

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-4-22-28>

## ПРИМЕНЕНИЕ НОВОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СЕНСОРА ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ *n*-НИТРОФЕНОЛА И БЕТУЛИНА

© Енлик Нурпейис\*, Галина Борисовна Слепченко,  
Владимир Богословский, Евгения Сергеевна Моисеева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, просп. Ленина, д. 30; \*e-mail: [enlik.nurpeiis.94@mail.ru](mailto:enlik.nurpeiis.94@mail.ru)

*Статья поступила 23 января 2023 г. Поступила после доработки 10 февраля 2023 г.  
Принята к публикации 22 февраля 2023 г.*

Предложен высокочувствительный электрохимический сенсор на основе графитового электрода, модифицированного углеродными нанотрубками и мезопористым углеродом, для вольтамперометрического определения бетулина и *n*-нитрофенола. На вольтамперограмме, полученной с использованием нового электрода, в диапазоне потенциалов 0,7 – 0,9 В наблюдается анодный пик окисления бетулина, тогда как на немодифицированном графитовом электроде бетулин электрохимически неактивен. В присутствии выбранного фоновой электролита (0,1 М NaOH) на предложенном электроде можно определять бетулин в диапазоне концентраций  $0,44 \cdot 10^{-2} - 4,42 \text{ мг/дм}^3$  с погрешностью, не превышающей 15 %. Правильность результатов определения бетулина с использованием модифицированного электрода подтверждена методом «введено – найдено» при анализе образцов биологически активной добавки. В случае *n*-нитрофенола интенсивность его аналитического сигнала на предложенном электроде почти в два раза выше, чем для немодифицированного аналога. При выбранном значении pH фосфатного буферного раствора (5,8) это позволяет определять *n*-нитрофенол в диапазоне концентраций  $0,5 \cdot 10^{-3} - 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ мг/дм}^3$ .

**Ключевые слова:** электрохимический сенсор; бетулин; *n*-нитрофенол; инверсионная вольтамперометрия; графитовый электрод; углеродные нанотрубки; мезопористый углерод; модификатор.

## APPLICATION OF A NEW ELECTROCHEMICAL SENSOR FOR VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF *p*-NITROPHENOL AND BETULIN

© Enlik Nurpeiis\*, Galina B. Slepchenko, Vladimir Bogoslovski, Evgeniya S. Moiseeva

National Research Tomsk Polytechnic University, 30, prosp. Lenina, Tomsk, 634050; Russia;

\*e-mail: [enlik.nurpeiis.94@mail.ru](mailto:enlik.nurpeiis.94@mail.ru)

*Received January 23, 2023. Revised February 10, 2023. Accepted February 22, 2023.*

A highly sensitive electrochemical sensor based on a Surface Active Modifier (SAM) consisting of Taunit-M carbon nanotubes and mesoporous carbon (NanoTechCenter LLC, Tambov, Russia) is developed for the voltammetric determination of betulin and *p*-nitrophenol. The effect of the modifier concentration on the electrode surface on the analytical signal of betulin was studied, and a method for modifying the surface of the SAM graphite electrode was developed. The developed method is easy to use, fast, stable, sensitive, and cost-effective procedure, which can be used to detect these analytes in real samples. Voltammograms of *p*-nitrophenol were obtained for the first time on the developed modified electrochemical sensor and the dependence of the height of its analytical signal on the pH of a phosphate buffer thus obtained was studied in a wide pH range from 4 to 12, a background electrolyte with optimal pH was also chosen. Proceeding from the calibration dependences of the height of the betulin analytical signal on the concentration obtained for various background electrolytes with different pH and cation-anion composition, a background electrolyte with the maximum sensitivity of the analytical signal was selected on a modified electrochemical sensor. Study of cyclic voltammograms was carried out to understand the electrode processes, exhibiting a pronounced peak of anodic oxidation observed in a potential range from 0.7 to 0.9 V. However, there was no peak in the cathodic direction which indicates the irreversible nature of the electrode process. When determining the nature of currents, the Semerano criterion equal to 1.6 was calculated, which indicates the absence of the contribution of the diffusion component of the current. Verification of the correctness of the voltammetric method for determining betulin on a new electrochemical sensor was carried out using the “spike-test” method. The data obtained show that the voltammetric determination of betulin can be carried out with a measurement error not exceeding 15%. The proposed

modified electrodes were compared with previously known electrodes for the determination of pentacyclic triterpenoids and pesticides at concentrations of  $0,5 \times 10^{-3} - 8,0 \times 10^{-3} \text{ mg/dm}^3$ .

**Keywords:** electrochemical sensor; betulin; *p*-nitrophenol; stripping voltammetry; carbon nanotubes; mesoporous carbon; modifier.

## Введение

Применение модифицированных электродов в аналитической практике позволяет существенно повысить чувствительность определения, улучшить его селективность и расширить круг определяемых соединений по сравнению с немодифицированными аналогами. Разработка и применение новых материалов в качестве модификаторов для улучшения аналитических характеристик определения являются актуальной задачей. Использование модификаторов позволяет задавать электропроводные и теплопроводные свойства поверхности электрода и менять ее морфологию, что является ключевым моментом получения проводящих поверхностей при создании электрохимических сенсоров [1]. Для этой цели достаточно часто используют углеродные материалы — углеродные волокна [2], углеродные нанотрубки (УНТ) [3], графен, технический углерод. Мезопористый углерод с момента его открытия в 1999 г. [4] привлекает внимание исследователей из-за чрезвычайно однородной структуры и высокой удельной площади поверхности, а также перестраиваемого распределения пор по размерам. Благодаря способности быстрого переноса электронов и высокой электрокаталитической активности мезопористый углерод широко используют в зондировании [5 – 7], создании биореакторов [8], хранении энергии [9] и в качестве модификатора электродов [10 – 13].

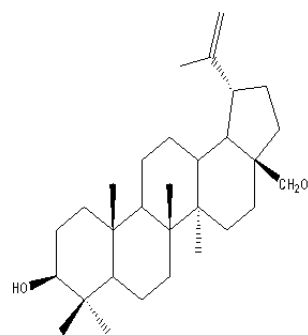
В нашей работе успешно изготовлен модифицированный мезопористым углеродом графитовый электрод, использованный для вольтамперометрического определения бетулина и *p*-нитрофенола.

Нитрофенолы классифицируют как опасные отходы и приоритетные токсичные загрязнители окружающей среды [14, 15]. В соответствии с принятыми в России гигиеническими нормативами (ГН 2.1.5.1315–03) их содержание в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования строго регламентировано. Для объектов хозяйственно-питьевого водопользования ПДК суммы летучих фенолов, выраженная в пересчете на фенол (фенольного индекса), равна  $0,001 \text{ мг/дм}^3$  (согласно СанПиН 1.2.3685–21). Данный норматив применяется в том случае, если воду планируют хлорировать. В других случаях допускается присутствие летучих фенолов в водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водо-

пользования в концентрации  $0,1 \text{ мг/дм}^3$ . ПДК нелетучих фенолов колеблется в пределах  $0,1 - 0,4 \text{ мг/дм}^3$ . Поскольку нормативы на содержание в воде нелетучих фенолов различны, их определяют (при необходимости) отдельно, используя для этой цели специальные селективные методы [16]. Для определения фенолов обычно используют спектрофотометрию [17], высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ) [18], газовую хроматографию в сочетании с масс-спектрометрией (ГХ-МС) [19], капиллярный электрофорез [18]. Многие из перечисленных методов сложны в аппаратном оформлении, дорогостоящи или характеризуются низкой экспрессностью. Достойной альтернативой является использование электроаналитических методов, которое позволяет обеспечить чувствительное, быстрое и надежное определение нитрофенолов [20 – 23].

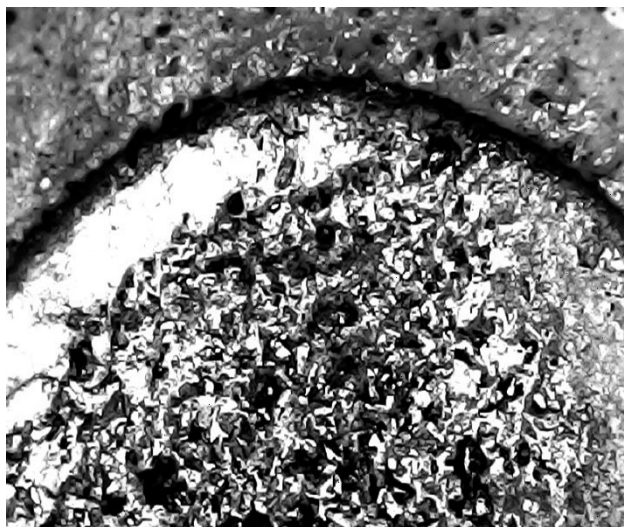
Другой аналит, возможность определения которого с использованием предложенного электрода исследована в данной работе, — это бетулин (рис. 1) — природный пентациклический тритерпеноид со структурой лупана.

Бетулин, как и экстракт коры березы, в которой он содержится в значительных количествах, широко используют в косметических средствах [24]. Благодаря сродству с глюкокортикоидными рецепторами бетулин проявляет противовоспалительную активность, сравнимую со стандартными противовоспалительными агентами фенилбутазоном и дексаметазоном [25]. Поскольку бетулин является биологически активным агентом, для изучения его фармакокинетики необходим эффективный и чувствительный метод его



**Рис. 1.** Структурная формула бетулина (3β,28-дигидрокси-20(29)-лупен или луп-20(29)-ен-3β,28-диол)

**Fig. 1.** Structural formula of betuline (3β,28-dihydroxy-20(29)-lupen or lup-20(29)-en-3β,28-diol)



**Рис. 2.** Распределение частиц поверхностно-активного модификатора (мезопористого углерода) на поверхности графитового электрода

**Fig. 2.** Distribution of the SAM (mesoporous carbon) particles on the surface of the graphite electrode

определения. Однако методы высокоэффективной тонкослойной хроматографии (ВЭТСХ) [26], ВЭЖХ с УФ-детектированием [27] и ГХ-МС [28], которые в настоящее время используют для определения бетулина в растениях и других биологических матрицах, недостаточно чувствительны. В данном случае использование нового электрода, модифицированного мезопористым углеродом, могло бы повысить чувствительность определения бетулина; эта возможность и была исследована в данной работе.

## Экспериментальная часть

**Материалы и реактивы.** Для модификации графитового электрода использовали поверхностно-активный модификатор (ПАМ), состоящий из углеродных нанотрубок «Таунит-М» и мезопористого углерода (ООО «НаноТехЦентр», Тамбов, РФ) в массовом соотношении 20:80.

Для приготовления ПАМ навески полистирола для создания полимерной матрицы (0,0013 г), мезопористого углерода (0,0025 г), углеродных нанотрубок (0,0005 г) растворяли в 1,2 мл 1,2-дихлорэтана с последующей обработкой в ультразвуковой ванне при температуре 45 °С.

Структура модифицированной поверхности графитового электрода на основе мезопористого углерода представлена на рис. 2.

Метод вольтамперометрии предъявляет повышенные требования к чистоте применяемых реактивов, материалов электродов и посуды.

Для приготовления фонового электролита высокой чистоты при определении бетулина ис-

пользовали фиксанал 0,1 н NaOH (ТУ 2642-001-33813273-97).

В работе использовали раствор *n*-нитрофенола (ТУ 6-09-3973-75, чда) в бидистиллированной воде с концентрацией 100 мг/дм<sup>3</sup>, раствор бетулина (98 % чистоты, ТУ 9154-001-35348291-16) в водно-органической смеси хлороформ:этанол в соотношении 1:3 с концентрацией  $1,8 \cdot 10^{-6}$  мг/дм<sup>3</sup>; фосфатный буферный раствор (рН = 5,8).

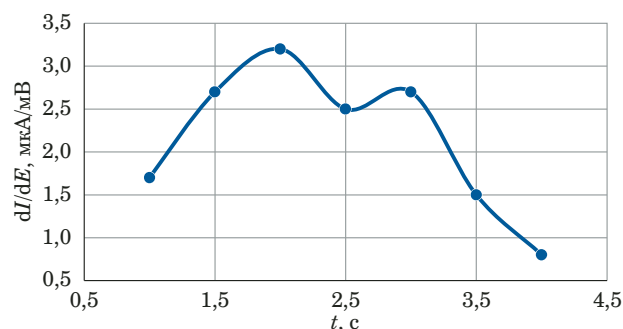
**Аппаратура.** Вольтамперограммы регистрировали с использованием аналитического вольтамперометрического комплекса СТА (ТУ 4215-001-20694097-98), содержащего три электрохимические ячейки, с компьютером с установленным пакетом программ СТА. В анализаторе СТА реализованы различные режимы регистрации вольтамперограмм: ступенчатый, накопительный, дифференциально-импульсный, квадратно-волновой, что позволяет выбрать наиболее подходящие условия получения аналитического сигнала. Вольтамперометрическое определение проводят в трехэлектродной системе со сменными кварцевыми стаканчиками.

В качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода при определении бетулина и *n*-нитрофенола использовали хлоридсеребряный электрод (Ag|AgCl), заполненный насыщенным 4 М раствором хлорида калия.

Индикаторный рабочий электрод изготавливали из графитового стержня с диаметром рабочей поверхности 3 – 5 мм, пропитанного смесью полиэтилена, парафина и эпоксидной смолы. Поверхность электрода перед модификацией полировали фильтровальной бумагой, электрод выдерживали в растворе ПАМ описанного состава при комнатной температуре в течение 2 – 3 с (модификация методом Deep Coating [29]). Затем электрод устанавливали вертикально под стеклянным колпаком для последующей сушки в течение 30 мин, во время которой происходили испарение растворителя и отверждение полимерной матрицы модификатора на поверхности электрода, после чего электрод опускали в раствор фонового электролита.

По истечении срока службы электроды могут быть повторно модифицированы указанным выше способом после удаления слоя модификатора с поверхности электрода путем ее полировки фильтровальной бумагой.

Регистрацию вольтамперограмм проводили в дифференциально-импульсном режиме. Электронакопление аналитов осуществляли при значении потенциала –1,0 В в течение 30 с. Скорость развертки потенциала составляла 35 мВ/с.



**Рис. 3.** Зависимость аналитического сигнала бетулина от времени контакта модификатора с поверхностью графитового электрода

**Fig. 3.** Dependence of the betulin analytical signal on the contact time of the modifier with the graphite surface

### Обсуждение результатов

Предварительные испытания показали, что бетулин электрохимически неактивен на графитовом электроде, однако при использовании модифицированного электрода получили стабильный аналитический сигнал бетулина и изучили его зависимость от времени контакта модификатора с поверхностью электрода (рис. 3).

Из рис. 3 видно, что оптимальное время контакта фаз — порядка 2 с, более длительное модифицирование поверхности электрода приводит к уменьшению анодного сигнала бетулина из-за уменьшения эффективной площади поверхности за счет блокировки энергетических центров большим количеством модификатора.

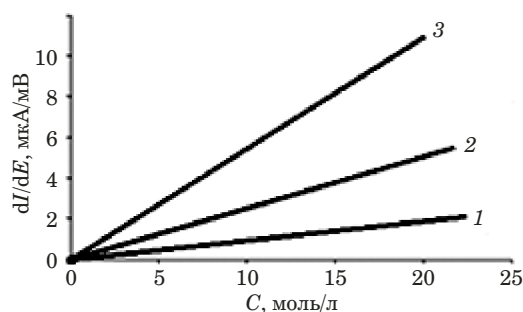
При вольтамперометрическом определении органических веществ существенную роль играет pH среды. Мы получили зависимости аналитического сигнала бетулина от его концентрации в присутствии различных фоновых электролитов с различным значением pH (рис. 4).

Как видно из рис. 4, аналитический сигнал бетулина максимален на фоне 0,1 М NaOH, который и выбран в качестве фонового электролита при определении бетулина.

Нами впервые получены вольтамперограммы *n*-нитрофенола на разработанном модифицированном электрохимическом сенсоре (рис. 5).

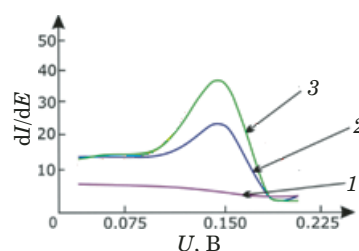
Как видно из рис. 5, высота сигнала *n*-нитрофенола на модифицированном электроде увеличивается практически в два раза по сравнению с немодифицированным.

Далее мы изучили зависимость аналитического сигнала *n*-нитрофенола от pH на фоне фосфатного буферного раствора (рис. 6). Установили, что с увеличением pH более 10,0 высота аналитического сигнала *n*-нитрофенола уменьшается, в связи с этим значение pH 5,8 является приемлемым для определения *n*-нитрофенола.



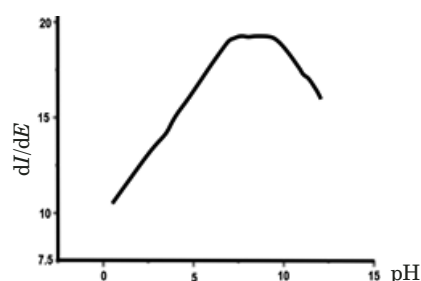
**Рис. 4.** Градуировочная зависимость для вольтамперометрического определения бетулина в присутствии различных фоновых электролитов: 1 — фосфатный буферный раствор (pH 6,86); 2 — буферный раствор Бриттона – Робинсона (pH 9,18); 3 — 0,1 М NaOH

**Fig. 4.** Calibration curves for betulin determination with different background electrolytes: 1 — pH 6.86 phosphate buffer; 2 — pH 9.18 Britton – Robinson buffer solution; 3 — 0.1 M NaOH



**Рис. 5.** Вольтамперограммы *n*-нитрофенола ( $C = 0,2$  мг/дм<sup>3</sup>) на графитовом (2) и модифицированном графитовом (3) электродах на фоне фосфатного буферного раствора (1)

**Fig. 5.** Voltammograms of *p*-nitrophenol (0.2 mg/liter) on the background of phosphate buffer solution (1); 2 — graphite electrode; 3 — graphite electrode with SAM

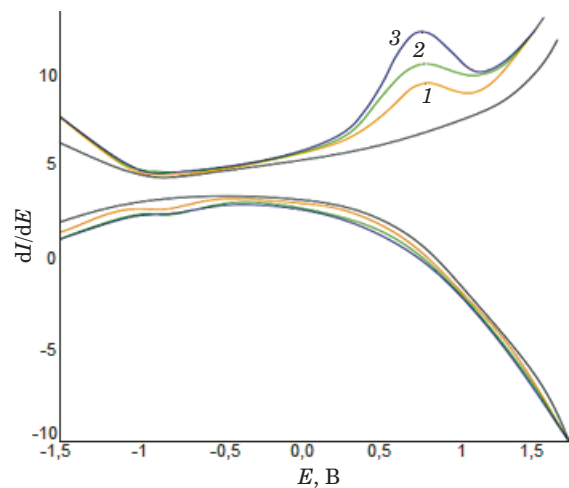


**Рис. 6.** Зависимость высоты пика *n*-нитрофенола от pH фосфатного буферного раствора

**Fig. 6.** Dependence of the peak height of *p*-nitrophenol on the pH value of phosphate buffer solution

Градуировочная зависимость для определения *n*-нитрофенола на модифицированном графитовом электроде в диапазоне концентраций  $0,5 \cdot 10^{-3} - 8,0 \cdot 10^{-3}$  мг/дм<sup>3</sup> описывается уравнением:  $y = 41277x + 0,5338$  ( $R^2 = 0,993$ ).

Аналогичным образом изучили условия вольтамперометрического определения бетули-



**Рис. 7.** Циклические вольтамперограммы бетулина (моль/л) на модифицированном графитовом электроде: 1 —  $C = 2,6 \cdot 10^{-9}$ ; 2 —  $C = 5,2 \cdot 10^{-9}$ ; 3 —  $C = 7,8 \cdot 10^{-9}$

**Fig. 7.** Cyclic voltammograms of betulin (M) on the modified graphite electrode: 1 —  $2.6 \times 10^{-9}$ ; 2 —  $5.2 \times 10^{-9}$ ; 3 —  $7.8 \times 10^{-9}$

на. На рис. 7 представлены циклические вольтамперограммы бетулина на модифицированном графитовом электроде.

На вольтамперограмме виден выраженный пик электроокисления бетулина в диапазоне потенциалов от 0,7 до 0,9 В, в катодном направлении пика не наблюдалось, что свидетельствует о необратимом характере электродного процесса.

На наличие адсорбционной составляющей тока также указывала линейная зависимость

тока пика бетулина от скорости развертки потенциала.

При установлении природы токов использовали критерий Семерано  $x$ , который находили из уравнения [30]:

$$\lg I_p = x \lg v + \text{const},$$

где  $I_p$  — предельный ток;  $v$  — скорость развертки потенциала.

Для процессов, лимитирующихся диффузией, значение  $x$  обычно составляет 0,5 [31].

В нашем случае рассчитанное значение критерия Семерано составляет 1,6, что указывает на отсутствие вклада диффузионной составляющей тока.

Одной из отличительных особенностей предлагаемого способа определения бетулина является отсутствие необходимости его предварительной экстракции при анализе образцов БАД. Результаты определения бетулина в двух образцах БАД Вирбетол (Суперантитокс-100) с известным введенным количеством бетулина приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что вольтамперометрическое определение бетулина можно проводить с погрешностью, не превышающей 15 %. Предложенная методика проста, не требует большого количества реактивов и трудозатрат.

Результаты сравнения предлагаемого модифицированного электрода с другими описанными в литературе для определения пентациклических тритерпеноидов и нитрофенолов приведены в табл. 2: видно, что диапазон определяемых со-

**Таблица 1.** Результаты определения бетулина в образцах БАД с использованием электрохимического сенсора ( $n = 5$ ;  $P = 0,95$ )

**Table 1.** The results of betulin determination in BAS with an electrochemical sensor ( $n = 5$ ;  $P = 0.95$ )

| Номер образца | Содержание бетулина, мг/см <sup>3</sup> |             |         |             |       |
|---------------|-----------------------------------------|-------------|---------|-------------|-------|
|               | По рецептуре                            | В пробе     | Введено | Найдено     | $S_r$ |
| 1             | 0,6                                     | 0,62 ± 0,09 | 1,00    | 1,54 ± 0,23 | 0,37  |
| 2             |                                         | 0,59 ± 0,09 | 2,00    | 2,61 ± 0,39 | 0,49  |

**Таблица 2.** Характеристики различных электродов для вольтамперометрического определения бетулина и *n*-нитрофенола

**Table 2.** Characteristics of different electrodes for voltammetric determination of betulin and *p*-nitrophenol

| Электрод                                                | Аналит                                     | Линейный динамический диапазон, мг/дм <sup>3</sup>                                                                   | Ссылка        |
|---------------------------------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| Свинцово-пленочный                                      | Олеановая, урсоловая и бетулиновая кислоты | 0,02 – 0,50                                                                                                          | [32, 33]      |
| Стеклоуглеродный                                        | Бетулин                                    | 0,44 – 35,40                                                                                                         | [34]          |
| Стеклоуглеродный, модифицированный нанопористым золотом | <i>n</i> -Нитрофенол                       | 0,04 – 10,00                                                                                                         | [35]          |
| Графитовый, модифицированный мезопористым углеродом     | Бетулин и <i>n</i> -нитрофенол             | 0,44 · 10 <sup>-2</sup> – 4,42 (бетулин),<br>2,0 · 10 <sup>-3</sup> – 4,0 · 10 <sup>-1</sup> ( <i>n</i> -нитрофенол) | Данная работа |

держаний бетулина и *n*-нитрофенола с использованием разработанного электрохимического сенсора шире, чем приведенный в ряде других работ.

## Заключение

В результате проведенных исследований разработан высокочувствительный электрохимический сенсор для определения *n*-нитрофенола и бетулина. Изучено электрохимическое поведение бетулина на новом графитовом электроде, модифицированном УНТ и мезопористым углеродом, оценен вклад адсорбционной и диффузионной составляющих тока окисления бетулина. По сравнению с другими описанными в литературе электрохимическими сенсорами для определения *n*-нитрофенола и бетулина предложенный нами демонстрирует более высокую чувствительность определения и более широкий линейный динамический диапазон.

## Финансирование

Исследования проведены при поддержке РФФИ (грант 20-33-90293 Аспиранты) с использованием средств центра коллективного пользования ТПУ «Физико-химические методы анализа».

## ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. Stejskal J., Sapurina I., Trchová M. Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation / *Prog. Polym. Sci.* 2010. Vol. 35. N 12. P 1420 – 1281. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2010.07.006
2. Tang X. F., Liu Y., Hou H. Q., You T. Y. Electrochemical determination of L-tryptophan, L-tyrosine and L-cysteine using electrospun carbon nanofibers modified electrode / *Talanta*. 2010. Vol. 80. P 2182 – 2186. DOI: 10.1016/j.talanta.2009.11.027
3. Zeng Z. Y., Zhou X. Z., Huang X., et al. Electrochemical deposition of Pt nanoparticles on carbon nanotube patterns for glucose detection / *Analyst*. 2010. Vol. 135. P 1726 – 1730. DOI: 10.1039/c000316f
4. Ryoo R., Joo S. H., Jun S. Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation / *J. Phys. Chem. B*. 1999. Vol. 103. P 7743 – 7746. DOI: 10.1021/jp991673a
5. Zhu L. D., Tian C. Y., Yang D. X., et al. Bioanalytical application of the ordered mesoporous carbon modified electrodes / *Electroanalysis*. 2008. Vol. 20. N 23. P 2518 – 2525. DOI: 10.1002/elan.200804349
6. Liu L., Guo L. P., Bo X. J., et al. Electrochemical sensors based on binuclear cobalt phthalocyanine /surfactant/ ordered mesoporous carbon composite / *Anal. Chim. Acta*. 2010. Vol. 673. P 88 – 94. DOI: 10.1016/j.aca.2010.05.019
7. Bo X. J., Bai J., Wang L. X., Guo L. P. In situ growth of copper sulfide nanoparticles on ordered mesoporous carbon and their application as nonenzymatic amperometric sensor of hydrogen peroxide / *Talanta*. 2010. Vol. 81. P 339 – 345. DOI: 10.1016/j.talanta.2009.12.007
8. Hartmann M. Ordered mesoporous materials for bioadsorption and biocatalysis / *Chem. Mater.* 2005. Vol. 17. P 4577 – 4593. DOI: 10.1021/cm0485658
9. Zhou H. S., Zhu S. M., Hibino M., et al. Lithium storage in ordered mesoporous carbon (CMK-3) with high reversible specific energy capacity and good cycling performance / *Adv. Mater.* 2003. Vol. 15. N 24. P 2107 – 2111. DOI: 10.1002/adma.200306125
10. Zhou M., Ding J., Guo L. P., Shang Q. K. Electrochemical behavior of L-cysteine and its detection at ordered mesoporous carbon-modified glassy carbon electrode / *Anal. Chem.* 2007. Vol. 79. P 5328 – 5335. DOI: 10.1021/ac0703707
11. Zhou M., Guo L. P., Lin F. Y., Liu H. X. Electrochemistry and electrocatalysis of polyoxometalate-ordered mesoporous carbon modified electrode / *Anal. Chim. Acta*. 2007. Vol. 587. N 1. P 124 – 131. DOI: 10.1016/j.aca.2007.01.017
12. Bai J., Qi B., Ndamaniha J. C., Guo L. P. Ordered mesoporous carbon-supported prussian blue: characterization and electrocatalytic properties / *Microporous Mesoporous Mater.* 2009. Vol. 119. N 1. P 193 – 199. DOI: 10.1016/j.micromeso.2008.10.030
13. Bai J., Bo X. J., Qi B., Guo L. P. A novel polycatechol/ordered mesoporous carbon composite film modified electrode and its electrocatalytic application / *Electroanalysis*. 2010. Vol. 22. P 1750 – 1756. DOI: 10.1002/elan.200900538
14. Asadpour-Zeynali K., Najafi-Marandi P. Bismuth modified disposable pencil-lead electrode for simultaneous determination of 2-nitrophenol and 4-nitrophenol by net analyte signal standard addition method / *Electroanalysis*. 2011. Vol. 23. N 9. P 2241 – 2247. DOI: 10.1002/elan.201100103
15. Xu X., Liu Z., Zhang X., et al.  $\beta$ -Cyclodextrin functionalized mesoporous silica for electrochemical selective sensor: simultaneous determination of nitrophenol isomers / *Electrochim. Acta*. 2011. Vol. 58. P 142 – 149. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.09.015
16. Gogoleva N. A. Monitoring of phenols in water bodies in the natural zones of the Omsk region in 2015 – 2017 / *Proc. of Int. Conf. "Safety of the urban environment"*, Omsk, November 21 – 23, 2018 [in Russian].
17. Shachneva E. Yu., Onkova D. V., Serekova S. M. Methods of determining phenols in environmental objects / *Astrakhan. Vestn. Ékol. Obraz.* 2013. Vol. 26. N 4. P 138 – 142 [in Russian].
18. Sursyakova V. V., Burmakina G. V., Rubailo A. I. Development of methods for determining phenols in drinking and natural waters by capillary electrophoresis and high-performance liquid chromatography / *Zh. Sib. Fed. Univ. Ser. Khimiya*. 2010. Vol. 3. N 3. P 268 – 277 [in Russian].
19. Vermeulen A., Welvaert K., Vercammen J. Evaluation of a dedicated gas chromatography-mass spectrometry method for the analysis of phenols in water / *J. Chromatogr. A*. 2005. Vol. 1071. N 1 – 2. P 41 – 46. DOI: 10.1016/j.chroma.2004.07.111
20. Bai J., Guo L., Ndamaniha J. C., Qi B. Electrochemical properties and simultaneous determination of dihydroxybenzene isomers at ordered mesoporous carbon-modified electrode / *J. Appl. Electrochem.* 2009. Vol. 39. P 2497 – 2503. DOI: 10.1007/s10800-009-9941-z
21. El Mhammedi M. A., Achak M., Bakasse M., Chtaini A. Electrochemical determination of para-nitrophenol at apatite-modified carbon paste electrode: application in river water samples / *J. Hazard. Mater.* 2009. Vol. 163. P 323 – 328. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.06.126
22. Chu L., Han L., Zhang X. Electrochemical simultaneous determination of nitrophenol isomers at nano-gold modified glassy carbon electrode / *J. Appl. Electrochem.* 2011. Vol. 41. P 687 – 694. DOI: 10.1007/s10800-011-0281-4
23. Yang C. Electrochemical determination of 4-nitrophenol using a single-wall carbon nanotube film-coated glassy carbon electrode / *Microchim. Acta*. 2004. Vol. 148. P 87 – 92. DOI: 10.1007/s00604-004-0240-4
24. Patočka J. Biologically active pentacyclic triterpenes and their current medicine signification / *J. Appl. Biomed.* 2003. Vol. 1. P 7 – 12. DOI: 10.32725/jab.2003.002
25. Recio M. C., Giner R. M., Manes S., Rios J. L. Structural Requirements for the Anti-Inflammatory Activity of Natural

- Triterpenoids / *Planta Med.* 1995. Vol. 6. P. 182 – 185.  
DOI: 10.1055/s-2006-958045
26. **Badami S., Gupta M. K., Ramaswamy S., et al.** Determination of betulin in *Grewia tiliaefolia* by HPTLC / *J. Sep. Sci.* 2004. P. 129 – 131. DOI: 10.1002/jssc.200301599
27. **Zhao G. L., Yang W. D., Dao J. C.** Simultaneous determination of betulin and betulinic acid in white birch bark using PR-HPLC / *J. Pharmaceut. Biomed. Anal.* 2007. Vol. 43. N 3. P. 959 – 962. DOI: 10.1016/j.jpba.2006.09.026
28. **Jäger S., Laszczyk M. N., Scheffler A.** A Preliminary Pharmacokinetic Study of Betulin, the Main Pentacyclic Triterpene from Extract of Outer Bark of Birch (*Betulae alba cortex*) / *Molecules*. 2008. Vol. 13. P. 3224 – 3235.  
DOI: 10.3390/molecules13123224
29. **Lupu S., Lete C., Marin M., et al.** Electrochemical sensors based on platinum electrodes modified with hybrid inorganic-organic coatings for determination of 4-nitrophenol and dopamine / *Electrochim. Acta.* 2009. Vol. 54. N 7. P. 1932 – 1938. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.07.051
30. **Nosova N. M., Zaitseva A. S., Arlyapov V. A.** Application of the cyclic voltammetry method to study the electrochemical behavior of electronic transport mediators on a carbon-paste electrode / *Izv. Tul. Univ. Estestv. Nauki.* 2017. Vol. 3. P. 3 – 11 [in Russian].
31. **Budnikov G. K., Maistrenko V. N., Vyaselev M. R.** Fundamentals of modern electrochemical analysis: textbook for universities. — Moscow: Mir, 2003. — 592 p. [in Russian].
32. **Tyszczyk-Rotko K., Domanska K., Sadok I., et al.** Voltammetric procedure for the determination of oleanolic and ursolic acid in plant extracts / *Anal. Methods*. 2015. Vol. 7. N 22. P. 9435 – 9441. DOI: 10.1039/C5AY01976A
33. **Tyszczyk-Rotko K., Wójciak-Kosior M., Sowa I.** Voltammetric determination of betulinic acid at lead film electrode after chromatographic separation in plant material / *Anal. Biochem.* 2013. Vol. 436. N 2. P. 121 – 126.  
DOI: 10.1016/j.ab.2013.02.002
34. **Kaliyeva S. S., Slepchenko G. B., Akeneev Yu. A., et al.** Voltammetric Determination of Betulin in the Extracts of Plant Origin / *Inorg. Mater.* 2018. Vol. 54. P. 1407 – 1411.  
DOI: 10.1134/S0020168518140108
35. **Zhaona Liu, Huacheng Zhang, Houyi Ma.** Selective Determination of *p*-Nitrophenol Based on Its Unique Voltammetric Behavior on Nanoporous Gold / *Electroanalysis*. 2011. Vol. 23. N 12. P. 2851 – 2861. DOI: 10.1002/elan.201100385