

ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

Сакиб Мухаммад

**НОВЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ ВОССТАНОВЛЕННОГО
ЛАЗЕРОМ ОКСИДА ГРАФЕНА ДЛЯ
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ
КАРБАМАТНЫХ ПЕСТИЦИДОВ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

1.4.2 – Аналитическая химия

Томск – 2024

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель:

Дорожка Елена Владимировна

к.х.н., доцент ОХИ ИШПР, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Официальные оппоненты:

Шилова Инесса Владимировна

д. фарм. н., старший научный сотрудник фармацевтической группы лаборатории фитофармакологии и специального питания, Томский национальный исследовательский медицинский центр Российской академии наук, НИИ фармакологии и регенеративной медицины им.Е.Д. Гольдберга

Стожко Наталия Юрьевна

доктор химических наук, профессор, заведующая кафедрой физики и химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уральский государственный экономический университет», г. Екатеринбург

Защита состоится 24 июня в 15:00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.08 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу 634050, г. Томск, проспект Ленина 43а.



С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru при помощи QR-кода.

Автореферат разослан « » _____ 2024 года

Ученый секретарь

диссертационного совета ДС.ТПУ.08



Е.В. Дорожка
к.х.н., доцент

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Пестициды по-прежнему находят широкое применение во всем мире для повышения урожайности сельскохозяйственных культур. Так, по данным Росстата, объем продаж пестицидов в 2023 г. показал годовой прирост на 21,6 %. Кроме того, ежегодно появляются около 1000 новых пестицидов, чаще всего, обладающих принципиально другим механизмом действия, что способствует преодолению резистентности. Несмотря на повсеместное использование и пользу пестицидов, являющихся агрессивными химическими соединениями, их активная эксплуатация способна нарушать экологическое равновесие. Некоторые карбаматные пестициды являются ингибиторами ацетилхолинэстеразы, нарушают синтез биогенных аминов. Кроме того, они оказывают эмбриотоксическое и мутагенное действие, влияют на репродуктивную функцию, а также способны к образованию канцерогенных N-нитрозокарбариллов. Содержание карбаматных пестицидов в продуктах питания очень мало. В соответствии с ГН 1.2.1323-03 «Гигиенические нормативы содержания пестицидов в объектах окружающей среды» минимальные допустимые уровни пестицидов в продуктах питания варьируется от 0,05 до 0,5 мг/кг. Именно поэтому необходимы чувствительные методики определения их в пищевых продуктах. Несмотря на большой арсенал различных аналитических методов обнаружения и количественного определения карбаматных пестицидов (высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), газовая хроматография, флуориметрия, спектрофотометрия, капиллярный электрофорез) для контроля экологической безопасности и качества пищевых продуктов, проблема поиска и разработки чувствительных, селективных, недорогих, простых в использовании способов определения карбаматов остается актуальной. В этом отношении интерес представляют электрохимические методы, в особенности вольтамперометрические. В свою очередь, перспективной платформой является разработка новых электродных материалов для вольтамперометрического определения карбаматов. Например, технология получения электродных материалов на основе лазерного восстановления оксида графена (ОГ) на субстратной подложке из полиэтилентерефталата (ПЭТ). Использование ОГ в качестве электродного материала привлекает огромный научный и технологический интерес благодаря его уникальным физико-химическим свойствам (например, высокой электропроводимости, электрокаталитическим свойствам, механической прочности, химической стабильности, высокой эластичности и т.д.). В свою очередь, лазерное восстановление, используемое для удаления избыточных кислородсодержащих групп графена, позволяет так же создать необходимую активную поверхность электрода для увеличения чувствительности определения аналитов. Кроме того, использование лазерного восстановления ОГ на подложке из ПЭТ имеет уникальные преимущества с точки зрения скорости изготовления гибких электродов и дешевизны конечного продукта – электрода на основе восстановленного лазером ОГ (ВЛОГ).

Цель исследования: разработать новые электроды на основе ВЛОГ для вольтамперометрического определения карбаматных пестицидов в продуктах питания.

Для достижения поставленной цели следует решить следующие **задачи**:

1. Разработать электроды плоской и сетчатой форм на основе ВЛОГ с использованием ПЭТ в качестве подложки. Исследовать свойства электродов физико-химическими методами (циклическая вольтамперометрия, спектроскопия электрохимического импеданса, рамановская спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия);
2. Подобрать рабочие вольтамперометрические условия определения карбарила в модельных растворах на электродах из ВЛОГ;

3. Разработать вольтамперометрическую методику определения карбарила в продуктах питания на электродах из ВЛОГ и провести оценку основных метрологических характеристик методики;

4. Модифицировать электроды на основе ВЛОГ наночастицами серебра химическим способом для высокочувствительного определения карбосульфана в модельных растворах;

5. Подобрать рабочие вольтамперометрические условия определения карбосульфана в модельных растворах на модифицированных наночастицами серебра электродах из ВЛОГ (ВЛОГ/НЧ Ag);

6. Разработать вольтамперометрическую методику определения карбосульфана в продуктах питания на электродах из ВЛОГ/НЧ Ag и провести оценку основных метрологических характеристик разработанной методики.

Научная новизна:

1. Впервые исследованы электрохимические свойства карбарила на новых электродах, созданных на основе ВЛОГ с использованием подложки из полиэтилентерефталата (ПЭТ) с улучшенными токопроводящими свойствами. Показано, что карбарил окисляется на электроде из ВЛОГ необратимо, с образованием нафта-1 и метиламина. Установлен адсорбционный характер электроокисления карбарила на электродах из ВЛОГ.

2. Предложен способ модификации электродов из ВЛОГ наночастицами серебра химическим способом с использованием метола в качестве восстановителя.

3. Впервые исследованы физико-химические закономерности восстановления карбосульфана на электроде из ВЛОГ/НЧ Ag. Показано, что карбосульфан селективно восстанавливается на электроде из ВЛОГ/НЧ Ag по сравнению с другими карбатами. Установлен адсорбционный характер электровосстановления карбосульфана на электродах из ВЛОГ/НЧ Ag. Предел обнаружения карбосульфана с использованием новых электродов из ВЛОГ/НЧ Ag составил $2,0 \cdot 10^{-12}$ моль/дм³.

4. Впервые разработаны вольтамперометрические методики определения карбарила на электродах из ВЛОГ и карбосульфана на электродах из ВЛОГ/НЧ Ag в продуктах питания, отличающиеся селективностью, чувствительностью, точностью и удобством применения.

Теоретическая и практическая значимость: Разработаны и охарактеризованы физико-химическими методами новые электроды на основе ВЛОГ, в том числе модифицированные НЧ Ag на подложке из ПЭТ для высокочувствительного определения карбарила и селективного определения карбосульфана. Практическая значимость работы заключается в применении разработанных вольтамперометрических методик определения карбарила и карбосульфана в продуктах питания и возможной интеграции данного подхода в аналитические лаборатории контроля качества сельскохозяйственной продукции и продуктов питания. Разработанные методики являются более экономически доступными по сравнению с существующими аналогами, не требуют наличия сложного и дорогостоящего оборудования. Разработанные новые электроды могут быть применены для чувствительного определения других пестицидов карбаматной природы в пищевых продуктах.

Личный вклад автора состоял в обобщении, систематизации литературных данных по разработке электродов на основе ВЛОГ, разработке вольтамперометрических способов определения некоторых карбаматных пестицидов, а также в проведении экспериментальных исследований и интерпретации полученных данных.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследования свойств новых электродов, созданных на основе ВЛОГ, физико-химическими методами (циклическая вольтамперометрия, спектроскопия электрохимического импеданса, рамановская спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия);

2. Вольтамперометрическая методика определения карбарила во фруктах на электродах из ВЛОГ;

3. Алгоритм модификации электродов на основе ВЛОГ наночастицами серебра химическим способом с использованием в качестве восстановителя метола;

4. Вольтамперометрическая методика определения карбосульфана во фруктах и рисе на электродах из ВЛОГ/НЧ Ag.

Степень достоверности и апробация результатов работы

Достоверность полученных данных обусловлена представительным объемом проведенных экспериментов, использованием современных аналитических методов и результатами, которые хорошо согласуются с литературными данными.

Апробация результатов работы: Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на всероссийских и международных конференциях: III Cross-Border Seminar of Electroanalytical Chemistry Germany (Germany, 2021), Всероссийский симпозиум и школа-конференция молодых ученых «Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях» (Севастополь, 2021), VI Международная научно-практическая конференция «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов», MOSM2022 (Екатеринбург, 2022), XXIV Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера «Химия и химическая технология в XXI» (Томск, 2023).

Публикации: Результаты проведенных исследований отражены в четырех статьях научных журналов, индексируемых базами Web of Science и Scopus, четырех тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях и в одном патенте на изобретение.

Работа поддержана грантом РФФИ № 19-53-26001 Чехия_a, Гос. Заданием «Наука». Проект FSWW-2020-0022.

Структура и объём работы: Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 2), результатов и их обсуждения (глава 3), описания разработки методик определения карбаматных пестицидов (глава 4), выводов, списка литературы (145 источников), двух приложений. Работа изложена на 148 страницах, содержит 37 рисунков, 11 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследования, обозначена цель работы, сформулированы задачи исследования, отражена научная и практическая значимость исследований.

В первой главе представлена классификация карбаматных пестицидов, описаны их физико-химические свойства. Рассмотрены способы получения и исследования свойств графена и его производных. Основное внимание в главе уделено электрохимическим методам определения карбаматных пестицидов с использованием графеновых электродов. Показаны перспективы применения электродов на основе графена и его производных.

Вторая глава посвящена описанию реактивов и оборудования, необходимых для проведения исследований по разработке электродов из ВЛОГ и ВЛОГ/НЧ Ag и вольтамперометрических методик определения карбаматных пестицидов во фруктах и рисе.

Третья глава посвящена характеристике электродов из ВЛОГ и ВЛОГ/НЧ Ag физико-химическими методами (циклическая вольтамперометрия, спектроскопия электрохимического импеданса, рамановская спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия); поиску рабочих вольтамперометрических условий определения карбаматных пестицидов в продуктах питания.

Четвертая глава посвящена разработке вольтамперометрических методик определения карбаматных пестицидов в продуктах питания на электродах из ВЛОГ.

Определение карбарила во фруктах на электроде из ВЛОГ методом вольтамперометрии

В работе использовались новые электроды на основе ВЛОГ. Методика изготовления электродов заключалась в нанесении 200 мкл раствора ОГ (2 мг/см³) на поверхность ПЭТ и тщательном высушивании в течение 2 часов. Преобразование ОГ в восстановленную форму осуществляли с помощью лазерного излучения с мощностью 600 мВт при длине волны 405 нм. К рабочей поверхности электрода из ВЛОГ прикрепляли медную проволоку с помощью углеродного скотча для обеспечения контакта. Схема изготовления электродов из ВЛОГ представлена на рисунке 1.

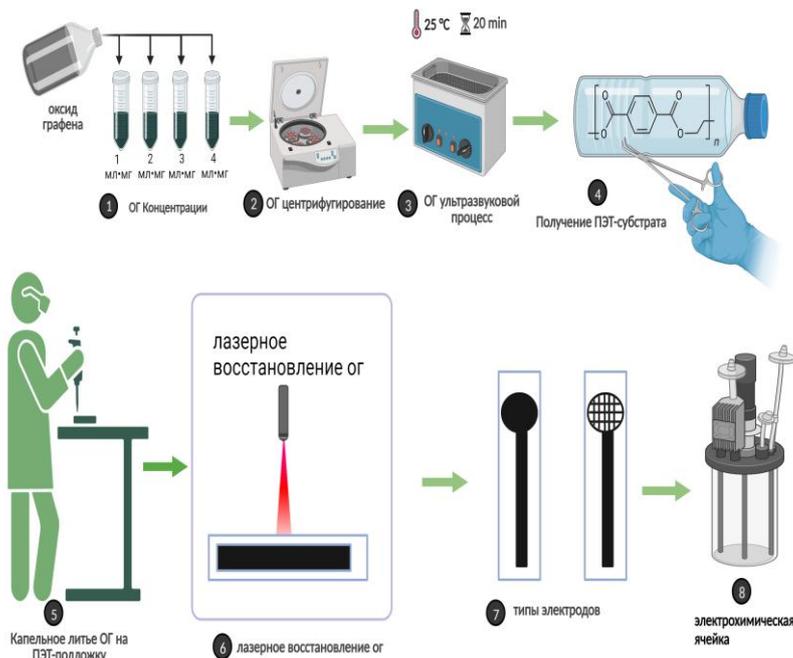


Рисунок 1 – Схематическая иллюстрация изготовления сетчатого и плоского электродов из ВЛОГ.

Лазерное восстановление ОГ позволяет избавиться от избыточного содержания кислородсодержащих групп на поверхности электродов и создать необходимую форму и геометрию для вольтамперометрического определения карбаматных пестицидов в продуктах питания. В работе с помощью лазерного излучения были созданы электроды из ВЛОГ сетчатой и плоской форм, внешний вид которых представлены на рисунке 2.

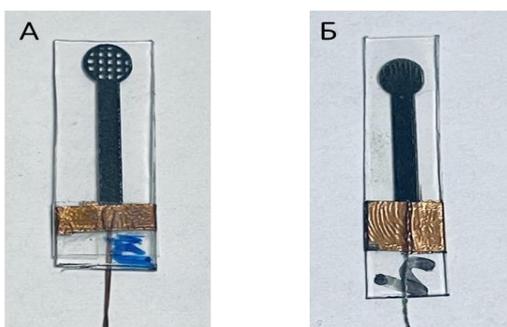


Рисунок 2 – Фотоизображения сетчатого (А) и плоского (Б) электродов из ВЛОГ.

Электроды из ВЛОГ обладают более высокой электропроводностью, чем электроды из ОГ, а также более стабильны в водных растворах. Кроме того, электроды из ВЛОГ обладают гибкостью и эластичностью благодаря подложке из ПЭТ. Морфологические свойства изготовленного сетчатого электрода из ВЛОГ исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На рисунке 3 А показаны СЭМ-изображения электрода из ОГ до лазерной обработки, который имеет гладкую структуру поверхности, похожую на шелк. Однако электрод из ВЛОГ, полученный с помощью лазерной обработки, показанный на рисунке 3 В, демонстрирует ожидаемую листовидную поверхность со складчатыми участками, подходящими для адсорбции молекул карбарила. На рисунке 3 В показан сетчатый электрод из ВЛОГ, на котором чередуются электроактивные микроразмерные зоны сетки ВЛОГ и зоны ПЭТ. Восстановление кислородсодержащих функциональных групп, расположенных в базисной плоскости sp^2 -углерода, позволяет скреплять ламели листов ВЛОГ за счет слабых сил Ван-Дер-Ваальса.

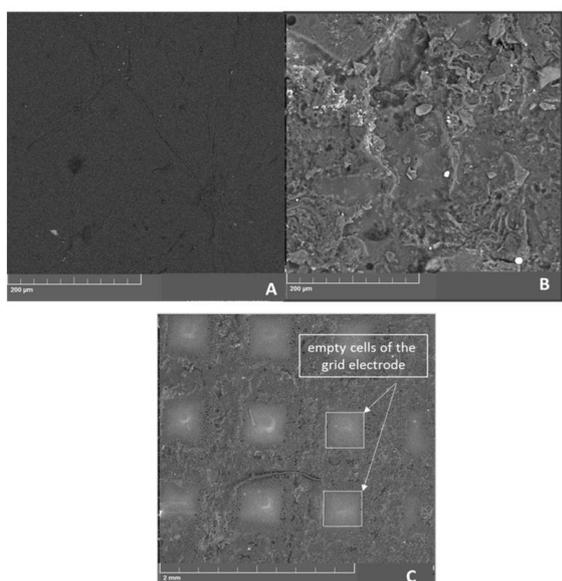


Рисунок 3 – (А) СЭМ-микрофотографии электрода из ОГ; (В) сетчатого электрода из ВЛОГ с высоким разрешением; (С) сетчатого электрода из ВЛОГ с низким разрешением.

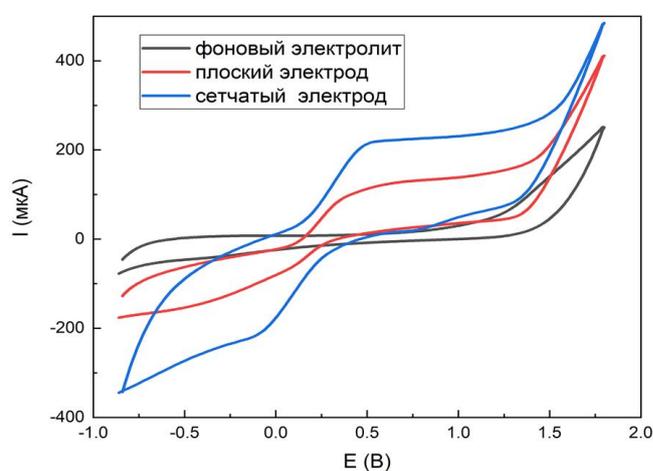


Рисунок 4 – Циклические вольтамперограммы раствора $0,01 \text{ моль/дм}^3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ в $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ KCl}$ на плоском и сетчатом электродах из ВЛОГ при скорости развертки потенциала 100 мВ/с .

Электрохимическое поведение плоского и сетчатого электродов из ВЛОГ исследовали методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) с использованием окислительно-восстановительной пары $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ($0,01 \text{ М}$) в фоновом электролите KCl $0,1 \text{ моль/дм}^3$ при скорости сканирования потенциала 100 мВ/с (рис. 4). Сеточное распределение зон ВЛОГ влияет на фронт диффузии электроактивного вещества к поверхности электрода, что позволяет регистрировать более интенсивные окислительно-восстановительные токи $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ($0,01 \text{ моль/дм}^3$) по сравнению с плоским электродом из ВЛОГ. Электроактивные площади электродов из ВЛОГ рассчитывали по уравнению Рэндлса-Шевчика с учетом интенсивности анодных токов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (уравнение 1) [1]:

$$I_p = 2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} \nu^{1/2} C \quad (1)$$

где I_p – анодный пиковый ток (А), n – количество переносимых электронов в окислительно-восстановительном процессе ($n=1$), A – электроактивная площадь поверхности (см^2), D – коэффициент диффузии ($D= 7,60 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ для $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$), C – концентрация электрохимически активного вещества в объемном растворе ($C = 0,01 \text{ моль/дм}^3$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$), и ν – скорость развертки потенциала (В/с).

Согласно расчетам электроактивная площадь плоского электрода составила $A = 0,036 \text{ см}^2$, сетчатого электрода $A = 0,070 \text{ см}^2$. Таким образом, сетчатый электрод имеет электроактивную площадь поверхности почти в 2 раза больше по сравнению с плоским электродом.

ЦВА карбарила в фосфатном буферном растворе (ФБР) при pH 6,86 на плоском ВЛОГ (кривая 3) и сетчатом ВЛОГ (кривая 4) электродах показаны на рисунке 5А.

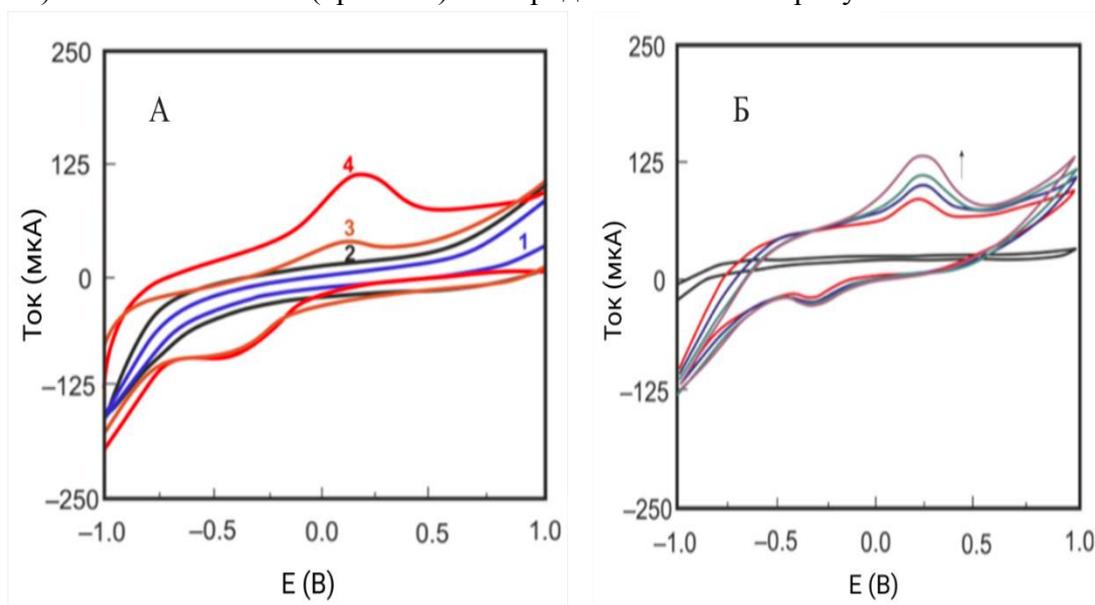


Рисунок 5 – (А) ЦВА карбарила (30 мг/дм^3 в 96% этаноле и деионизированной воде (1:1)) на плоском электроде из ВЛОГ (кривая 3) и на сетчатом электроде из ВЛОГ (кривая 4). Фоновый электролит ФБР (pH 6,86) без карбарила (кривая 1) для плоского электрода из ВЛОГ и для сетчатого электрода из ВЛОГ (кривая 2); (Б) – ЦВА карбарила (30 мг/дм^3 в 96%-ном этаноле и деионизированной воде (1:1)) на сетчатом электроде из ВЛОГ при различных скоростях сканирования (0,1; 0,3; 0,4; 0,5 В/с). Фоновый электролит ФБР (pH 6,86) (черная кривая).

На ЦВА (рис. 5 А) видны более интенсивные токи окисления карбарила для сетчатого электрода из ВЛОГ ($I_{\text{па}} = 62 \text{ мкА}$, $E_{\text{па}} = 0,175 \text{ В}$) по сравнению с токами для плоского электрода из ВЛОГ ($I_{\text{па}} = 25 \text{ мкА}$, $E_{\text{па}} = 0,125 \text{ В}$). В катодной области наблюдаются токи восстановления кислорода на сетчатом и плоском электродах, которые не увеличивались при увеличении концентрации карбарила, но уменьшались при барботировании электрохимической ячейки азотом в течение 10 минут.

В связи с тем, что анодный пик карбарила на сетчатом электроде из ВЛОГ в 2,5 раза выше, чем на плоском электроде из ВЛОГ, все дальнейшие исследования проводились с использованием сетчатого электрода из ВЛОГ.

В работе изучено влияние pH на ток окисления карбарила на сетчатом электроде из ВЛОГ. Для этого в качестве фонового электролита использовали растворы Бриттона – Робинсона в диапазоне pH от 3,0 до pH 10,0 (рис. 6).

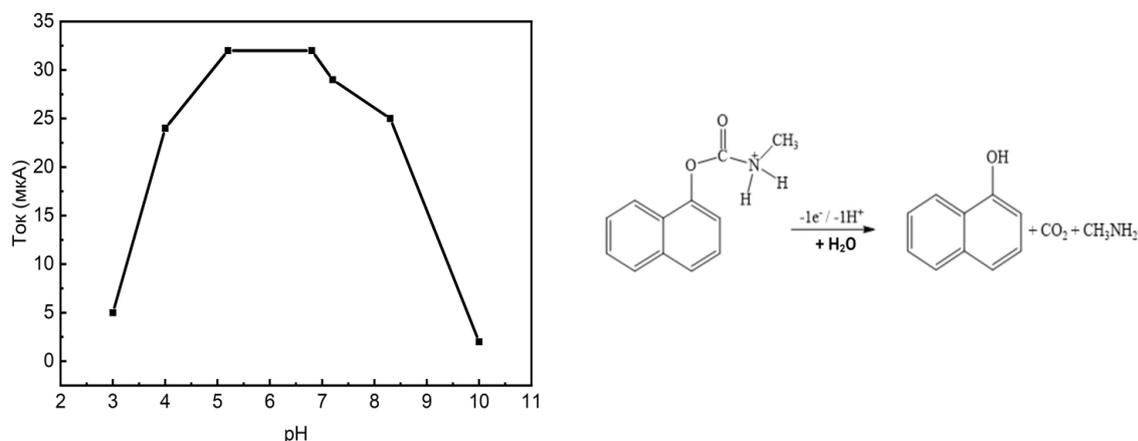


Рисунок 6 – Зависимость тока окисления карбарила (15 мг/дм³ в 96% этаноле и деионизированной воде (1:1)) на сетчатом электроде из ВЛОГ от pH; скорость сканирования потенциала - 100 мВ/с.

Из зависимости, представленной на рисунке 6 можно заметить, что максимальный ток окисления карбарила на сетчатом электроде из ВЛОГ достигается при pH 5–7. Согласно литературным данным карбарил электрохимически окисляется по вторичному амину карбаматной группы с потерей одного протона и одного электрона [2].

При низком значении pH азот молекулы карбарила протонируется, что затрудняет потерю электрона при окислении молекулы, а при pH выше 8 карбарил гидролизуеться до нафтола, что приводит к резкому снижению тока окисления карбарила. При применении ФБР с pH 6,86 в качестве фонового электролита наблюдаются токи окисления карбарила, интенсивность которых соответствует токам в растворах Бриттона – Робинсона в диапазоне pH от 5,0 до 7,0. В дальнейших исследованиях в качестве фонового электролита при определении карбарила использовали ФБР с pH 6,86.

В работе изучено влияние изменения скорости сканирования потенциала на величину анодного тока карбарила на сетчатом электроде из ВЛОГ (рис.7).

Линейная зависимость интенсивности анодного тока от скорости сканирования потенциала указывает на то, что электродный процесс окисления карбарила контролируется адсорбцией. Для доказательства адсорбционной природы тока окисления карбарила рассчитывали критерий Семерано, согласно которому предельные токи адсорбционных процессов изменяются при изменении скорости развертки потенциала по уравнению:

$$\lg I_n = x \lg v + const \quad (2)$$

где x – коэффициент скорости электродного процесса, осложненного адсорбцией, I_n – предельный ток электродного процесса, v – скорость развертки потенциала. Для процессов, с лимитирующей стадией диффузии, $x = 0,5$, а для процессов, осложненных адсорбцией $x > 0,5$ [3-4].

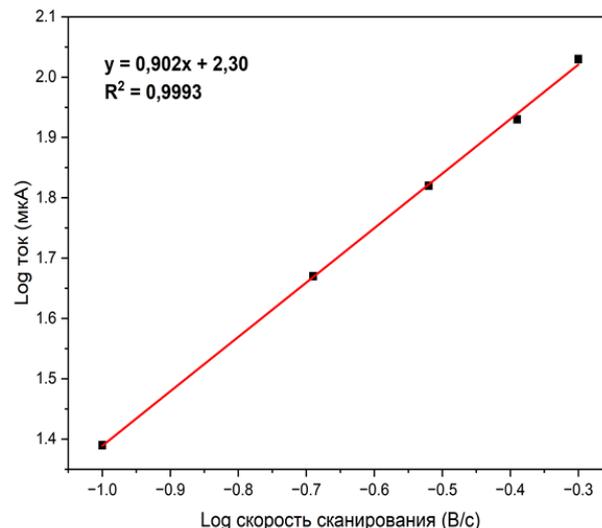
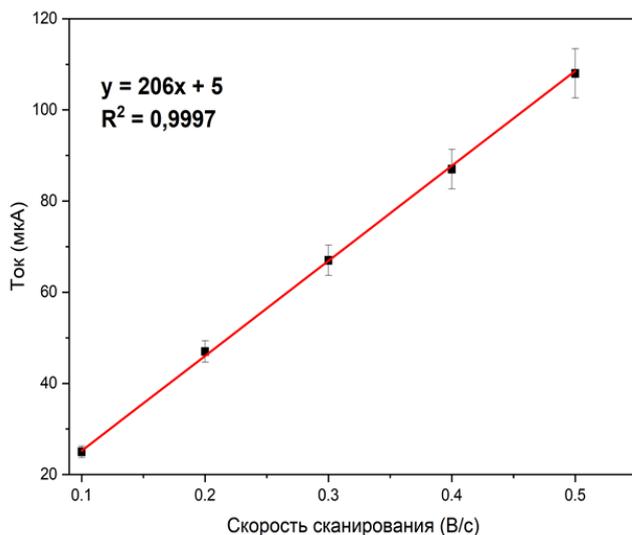


Рисунок 7 – Зависимость анодного тока карбарила (15 мг/дм^3 в 96% этаноле и деионизированной воде (1:1)) в ФБР (рН 6,86) от скорости развертки потенциала (от 0,1 В/с до 0,5 В/с). Использовалась анодная вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала.

Рисунок 8 – Логарифмическая зависимость тока пика ($\lg I_p$) от скорости развертки потенциала ($\lg v$)

Строили график зависимости анодного пика карбарила ($\lg(I_{\text{ан}})$) от скорости развертки потенциала ($\lg v$) (рис. 8). Критерий Семерано составил значение 0,98, что свидетельствует о наличии адсорбции карбарила на поверхности электрода.

Чтобы доказать, что сетчатый электрод из ВЛОГ можно использовать для предварительного адсорбционного накопления карбарила без приложенного потенциала были записаны УФ/Вид спектры раствора карбарила до и после адсорбции на сетчатом электроде из ВЛОГ. На рисунке 9 А показан спектр поглощения раствора карбарила (15 мг/дм^3) с максимумом поглощения при $275 \pm 2 \text{ нм}$, что является характерным пиком поглощения карбарила [5]. После погружения сетчатого электрода из ВЛОГ в раствор карбарила на 10 минут (максимальное время адсорбции) (рис. 9Б) интенсивность поглощения уменьшилась, что указывает на уменьшение количества карбарила в растворе вследствие адсорбции некоторого его количества на поверхности сетчатого электрода из ВЛОГ.

В результате исследования были подобраны следующие рабочие условия для вольтамперометрического определения карбарила:

- Метод анодной вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала со скоростью развертки потенциала 100 мВ/с;
- Рабочий электрод – сетчатый электрод из ВЛОГ;
- Фоновый электролит – ФБР с рН 6,86;
- Вспомогательный электрод – платиновая проволока, электрод сравнения – Ag|AgCl (1 М KCl);
- Диапазон потенциалов – от $-1,6$ до $+1,0$ В;
- Время адсорбционного накопления без приложенного потенциала – 10 мин.

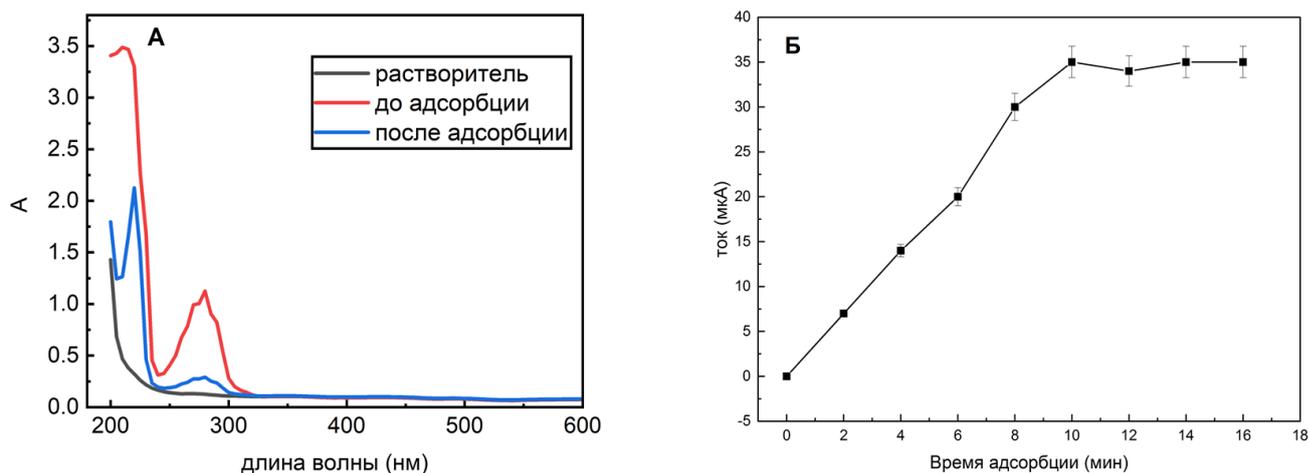


Рисунок 9 – (А) УФ-видимые спектры поглощения раствора карбарила (15 мг/дм^3) в смеси 96% этанола и деионизированной воды (1:1) до и после адсорбционного накопления на сетчатом электроде из ВЛОГ. Контрольный образец — 96% этанол и деионизированная вода (1:1), измерено в кюветах с объемом 4 мкл. (Б) Влияние времени адсорбционного накопления на поверхности сетчатого электрода из ВЛОГ на ток анодного пика карбарила (15 мг/дм^3)

Для дальнейшей разработки вольтамперометрической методики определения карбарила на сетчатом электроде из ВЛОГ в качестве аналитического сигнала был использован сигнал электроокисления карбарила при $E=0,20\pm 0,05 \text{ В}$, при котором зависимость прироста предельного тока окисления от увеличения его концентрации в растворе линейна. Эта область находилась в диапазоне концентраций от $0,25$ до $128,0 \text{ мг/дм}^3$ (рис. 10). Данный диапазон концентраций достаточен для определения карбарила в таких объектах анализа, как фрукты, которые потенциально могут содержать препараты на основе карбарила после их обработки против насекомых вредителей.

Для получения свежевыжатого апельсинового сока апельсины натерли на терке вместе с кожурой, полученную массу фильтровали на фильтре «Синяя лента», фильтрат встряхивали на шейкере 5 минут, затем центрифугировали при 5000 об/мин в течение 10 минут. После этого 250 мкл полученного сока смешивали с 250 мкл стандартного раствора карбарила в требуемых концентрациях для дальнейших экспериментов. Затем на поверхность электродов методом раскапывания наносили по 100 мкл приготовленной пробы сока с различными концентрациями карбарила от $0,25$ до $128,0 \text{ мг/кг}$ и выдерживали 10 минут. После этого электрод помещали в электрохимическую ячейку. Аналогичные этапы пробоподготовки применялись при анализе яблок.

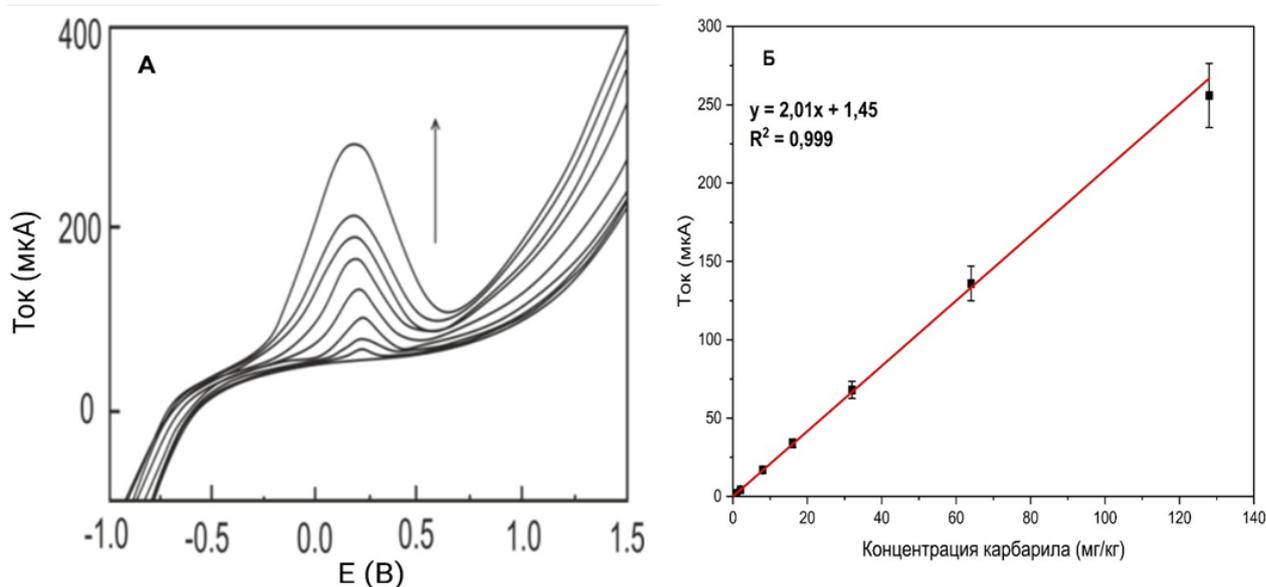


Рисунок 10 – (А) Зависимость тока электроокисления от концентрации карбарила в ФБР (рН 6,86) в линейном диапазоне концентраций 0,25–128,0 мкг/л на сетчатом электроде из ВЛОГ при скорости развертки потенциала 100 мВ /с; (Б) - Градуировочная зависимость для карбарила

Трехэлектродная ячейка состояла из рабочего сетчатого электрода из ВЛОГ, платиновой проволоки, используемой в качестве вспомогательного электрода и хлоридсеребряного электрода сравнения. Electrodes подключали к вольтамперметрическому анализатору (PalmSens, Нидерланды) и помещали в раствор фонового электролита – 10 см³ ФБР рН 6,86. Для получения чистого фона тока перед измерениями регистрировали вольтамперограммы с постоянноточковой формой развертки потенциала в диапазоне от –1,6 до +1,0 В для электродов, не содержащих на поверхности смеси сока с карбарилом. Определение карбарила осуществляли методом анодной вольтамперметрии с линейной разверткой потенциала от –1,6 до +1,0 В при скорости сканирования потенциала 100 мВ/с. Перемешивание растворов в электрохимических ячейках осуществляли магнитной мешалкой. Измерение содержания карбарила осуществляли по пику окисления при потенциале 0,20±0,05 В.

Для установления предела обнаружения карбарила во фруктах по разработанной вольтамперметрической методике использовали 3σ критерий. Проводили анализ холостой пробы, при этом, предел обнаружения принимали равным утроенному значению стандартного отклонения шумового сигнала с учётом углового коэффициента градуировочного графика. Значение предела обнаружения вычисляли по уравнению:

$$C_{\min} = \frac{3S_{\text{фон}}}{b}, \quad (3)$$

где $S_{\text{фон}}$ – стандартное отклонение сигнала фона; b – коэффициент чувствительности, характеризующий отклик аналитического сигнала от содержания компонента.

Предел обнаружения карбарила во фруктах составил 0,1 мг/кг (N/S=3).

Минимально допустимый уровень карбарила во фруктах составляет не более 0,5 мг/кг (ГН 1.2.1323-03 «Гигиенические нормативы содержания пестицидов в объектах окружающей

среды»). Рассчитанный предел обнаружения карбарила достаточен для определения его в данных объектах анализа.

Разработанный сетчатый электрод из ВЛОГ использовался для количественного определения карбарила во фруктах, которые содержат такие компоненты, как лимонная и аскорбиновая кислоты, сахароза и фруктоза. Кроме того, некоторые коммерческие препараты для обработки фруктов и овощей содержат такой карбаматный пестицид, как карбофуран. В связи с этим карбофуран был выбран в качестве модельного мешающего компонента карбаматной природы.

Мешающие компоненты вводили в соотношении 10:1 при смешивании фруктового сока и карбарила. Результаты влияния мешающих веществ на аналитический сигнал карбарила представлены на рисунке 11.

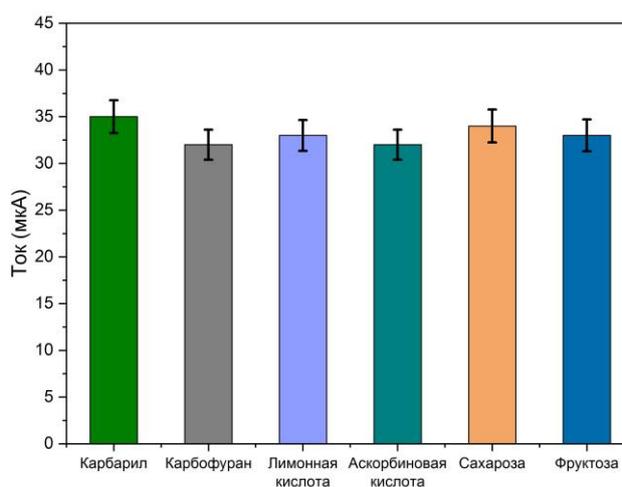


Рисунок 11 – Высота анодного пика карбарила (15 мг/дм^3 в 96% этаноле и деионизированной воде (1:1)) на сетчатом электроде из ВЛОГ. Время накопления составило 10 минут. Фоновый электролит ФБР (рН 6,86), содержащий карбарил, в отсутствие и в присутствии 10-кратного избытка карбофурана, лимонной и аскорбиновой кислот, сахарозы и фруктозы соответственно. Скорость сканирования потенциала 100 мВ/с.

Согласно рисунку 11 можно сделать заключение, что при добавлении 10-кратного избытка карбофурана, лимонной и аскорбиновой кислот, сахарозы и фруктозы результаты практически не изменились (изменение I_{cp} < 5%). Карбофуран проявляет свою электрохимическую активность только после щелочного гидролиза в форме карбофуран-фенола [6] и существенно не влияет на определение карбарила, что указывает на хорошую селективность сетчатого электрода из ВЛОГ к карбарилу.

В работе оценивали правильность разработанной методики методом «введено - найдено», используя образцы фруктов, искусственно контаминированных карбарилом на трех уровнях концентраций (0,25; 31,2 и 126,0 мг/кг) (табл. 1). При этом предварительно все образцы фруктов исследовались на отсутствие остатков пестицидов методом ВЭЖХ [7].

Таблица 1 – Результаты определения карбарила на сетчатых электродах из ВЛОГ в образцах фруктов (n=2; p=0,95)

Образец	Введено (мг/кг)	Найдено в (мг/кг)	Степень извлечения (%)
Яблоки	-	Не найдено	-
	0,25	0,23±0,01	92
	31,2	29,0±1,6	93
	126	123±5	98
Апельсины	-	Не найдено	-
	0,25	0,24±0,01	96
	31,2	30,5±1,4	98
	126	125±5	99

Предлагаемые сетчатые электроды из ВЛОГ были успешно применены для определения карбарила в яблоках и апельсинах с удовлетворительным относительным расхождением между «введено» и «найдено» от 92 % до 99%.

Обобщенные результаты показателей качества методики определения карбарила представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Диапазон измерений значений показателей точности, повторяемости, внутрилабораторной прецизионности (P=0,95, n=2)

Диапазон измерений, мг/кг	Показатели прецизионности (относительные значения)		Показатель точности (границы относительной погрешности при P = 0,95), ±Δ, %
	Показатель повторяемости, σ_r^* , %	Показатель воспроизводимости, $\sigma_{Rл}^*$, %	
0,25–128,0	5,2	8	18

Из данных таблицы можно сделать вывод, что при определении карбарила вольтамперометрическим методом показатель точности не превышает 18 %, показатели повторяемости и внутрилабораторной воспроизводимости 5 % и 8 %, соответственно.

Определение карбосульфана во фруктах и рисе на электроде из ВЛОГ/Ag методом вольтамперометрии

Для определения карбосульфана во фруктах и рисе в работе использовали электроды из ВЛОГ/НЧ Ag. Изготовление электрода из ВЛОГ осуществляли по методике, описанной ранее (рис.1). Восстановление НЧ Ag на электроде плоской формы из ВЛОГ осуществляли химическим способом путем нанесения смеси, состоящей из 50 мкл 50 мкг/см³ раствора AgNO₃

и 50 мкл 1% раствора метола. Смесь выдерживали на рабочей поверхности ВЛОГ в течение 5 минут и трижды промывали дистиллированной водой объемом 1 см³.

Для изучения морфологии поверхности плоских электродов, изготовленных из ОГ, ВЛОГ и ВЛОГ/НЧ Ag на субстратной подложке из ПЭТ использовали СЭМ (рис. 12).

Нанесенный ОГ (до лазерной обработки) на ПЭТ подложку имеет волокнистую морфологию и состоит из разветвленной сети тонких волокон (~2-4 мкм) (рис. 12А). Лазерная обработка ОГ приводит к уменьшению кислородсодержащих групп на поверхности ОГ и изменению морфологии поверхности рабочего электрода (рис. 12 В). Поверхность ПЭТ с ВЛОГ имеет расплавленные участки ПЭТ и сросшиеся ВЛОГ-волокна. На рис. 12 (С,Д) на поверхности ВЛОГ показаны синтезированные агломераты сферической формы НЧ Ag, обладающие дендритноподобной микроструктурой с крошечными полостями (~ 100 нм), встроенными в структуру ВЛОГ. Синтезированные НЧ Ag являются перспективным материалом для адсорбции серусодержащих пестицидов.

Полученные данные согласуются с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (ЭДС) (рис. 13). Согласно карте распределения элементов (рис. 13 С) поверхность ВЛОГ/НЧAg обогащена по серебру. Для проверки наличия НЧ Ag на поверхности рабочего электрода, с помощью СЭМ/ЭДС были проанализированы элементные карты агрегации частиц Ag (рис. 13). Электронно-микроскопический контраст в режиме визуализации обратно рассеянных электронов подтверждает, что большая площадь поверхности покрыта сопряженным ансамблем металлических частиц (размером ≤ 1 мкм), обладающих значительно большим атомным номером, чем ПЭТ-подложка (рис. 13 А). Соответствующий спектр ЭДС (на рис. 13 В) включает интенсивные рентгеновские линии Ag, С, О, S и К. Из рисунка 13Е можно увидеть, что после выдерживания раствора карбосульфана по плоском электроде из ВЛОГ/НЧAg, последующем ополаскивании и записи ЭДС спектра, поверхность ВЛОГ/НЧAg обогащена по сере. Частица AgS образуется из раствора карбосульфана. Таким образом, результаты элементного картографирования свидетельствуют о том, что основным источником частиц AgS является карбосульфан.

Расчет электроактивной площади поверхности электродов из ВЛОГ и ВЛОГ/НЧ Ag осуществляли методом ЦВА при скорости развертки потенциала 0,1 В/с в диапазоне от -1,0 до 2,0 В. В качестве редокс-вещества использовали 1 ммоль/дм³ [Ru(NH₃)₆]Cl₂ в 0,1 моль/дм³ растворе KNO₃ в качестве фонового электролита. На рисунке 14 представлены ЦВА раствора 1 ммоль/дм³ [Ru(NH₃)₆]^{3+/2+} в 0,1 моль/дм³ KNO₃ на ВЛОГ (черная кривая) и ВЛОГ/НЧ Ag (красная кривая). Видно, что ВЛОГ/НЧ Ag демонстрирует высокие пики токов окисления и восстановления соли рутения по сравнению с ВЛОГ, что указывает на высокую скорость переноса электронов между редокс-веществом и материалом. Электроактивные площади поверхностей электродов из ВЛОГ и ВЛОГ/НЧ Ag были рассчитаны с помощью уравнения Рэндлса Шевчика (уравнение 1).

где I_p – это анодный пиковый ток (А), n – количество переносимых электронов в окислительно-восстановительном процессе ($n=1$ для [Ru(NH₃)₆]^{3+/2+}), A – электроактивная площадь поверхности (см²), D – коэффициент диффузии ($D= 8,43 \cdot 10^{-6}$ см²/с для [Ru(NH₃)₆]^{3+/2+} [35], C – концентрация электрохимически активного вещества в объемном растворе ($C = 1$ ммоль/дм³ [Ru(NH₃)₆]^{3+/2+}) [1].

Расчитанные электроактивные площади поверхностей электродов из ВЛОГ и ВЛОГ/НЧAg составили значения 0,036 см² и 0,079 см² соответственно. Электроактивная площадь поверхности электрода из ВЛОГ/НЧAg в два раза больше, чем из ВЛОГ, что показывает перспективность применения электрода из ВЛОГ/НЧAg для вольтамперометрического определения карбосульфана.

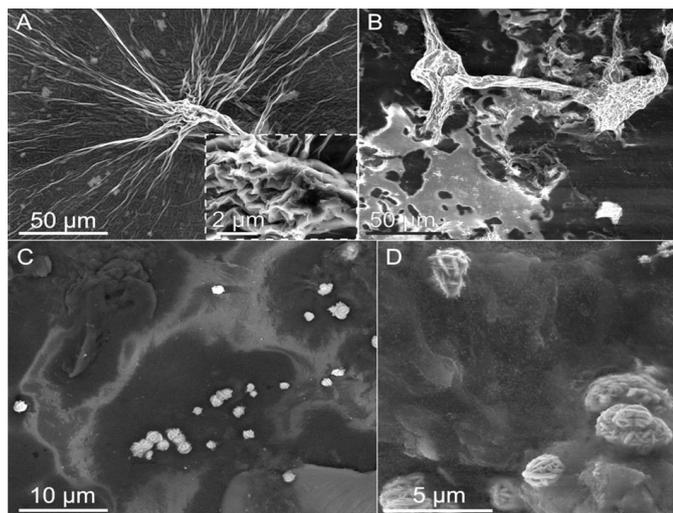


Рисунок 12– СЭМ-изображения морфологии поверхности ОГ (А), ВЛОГ (В), ВЛОГ/НЧ Ag (С, D) на ПЭТ.

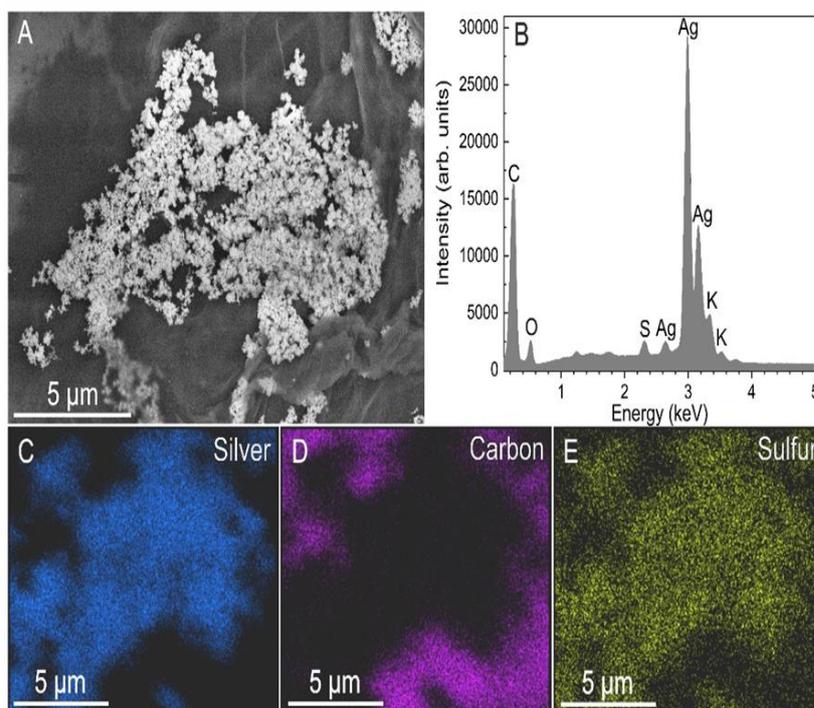


Рисунок 13 – СЭМ-изображения (с использованием режима визуализации обратно рассеянных электронов) поверхности ВЛОГ/НЧ Ag на ПЭТ(А); соответствующий интегральный спектр ЭДС/СЭМ (В) и типичное элементное картографирование (С, D, E) основных компонентов (Ag, C, S), полученных в результате агрегации частиц Ag.

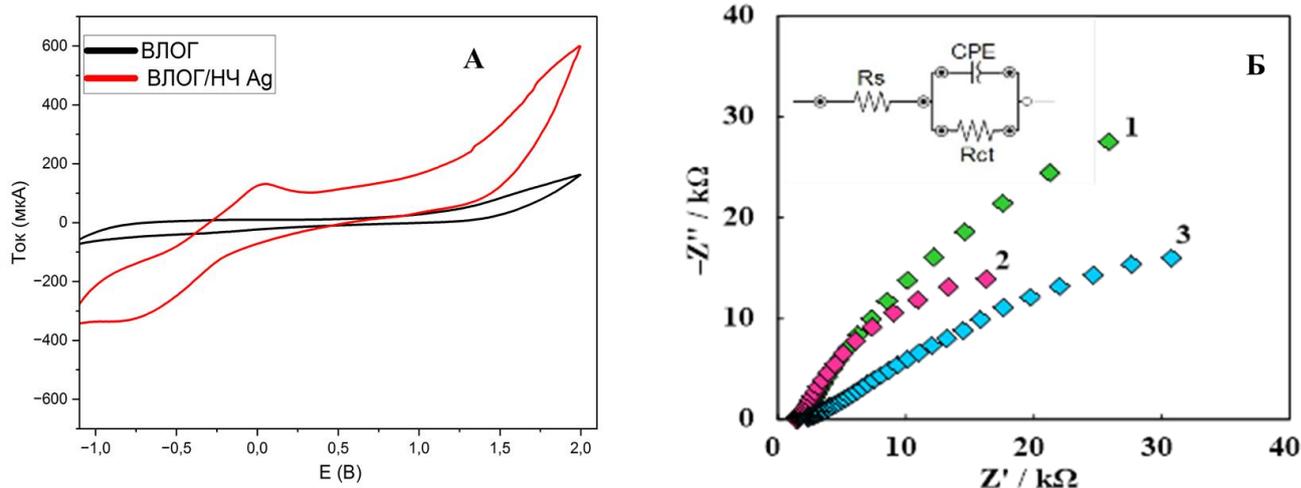


Рисунок 14 – (А) ЦВА раствора 1 ммоль/дм³ $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ в 0,1 моль/дм³ KNO_3 для сенсора ВЛОГ и ВЛОГ/НЧ Ag, скорость развертки потенциала - 0,1 В/с. (Б) Импедансные спектры ВЛОГ (1), ВЛОГ/ НЧ Ag (2) и ВЛОГ/ НЧ Ag с карбосульфамом (3). На вставке представлена эквивалентная схема, моделирующая процессы в электрохимической ячейке. R_s – сопротивление раствора; CPE – элемент постоянной фазы; R_{ct} – сопротивление переноса заряда.

Процессы переноса заряда на поверхности электродов из ВЛОГ и ВЛОГ/НЧAg охарактеризованы с помощью электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС). На рисунке 14 Б представлены результаты исследования поверхности электродов из ВЛОГ до и после модификации НЧ Ag методом импеданса Фарадея в присутствии редок-вещества 1 ммоль/дм³ $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ в 0,1 моль/дм³ растворе KNO_3 . Значения сопротивления переноса заряда (R_{ct}), рассчитывали по эквивалентной схеме, приведенной в рамке рисунка 14Б. Установлено, что R_{ct} для электрода из ВЛОГ составляет 142,9 кОм, что свидетельствует о затрудненном процессе переноса электронов и слабых проводящих свойствах. НЧ Ag улучшают электрохимические свойства электродов и существенно снижают R_{ct} до 50,16 кОм. Также было подтверждено, что карбосульфам способен адсорбироваться на поверхности электрода ВЛОГ/НЧ Ag. Поскольку карбосульфам является диэлектриком, его нанесение на поверхность ВЛОГ/НЧ Ag приводит к значительному увеличению R_{ct} до 217 кОм. Кривая 3 (рис. 14Б) соответствует данным адсорбции карбосульфана на поверхности электрода из ВЛОГ/НЧAg после нанесения раствора карбосульфана ($2,0 \cdot 10^{-8}$ моль/дм³) на поверхность электрода с последующим ополаскиванием.

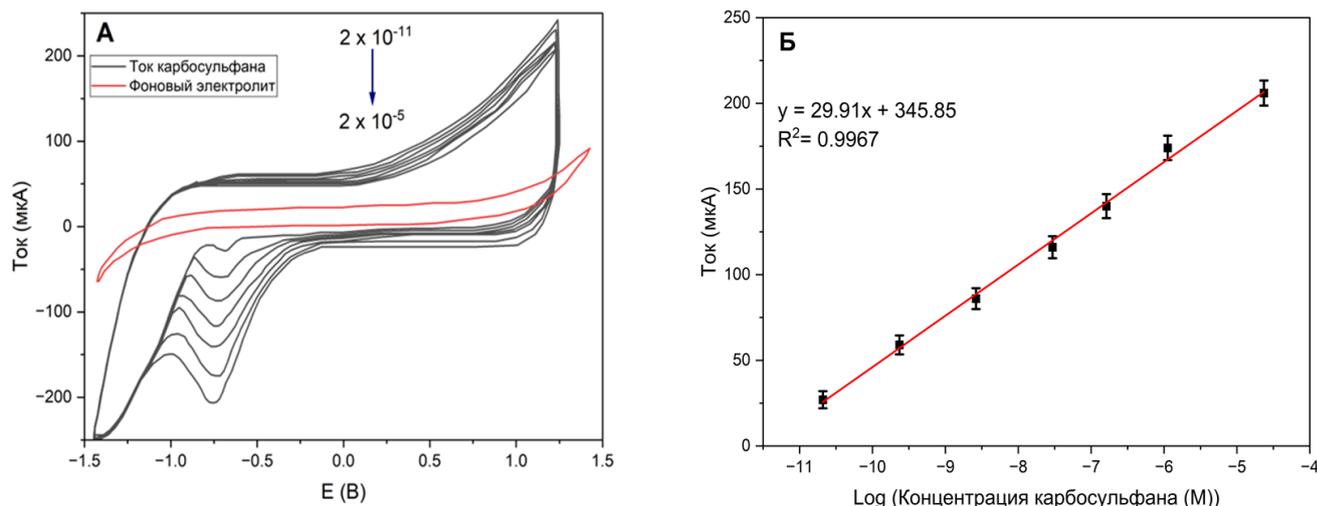


Рисунок 15 – (А) ЦВА карбосульфана в диапазоне концентраций от $2,0 \cdot 10^{-11}$ до $2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ в $0,1$ моль/дм³ КОН (рН 10) на электроде из ВЛОГ/НЧАg при скорости развертки потенциала 100 мВ/с; (Б) Зависимость высоты катодного тока пика ЦВА от логарифма концентрации карбосульфана от $2,0 \cdot 10^{-11}$ до $2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/ дм³.

На рис. 15А показаны ЦВА карбосульфана в диапазоне концентраций от $2,0 \cdot 10^{-11}$ до $2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ в фоновом электролите $0,1$ моль/дм³ КОН при скорости развертки потенциала $0,1$ В/с в диапазоне от $-1,5$ до $+1,5$ В на электроде из ВЛОГ/НЧАg. На рисунке 15Б показана линейная зависимость между полученным током восстановления от логарифма концентрации карбосульфана в диапазоне концентраций от $2,0 \cdot 10^{-11}$ до $2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ при значениях $R^2 = 0,9967$.

На рисунке 15А наблюдается необратимый пик электровосстановления адсорбированного на НЧ Ag карбосульфана при потенциале $-0,75$ В. Необходимо отметить, что при исследовании вольтамперометрических свойств других карбаматных пестицидов (карбарила и карбофурана), не содержащих серу, токи восстановления в аналогичных условиях не были зарегистрированы. Это указывает на ключевую роль серы в электрохимической активности карбосульфана по катодному пику, связанную с адсорбцией карбосульфана на НЧ Ag электрода из ВЛОГ/НЧ Ag. Электрод из ВЛОГ/НЧ Ag можно рекомендовать для селективного определения карбосульфана в объектах окружающей среды. Предполагаемый электродный механизм восстановления карбосульфана представлен на рисунке 16.

Для вольтамперометрического определения карбосульфана описанного ранее, предварительно подбирали рабочие условия получения электрода из ВЛОГ/НЧАg, такие, как концентрация ОГ (мг/см³), концентрация раствора AgNO₃ (мкг/см³) и время восстановления серебра на ВЛОГ на подложке из ПЭТ (мин.). Концентрацию раствора ОГ, которую наносили по каплям на подложку из ПЭТ, варьировали от $1,0$ до $4,0$ мг/см³. Наиболее подходящую концентрацию ОГ для изготовления электрода из ВЛОГ/НЧАg оценивали путем измерения катодного тока карбосульфана ($2,0 \cdot 10^{-8}$ моль/дм³) в фоновом электролите $0,1$ моль/дм³ КОН (рН = 10) методом ЦВА. На рисунке 17 А видно, что оптимальной концентрацией ОГ для изготовления электрода из ВЛОГ/НЧАg была выбрана концентрация - $2,0$ мг/см³. Также исследовали влияние концентрации AgNO₃, которую варьировали от 25 до 100 мкг/см³ на ток электровосстановления карбосульфана. На рисунке 17 Б показано, что оптимальная концентрация раствора AgNO₃ была достигнута на уровне 50 мкг/см³, что и было использовано для дальнейшего вольтамперометрического определения карбосульфана.

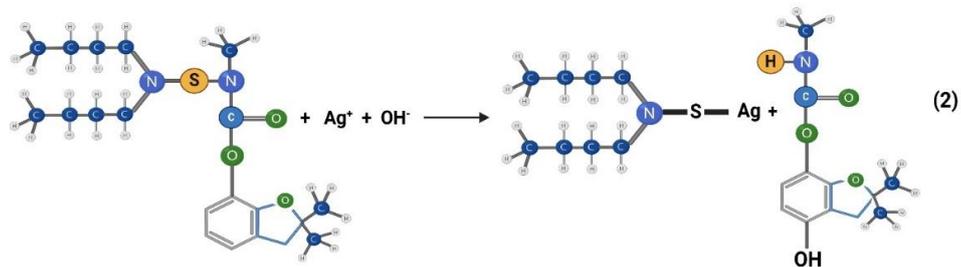


Рисунок 16 – Предполагаемый механизм электрохимического восстановления карбосульфана на электроде из ВЛОГ/НЧ Ag.

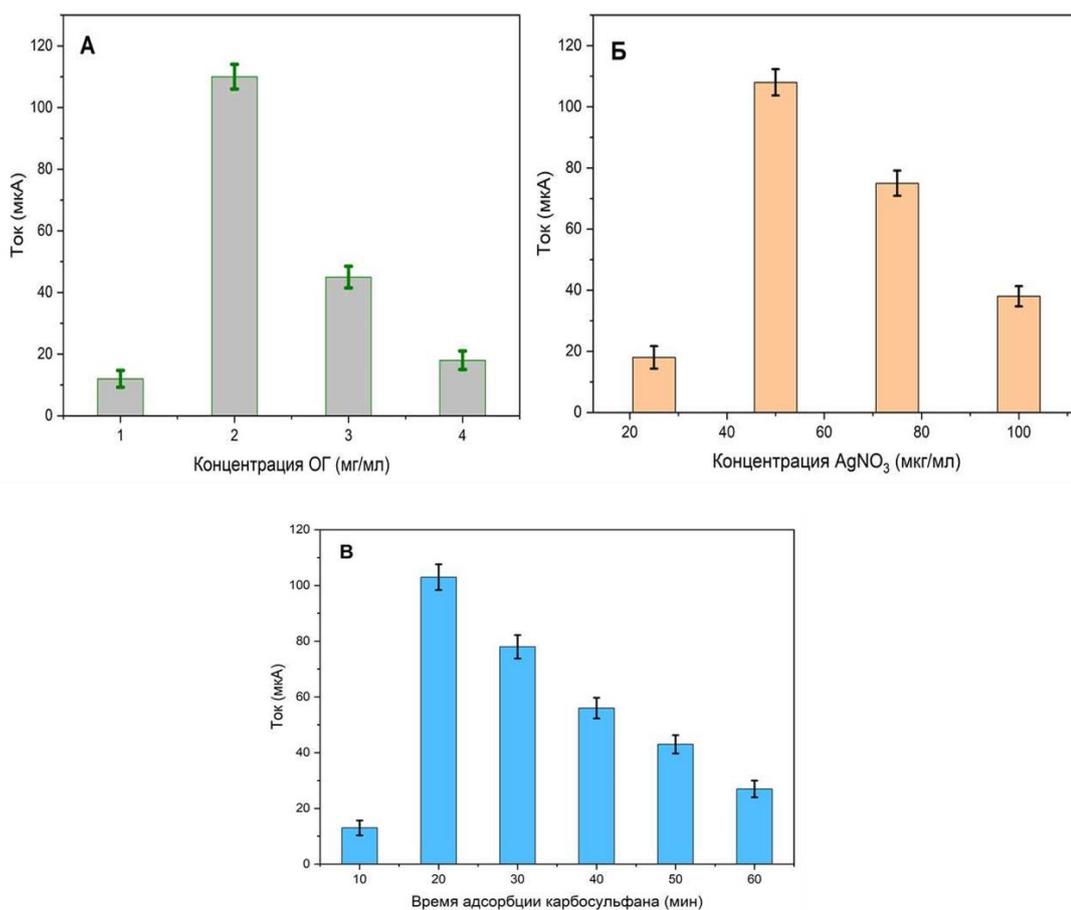


Рисунок 17 – Зависимость тока электровосстановления карбосульфана на электроде из ВЛОГ/ НЧAg от концентрации ОГ (мг/см³) (А); концентрации раствора AgNO₃ (мкг/см³); в качестве восстановителя использовали раствор метола с концентрацией 1%. Соотношение

AgNO₃:метол (1:1, v/v) (Б); времени адсорбции карбосульфана на поверхности электрода из ВЛОГ/НЧА_g (мин.) (В)

На рисунке 17 В показано, что время адсорбции карбосульфана на поверхности электрода из ВЛОГ/ НЧА_g варьировалось от 10 до 60 минут. Максимальный ток электровосстановления карбосульфана был достигнут для времени адсорбции аналита в течение 20 минут.

Таким образом подобраны рабочие условия получения электродов из ВЛОГ/НЧА_g:

- Подложка из ПЭТ;
- Нанесение 200 мкл раствора ОГ (2 мг/см³) на ПЭТ;
- Высушивание подложки из ПЭТ в течение 2 ч при комнатной температуре 22 ± 2 °С;
- Обработка подложки лазером мощностью 400 мВт при длине волны 405 нм;
- Нанесение модифицирующей смеси, состоящей из 50 мкл 50 мкг/см³ раствора AgNO₃ и 50 мкл 1% раствора метола, время восстановления серебра/формирования НЧ Ag – 5 минут;

Для определения карбосульфана в модельных растворах и в реальных объектах методом вольтамперометрии были подобраны следующие рабочие условия:

- Метод ЦВА с линейной разверткой потенциала со скоростью 100 мВ/с;
- Рабочий электрод – электрод из ВЛОГ/НЧА_g;
- Фоновый электролит - 0,1 моль/дм³ КОН (рН 10);
- Вспомогательный электрод – платиновая проволока, электрод сравнения - Ag/AgCl (1 М KCl);
- Диапазон потенциалов – от –1,5 до +1,5 В;
- Время адсорбции карбосульфана на поверхности электрода – 20 минут.

Электрод из ВЛОГ/НЧА_g был выбран для дальнейшей разработки вольтамперометрической методики определения карбосульфана.

В качестве объектов анализа для определения карбосульфана были выбраны фрукты и рис. Выбор объектов анализа обусловлен наличием препаратов на основе карбосульфана, которые используются против насекомых вредителей при их выращивании.

Свежевыжатые апельсиновый и яблочный соки готовили, как описано в разделе 4.1. 250 мкл фруктового сока смешивали с 250 мкл стандартного раствора карбосульфана в требуемых концентрациях для дальнейших экспериментов. Затем на поверхность плоского электрода из ВЛОГ/НЧ Ag методом распыливания наносили по 100 мкл приготовленной пробы сока с различными концентрациями карбосульфана (от 0,01 до 9,0 мг/кг) и выдерживали 20 минут. Затем электрод помещали в электрохимическую ячейку.

Для пробоподготовки риса (Штат Пенджаб, Пакистан) образец измельчали в порошок с использованием ступки и пестика. 10 см³ метанола смешивали с 1 мг рисового порошка, экстракцию проводили в течение 10 минут. Затем пробу центрифугировали 20 минут при 5000 об/мин, 250 мкл надосадочной жидкости смешивали с 250 мкл стандартного раствора карбосульфана в требуемых концентрациях для дальнейших экспериментов. Затем на поверхность плоского электрода из ВЛОГ/НЧ Ag методом распыливания наносили по 100 мкл приготовленной пробы с различными концентрациями карбосульфана (от 0,01 до 9,0 мг/кг) на 20 мин. Затем электрод помещали в электрохимическую ячейку.

Трехэлектродная ячейка состояла из рабочего плоского электрода из ВЛОГ/НЧ Ag, платиновой проволоки в качестве вспомогательного электрода, хлоридсеребряного электрода в качестве электрода сравнения. Электроды подключали к вольтамперометрическому анализатору и помещали в раствор фонового электролита – 0,1 моль/дм³ КОН (рН 10). Для получения чистого фона тока перед измерениями регистрировали ЦВА с постоянноточковой формой развертки потенциала в диапазоне от –1,5 до +1,5 В, не содержащих на поверхности смеси экстракта с карбосульфаном. Определение карбосульфана осуществляли методом ЦВА с

линейной разверткой потенциала от $-1,5$ до $+1,5$ В при скорости развертки потенциала 100 мВ/с.

Для практических аналитических задач был выбран диапазон концентраций карбосульфана от $0,01$ до 9 мг/кг, где зависимость прироста предельного тока восстановления от увеличения его концентрации в растворе была линейна. Данный диапазон концентраций достаточен для определения карбосульфана в объектах анализа, для которых он применяется как инсектицид при выращивании риса и фруктовой продукции. Градуировочная зависимость аналитического сигнала от концентрации карбосульфана на фоне объектов анализа на 5 уровнях концентраций ($0,01$; $2,0$; $4,0$; $6,0$ и $9,0$ мг/кг) представлена на рисунке 18.

Таким образом, разработанная методика вольтамперометрического определения карбосульфана во фруктах и рисе пригодна для его определения в концентрациях, лежащих как выше, так и ниже минимально допустимого уровня его содержания. Минимально допустимый уровень карбосульфана во фруктах составляет $0,3$ мг/кг, в рисе – $0,2$ мг/кг (ГН 1.2.1323-03 «Гигиенические нормативы содержания пестицидов в объектах окружающей среды»).

Селективность определения карбосульфана во фруктах и рисе на плоском ВЛОГ/НЧ Ag электроде оценивали путем тестирования перекрестной реактивности (ПР) с другими карбаматными пестицидами (карбарилом и карбофураном) в смеси с карбосульфаном 1:1 на фоне объектов анализа. Значение ПР рассчитывали по следующей формуле:

$$\text{ПР (\%)} = \frac{I(\text{карбосульфана}), \text{мкА}}{I(\text{аналог карбосульфана}), \text{мкА}} \cdot 100\%$$

Значение ПР для карбарила составило $4,0\%$, а для карбофурана – $6,0\%$. Поскольку при прямом электрохимическом обнаружении карбосульфана используется электрохимическая активность серы нафтилового эфира N-метилкарбаминовой кислоты, в целом разработанный плоский электрод из ВЛОГ/НЧ Ag продемонстрировал селективность в отношении карбосульфана.

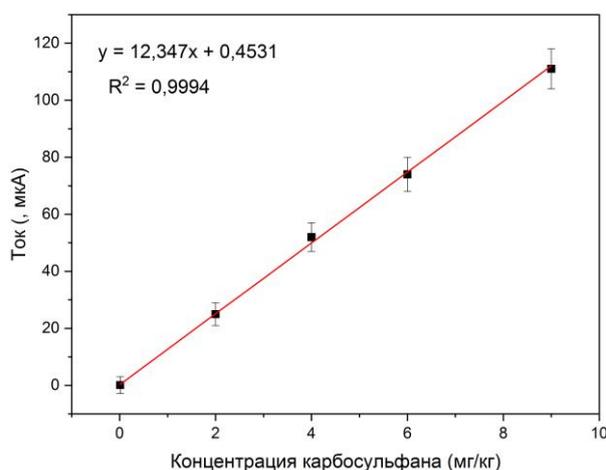


Рисунок 18 – Градуировочная зависимость для карбосульфана (диапазона концентраций от $0,01$ до $9,0$ мг/кг).

Правильность методики определения карбосульфана оценивали методом «введено-найдено», используя образцы фруктов и риса искусственно контаминированные карбосульфатом на трех уровнях концентраций (0,01; 0,41 и 8,7 мг/кг) (табл. 3). При этом предварительно все объекты анализа исследовались на отсутствие остатков пестицидов методом ВЭЖХ [8].

Таблица 3– Результаты определения карбосульфана на электроде из ВЛОГ/НЧ Ag в образцах фруктов и риса (n=2, p=0,95)

Образец	Введено (мг/кг)	Найдено в (мг/кг)	Степень извлечения (%)
Апельсины	-	Не найдено	-
	0,0100	0,0095±0,0007	95
	0,41	0,37±0,02	90
	8,7	8,2±0,3	94
Яблоки	-	Не найдено	-
	0,0100	0,0090±0,0007	90
	0,41	0,38±0,02	93
	8,7	8,5±0,2	97
Рис	-	Не найдено	-
	0,0100	0,0093±0,0006	93
	0,41	0,37±0,02	90
	8,7	8,6±0,3	99

Предлагаемые электроды из ВЛОГ/НЧ Ag были успешно применены для определения карбосульфана в образцах фруктов и риса с удовлетворительной степенью извлечения от 90 % до 99 %.

Обобщенные результаты показателей качества методики определения карбосульфана представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости, внутрилабораторной прецизионности (P=0,95, n=3)

Диапазон измерений, мг/кг	Показатели прецизионности (относительные значения)		Показатель точности (границы относительной погрешности при P = 0,95), ±Δ, %
	Показатель повторяемости, σ_r^* , %	Показатель воспроизводимости, $\sigma_{Rл}^*$, %	
0,01–9,0	7	12	25

Из данных таблицы можно сделать вывод, что при определении карбосульфана вольтамперометрическим методом показатель точности не превышает 25 %, показатели повторяемости и внутрилабораторной воспроизводимости 7 % и 12 %, соответственно.

Заключение

1. Разработаны электроды из ВЛОГ на подложке из ПЭТ. Охарактеризованы свойства электродов физико-химическими методами (циклическая вольтамперометрия, спектроскопия электрохимического импеданса, рамановская спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия);
2. Подобраны рабочие вольтамперометрические условия определения карбарила в модельных растворах: фоновый электролит – ФБР с рН 6,86; диапазон потенциалов от -1,5 до +1,5 В; скорость развертки потенциала 100 мВ/с; время адсорбции карбарила на электроде из ВЛОГ – 10 мин.
3. Разработана вольтамперометрическая методика определения карбарила во фруктах на электродах из ВЛОГ. Выявлено, что для диапазона концентраций карбарила от 0,25 до 128 мг/кг погрешность составила 18 %, показатель повторяемости 5,2 %, показатель внутрилабораторной прецизионности 8 %.
4. Модифицированы электроды на основе ВЛОГ наночастицами серебра химическим способом для высокочувствительного определения карбосульфана в модельных растворах. В качестве раствора субстрата был использован раствор нитрата серебра, в качестве восстановителя был использован раствор метола. Время необходимое для роста НЧ серебра на поверхности ВЛОГ составило 5 мин.
5. Подобраны рабочие вольтамперометрические условия определения карбосульфана в модельных растворах на электродах из ВЛОГ/НЧ Ag: фоновый электролит – 0,1 моль/дм³ раствор КОН; ЦВА с регистрацией катодного сигнала в диапазоне потенциалов от -1,5 до +1,5 В; скорость развертки потенциала 100 мВ/с; время адсорбции карбосульфана на электроде из ВЛОГ/НЧ Ag – 20 мин.
6. Разработана вольтамперометрическая методика определения карбосульфана во фруктах и в рисе на электродах из ВЛОГ/НЧ Ag. Выявлено, что для диапазона концентраций карбосульфана от 0,01 до 9,0 мг/кг погрешность составила 25 %, показатель повторяемости 7 %, показатель внутрилабораторной прецизионности 12 %.

Список литературы

1. Bard, A. J. *Electrochemical methods: fundamentals and applications* / A. J. Bard, L. R. Faulkner. – 2nd ed.: John Wiley & Sons, New York, 2001. – 864.
2. Moraes, F.C. Direct electrochemical determination of carbaryl using a multi-walled carbon nanotube/cobalt phthalocyanine modified electrode / Mascaro, L.H. Machado, S.A.S. Brett, C.M.A // *Talanta*. – 2009. Vol. 79. – P. 1406–1411.
3. Колпакова, Н. А. *Общие вопросы электрохимического анализа : учебное пособие* / Н. А. Колпакова ; Томский политехнический университет. – 2-е изд., испр. и доп. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2022. – 174.
4. Введенский, А. В. Вольтамперометрия редокс-реакции с использованием обобщенной изотермы адсорбции окислителя или восстановителя / А. В. Введенский, Т. В. Карташова, Е. В. Бобринская // *Электрохимия*. – 2008. – Т. 44. – С. 1473–1481.
5. Zhang, C. Development of fluorescence sensing material based on CdSe/ZnS quantum dots and molecularly imprinted polymer for the detection of carbaryl in rice and Chinese cabbage / Cui, H. Cai, J Duan, Y. Liu, Y. J. // *Agric. Food Chem.* – 2015. – Vol. 63. – P. 4966–4972.
6. Della Pelle, F. D. Nano carbon black-based screen printed sensor for carbofuran, isoprocarb, carbaryl and fenobucarb detection: Application to grain samples / Angelini, C. Sergi, M. Del Carlo, M. Pepe, A. Compagnone // *Talanta*. – 2018 – Vol. 186. – P. 389–396.

7. Shen, F. Simultaneous Determination of Aniline, Benzidine, Microcystins, and Carbaryl in Water Using Ultra-Performance Liquid Chromatography–Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry / Wang, L. H., Zhou, Q., Huang, X. H., Zhang, J. Z., Zhu, P. Y., Dai, X. L., & Xu, Y. J. // *Water, Air, and Soil Pollution*. – 2017. – V. 228. – №2.
8. M. W. Brooks Determination of carbosulfan in oranges by high-performance liquid chromatography with post-column fluorescence / A. Barros // *Analyst*. – 1995. – Vol. 120, –P. 2479-2481.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах, рекомендуемых ВАК РФ и в изданиях, входящих в международную систему Web of Science и Scopus:

1. **Saqib, M.**, Solomonenko, A. N., Barek, J., Dorozhko, E. V., Korotkova, E. I., & Aljassar, S. A. Graphene derivatives-based electrodes for the electrochemical determination of carbamate pesticides in food products: A review. *Analytica Chimica Acta*, 341449, 2023. (Scopus Q1).
2. **Saqib, M.**; Dorozhko, E.; Barek, J.; Vyskocil, V.; Korotkova, E; Shabalina, A. A Laser Reduced Graphene Oxide Grid Electrode for the Voltammetric Determination of Carbaryl, *Molecules*, 26, 5050, 2021. (Scopus Q1).
3. A Lipovka, I Petrov, M Fatkullin, G Murastov, A Ivanov, A Chernova, **M Saqib**, W Sheng, R Rodriguez, E Sheremet, Photoinduced flexible graphene/polymer nanocomposites: Design, formation mechanism, and properties engineering, *Carbon*, Volume 194, 2022, (Scopus Q1).

Патент:

1. Изобретение № 2 803 061 «Вольтамперометрический способ определения карбосульфана в воде». Авторы: **Сакиб Мухаммад**, Дорожко Е.В., Короткова Е.И.

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИЙ

1. **М Сакиб**, Е.В Дорожко, Е.И Короткова, СЕНСОРНЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ДАТЧИК НА ОСНОВЕ ГИБКОГО ЭЛЕКТРОДА ИЗ ОКСИДА ГРАФЕНА, ВОССТАНОВЛЕННОГО ЛАЗЕРОМ, ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ КАРБОСУЛЬФАНА, VI Международная научно-практическая конференция "Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов" MOSM 2022.
2. **Muhammad Saqib**, Dorozhko E, Barek J, Korotkova E, Laser reduced graphene oxide electrode for the determination of carbaryl in apple juice, 3rd Cross-Border Seminar on Electroanalytical Chemistry Germany, April, 2021.
3. Elena Dorozhko, **Muhammad Saqib**, Anna Gashevskay, Elena Korotkova, Olga Lipskikh, O Vronova, Определуние Карбарила На Электроде Модифицированном Восстановленным Оксидом Графена, всероссийский симпозиум и школьная конференция молодых ученых физико-химические методы в междисциплинарных исследованиях, 2021

Автор выражает искреннюю признательность и научному руководителю к.х.н., доценту ОХИ ИШПР ТПУ Дорожко Е.В. за всестороннюю поддержку, помощь, полученные знания, ценные советы и наставления в подготовке диссертации. Автор выражает особую к.х.н., доценту ОХИ ИШПР ТПУ Липских О.И. за всестороннюю помощь и поддержку в выполнении работ. Автор также признателен научному сотруднику ИФПМ СО РАН Семину В.О. за помощь в выполнении работ по исследованию морфологии поверхностей.