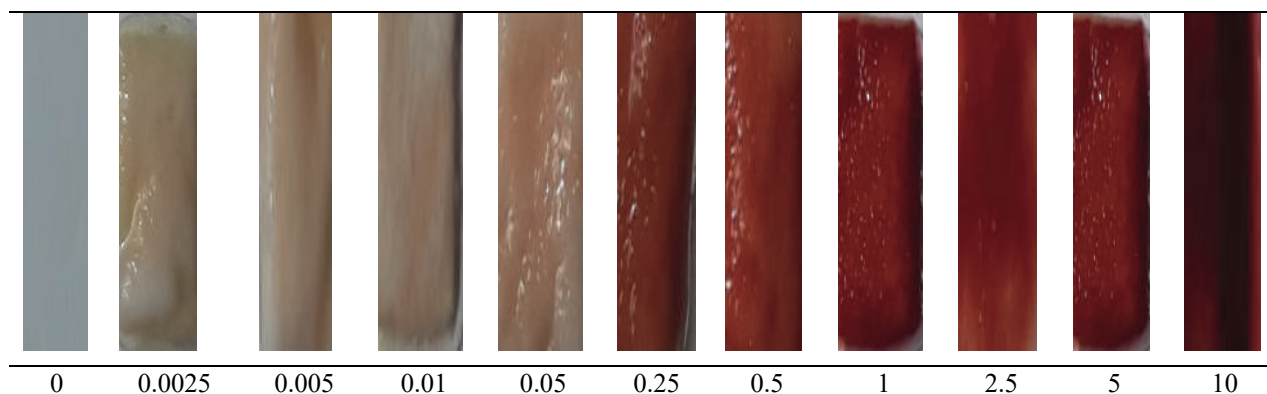


Рис. 3. Залежність інтенсивності забарвлення зразків, ГШП, що наповнені МПП (1) та неімпринтованим полімером (2) від концентрації фенолу у аналізованих водних розчинах

За отриманими цифровими зображеннями розраховували величини інтенсивності забарвлення, як описано раніше.

На основі отриманих показників будували калібрувальний графік залежності інтенсивності забарвлення зразків від концентрації аналіту (фенолу) у аналізованих водних розчинах (рис. 3).

Межа визначення фенолу за допомогою створеної сенсорної системи становить 2.5 мкМ, широкий робочий діапазон 2.5 мкМ – 10 мМ.

Сорбційні властивості МПП мембран та ГШП/МПП полімерних плівок наведено у Таблиці 4. Згідно отриманих результатів, для наповнених ГШП/МПП полімерних плівок час

експозиції, необхідний для отримання колориметричних сенсорних відгуків за допомогою пропонованої сенсорної системи становить 15 хв порівняно до 3 год для отриманої раніше сенсорної системи на основі МПП мембран, синтезованих методом полімеризації *in situ* [10, 13]. При цьому ступінь набухання ГШП/МПП полімерних плівок перевищує таку МПП мембран, отриманих методом полімеризації *in situ* в 10 разів, а величина колориметричних сенсорних відгуків сенсорних систем на основі ГШП/МПП полімерних плівок є більшою за величину сенсорних відгуків сенсорів на основі класичних МПП мембран у 5.3 рази.

Таблиця 4. Сорбційна здатність ГШП/МПП колориметричних сенсорних тест-систем

№ п/п	Час експозиції у водному розчині τ , хв	Сорбційна здатність			
		Ступінь набухання β , %		Інтенсивність забарвлення, в.о.	
		Тонка МПП плівка	ГШП/МПП	Тонка МПП плівка	ГШП/МПП
1	15	34	328	-0.061	0.323

Проведення розрахунків інтенсивності забарвлення за допомогою моделі *RGB* за формулою (1) показало, що відношення інтенсивностей забарвлення I_0 / I для тонкої плівки МПП < 1 , тому при застосуванні формули (2) отримуємо від'ємні значення, що і відображено в Таблиці 4 ГШП/МПП є зручними у користуванні та зберігають свої фізико-хімічні та механічні властивості при кімнатній температурі протягом 1 року.

ВИСНОВКИ

Для скорочення часу визначення концентрації фенолу у водних розчинах

запропонована та отримана гідрофільна швидкосорбувальна платформа, наповнена подрібненим селективним до фенолу МПП. На основі ГШП/МПП отримано колориметричну тест-систему, що здатна генерувати колориметричні сенсорні відгуки при зв'язуванні фенолу з водних розчинів. Застосування ГШП забезпечує зменшення часу аналізу фенолу за допомогою сенсорної системи на основі фенол-селективних МПП на порядок (з 3 год до 15 хв). Межа визначення фенолу за допомогою створеної сенсорної системи становить 2.5 мкМ, робочий діапазон 2.5 мкМ – 10 мМ.

Hydrophilic fast-absorbing platform, filled with molecularly imprinted polymers

L.A. Gorbach, O.H. Purikova, T.A. Sergeyeva, O.O. Brovko

*Institute of Macromolecular Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
48 Kharkivske Shose, Kyiv, 02160, Ukraine, gorbachla@ukr.net*

*Institute of Molecular Biology and Genetics of National Academy of Sciences of Ukraine
150 Zabolotnogo Str., Kyiv, 03143, Ukraine*

The aim of the work was to reduce the time for detection the concentration of phenol in aqueous solutions using colorimetric sensor systems based on molecularly imprinted polymers (MIPs). To achieve this goal, hydrophilic fast-absorbing platform (HFP) containing sodium carboxymethyl cellulose (Na-CMC) and hydroxyethyl methacrylate (HEMA) was developed. On the basis of HFP filled with crushed phenol-selective MIP a colorimetric test system was obtained. It provides increased sorption characteristics, significantly reduces the exposure time in aqueous solutions, and when interacting with the appropriate reagent generates an easily registerable colorimetric sensory response. The idea of creating a sensor system for ultra-fast out-of-laboratory detection of phenols was based on the capability of HFP to absorb rapidly large quantities of liquid as well as on the ability of the molecularly imprinted polymer as a filler to bind selectively the analyte compound (phenol) and to generate a colorimetric sensor response upon interaction with the appropriate reagent. Bound to MIP phenol was further detected by the reaction with 2 % aqueous solution of 4-aminoantipyrine and 2 % aqueous solution of $K_3[Fe(CN)_6]$ in alkaline medium. The intensity of the color from slightly pink to dark crimson was proportional to the concentration of phenol in the analyzed sample. Digital images of stained samples were obtained using the camera of a Samsung Galaxy J7 SM-J700H Gold smartphone equipped with the Android 5.1 operating system. The color intensity was measured by means of Color Grab software (version 3.6.1, Loomatix) in the RGB color model. The degree of swelling (β) was defined by gravimetric method. The morphology of the samples was studied by scanning electron microscopy (SEM) method using a MIRA 3 microscope (Tescan GmbH, Czech Republic). The use of HFP/MIP with a sensor system based on phenol-selective MIP reduces the time for phenol analysis by an order of magnitude (from 3 hours to 15 minutes). The limit of phenol detection by the developed sensor system is $2.5 \mu\text{M}$, while the working range is $2.5 \mu\text{M} - 10 \text{mM}$.

Keywords: phenol, colorimetric sensor systems, molecularly imprinted polymers, hydrophilic fast-absorbing platform

ЛІТЕРАТУРА

1. Wang L., Pagett M., Zhang W. Molecularly imprinted polymer (MIP) based electrochemical sensors and their recent advances in health applications // *Sens. Actuators Rep.* – 2023. – V. 5. – P. 100153.
2. Guan G., Liu B., Wang Z., Zhang Z. Imprinting of molecular recognition sites on nanostructures and its applications in chemosensors // *Sensors.* – 2008. – V. 8, N 12. – P. 8291–8320.
3. Holthoff E.L., Bright F.V. Molecularly templated materials in chemical sensing // *Anal. Chim. Acta.* – 2007. – V. 594, N 2. – P. 147–161.
4. Shiho T., Hiroshi Sh., Tsutomu N. Micro- and nanosized molecularly imprinted polymers for high-throughput analytical applications // *Anal. Chim. Acta.* – 2009. – V. 641, N 1–2. – P. 7–13.
5. Wulff G. Molecular imprinting in cross-linked materials with the aid of molecular templates – a way towards artificial antibodies // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1995. – V. 34, N 17. – P. 1812–1840.
6. Sanjuán Ana M., Ruiz José A., Reglero, García Félix C., García José Miguel. Recent developments in sensing devices based on polymeric systems // *React. Funct. Polym.* – 2018. – V. 133. – P. 103–125.
7. Kassal P., Steinberg M.D., Steinberg I.M. Wireless chemical sensors and biosensors: A review // *Sens. Actuators, B.* – 2018. – V. 266. – P. 228–245.
8. Shrivastava S., Jadon N., Jain R. Next-generation polymer nanocomposite-based electrochemical sensors and biosensors: A review // *TrAC, Trends Anal. Chem.* – 2016 – V. 82. – P. 55–67.
9. Garg M., Pamme N. Strategies to remove templates from molecularly imprinted polymer (MIP) for biosensors // *TrAC, Trends Anal. Chem.* – 2024. – V. 170. – P. 117437.
10. Sergeyeva T.A., Gorbach L.A., Slinchenko O.A. et al. Towards development of colorimetric test-systems for phenols detection based on computational molecularly-imprinted polymer membranes // *Mater. Sci. Eng. C.* – 2010. – V. 30, N 3. – P. 431–436.
11. Yarynka D., Chegel V., Piletska E. et al. An enhanced fluorescent sensor system based on molecularly imprinted polymer chips with silver nanoparticles for highly-sensitive zearalenone analysis // *Analyst.* – 2023. – V. 148, N 11. – P. 2633–2643.

12. Louro H., Heinälä M., Bessems J. et al. Human biomonitoring in health risk assessment in Europe: Current practices and recommendations for the future // *Int. J. Hyg. Environ. Health.* – 2019. – V. 222, N 5. – P. 727–737.
13. Sergeeva T.A., Chelyadina D.S., Gorbach, L.A. et al. Colorimetric biomimetic sensor systems based on molecularly imprinted polymer membranes for highly-selective detection of phenol in environmental samples // *Biopolymers and Cell.* – 2014. – V. 30, N 3. – P. 209–215.
14. João A.F., Squizzato A.L., Fernandes G.M. et al. Iron(III) determination in bioethanol fuel using a smartphone-based device // *Microchem. J.* – 2019. – V. 146. – P. 1134–1139.
15. Fang G., Yang Y., Zhu H. et al. Development and application of molecularly imprinted quartz crystal microbalance sensor for rapid detection of metolcarb in foods // *Sens. Actuators, B.* – 2017. – V. 251. – P. 720–728.
16. Lu J., Qin Y., Wu Y. et al. Bidirectional molecularly imprinted membranes for selective recognition and separation of pyrimethamine: A double-faced loading strategy // *J. Membr. Sci.* – 2020. – V. 601. – P. 117917.

REFERENCES

1. Wang L., Pagett M., Zhang W. Molecularly imprinted polymer (MIP) based electrochemical sensors and their recent advances in health applications. *Sens. Actuators Rep.* 2023. **5**: 100153.
2. Guan G., Liu B., Wang Z., Zhang Z. Imprinting of molecular recognition sites on nanostructures and its applications in chemosensors. *Sensors.* 2008. **8**(12): 8291.
3. Holthoff E.L., Bright F.V. Molecularly templated materials in chemical sensing. *Anal. Chim. Acta.* 2007. **594**(2): 147.
4. Shiho T., Hiroshi Sh., Tsutomu N. Micro- and nanosized molecularly imprinted polymers for high-throughput analytical applications. *Anal. Chim. Acta.* 2009. **641**(1–2): 7.
5. Wulff G. Molecular imprinting in cross-linked materials with the aid of molecular templates – a way towards artificial antibodies. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1995. **34**(17): 1812.
6. Sanjuán Ana M., Ruiz José A. Reglero, García Félix C., García José Miguel. Recent developments in sensing devices based on polymeric systems. *React. Funct. Polym.* 2018. **133**: 103.
7. Kassal P., Steinberg M.D., Steinberg I.M. Wireless chemical sensors and biosensors: A review. *Sens. Actuators, B.* 2018. **266**: 228.
8. Shrivastava S., Jadon N., Jain R. Next-generation polymer nanocomposite-based electrochemical sensors and biosensors: A review. *TrAC, Trends Anal. Chem.* 2016. **82**: 55.
9. Garg M., Pamme N. Strategies to remove templates from molecularly imprinted polymer (MIP) for biosensors. *TrAC, Trends Anal. Chem.* 2024. **170**: 117437.
10. Sergeeva T.A., Gorbach L.A., Slinchenko O.A., Goncharova L.A., Piletska O.V., Brovko O.O., Sergeeva L.M., El'ska G.V. Towards development of colorimetric test-systems for phenols detection based on computational molecularly-imprinted polymer membranes. *Mater. Sci. Eng. C.* 2010. **30**(3): 431.
11. Yarynka D., Chegel V., Piletska E., Piletsky S., Dubey L., Dubey I., Nikolaiev R., Brovko O., Sergeeva T. An enhanced fluorescent sensor system based on molecularly imprinted polymer chips with silver nanoparticles for highly-sensitive zearalenone analysis. *Analyst.* 2023. **148**(11): 2633.
12. Louro H., Heinälä M., Bessems J., Buckers J., Vermeire T., Woutersen M., van Engelen J., Borges T., Rousselle Ch., Ougier E., Alvito P., Martins C., Assunção R., João Silva M., Pronk A., Schaddelee-Scholten B., Del Carmen Gonzalez M., de Alba M., Castaño A., Viegas S., Santonen T. Human biomonitoring in health risk assessment in Europe: Current practices and recommendations for the future. *Int. J. Hyg. Environ. Health.* 2019. **222**(5): 727.
13. Sergeeva T.A., Chelyadina D.S., Gorbach, L.A., Brovko O.O., Piletska E.V., Piletsky S.A., Sergeeva L.M., El'skaya A.V. Colorimetric biomimetic sensor systems based on molecularly imprinted polymer membranes for highly-selective detection of phenol in environmental samples. *Biopolymers and Cell.* 2014. **30**(3): 209.
14. João A.F., Squizzato A.L., Fernandes G.M., Cardoso R.M., Batista A.D., Rodrigo A.A., Muñoz Rodrigo A.A. Iron(III) determination in bioethanol fuel using a smartphone-based device. *Microchem. J.* 2019. **146**: 1134.
15. Fang G., Yang Y., Zhu H., Qi Y., Liu J., Liu H., Wang S. Development and application of molecularly imprinted quartz crystal microbalance sensor for rapid detection of metolcarb in foods. *Sens. Actuators, B.* 2017. **251**: 720.
16. Lu J., Qin Y., Wu Y., Meng M., Dong Z., Yu C., Yan Y., Li C., Nyarko F.K. Bidirectional molecularly imprinted membranes for selective recognition and separation of pyrimethamine: A double-faced loading strategy. *J. Membr. Sci.* 2020. **601**: 117917.

Надійшла 10.03.2025, прийнята 04.09.2025