

ISSN 1561-8331 (Print)  
ISSN 2524-2342 (Online)  
УДК 613.8.022.3  
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-3-254-264>

Поступила в редакцию 15.05.2025  
Received 15.05.2025

**А. А. Ратько, В. В. Шевчук, Н. П. Крутько**

*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси,  
Минск, Беларусь*

**МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ПЕРЕНОСА И МЕНЕДЖМЕНТА  
КОМПОНЕНТОВ УДОБРЕНИЙ В ЭКОСИСТЕМАХ ТИПА  
«ПОВЕРХНОСТНАЯ ВОДА – ПОЧВА – ПОДЗЕМНАЯ ВОДА»  
НА ПРИМЕРЕ НИТРАТ-ИОНА**

**Аннотация.** Исследованы влияние вносимых удобрений (навоз, представляющий собой свежую смесь экскрементов и жидкости или компостируемый) на свойства почв, грунтовых и поверхностных вод, а также общее состояние экосистем типа «вода – почва – подземная вода» с использованием разработанных нитрат-селективных сенсоров. Разработаны одно- и двухслойные микросенсоры на основе проводящих полимеров (полипиррола и бис-полиэтилендиокситиофена), изготовленные на основе графитового стержня, и оценена их пригодность для контроля содержания нитрат-иона в природных экосистемах типа «вода – почва – подземная вода».

**Ключевые слова:** методы контроля состояния экосистем, нитратные микросенсоры, ионоселективные электроды, современные технологии мониторинга навозных стоков

**Для цитирования.** Ратько, А. А. Методы контроля переноса и менеджмента компонентов удобрений в экосистемах типа «поверхностная вода – почва – подземная вода» на примере нитрат-иона / А. А. Ратько, В. В. Шевчук, Н. П. Крутько // Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сeryя хімічных навук. – 2025. – Т. 61, № 3. – С. 254–264. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-3-254-264>

**A. A. Rat'ko, V. V. Shevchuk, N. P. Krut'ko**

*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*

**METHODS FOR MONITORING THE TRANSFER AND MANAGEMENT  
OF FERTILIZER COMPONENTS IN ECOSYSTEMS OF THE SURFACE  
WATER–SOIL–GROUNDWATER TYPE USING THE EXAMPLE OF NITRATE ION**

**Abstract.** The influence of applied fertilizers (manure, which is a fresh mixture of excrement and liquid or composted) on the properties of soils, ground and surface waters, as well as the general state of ecosystems of the water–soil–groundwater type were studied using the developed nitrate-selective sensors. Single- and double-layer microsensors based on conducting polymers (polypyrrole and bis-polyethylenedioxythiophene) made on the basis of a graphite rod have been developed and their suitability for monitoring the nitrate-ion content in natural ecosystems of the water–soil–underground water type has been evaluated.

**Keywords:** methods of ecosystems conditions control, nitrate microsensors, ion-selective electrodes, modern manure monitoring technologies

**For citation.** Rat'ko A. A., Shevchuk V. V., Krut'ko N. P. Methods for monitoring the transfer and management of fertilizer components in ecosystems of the surface water–soil–groundwater type using the example of nitrate ion. *Vesti Natsyanal'nay akademii navuk Belarusi. Serya himichnykh navuk = Proceedings of the National academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2025, vol. 61, no. 3, pp. 254–264 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-3-254-264>

**Введение.** Большие сельскохозяйственные комплексы, в том числе и крупные животноводческие фермы, могут служить источником прямого или косвенного загрязнения окружающей среды. Так, навозные лагуны, задействованные на животноводческих комплексах, определены как источник загрязнения. Одним из способов избавления от навоза является внесение его на поля для увеличения урожайности силоса и кормовых культур. Навоз, вносимый как свежая смесь экскрементов и жидкости или компостируемый, является источником загрязнения ввиду того, что его компоненты, включая соединения азота и фосфора, соли и микроорганизмы, распределены в пространстве и потенциально могут являться загрязнителями поверхностных и грунтовых вод посредством перетекания из одного места в другое и впитывания в почву. Размер загрязне-

ния больше в том случае, если навоз вносится в количествах, превышающих агрономическую потребность экосистемы «почва – сельскохозяйственная культура». Немаловажной задачей, стоящей перед производителями сельхозпродукции, является обладание информацией о состоянии почвы в разных местах и времени нахождения органических удобрений на их угодьях с целью предотвращения внесения избыточных/недостаточных количеств навоза на поля.

В настоящее время в сельском хозяйстве высокоразвитых стран постоянно ведется мониторинг влияния удобрений на свойства почв. Известны системы контроля содержания ионов калия, фосфатов, ионов тяжелых металлов в почве, в то же время постоянный контроль азотной составляющей удобрений в почвах отсутствует из-за сложности процесса и отсутствия необходимой сенсорной инфраструктуры для его проведения.

Существует значительная потребность в масштабируемых (малых по размеру и недорогих) нитратных сенсорах, пригодных для распределения и встраивания в сенсорные платформы для мониторинга окружающей среды. Такие сенсоры позволят профильным специалистам лучше интерпретировать перенос и биогеохимическую цикличность соединений азота в природных и искусственных системах, в том числе в почве и водной среде. Загрязнение поверхностных и грунтовых вод нитрат-ионами является общеизвестной проблемой, корни которой ведут к неточечным загрязнителям – химическим соединениям, содержащим азот [1, 2]. Азотные удобрения часто вносятся в почвы в виде солей аммония ( $\text{NH}_4^+$ ). Этот ион плохо переносится в почвах из-за того, что адсорбируется отрицательно заряженной поверхностью минералов [3]. В процессе, известном как «нитрификация», аммоний окисляется до нитрата ( $\text{NO}_3^-$ ), который с легкостью проникает в подземные воды или транспортируется со смывом с поверхности к прилегающим поверхностным водоемам. Ввиду пространственной изменчивости гидравлических свойств почвы в сочетании с пространственно-временным изменением количества осадков и ирригационной воды подбор точного состава удобрения является затруднительным. Сенсоры, делающие возможным *in situ* измерения уровня нитратов в почве, являются весьма полезным инструментом в плане реализации точного земледелия. В случаях когда загрязнение уже произошло, распределенные по полю нитратные сенсоры могут быть использованы для анализа процесса переноса нитрат-ионов и уровня насыщения ими поверхностных и грунтовых вод, а также почвы.

Проведено достаточно большое количество исследований, описывающих преимущества потенциометрического метода с целью разработки надежного ионоселективного электрода (ИСЭ), который был бы пригодным к проведению измерений низких концентраций нитрат-ионов, одновременно сохраняя хорошую селективность к нитрату в присутствии потенциально мешающих определению ионов (хлорида, нитрита, гидрокарбоната, перхлората, тиоцианата и т. д.) [4–8].

Среди многообразия электрохимических сенсоров ИСЭ выделяются рядом преимуществ: простота изготовления и применения, быстрый селективный сенсорный отклик и др. ИСЭ поддаются относительно недорогой миниатюризации, что делает возможным их применение на реальных объектах окружающей среды – полях и водоемах, где для тотального мониторинга больших площадей необходимо большое количество сенсоров [9]. Выпускаемые коммерческие модели сенсоров являются большими по размеру и слишком дорогими для применения в такого рода измерениях.

С момента появления в 1970-х гг. [10] проводящие полимеры широко применялись в процессах создания и конструирования химических сенсоров и биосенсоров [11–13]. Благодаря своей способности выступать в качестве переносчиков такие полимеры могут быть использованы при разработке и изготовлении потенциометрических сенсоров, селективных к соответствующему лиганд-иону (например, ИСЭ) [14]. Проведенные исследования показали, что во многих случаях с целью получения сенсоров с улучшенными характеристиками на поверхность проводящих полимеров наносились покрытия различного типа [15–18].

Ниже приведены результаты исследования возможности применения сенсоров на основе допированного нитратом полипиррола и коммерческих сенсоров в реальных экосистемах, включающие оценку их селективности, чувствительности к изменению рН и возможности нанесения на поверхность сенсора дополнительных покрытий, увеличивающих время жизни сенсоров при проведении измерений в проточной воде и почве в ходе тестовых испытаний.

**Материалы и методы исследования.** Структуры основных химических веществ, применявшихся в ходе исследований, приведены на рис. 1.

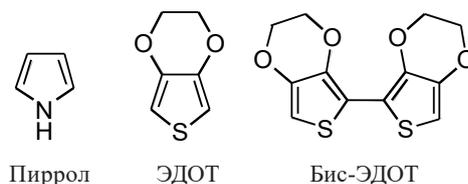


Рис. 1. Структурные формулы мономеров, входящих в состав проводящих полимеров, использованных при изготовлении одно- и двухслойных электродов

Fig. 1. Structures of the monomers – components of conducting polymers used at the fabrication of single and double-layer electrodes

Для изготовления нитратных сенсоров применяли реагенты классификации «ч. д. а.» или выше производства компаний Fisher Scientific or Aldrich Chemicals. Пиррол хранили в холодильнике в темноте и очищали путем пропускания через колонку, содержащую  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ .  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  использовался в качестве реагента для стабилизации ионной силы при приготовлении калибровочных растворов, деионизованная вода – для приготовления всех растворов, мягкие графитовые стержни (2В, толщина 0,5 мм, длина ~1,5 см) – в качестве основы для изготовления электродов. Бис-(3,4-этилендиокситиофен) (бис-ЭДОТ (bis-EDOT)) получали по методу Ульманна [19] (рис. 2).

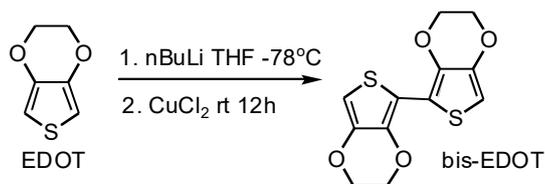


Рис. 2. Синтез бис-ЭДОТ

Fig.2. Synthesis of bis-EDOT

Допированные нитрат-селективные электроды на основе полипиррола готовили путем соединения графитового стержня с куском медной проволоки посредством гибкой тонкой проволоки. На место соединения наносили серебряную краску с целью обеспечения хорошего контакта между графитовым стержнем и медной проволокой. Графитовый стержень погружали в 1 М раствор пиррола (1,67 г пиррола в 25 мл  $10^{-1} \text{ M}$  раствора  $\text{NaNO}_3$ ) для нанесения на подложку (графитовый стержень) слоя полипиррола электрохимическим способом. Площадь чувствительной поверхности составляла  $0,236 \text{ см}^2$ . С целью удаления кислорода через реакцию смесь перед нанесением чувствительного слоя пропускали азот в течение как минимум 10 мин. Полипиррол получали электрохимической полимеризацией с применением постоянных токов в диапазоне от 400 до 700 мкА (при плотности тока от 1,69 до 2,97  $\text{mA}/\text{cm}^2$  соответственно в течение 20 мин, около 480–840 мС). После полимеризации электроды промывали деионизованной водой и помещали в раствор кондиционирования ( $10^{-2} \text{ M NaNO}_3$ ) на 24 ч до тестирования. Между измерениями электроды хранили в темноте в  $1 \cdot 10^{-4} \text{ M NaNO}_3$ . Нитрат-селективные сенсоры на основе полипиррола в дальнейшем именовали однослойными сенсорами.

Электрохимическую полимеризацию проводили с использованием потенциостата/гальваностата (Princeton Applied Research, модель 363A). Трехэлектродную ячейку использовали для изготовления модифицированного электрода на основе графитового стержня в качестве рабочего электрода, Ag/AgCl проволоку и Pt проволоку – в качестве электрода сравнения и противоэлектрода соответственно. Потенциометрические измерения проводили с использованием портативного мультиметра (Fluke Model 111 True RMS). Для тестирования времени жизни сенсоров, фиксации и хранения показаний потенциала электрода в режиме реального времени применяли дата-логгер производства компании Onset Computer Corporation (модель U12). Насыщенный Ag/AgCl

«нетекущий» электрод (Cypress Systems Incorporated, модель ESA EE-0009) использовали в качестве электрода сравнения в потенциометрических ячейках.

Все однослойные сенсоры калибровали с использованием стандартных растворов нитрата натрия, была приготовлена отдельная серия растворов для нанесения второго слоя бис-полиэтилендиокситиофена (БПЭДОТ). Двуслойные электроды готовили погружением однослойных электродов в ацетонитрил на 10 с с целью минимизации наличия воды на поверхности электрода. Раствор для электрохимической полимеризации содержал 0,1 М нитрат тетрабутиламмония ( $\text{TBANO}_3$ ) и 0,01 М бис-этилендиокситиофена (бис-ЭДОТ) в безводном ацетонитриле. Нанесение покрытия осуществляли в нитратном электролите с использованием циклической вольтамперметрии ( $E_0 = 0,7$  В,  $E_1 = 1,1$  В,  $E_2 = -0,3$  В, 10 циклов при уровне сканирования 50 мВ/сек,  $F_c/F_{c+} = 0,34$  В) для создания слоя нитрат-допированного БПЭДОТ на поверхности слоя полипиррола. Полученные электроды далее промывали деионизованной водой и кондиционировали в течение как минимум 24 ч в  $10^{-2}$  М  $\text{NaNO}_3$ . Все сенсорные калибровочные измерения проводили методом прямой потенциометрии.

Влияние pH на сенсорный отклик исследовали путем фиксации электродвижущей силы ячейки, содержащей  $10^{-4}$  М  $\text{NaNO}_3$ , с применением потенциометрического метода (метод нулевого тока) в диапазоне pH от 1 до 10. Необходимые для измерения значения pH достигали титрованием растворами  $\text{HCl}$  и/или  $\text{NaOH}$ . Селективность однослойных сенсоров по отношению к нитрат-иону в присутствии нескольких потенциально мешающих анионов была исследована методом фиксированного мешающего влияния (концентрация мешающего иона  $10^{-2}$  моль/л).

Время жизни/стабильность показаний сенсоров в реальных температурных условиях было исследовано путем помещения одно- и двуслойных электродов в проточную водопроводную воду (скорость потока около 1,5 л в час). Импульсные инъекции концентрированного раствора нитрат-иона (5 мл 5 М  $\text{NaNO}_3$ ) были сделаны несколько раз в течение 28 ч. Для сравнения, коммерческий нитрат-селективный электрод большего размера (Direct Ion Electrode от компании Sentek Ltd., Великобритания) помещали около изготовленных электродов. Отклик от всех электродов фиксировался на протяжении 30 секундных интервалов с использованием 4-канального дата-логгера.

**Результаты и их обсуждение.** Основу для изготовления электродов получали путем соединения графитового стержня (длина 1–1,2 см) с медной проволокой (длина 5–6 см) посредством тонкой серебряной проволоки и серебряной краски. Далее на изготовленную основу электрохимически наносили слой проводящего полимера.

Графитовые стержни являются композиционными материалами, содержащими 65 % графита, 30 % глины и связующее (воск, смолы или высшие полимеры) [20]. В соответствии с европейской шкалой графитовые стержни маркируются литерами Н (Т) (Hardness (твердость)) и В (Blackness – чернота) и числами, указывающими на степень твердости и черноты (9Н – самый твердый, 8В – самый мягкий). Графитовые стержни типа В содержат больше свинца, в то время как стержни типа НВ содержат одинаковое количество графита и глины. Известно, что большинство графитовых стержней вне зависимости от производителя и твердости имеют электрическое сопротивление меньше 5 Ом, что делает их пригодными в качестве субстрата (подложки) для изготовления электродов [21].

Было показано, что двуслойный ИСЭ, где слой БПЭДОТ был нанесен с помощью 20 вольтамперометрических циклов, дает худший отклик по сравнению с электродом, где слой БПЭДОТ получали после 10 циклов вольтамперометрии. Некоторую ясность в это наблюдение могут внести изображения, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), снятые как для однослойных, так и двуслойных сенсоров (рис. 3).

Полипиррольный слой характеризуется морфологией, напоминающей цветную капусту (рис. 3, *a*), второй слой БПЭДОТ (рис. 3, *b*) проявляется как изолированная зона, которая не покрывает всю поверхность и делает возможным перенос ионов с сохранением чувствительности сенсора. При сравнении толщин слоев СЭМ-изображений (рис. 3, *c*) толщина слоя РРy ( $650 \text{ mC}$ ) достигает 6 мкм, в то время как толщина слоя БПЭДОТ составляет только около 0,2 мкм. Общая толщина слоя проводящего полимера в случае двуслойного сенсора – 6,2 мкм (рис. 3, *d*).

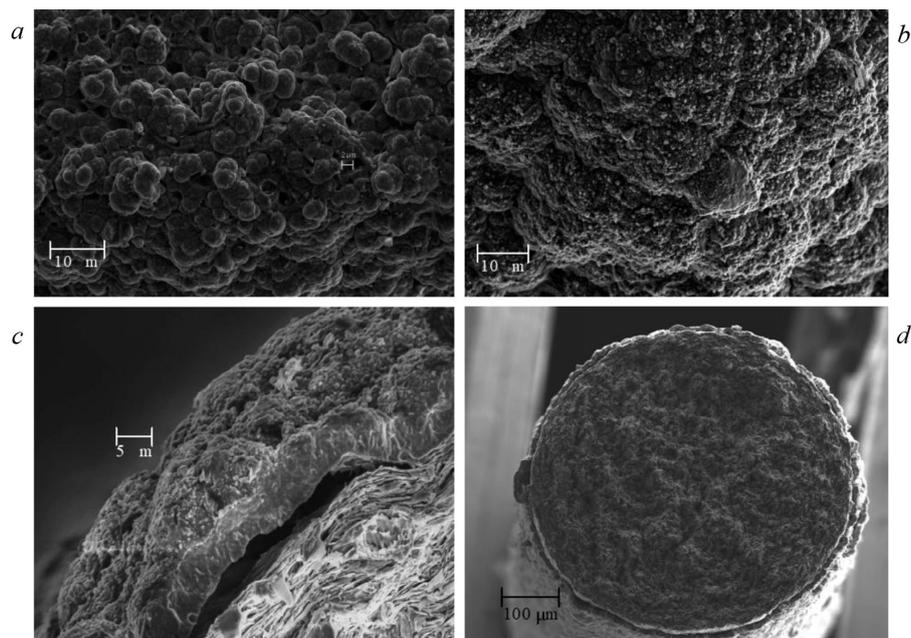


Рис. 3. СЭМ-изображения нитратных сенсоров, иллюстрирующие поверхность однослойного (полипиррольного) (а) и двухслойного (полипиррольного – бис-ЭДОТ) (b), интерфейс двухслойного сенсора (с) и среза двойного слоя на графитовом стержне (d)

Fig. 3. SEM-images of nitrate sensors, illustrating the surface of single-layer (polypyrrolic) (a) and double-layer (polypyrrolic – bis-EDOT) (b), interface of double-layer sensor (c) and cross-section of double layer on a graphite rod (d)

Использование ИСЭ в качестве долгоживущих сенсоров для измерений на объектах окружающей среды является весьма привлекательным, однако сопряжено с рядом проблем: постоянно изменяющийся состав окружающей среды (температурные изменения, мешающее влияние посторонних ионов, изменения pH); изменение электродной функции («дрейф» калибровки, уменьшение наклона электродной функции). Было показано, что сенсоры на основе полипиррола в некоторой степени теряют свою чувствительность в течение нескольких месяцев даже при благоприятных условиях хранения (например, при хранении в разбавленном растворе определяемого иона в темноте) и значительно быстрее в открытых проточных системах [22]. Перхлоратные сенсоры на основе ПЭДОТ, наоборот, оказались значительно более стабильными [23]. В качестве альтернативного мономерного звена в ПЭДОТ был выбран бис-ЭДОТ (образовавшийся полимер сокращенно называется бПЭДОТ), являющийся единственным производным тиофена, способным полимеризоваться с нитрат-ионом в качестве электролита. Несмотря на то что удалось полимеризовать бис-ЭДОТ с нитратом в качестве поддерживающего электролита, не все сенсоры, полученные на основе бПЭДОТ, дали отклик к нитрат-иону в широком диапазоне концентраций последнего.

Низкое качество однослойных сенсоров на основе бПЭДОТ послужило толчком к разработке защитного слоя для активного полипиррольного слоя вместо поиска альтернативного полимера. Было предположено, что слой ПЭДОТ защитит полипиррольный слой от быстрого дедопирования и других разрушающих воздействий, таких, например, как механическое повреждение (истирание) при контакте с окружающей средой. Ввиду того, что ПЭДОТ известен как экологически устойчивый полимер, была предпринята попытка покрытия нитрат-допированного полипиррольного сенсора слоем полимеризованного бис-ЭДОТ с ТВА- $\text{PF}_6$  в ацетонитриле. Предварительные испытания показали, что получившийся ИСЭ был функциональным и в некоторых случаях демонстрировал лучшую работоспособность, нежели однослойный электрод на основе полипиррола (РРy). Принимая во внимание эти результаты, детально исследован подход первоначального изготовления однослойных РРy-электродов и дальнейшего покрытия их слоем бПЭДОТ. Полученные таким способом электроды являются двухслойными сенсорами.

Устаноўлена, што сенсор на аснове бПЭДОТ праявляе невялікую чутлівасць к нітрату, тагда как аднослойны сенсор с адносна толстым нанесеным слоем РРy (время полимеризации 20 мин) демонстрирует хороший отклик по отношению к нитрат-иону в широком диапазоне концентраций. После изучения различных вариантов получения сенсоров (электрохимическая полимеризация полипиррола и циклическая вольтамперометрия бПЭДОТ) были установлены конфигурации двуслойных сенсоров, которые продемонстрировали наилучший отклик в протестированном диапазоне концентраций. Данные табл. 1 показывают, что по величине нижнего предела обнаружения и протяженности линейного диапазона электродной функции однослойные сенсоры превосходят двуслойные.

Таблица 1. Сравнительная характеристика нитратных сенсоров

Table 1. Comparative characteristics of nitrate sensors

Электрохимическая характеристика	Тип сенсора	
	Однослойный	Двуслойный
Наклон электродной функции	(-50)–(-55) мВ/декаду	(-51)–(-55) мВ/декаду
Линейный диапазон значений концентрации NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	10 <sup>-5</sup> –10 <sup>-1</sup> М (0,62–6 200 ppm)	8 · 10 <sup>-5</sup> –10 <sup>-1</sup> М (5,0–6 200 ppm)
Нижний предел обнаружения	0,124–0,248 ppm	1–4 ppm
Диапазон независимости значений потенциала от рН	3–8	3–8

Исследование влияния рН на функционирование одно- и двуслойных микросенсоров показало, что отклик сенсоров почти не зависит от рН в диапазоне от 3 до 8, абсолютное значение потенциала электродов в указанном диапазоне рН изменяется от 3 до 6 мВ. При рН выше 8 наблюдаемые значения потенциала значительно уменьшались, причем уменьшение составляло от 150 до 200 мВ в диапазоне значений рН от 8 до 10. Двуслойные сенсоры демонстрировали похожее, но менее значительное уменьшение значений потенциала (на 50–70 мВ) в том же диапазоне значений рН.

Было установлено, что разработанный однослойный электрод не подвержен мешающему влиянию перхлората ( $K_{sel}^{pot} = 2,93 \cdot 10^{-3}$ ) в отличие от коммерческих сенсоров ( $K_{sel}^{pot}$  находится в диапазоне от 16,2 до 1 000), однако нанесение слоя бПЭДОТ приводит к уменьшению селективности по отношению к NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-иону в присутствии Cl<sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, Br<sup>-</sup> и ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, что связано с взаимодействиями между слоем бПЭДОТ, состоящим из тиофеновых колец, которые не являются чувствительными, и пиррольными кольцами, которые являются таковыми. Результаты отклика однослойных сенсоров на импульсные инъекции раствора нитрат-иона в потоке проточной воды представлены на рис. 4.

Важно заметить, что поток жидкости для экспериментов был трехмерным, изменяющимся, что в некоторых случаях приводило к плохой воспроизводимости геометрии кривой отклика на импульсную инъекцию. Положительные отклики сенсоров

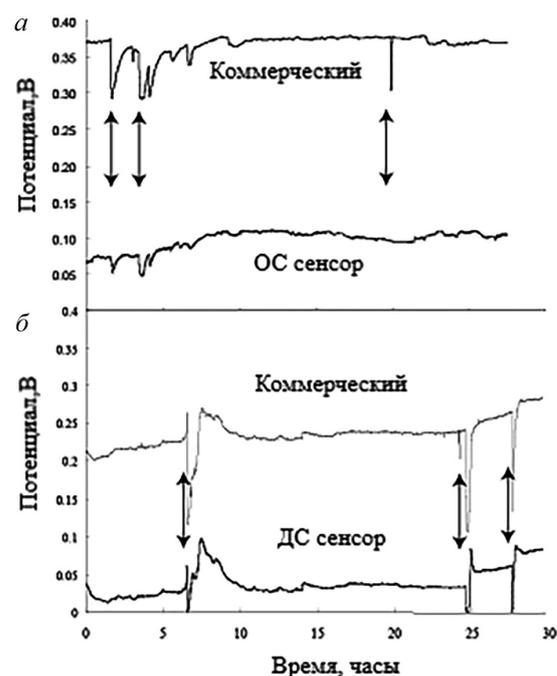


Рис. 4. Продолжительный проточный эксперимент с однослойными (PPyNO<sub>3</sub>) (а) и двуслойными (PPyNO<sub>3</sub>-бПЭДОТ) (б) нитрат-селективными микросенсорами и коммерчески доступными сенсорами (время фиксации значений потенциала электродов 30 с; стрелками обозначены импульсные инъекции нитрата в поток воды)

Fig. 4. Long-term flow-through experiment with single-layer (PPyNO<sub>3</sub>) (a) and double-layer (PPyNO<sub>3</sub>-bPEDOT) (b) nitrate selective microsensors (time of fixation of electrode potential values 30 seconds, impulse injections of nitrate into a water flow are marked by arrows)

на импульсную инъекцию определяли как значительные уменьшения абсолютных значений потенциала (от 50 до 100 мВ) вне зависимости от геометрии импульсного отклика. Основной целью эксперимента было определить потенциально долгоживущие сенсоры (> 3 дней) в искусственных условиях, максимально приближенных к условиям реальной экосистемы.

В течение первых 6 ч проточного эксперимента коммерческие и однослойные сенсоры одинаковым образом откликались на импульсные инъекции стандартного раствора нитрат-иона (помечены стрелками, время фиксации значений потенциала – 30 с). По истечении 19 ч однослойные сенсоры перестали откликаться на импульсные инъекции. Пассивация однослойных сенсоров может быть обусловлена дедопированием полипиррольной матрицы в постоянном потоке воды или разложением полипиррола. Динамика отклика двухслойных сенсоров была отличной от таковой для однослойных: двухслойные сенсоры продемонстрировали стабильное основное значение потенциала (плато) между импульсными инъекциями и давали хороший отклик на введенный в систему нитрат-ион даже по прошествии порядка 28 ч с начала эксперимента. Таким образом, двухслойная конфигурация представляется более успешной в плане улучшения стабильности показаний и времени жизни сенсора по сравнению с однослойной.

С целью подготовки сенсоров к полевым испытаниям была осуществлена симуляция реальных почвенных условий в увлажненной почвенной тест-системе. В ходе четырехдневного непрерывного тестирования функциональности сенсоров в лабораторных условиях было установлено, что микросенсоры на основе графитового стержня сохраняют свою работоспособность на протяжении всего эксперимента (кривые 2 и 3), в то время как в случае коммерческого сенсора (кривая 1) наблюдалась некоторая потеря чувствительности: после введения стандартного раствора нитрат-иона (5 мл  $10^{-2}$  М  $\text{NaNO}_3$ ) показания коммерческого сенсора не возвращались к исходным значениям (рис. 5).

Загрязнение поверхностных и грунтовых вод происходит как из точечных, так и распределенных в пространстве источников. Если точечные источники загрязнения достаточно прогнозируемы и легки в определении, то управление распределенными источниками часто представляется проблематичным и затруднительным. Ниже описаны исследования сельскохозяйственных источников загрязнения, связанных с внесением навоза на поля, путем оценки применимости технологии мониторинга уровня содержания нитрат-иона для предотвращения утечки последнего в поверхностные слои почвы и грунтовые воды.

Одним из подходов к обращению с навозными стоками является внесение их в почву для увеличения производства силоса и фуража. Стоки, вносимые в виде навозной жижи или компостированного навоза, становятся потенциальным неточечным источником загрязнения, поскольку их составляющие, включающие соединения фосфора и азота, соли и микроорганизмы, распре-

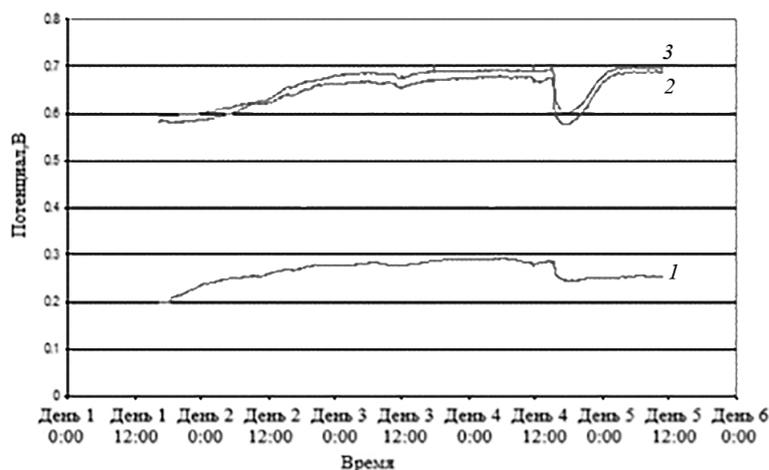


Рис. 5. Почвенные испытания нитрат-селективных сенсоров (кривая 1 – отклик коммерческого сенсора производства компании Sentek Ltd (Великобритания), кривые 2, 3 – отклики сенсоров собственного производства)

Fig. 5. Soil test of the nitrate selective sensors (curve 1 – response of commercial sensor produced by Sentek Ltd. (United Kingdom), curves 2, 3 – the responses of home-made sensors)

деляются в пространстве и могут загрязнять поверхностные и грунтовые воды путем проникновения в них. Риск загрязнения больше, когда навоз вносится на поля в избыточных количествах. Одной из актуальных задач для сельхозпроизводителей является получение детальной информации о накопительной способности их полей в различных местах и в разное время во избежание внесения недостаточного и/или избыточного количества навоза.

Серия лабораторных и полевых испытаний, включающих использование нескольких физических (температура, влажность) и химических (нитрат, аммоний и засоленность) сенсоров, была проведена для того, чтобы зафиксировать перенос нитрата и солей в почве в режиме реального времени. Сенсорные системы оценивали количественно в части легкости их калибровки, помещения в конкретную экосистему, времени жизни и возможности получения полезной информации относительно переноса нитрат-иона в почвах сельскохозяйственного назначения.

На рис. 6 приведены данные об изменении содержания нитрата в почве во время и после обработки кукурузного поля навозными стоками через трубопроводы, установленные в нескольких местах по площади поля (навозные стоки подаются к месту орошения путем перекачки из резервуаров-хранилищ, расположенных на территории хозяйства). Химический анализ проводили близко по времени (с привязкой) к ирригации с целью обеспечения достаточной для проведения измерений влажности почвы. Измерения начинали в день проведения анализа за 1–2 ч до высвобождения ирригационной воды. Наряду с химическими сенсорами на платформу были помещены сенсоры контроля влажности. Из полученных данных видно, что после обработки почвы навозными стоками (об этом свидетельствовало увеличение влажности почвы до 32–33 %, измеренное сенсорами на всех трех глубинах), наблюдались ежесуточные циклические подъемы концентрации нитрат-иона, зафиксированные на всех трех глубинах между 2 и 3 ч ночи, в то время как концентрация ионов аммония снижалась (см. рис. 6). Указанные изменения обусловлены суточными изменениями активности почвенных бактерий.

Полученные в ходе лабораторных исследований и полевых испытаний результаты показали, что потенциометрические нитрат-селективные сенсоры являются одним из перспективных средств *in situ* контроля за изменением состояния почвенных экосистем до и после внесения минеральных удобрений.

Немаловажное значение имеет также оценка переноса химических веществ (в нашем случае нитрат-иона) в речных системах. Для осуществления такой оценки применяли сенсорные платформы типа «дротик», представляющие собой металлическую трубу, разделенную на несколько секций, в каждой из которых размещались нитрат-селективные сенсоры. Платформы данного типа хорошо зарекомендовали себя при работе с сенсорами в реальных речных экосистемах.

Стационарная сенсорная платформа типа «дротик» включает в себя вертикально расположенный по длине трубы (кейса) массив сенсоров (нитрат-селективных, температурных и др.), соединенный с устройством забора данных (логгером), работающим в режиме реального времени

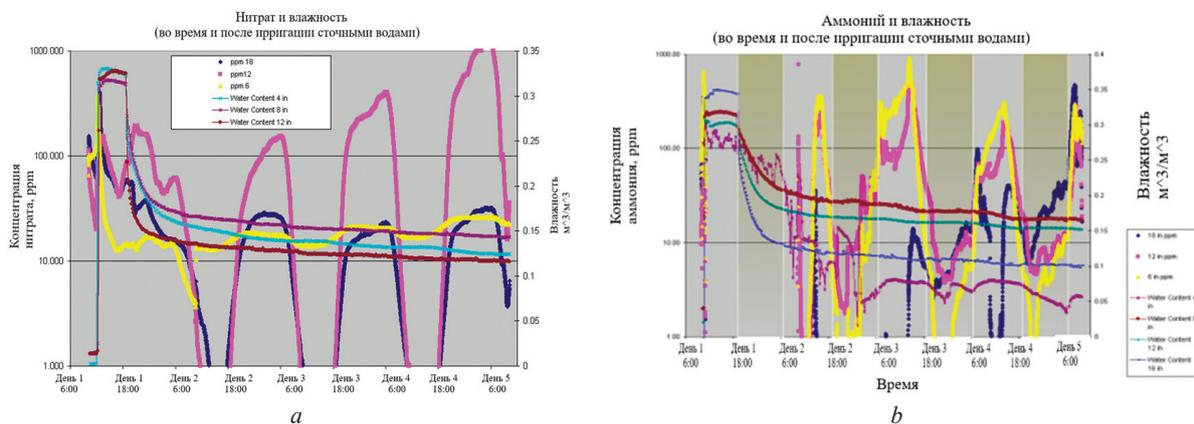


Рис. 6. Изменение содержания ионов нитрата (а) и аммония (б) в почве во время и между ирригациями сельхозугодий сточными водами навозной лагуны

Fig. 6. The change of the contents of nitrate (a) and ammonium (b) ions during and between irrigation of farm soil by sewage waters of manure lagoon

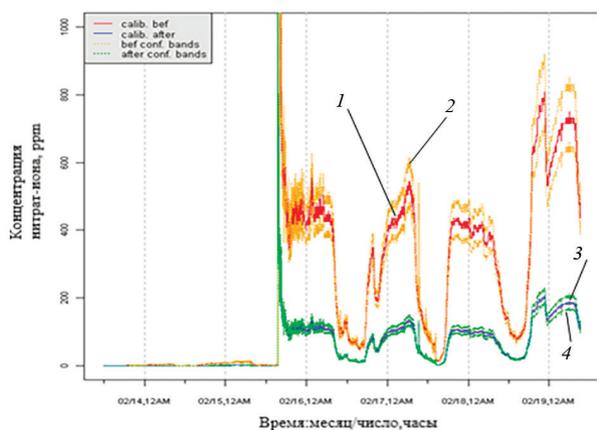


Рис. 7. Результаты пятидневных испытаний разработанных сенсорных платформ на слиянии рек

Fig. 7. The results of 5-day tests of developed sensor platforms on rivers' confluence

избыточное количество нитрат-иона, после чего абсолютное значение его потенциала возвращалось в диапазон, наблюдаемый в системе до введения контрольного раствора.

В ходе полномасштабных пятидневных испытаний разработанных сенсорных платформ в реальных речных условиях (рис. 7) было установлено, что на слиянии рек также происходили циклические изменения концентрации нитрат-иона в зависимости от времени дня, пиковые значения концентраций наблюдались в ночное время аналогично тому, как это было описано ранее для почвенной экосистемы.

Проверка работоспособности сенсоров проводилась путем их калибровки по стандартным водным растворам нитрат-иона ( $10^{-6}$ – $10^{-1}$  М). Полученные данные применяли для перевода значений потенциала сенсоров в значения концентрации нитрат-иона. Для анализа данных применяли доверительные интервалы 95 %, кривые 1 и 2 иллюстрируют изменения значений концентрации нитрат-иона, рассчитанные исходя из калибровки до полевых испытаний (предкалибровочная электродная функция), кривые 3 и 4 показывают изменения концентрации, рассчитанные по уравнению посткалибровочной электродной функции (см. рис. 7).

Циклический характер изменения концентрации нитрат-иона в речной экосистеме сохраняется независимо от метода обработки данных, однако является менее выраженным, если значения концентрации нитрат-иона рассчитываются исходя из посткалибровки. Дрейф значений потенциала сенсоров в ходе проведения калибровки сразу после полевых испытаний относительно абсолютных значений потенциала был незначительным (порядка 20–30 мВ).

Исследование влияния вносимых удобрений на свойства почв, грунтовых и поверхностных вод, а также общего состояния экосистем типа «вода – почва – подземная вода» с использованием разработанных нитрат-селективных сенсоров представляется весьма перспективным в контексте организации контролируемых измерений в Республике Беларусь.

**Заключение.** Разработаны твердоконтактные одно- и двуслойные микросенсоры на основе проводящих полимеров (полипиррола и БПЭДОТ), изготовленные на основе графитового стержня, и оценена их пригодность для проведения полевых измерительных кампаний в природных экосистемах типа «вода – почва – подземная вода». По своим электрохимическим характеристикам микросенсоры не уступают коммерческим макроаналогам, однако обладают значительно меньшей стоимостью.

Проведена оценка работоспособности разработанных сенсоров в модельных проточно-инжекционных системах, симулирующих реальные полевые условия. Показано, что время жизни микросенсоров в почвенной системе составляет 4 суток, однако их работоспособность может быть легко восстановлена путем кондиционирования в контрольном растворе  $10^{-4}$  М  $\text{NaNO}_3$ , что делает их пригодными для проведения краткосрочных (продолжительностью несколько суток) измерительных кампаний в режиме реального времени в составе массива сенсоров (темпе-

и обладающим возможностью беспроводной передачи полученной от сенсоров информации на персональный компьютер пользователя. Данная платформа может легко устанавливаться вблизи берега реки и пользователю нет нужды постоянно находиться рядом с сенсорами.

Речные испытания сенсорной платформы типа «дротик» на предмет ее пригодности к проведению полевых исследований дали положительные результаты. Была проведена периодическая проверка работоспособности сенсоров, установленных на платформе на различных глубинах путем введения 50 мл контрольного раствора ( $10^{-4}$  М  $\text{NaNO}_3$ ) через миниатюрную трубку, ведущую к поверхности мембраны каждого сенсора. Результаты проверки показали, что сенсор дал ожидаемый отклик на вводимое

ратура, влажность, проводимость, электрохимические сенсоры), дающих полное представление об изменении состояния экосистемы. В случае применения одно- и двухслойных сенсоров в проточной водной модельной системе двухслойная конфигурация сенсоров (полипиррол, модифицированный нитратом плюс БПЭДОТ) оказалась успешной в части улучшения стабильности показаний и времени жизни сенсора по сравнению с однослойной. Двухслойные сенсоры продемонстрировали стабильное основное значение потенциала (плато) между импульсными инъекциями и давали хороший отклик на введенный в систему нитрат-ион даже по прошествии 28 ч с начала эксперимента.

В ходе полевых испытаний в природной почвенной экосистеме было установлено, что после обработки почвы наблюдались ежесуточные (между 2 и 3 ч ночи) циклические подъемы концентрации нитрат-иона, зафиксированные сенсорами, установленными на трех глубинах, в то время как концентрация ионов аммония снижалась, что связано с суточными изменениями активности почвенных бактерий. При полевых испытаниях на слиянии рек было показано, что пиковые значения концентраций нитрат-иона фиксировались в ночное время аналогично тому, как это имело место для почвенной экосистемы.

### Список использованных источников

1. Direct Measurement of Soil Chemical Properties on-the-go Using Ion-Selective Electrodes / V. I. Adamchuk, E. D. Lund, B. Sethuramanasmyraja [et al.] // *Computers and Electronics in Agriculture*. – 2005. – Vol. 48, № 3. – P. 272–294.
2. Groundwater and surface water nitrate pollution in an intensively irrigated system: Sources, dynamics and adaptation to climate change / M. Rotiroti, E. Sacchi, M. Caschetto [et al.] // *Journal of hydrology*. – 2023. – Vol. 623. – P. 1–11.
3. Impact of net pen aquaculture on lake water quality / J. Veenstra, S. Nolen, J. Carroll, C. Ruiz // *Water Science and Technology*. – 2003. – Vol. 47, № 12. – P. 293–300.
4. Johnson, R. D. Ionophore-based potentiometric and optical sensors / R. D. Johnson, L. G. Bachas // *Analytical & Bioanalytical Chemistry*. – 2003. – Vol. 376, № 3. – P. 328–341.
5. Hutchins, R. S. Nitrate-selective electrode developed by electrochemically mediated/imprinted polypyrrole / R. S. Hutchins, L. G. Bachas // *Analytical Chemistry*. – 1995. – Vol. 67, № 10. – P. 1654–1660.
6. Automatic continuous river monitoring of nitrate using a novel ion-selective electrode / Th. Le Goff, J. Braven, L. Ebdon, D. Scholefield // *Journal of Environmental Monitoring*. – 2003. – Vol. 5, № 2. – P. 353–358.
7. New PVC Nitrate-selective electrode: application to vegetables and mineral waters / P. K. T. Lin, A. N. Araujo, M. C. B. S. M. Montenegro, R. Perez Olmos // *Journal of Agricultural Food Chemistry*. – 2005. – Vol. 53, № 2. – P. 211–215.
8. Egorov, V. V. Anion-selective electrodes with liquid membranes / V. V. Egorov, E. M. Rakhman'ko, A. A. Rat'ko // *Encyclopedia of Sensors*. – 2006. – Vol. 1, Section A. – P. 211–241.
9. Nakamoto, T. Chemical sensing in spatial/temporal domains / T. Nakamoto, H. Ishida // *Chemical reviews*. – 2008. – Vol. 108, № 2. – P. 680–704.
10. Synthesis of electrically conducting polymers / H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. Macdiarmid [et al.] // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1977. – Iss. 16. – P. 578–580. <https://doi.org/10.1039/C39770000578>
11. Ivaska, A. Analytical applications of conducting polymers / A. Ivaska // *Electroanalysis*. – 1991. – Vol. 3, № 4–5. – P. 247–254.
12. Cadogan, A. Anionic responses of electrochemically synthesized polypyrrole films / A. Cadogan, A. Lewenstam, A. Ivaska // *Talanta*. – 1992. – Vol. 39, № 6. – P. 617–620.
13. The use of electropolymerization to produce new sensing surfaces: a review emphasizing electrode position of heteroatomic compounds / M. D. Imisides, R. John, P. J. Riley, G. G. Wallace // *Electroanalysis*. – 1991. – Vol. 3, № 9. – P. 879–889. <https://doi.org/10.1002/elan.1140030903>
14. Migdalski, J. Conducting polymer based ion-selective electrodes / J. Migdalski, T. Blaz, A. Lewenstam // *Analytica Chimica Acta*. – 1996. – Vol. 322, № 3. – P. 141–149.
15. Hatchett, D. W. Composites of intrinsically conducting polymers as sensing nanomaterials / D. W. Hatchett, M. Josowicz // *Chemical Reviews*. – 2008. – Vol. 108, № 2. – P. 746–769.
16. Cebeci, F. C. Synthesis and electrochemical characterization of bis(3,4-ethylenedioxythiophene)-(4,4'-dinonyl-2,2'-bithiazole) comonomer / F. C. Cebeci, E. Sezer, A. Sezai Sarac // *Electrochimica Acta*. – 2007. – Vol. 52, № 5. – P. 2158–2165.
17. Bendikov, T. A. Development and environmental application of a nitrate selective microsensor based on doped polypyrrole films / T. A. Bendikov, T. C. Harmon // *Sensors & Actuators B: Chemical*. – 2005. – Vol. 106, № 2. – P. 512–517.
18. A parylene-protected nitrate-selective microsensor on a carbon fiber cross-section / T. A. Bendikov, S. Miserendino, Y.-C. Tai, T. C. Harmon // *Sensors & Actuators B: Chemical*. – 2007. – Vol. 123, № 1. – P. 127–134. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.08.007>
19. Sotzing, G. A. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) prepared via electrochemical polymerization of EDOT, 2,2'-Bis(3,4-ethylenedioxythiophene) (BiEDOT), and their TMS derivatives / G. A. Sotzing, J. R. Reynolds, P. J. Steel // *Advanced Materials*. – 1997. – Vol. 9, № 10. – P. 795–798.
20. David, I. G. Pencil graphite electrodes: A Versatile Tool in Electroanalysis / I. G. David, D. E. Popa, M. Buleandra // *Journal of Analytical Methods in Chemistry*. – 2017. – Vol. 2017. – Art. ID 1905968. – P. 1–22. <http://dx.doi.org/10.1155/2017/1905968>
21. Tavares, P. H. C. P. Influence of pencil lead hardness on voltammetric response of graphite reinforcement carbon electrodes / P. H. C. P. Tavares, P. J. S. Barbeira // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2008. – Vol. 38, № 6. – P. 827–832.
22. Bobacka, J. Potentiometric ion sensors based on conducting polymers / J. Bobacka, A. Ivaska, A. Lewenstam // *Electroanalysis*. – 2003. – Vol. 15, № 5–6. – P. 366–374.
23. Bobacka, J. Conducting polymer based ion-selective electrodes / J. Bobacka // *Electroanalysis*. – 2006. – Vol. 18, № 1. – P. 7–18.

## References

1. Adamchuk V. I., Lund E. D., Sethuramasmyraja B., Morgan M. T., Dobermann A., Marx D. B. Direct Measurement of Soil Chemical Properties on-the-go Using Ion-Selective Electrodes. *Computers and Electronics in Agriculture*, 2005, vol. 48, no. 3, pp. 272–294.
2. Rotiroti M., Sacchi E., Caschetto M., Zanotti C., Fumagalli L., Biasibetti M., Bonomi T., Leoni B. Groundwater and surface water nitrate pollution in an intensively irrigated system: Sources, dynamics and adaptation to climate change. *Journal of hydrology*, 2023, vol. 623, pp. 1–11.
3. Veenstra J., Nolen S., Carroll J., Ruiz C. Impact of net pen aquaculture on lake water quality. *Water Science and Technology*, 2003, vol. 47, no. 12, pp. 293–300.
4. Johnson R. D., Bachas L. G. Ionophore-based potentiometric and optical sensors. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 2003, vol. 376, no. 3, pp. 328–341.
5. Hutchins R. S., Bachas L. G. Nitrate-selective electrode developed by electrochemically mediated/imprinted polypyrrole. *Analytical Chemistry*, 1995, vol. 67, no. 10, pp. 1654–1660.
6. Goff Th., Braven J., Ebdon L., Scholefield D. Automatic continuous river monitoring of nitrate using a novel ion-selective electrode. *Journal of Environmental Monitoring*, 2003, vol. 5, no. 2, pp. 353–358.
7. Lin P. K. T., Araujo A. N., Montenegro M. C. B. S. M., Olmos R. Perez. New PVC Nitrate-selective electrode: application to vegetables and mineral waters. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 2005, vol. 53, no. 2, pp. 211–215.
8. Egorov V. V., Rakhman'ko E. M., Rat'ko A. A. Anion-selective electrodes with liquid membranes. *Encyclopedia of Sensors*, 2006, vol. 1, section A, pp. 211–241.
9. Nakamoto T., Ishida H. Chemical sensing in spatial/temporal domains. *Chemical reviews*, 2008, vol. 108, no. 2, pp. 680–704.
10. Shirakawa H., Louis E. J., Macdiarmid A. G., Chiang C. K., Heeger A. J. Synthesis of electrically conducting polymers. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1977, iss. 16, pp. 578–580. <https://doi.org/10.1039/C39770000578>
11. Ivaska A. Analytical applications of conducting polymers. *Electroanalysis*, 1991, vol. 3, no. 4–5, pp. 247–254.
12. Cadogan A., Lewenstam A., Ivaska A. Anionic responses of electrochemically synthesized polypyrrole films. *Talanta*, 1992, vol. 39, no. 6, pp. 617–620.
13. Imisides M. D., John R., Riley P. J., Wallace G. G. The use of electropolymerization to produce new sensing surfaces: a review emphasizing electrode position of heteroatomic compounds. *Electroanalysis*, 1991, vol. 3, no. 9, pp. 879–889. <https://doi.org/10.1002/elan.1140030903>
14. Migdalski J., Blaz T., Lewenstam A. Conducting polymer based ion-selective electrodes. *Analytica Chimica Acta*, 1996, vol. 322, no. 3, pp. 141–149.
15. Hatchett D. W., Josowicz M. Composites of intrinsically conducting polymers as sensing nanomaterials. *Chemical Reviews*, 2008, vol. 108, no. 2, pp. 746–769.
16. Cebeci F. C., Sezer E., Sarac A., Sezai. Synthesis and electrochemical characterization of bis(3,4-ethylenedioxythiophene)-(4,4'-dinonyl-2,2'-bithiazole) comonomer. *Electrochimica Acta*, 2007, vol. 52, no. 5, pp. 2158–2165.
17. Bendikov T. A., Harmon T. C. Development and environmental application of a nitrate selective microsensor based on doped polypyrrole films. *Sensors & Actuators B: Chemical*, 2005, vol. 106, no. 2, pp. 512–517.
18. Bendikov T. A., Miserendino S., Tai Y.-C., Harmon T. C. A parylene-protected nitrate-selective microsensor on a carbon fiber cross-section. *Sensors & Actuators B: Chemical*, 2007, vol. 123, no. 1, pp. 127–134. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.08.007>
19. Sotzing G. A., Reynolds J. R., Steel P. J. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) prepared via electrochemical polymerization of EDOT, 2,2'-Bis(3,4-ethylenedioxythiophene) (BiEDOT), and their TMS derivatives. *Advanced Materials*, 1997, vol. 9, no. 10, pp. 795–798.
20. David I. G., Popa D. E., Buleandra M. Pencil graphite electrodes: a versatile tool in electroanalysis. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 2017, vol. 2017, art. ID 1905968, pp. 1–22. <http://dx.doi.org/10.1155/2017/1905968>
21. Tavares P. H. C. P., Barbeira P. J. S. Influence of pencil lead hardness on voltammetric response of graphite reinforcement carbon electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2008, vol. 38, no. 6, pp. 827–832.
22. Bobacka J., Ivaska A., Lewenstam A. Potentiometric ion sensors based on conducting polymers. *Electroanalysis*, 2003, vol. 15, no. 5–6, pp. 366–374.
23. Bobacka J. Conducting polymer based ion-selective electrodes. *Electroanalysis*, 2006, vol. 18, no. 1, pp. 7–18.

## Информация об авторах

Ратько Александр Анатольевич – кандидат химических наук, заместитель директора. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: aratko@gmail.com; <http://orcid.org/0000-0002-5741-4381>

Шевчук Вячеслав Владимирович – член-корреспондент, доктор химических наук, заведующий лабораторией. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shevchukslava@rambler.ru; <http://orcid.org/0000-0002-0516-1765>

Крутько Николай Павлович – академик, доктор химических наук, профессор, заведующий отделом. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ionch@igic.bas-net.by

## Information about the authors

Ratko Alexander A. – Ph. D. (Chemistry), Deputy Director. Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: aratko@gmail.com; <http://orcid.org/0000-0002-5741-4381>

Shevchuk Vyacheslav V. – Correspondent member, D. Sc. (Chemistry), Head of Laboratory. Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shevchukslava@rambler.ru; <http://orcid.org/0000-0002-0516-1765>

Krutko Nikolay P. – Academician, D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Department. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ionch@igic.bas-net.by