

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский Томский
политехнический университет»**

На правах рукописи



Сакиб Мухаммад

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

1.4.2 Аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

Кандидат химических наук

Дорожка Елена Владимировна

Томск – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	11
1.1 Классификация карбаматных пестицидов.....	11
1.2 Физико-химические свойства карбаматных пестицидов.....	15
1.3 Методы определения карбаматных пестицидов.....	16
1.3.1 Методы получения графена и его производных.....	17
1.3.2 Методы, характеризующие свойства электродов на основе графена и его производных.....	20
1.3.3 Вольтамперометрические методы определения карбаматных пестицидов.....	26
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ.....	40
2.1 Материалы и реагенты.....	40
2.2 Приготовление рабочих и вспомогательных растворов, растворов модификаторов.....	41
2.3 Изготовление сетчатого и плоского электродов на основе графена и ПЭТ.....	43
2.4 Методы исследования морфологии поверхности графеновых электродов.....	46
2.5 Вольтамперометрические измерения	47
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	48
3.1 Разработка сетчатого электрода из ВЛОГ для определения карбарила.....	48
3.1.1 Характеристика морфологии поверхности электрода из ВЛОГ.....	48
3.1.2 Характеристика сетчатого электрода из ВЛОГ рамановской спектроскопией.....	49

3.1.3	Исследование электрохимических свойств карбарила на электродах из ВЛОГ методом вольтамперометрии.....	53
3.1.4	Аналитические характеристики сетчатого электрода из ВЛОГ.....	61
3.2	Разработка плоского электрода из ВЛОГ, модифицированного наночастицами серебра (ВЛОГ/НЧ Ag) для определения карбосульфана.....	62
3.2.1	Характеристика морфологии поверхности электрода из ВЛОГ/НЧ Ag.....	62
3.2.2	Рамановский спектроскопический анализ плоского электрода из ВЛОГ/НЧ Ag.....	66
3.2.3	Характеристика плоского электрода из ВЛОГ/НЧ Ag электрохимическими методами.....	68
3.2.4	Исследование электрохимических свойств карбосульфана на электродах из ВЛОГ/НЧ Ag методом вольтамперометрии.....	72
ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАРБАМАТНЫХ ПЕСТИЦИДОВ НА ЭЛЕКТРОДАХ ИЗ ВЛОГ.....		
4.1	Разработка вольтамперометрической методики количественного определения карбарила во фруктах на сетчатом электроде из ВЛОГ.....	79
4.1.1	Влияние компонентов матрицы на аналитический сигнал карбарила.....	80
4.1.2	Оценка правильности вольтамперометрического определения карбарила на сетчатом электроде из ВЛОГ.....	85

4.1.3 Метрологические характеристики вольтамперометрической методики определения карбарила на сетчатом электроде из ВЛОГ во фруктовых соках.....	86
4.2 Разработка вольтамперометрической методики количественного определения карбосульфана на плоском ВЛОГ/НЧAg электроде	89
4.2.1 Оценка правильности вольтамперометрического определения карбосульфана на плоском электроде из ВЛОГ/НЧ Ag	94
4.2.2 Метрологические характеристики вольтамперометрической методики определения карбосульфана на плоском электроде из ВЛОГ/НЧ Ag во фруктах и рисе.....	95
Заключение	99
Список сокращений.....	100
Список литературы.....	103
Приложение А. Расчет метрологических характеристик методики определения карбарила во фруктах.....	120
Приложение Б. Расчет метрологических характеристик методики определения карбосульфана во фруктах и рисе.....	135

Введение

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-нитрозокарбаматов. 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

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 нафтола-1 и метиламина. Установлен адсорбционный характер электроокисления карбарила на электродах из ВЛОГ.

1. Предложен способ модификации электродов из ВЛОГ наночастицами серебра химическим способом с использованием метола в качестве восстановителя.
2. 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 карбаматами. 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 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях и в одном патенте на изобретение.

Работа поддержана грантом РФФИ № 19-53-26001 Чехия_а, Гос. Задаaniem «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 144 страницах, содержит 37 рисунков, 76 таблиц.

Благодарности. Автор выражает искреннюю признательность и научному руководителю к.х.н., доценту ОХИ ИШПР ТПУ Дорожке Е.В. за всестороннюю поддержку, помощь, полученные знания, ценные советы и наставления в подготовке диссертации. Автор выражает особую благодарность д.х.н., профессору ОХИ ИШПР ТПУ Коротковой Е.И. и к.х.н., доцента 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. Автор сердечно благодарит всех соавторов работ, вошедших в диссертацию, а также своих коллег за поддержку и мотивацию.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Классификация карбаматных пестицидов

Пестициды и инсектициды представляют собой класс соединений, токсичных для различных вредителей - насекомых и грызунов, микроскопических грибов, некоторых сорняков. Пестициды широко применяются в сельском хозяйстве, о чем свидетельствует объем их производства около 2,3 миллиардов кг в год [1]. Еще в середине 1900-х годов было впервые обнаружено, что многолетнее растение *Physostigma venenosum*, обычно встречающееся в тропической Западной Африке, содержит карбаматное соединение - физостигмин (алкалоид эзерина), использование которого способствовало повышению урожая. Карбаматы (эфиры карбаминовой кислоты) были впервые использованы в 1960-х и 1970-х годах в качестве пестицидов. Одним из первых карбаматов был использован карбарил. Карбаматы различаются по составу и структуре, но механизм действия на живые организмы этих соединений одинаков: они блокируют работу ацетилхолинэстеразы (АХЭ) – фермента, расщепляющего ацетилхолин. Известно, что карбаматы обратимо связывают ацетилхолинэстеразу [2]. Именно этим объясняется нервно-паралитическое действие карбаматов на живые организмы. По сравнению с хлорорганическими и фосфорорганическими соединениями карбаматные пестициды становятся все более популярными во всем мире, поскольку они относительно безопасны и оставляют очень мало остатков в объектах окружающей среды.

В 1940-х годах был разработан широкий спектр фунгицидов с использованием производных карбаминовой кислоты, таких как этиленбисдитиокарбаматы. К наиболее популярным фунгицидам этой группы относятся манкоцеб, манеб, метирам, набам и цинеб. Тиокарбаматные или дитиокарбаматные инсектициды обычно считаются менее токсичными для млекопитающих, чем N-

метилкарбаматные инсектициды, поскольку они не ингибируют активность АХЭ. Карбаматы ингибируют холинэстеразу и могут вызвать холинергическое отравление при проглатывании, вдыхании или нанесении на кожу.

Существуют три основные группы карбаматных пестицидов: карбаматы, тиокарбаматы и дитиокарбаматы (Рисунок 1).

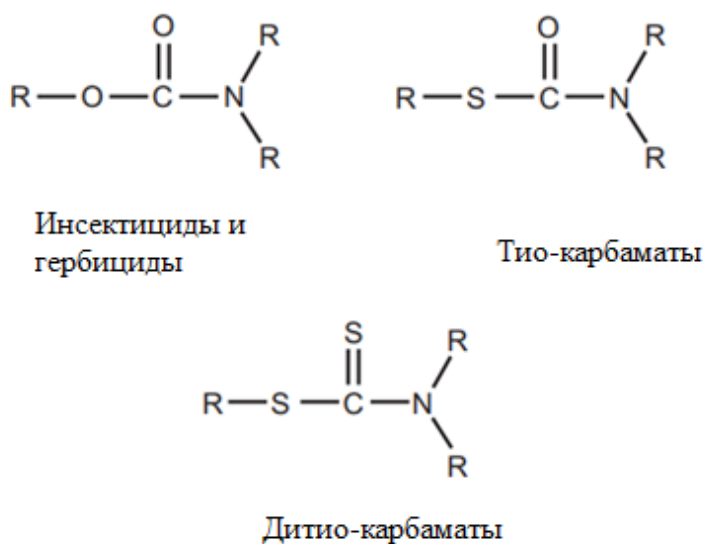


Рисунок 1– Структурные формулы некоторых карбаматов

Между карбаматами и фосфорорганическими пестицидами существует структурное сходство [3]. Аминомуравьиная кислота, образующая карбаматы, представляет собой N-метилкарбамат. В предыдущих исследованиях было обнаружено, что карбаматные пестициды проникают в ткани рыб, птиц и млекопитающих, а также в обработанные пищевые продукты, такие как овощи, орехи, фрукты и растительные масла [4]. Водная среда имеет важное значение для транспортировки пестицидов, поскольку карбаматные пестициды могут попасть в реки, ручьи и водно-болотные угодья из промышленных отходов, разливов, случайных выбросов и незаконных сбросов.

Широкая биологическая активность этих соединений, их низкая токсичность для млекопитающих и отсутствие потенциала биоаккумуляции делают их пестицидами, широко используемыми в сельском хозяйстве для защиты сельскохозяйственных культур, включая фрукты, хлопок, рис и овощи [5–6]. По данным ВОЗ, Комиссии «Кодекса алиментарии», уровень остатков карбаматов в сельскохозяйственной продукции в 2016 году составил 4844 кг. Алдикарб, карбарил, карбофуран, бендиокарб, фенобукарб, метомил, оксамил, пропоксур и метиокарб являются наиболее распространенными карбаматами, которые оказывают негативное воздействие на организм человека. Виды карбаматных пестицидов представлены на рисунке 2.

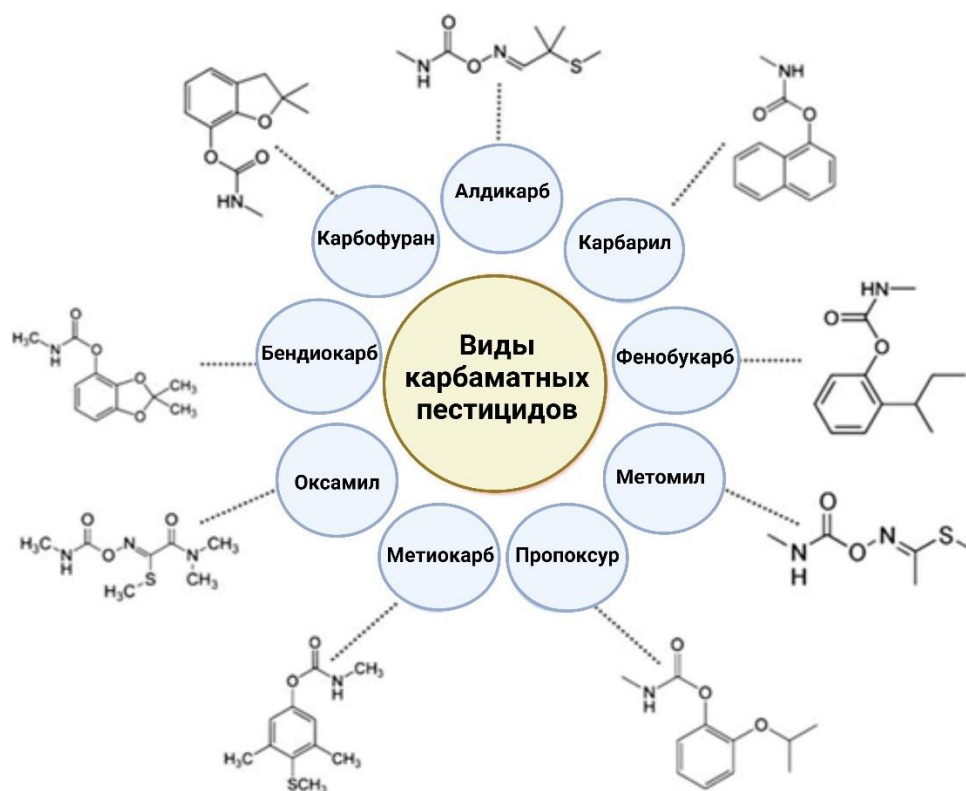


Рисунок 2 – Виды карбаматных пестицидов [6]

Алдикарб. Алдикарб принадлежит к химическому семейству N-метилкарбаматов и эффективен против насекомых, клещей и нематод. Бесцветное кристаллическое вещество алдикарб представляет собой водорастворимое вещество, которое ингибирует АХЭ, является загрязнителем почвы, канцерогеном и, возможно, разрушителем эндокринной системы млекопитающих. Острая токсичность алдикарба вызвана его ингибированием АХЭ, а не какими-либо генотоксическими или канцерогенными свойствами.

Карбарил. Карбарил — это карбаматный пестицид, который был разработан для использования при выращивании хлопка в США в 1959 году. Инсектицид карбарил широко используется в сельском хозяйстве, для выращивания газонов и декоративных растений. Токсичность карбарила достаточно низкая при местном или ингаляционном применении [7]. Однако, отмечается, что в некоторых случаях он может вызывать рак у людей и быть очень вредным для организмов млекопитающих [8].

Карбофуран. N-метилкарбаматный инсектицид карбофуран широко используется в сельском хозяйстве для борьбы с насекомыми, нематодами и клещами или для защиты лесных культур, фруктов и овощей от вредителей. Антихолинэстеразное действие этого вещества ингибирует АХЭ и бутирилхолинэстеразу, что делает его чрезвычайно токсичным для птиц, млекопитающих, рыб и диких животных. Кроме того, он разлагается в течение нескольких недель или месяцев из-за нестабильного химического состава. О карбофуране, обнаруженном в таких культурах, как картофель, кукуруза, соя, фрукты и овощи, сообщили авторы Аматагонгчай и др. [9]. Лан и др. [10] также обнаружили, что арбуз, длинная фасоль, манго и зеленый лук содержат карбофуран.

Карбосульфан. Карбосульфан принадлежит к семейству карбаматных пестицидов N-метилкарбаматов и эффективен при производстве продовольственных сельскохозяйственных культур. Он эффективен против широкого спектра домашних

насекомых, включая тлю, белокрылку и нематоды. Карбосульфат может оказывать неблагоприятное воздействие на организмы млекопитающих и окружающую среду при нарушении правил его применения [11].

1.2 Физико-химические свойства карбаматных пестицидов

На рисунке 3 представлена общая структурная формула карбаматных пестицидов, где R^2 представляет собой ароматическую или алифатическую группу. Известны три основных класса карбаматных пестицидов: карбаматные инсектициды, где R^1 – метильная группа; карбаматные гербициды, где R^1 представляет собой ароматическую группу; и карбаматные фунгициды, где R^1 – бензимидазольный фрагмент [12].

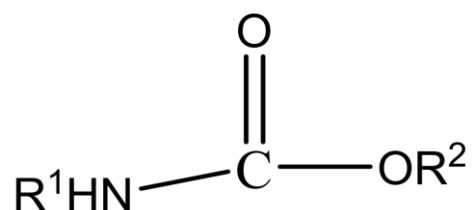


Рисунок 3 – Общая структурная формула карбаматных пестицидов

Карбаматные пестициды известны как эфиры карбаминовой кислоты ($R^1\text{-S-CO-NR}^2\text{R}^3$), которые обычно являются нестабильными соединениями, особенно в основных условиях. Несмотря на низкую упругость паров карбаматов и их низкую растворимость в воде, эфиры карбаматов представляют собой кристаллические соединения. Толуол и хлороформ являются неполярными органическими растворителями, в которых карбаматы плохо растворимы. Хорошая растворимость карбаматов наблюдается в ацетоне и метаноле [3].

1.3 Методы определения карбаматных пестицидов

Традиционные аналитические методы, такие как высокоэффективная жидкостная хроматография [13], газовая хроматография [14], флуориметрия [15], спектрофотометрия [16], применяются для определения карбаматных пестицидов в природных объектах. Перечисленные методы заслуживают особого исследовательского интереса, однако являются дорогостоящими, требуют сложного аппаратного обеспечения, что затрудняет использование их в рутинных анализах для определения карбаматных пестицидов. В свою очередь, электрохимические методы обладают рядом преимуществ, а именно экспрессностью, доступностью и портативностью. Литературный обзор посвящен поиску электрохимических способов определения некоторых карбаматных пестицидов в различных объектах на электродах на основе оксида графена.

Оксид графена в качестве электродного материала привлекает огромный научный и технологический интерес благодаря своим физико-химическим свойствам (например, высокой электропроводимости, электрокаталитическим свойствам, механической прочности, химической стабильности, высокой эластичности, теплопроводности и т. д.) [17–18]. Использование оксида графена для изготовления электродных материалов имеет два основных преимущества перед хорошо известными и широко применяемыми углеродными нанотрубками: отсутствие металлических примесей в составе, простое и недорогое получение из графита. В электрохимии наиболее часто используемые формы — оксид графена (ОГ) и восстановленный оксид графена (ВОГ). Обе формы легко функционализируются за счет кислородсодержащих групп, что снижает гидрофобность графена и склонность к агрегации в водных электролитах [19–20]. Электрохимические (био) сенсоры на основе наноматериалов и производных

графена, имеют огромную популярность для анализа объектов окружающей среды [21].

В литературном обзоре диссертации описан графен и его производные в качестве перспективного электродного материала для определения некоторых карбаматных пестицидов в пищевых продуктах и в объектах окружающей среды. Уделено внимание преимуществу электродных материалов на основе графена и его производных, такие как быстрота изготовления электродов, низкий предел обнаружения аналитов, воспроизводимость и стабильность электродных материалов и существующие недостатки (например, длительное изготовление и модификация электродов, низкая воспроизводимость и кратковременная стабильность электродных материалов).

Обзор разделен на подразделы, включающие методы получения, характеристику графена и его производных физико-химическими методами, применение электродов на основе графена и его производных для определения некоторых карбаматных пестицидов. В последнем разделе литературного обзора представлены перспективы применения электродов на основе графена и его производных.

1.3.1 Методы получения графена и его производных

- *Получение графена*

В 2004 г. Новаселов и Гейм выделили графен методом отделения скотчем [22]. В двумерной аллотропной форме графена атомы углерода располагаются в один слой (рисунок 4) [23–24]. Поскольку этот 2D-наноматериал демонстрирует исключительные термические, оптические, химические и механические свойства, он привлек значительное внимание исследователей. Кроме того, наноматериалы, полученные из графена, можно легко функционализировать, они обладают высокой способностью к подвижности электронов и высоким соотношением площади поверхности к объему, а также биосовместимы для различных применений в

области биосенсорики [25–27]. Именно поэтому их можно использовать для разработки высокочувствительных и недорогих электрохимических сенсоров или электродов [28].

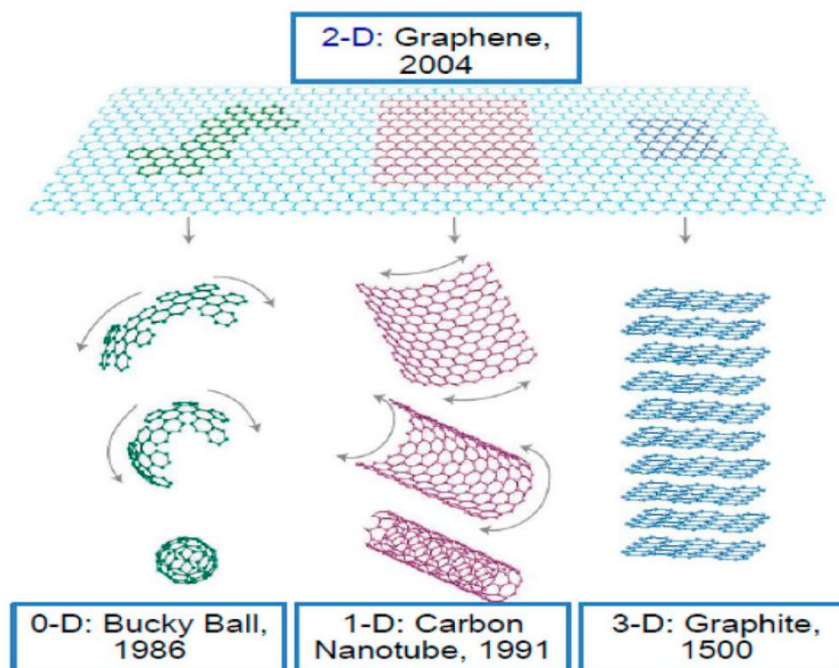


Рисунок 4 – Различные структуры графена (использовано с разрешения [24].

Авторские права Спрингер Публикэйшен, 2016 г.)

Высокая подвижность носителей заряда и большая удельная поверхность графена делают его идеальным для применения в виде электродных сенсоров [19]. Сообщалось, что такие растворители, такие как N-метилпирролидон и раствор додецилбензолсульфоната натрия способствуют расслоению графита [20]. Графен часто получают в больших масштабах с использованием данного подхода благодаря его низкой стоимости изготовления и меньшего количества этапов обработки. Однако этот процесс сложен и имеет низкую воспроизводимость, что делает его непригодным для крупномасштабного производства графена [29–30]. Графен также изготавливается методом химического осаждения из паровой фазы [31–34]. Кроме

того, его можно синтезировать и из ОГ путем восстановления, но полученный материал имеет много дефектов по сравнению с графеном, синтезированным из графита. Различные подходы синтеза графена показаны на рисунке 5.

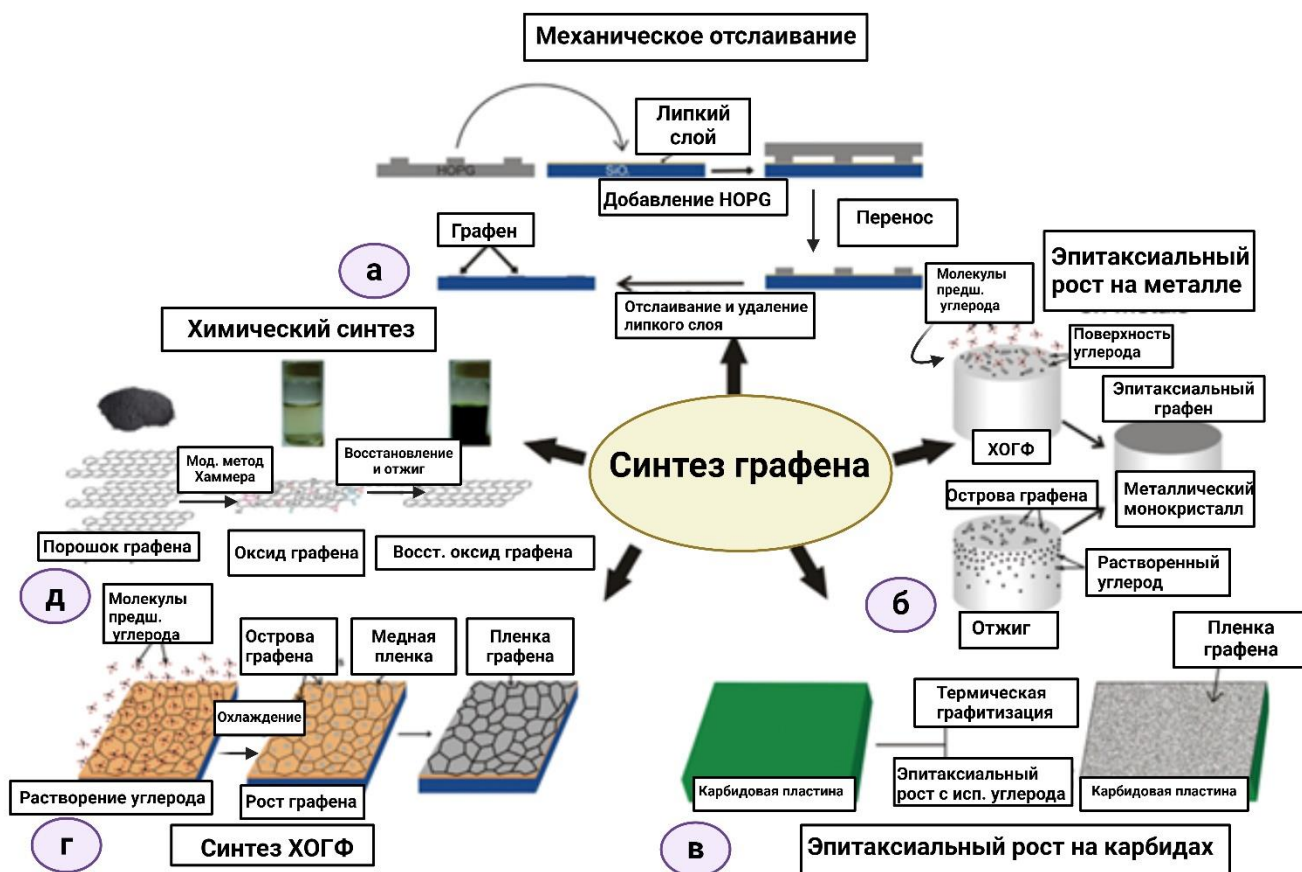


Рисунок 5 – Различные методы синтеза графена

Графен обладает превосходными электрохимическими свойствами - большой электроактивной площадью поверхности и стабильностью в широком диапазоне температур, что делает его отличным материалом для изготовления электрохимических датчиков и электродов [35].

- **Получение оксида графена**

Химическое окисление графена кислородом приводит к образованию ОГ. Существуют так же методы, способствующие образованию на поверхности графена таких функциональных групп, как гидроксидные, эпоксидные, карбонильные и

карбоксильные [36-41]. В методе Хаммерса [36] перед обработкой ультразвуком предшественников графита используются оксигенированные условия для получения материалов на основе ОГ [37]. Существует несколько модифицированных методов Хаммерса, в том числе безнитратный [38], окислительный [39], а также методы окисления графита в низкотемпературных условиях [40].

- ***Получение восстановленного оксида графена (ВОГ)***

Для улучшения электропроводящих свойств ОГ прибегают к методам восстановления поверхности материала различными способами, которые заключаются в удалении кислородосодержащих групп с поверхности [43]. Материалы из ВОГ характеризуется структурными дефектами из-за удаления огромной части функциональных групп кислорода. ВОГ, как и ОГ, не имеет полностью гомогенной структуры из-за оставшихся функциональных кислородосодержащих групп [41]. Для восстановления ОГ путем удаления его кислородных функциональных групп можно использовать различные стратегии [42]: электрохимическое восстановление [43], термическое и микроволновое восстановление [44], химическое восстановление [45] с использованием широкого спектра восстановителей, таких как боргидрид натрия, аскорбиновая кислота, йодистоводородная кислота и гидразин [46].

1.3.2 Методы, характеризующие свойства электродов на основе графена и его производных

Поверхностные и электрохимические характеристики различных электродных материалов на основе графена и его производных имеют огромное значение для задач электроаналитического определения карбаматов. Существуют различные физико-химические методы, характеризующие свойства электродов на основе графена и его производных, такие как сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), рамановская

спектроскопия (РС), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), дифракция рентгеновских лучей, инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (ИК-Фурье спектроскопия), УФ-спектроскопия, трансмиссионная электронная микроскопия высокого разрешения (ТЭМВР).

Сканирующая электронная микроскопия

Материалы с микро- и наноструктурами можно охарактеризовать с помощью СЭМ, способной идентифицировать наномасштабные особенности графена, включая складки, формы волокон и линии сгиба [47]. Нанолисты ОГ с пористой морфологией наблюдались на изображениях СЭМ в виде морщинистых стопок. Из-за sp^2 -углеродных связей плоскость имеет чешуйчатый вид [48, 49]. В ВОГ нанолисты графена укладываются друг на друга и имеют структуру тонких и «смятых» структур [50]. Гомогенную поверхность восстановленного лазером сетчатого электрода ОГ, исследованную методом СЭМ, использовали для определения карбарила в плодах [51]. Сетчатый электрод из ОГ, восстановленный лазером, имеет дефекты на поверхности, которые потенциально могут обнаружить сигнал аминогрупп карбарила с помощью вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала. Поверхность электрода из ВОГ, модифицированная наночастицами оксида кобальта, исследованная методом СЭМ, использовалась для определения карбофурана и карбарила в реальных образцах [52]. Поверхности ВОГ, покрытая наночастицами золота, была аналогичным образом исследована методом СЭМ. Авторы использовали электрод из ВОГ с наночастицами золота для обнаружения карбарила в воде, при этом наночастицы золота усиливали сигнал окисления аминогрупп карбарила [53]. Поверхность электрода, изготовленного трафаретной печатью с использованием ОГ, охарактеризованную с помощью СЭМ, использовали для определения карбендазима в томатах [54].

Просвечивающая электронная микроскопия

ПЭМ используется для характеристики морфологии графеновых композитов. Изображение ПЭМ показывает прозрачные, гофрированные или складчатые структуры нанолитов ОГ и ВОГ. Их можно описать как морфологию ультратонкой шелковой вуали с загибающимся и закручивающимся краем [50, 55, 56]. Морфология сенсорной поверхности нанолент ОГ с многостенными углеродными нанотрубками была охарактеризована с помощью ПЭМ для разработки биосенсора для определения карбарила [57]. Морфология ВОГ, декорированного нанокompозитом Cu/CuO Ag, была исследована с помощью ПЭМ при разработке сенсора для определения карбарила (рисунок 6) [58]. Поверхностную агрегацию графена охарактеризовали аналогичным образом с помощью ПЭМ для определения карбарила [59].

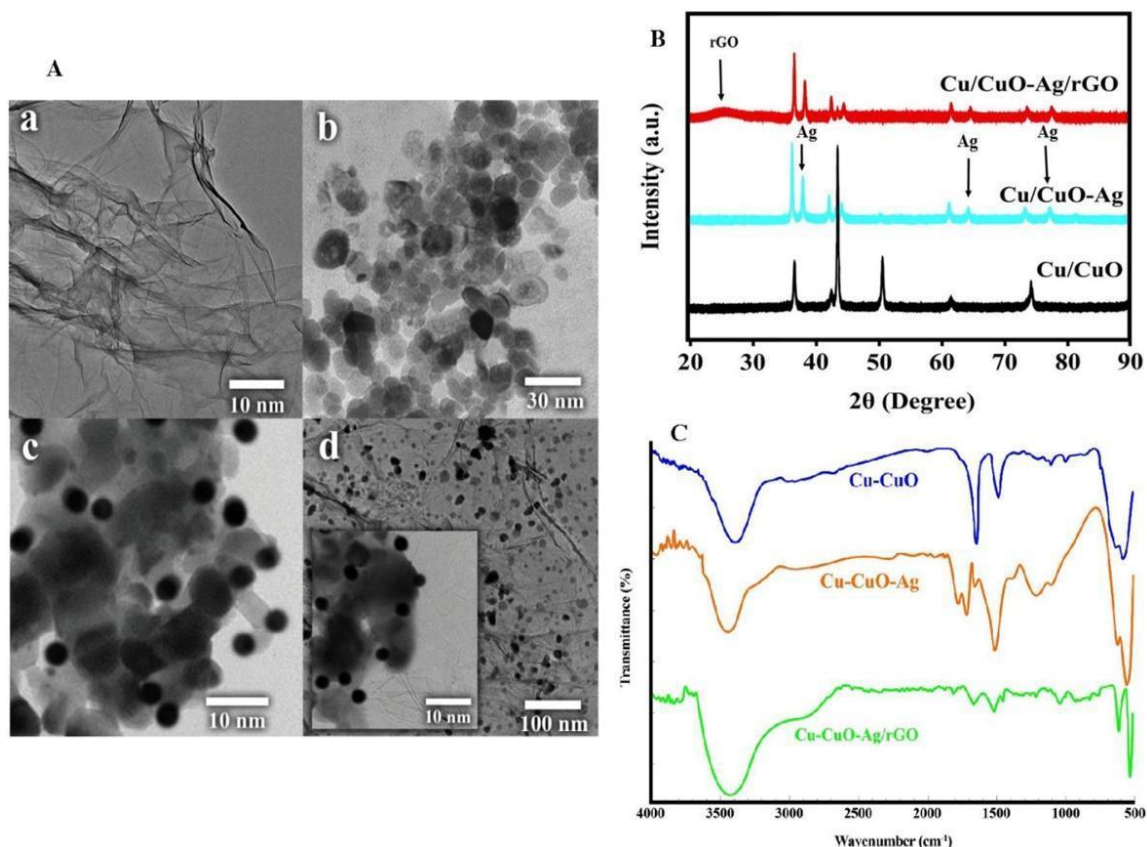


Рисунок 6 – А) ПЭМ - изображения а) графена, б) Cu/CuO, в) Cu/CuO-Ag и д) нанокompозита ВОГ/Cu/CuO-Ag; В) Рентгенограммы нанокompозита Cu/CuO,

Cu/CuO-Ag и ВОГ/Cu/CuO-Ag, С) ИК-Фурье спектры нанокompозита Cu/CuO, Cu/CuO-Ag и ВОГ/Cu/CuO-Ag (использовано с разрешения [58], авторские права Эльзевир Б.В., 2019 г.).

Рамановская спектроскопия

РС используется для характеристики кристаллического, нанокристаллического и аморфного углерода композитов на основе ОГ и его производных [60]. Материалы семейства графеновых можно охарактеризовать с помощью рамановской спектроскопии, поскольку она обнаруживает колебания в связях углерода и кислорода. Кроме того, метод РС позволяет обнаруживать следовые содержания пестицидов на поверхностях графеновых электродов [61–63]. Метод поверхностно-усиленной рамановской спектроскопии (ПУРС) широко используется для обнаружения остатков пестицидов в пищевых продуктах. Метод ПУРС обнаруживает молекулы, адсорбированные на наночастицах металлов (золота, серебра, меди), которые увеличивают интенсивность рамановского сигнала аналита [64]. В [65] количественное определение остатков пестицидов во фруктах было достигнуто с использованием наночастиц серебра в качестве субстрата, усиливающего сигнал ПУРС. Функциональные группы пестицидов, такие, как карбоксильные, гидроксильные, тиоловые или аминные могут прочно связываться с субстратом Au и Ag электродной подложки и вносить вклад в аналитические рамановские сигналы [66]. Более того, РС позволяет охарактеризовать химически функционализированный графен, по полосам D и G графена [67].

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

РФЭС использует рентгеновские лучи для фокусировки на поверхности образца и измеряет кинетическую энергию и количество испускаемых из него электронов [68]. РФЭС использовали для подтверждения присутствия различного состава элементов в графене, подтверждая атомный состав, а также соотношение углерода к кислороду, разделив площадь пиков C1s на площадь пика O1s,

умноженную на отношение сечений фотоионизации [56, 69, 70]. В источнике [53] ОГ был использован метод РФЭС для идентификации присутствующих элементов на поверхности графенового электрода. Несмотря на огромные возможности, основным недостатком РФЭС является дорогостоящее оборудование и необходимость привлечения высококвалифицированного персонала.

Рентгеновская дифракция

РД является ценным аналитическим инструментом для наблюдения интенсивности рассеянных рентгеновских лучей в зависимости от угла рассеяния и характеризует наноконпозиты графена, как интеркалированные, так и расслоенные [71–73]. На рентгенограммах графита и графена имеются отчетливые пики, что позволяет отличить их друг от друга [74]. Подтверждение формирования восстановленного графена методом РД представлены в работе [75]. ВОГ, декорированный TiO_2 [50], наночастицами серебра (рисунок 6) [58] или оксидом кобальта [76], был исследован методом РД для понимания степени формирования ВОГ.

Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье

ИК-Фурье спектроскопия – еще один мощный инструмент для определения химической структуры оксидов углерода [77]. Метод ИК-Фурье спектроскопии применялся для изучения функциональных взаимодействий между графеном и пестицидами, а также для того, чтобы понять характерные функциональные связи, присутствующие в материалах графена. ИК-Фурье спектроскопия показала наличие функциональных групп кислородсодержащего углерода и водорода, усиливающих сигнал для определения пестицидов. Более того, наночастицы серебра усиливали сигнал ВОГ для обнаружения карбарила (рисунок 6) [58]. Кремнезем с графеновым покрытием, приготовленный для определения пестицидов, также исследовали методом ИК-Фурье спектроскопии [56, 78]. В некоторых работах наблюдались

полосы при различных волновых числах, обусловленные поглощением кислородсодержащих функциональных групп ОГ [79, 80].

УФ-спектроскопия

При окислении графена до ОГ с кислородсодержащими функциональными группами, такими как -C-O, -C=O, -COOH, можно наблюдать соответствующие УФ-полосы [80, 81]. С помощью этого метода можно контролировать разницу между степенью окисления ОГ и ВОГ [71, 82, 83].

Трансмиссионная электронная микроскопия высокого разрешения

Атомную структуру и интерфейсы графена можно очень эффективно охарактеризовать с помощью ТЭМВР. Метод использовался для исследования толщины и количества слоев в различных местах образцов графена [84]. Была исследована морфология Fe₂O₃, нанесенного на поверхность графена, и с помощью ТЭМВР был подтвержден размер частиц от 30 до 50 нм [85]. Морфологию ВОГ исследовали с помощью ТЭМВР в работе [47].

Методы, использованные для характеристики графена и его производных композитов, обобщены в таблице 1.

Таблица 1 – Методы, используемые для характеристики графеновых композитов

Методы	Параметры	Ссылка
СЭМ	Структура, размер, форма	[47–54]
ПЭМ	Структура, размер, форма	[50], [55–59]
РС	Структура и качество аналита	[60], [61–67]
РФС	Количественный анализ функциональных групп	[53], [56], [68–70]

Продолжение таблицы 1

РД	Межслойное расстояние	[50], [58], [71–76]
ИК-Фурье спектроскопия	Наличие кислородных функциональных групп	[56], [58], [77–80]
УФ-видимая спектроскопия	Разница между степенью окисления ОГ и ВОГ	[50], [80–83]
ПЭМВР	Структура, размер, форма	[47], [84-85]

1.3.3 Вольтамперометрические методы определения карбаматных пестицидов

Углеродные материалы, особенно графен и его производные (ОГ, ВОГ), за последнее десятилетие зарекомендовали себя высокоэффективными материалами для создания электродов/сенсоров для определения карбаматов в различных объектах окружающей среды и пищевых продуктах [86]. Уникальные свойства материалов на основе графена и его производных способствуют улучшению аналитических и технических характеристик электродов. Однако графен и его производные имеют ряд ограничений, о которых речь пойдет ниже (таблица 2).

Аналитический сигнал карбаматов получают как от самой молекулы, так и от производной формы карбамат-фенола, образующейся после щелочного гидролиза (рисунок 7).

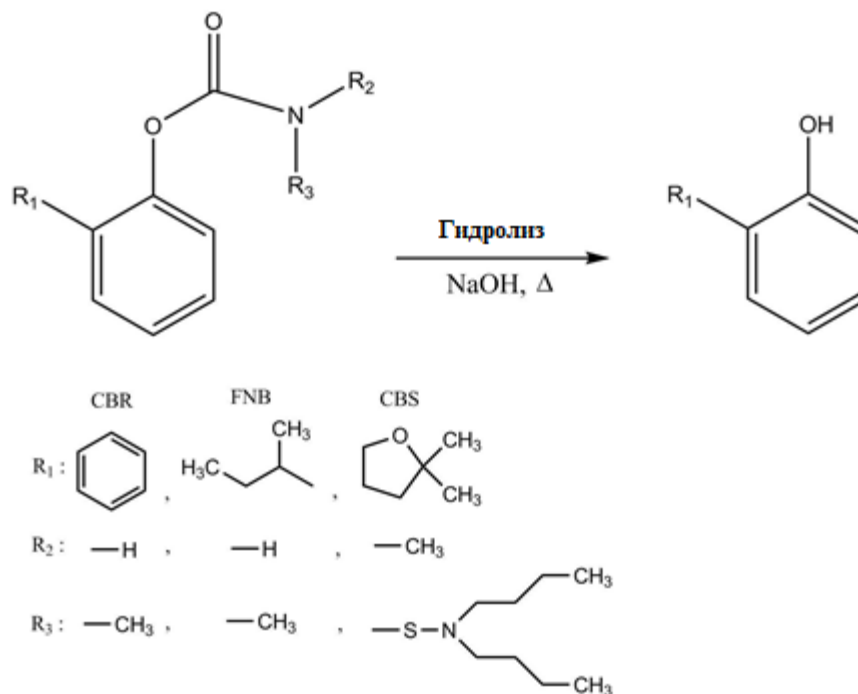


Рисунок 7 – Пример гидролиза некоторых карбаматных пестицидов

Необходимо отметить, что для определения карбаматных пестицидов требуется относительно высокий потенциал окисления ($Ag/AgCl$), который влияет на пределы обнаружения и селективность. Согласно более ранним исследованиям, производные карбаматов, гидролизованные щелочным раствором, демонстрировали гораздо меньший анодный потенциал для быстрого электрохимического определения карбаматов, сводя к минимуму помехи и значительно повышая чувствительность определения [52, 87, 88]. Для определения карбофурана часто используют щелочной гидролиз, поскольку он электрохимически неактивен [87, 88-93].

Для определения карбаматов в пищевых продуктах с помощью электродов на основе графена и его производных используются наночастицы металлов, оксиды металлов, полимеры и, реже, металлоорганические каркасы, благодаря чему

увеличивается как чувствительность определения карбаматов, так и линейный диапазон, а также селективность определения.

- *Электроды на основе графена для вольтамперометрического определения карбаматных пестицидов*

Такие свойства графена, как хорошая электропроводность, непроницаемость для газов и жидкостей, быстрый перенос электронов и превосходная механическая гибкость, положили начало его широкому применению в электрохимическом анализе [94–96]. Кроме того, благодаря большой площади поверхности 2D-листы графена обеспечивают большое количество электроактивных центров, тем самым повышая чувствительность электрохимического определения карбаматов [86].

Как видно из таблицы 3, включение графена в состав модификатора электрода для определения карбаматов применяется редко. Авторами работы [97] разработан одноразовый электрод на основе углеродного электрода с трафаретной печатью (УЭТП) с включением наночастиц MnO_2 и графеновых нанопластинок (ГНП) для одновременного определения трех карбаматных пестицидов – карбарила, фенобукарба и карбосульфана в образцах жасминового риса (рисунок 8). ГНП обладают уникальным размером и морфологией за счет одного или нескольких слоев графитовых плоскостей толщиной в диапазоне 5–10 нм. Однако у ГНП есть недостаток, заключающийся в групповой агрегации между слоями ГНП, вызванной π – π -взаимодействиями. Чтобы избежать такой проблемы, авторы использовали наноматериалы на основе оксидов металлов, нанесенных на поверхность ГНП [98–99]. Так, в работе [97], благодаря включению MnO_2 , был успешно разработан электрод для одновременного обнаружения трёх пестицидов с широким линейным диапазоном 1–30 мкМ для карбарила, 5–80 мкМ для фенобукарба и 50–400 мкМ для карбосульфана. Электрод на основе MnO_2 -ГНП/УЭТП имеет хорошие аналитические характеристики, но стабильность электрода была ограничена.

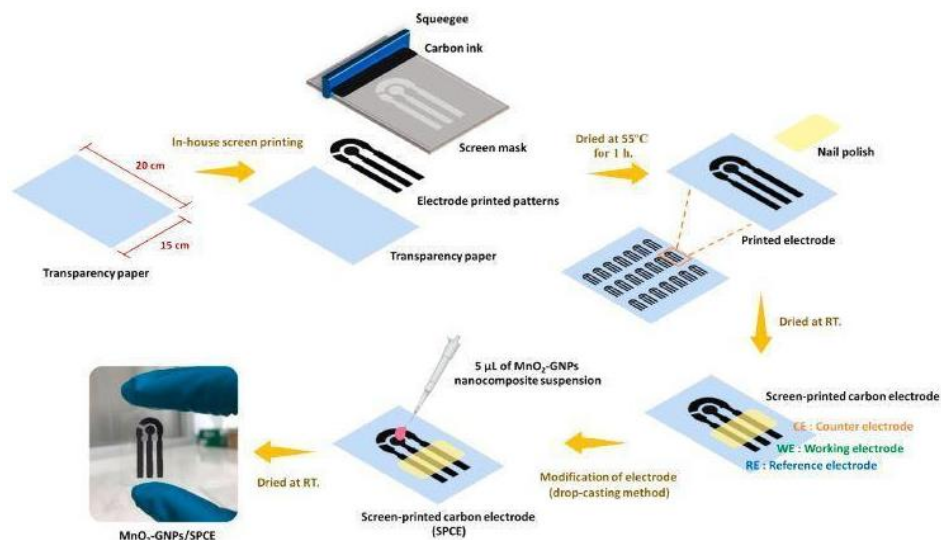


Рисунок 8 – Процедуры изготовления электрода на основе $\text{MnO}_2/\text{ГНП}/\text{УЭТП}$ для одновременного определения карбарила, фенобукарба и карбосульфана (использовано с разрешения [97], Авторские права Эльзеvier Б.В., 2022 г.).

Аналитические сигналы были получены от карбамат-фенолов после щелочного гидролиза трех карбаматных пестицидов (рисунок 9).

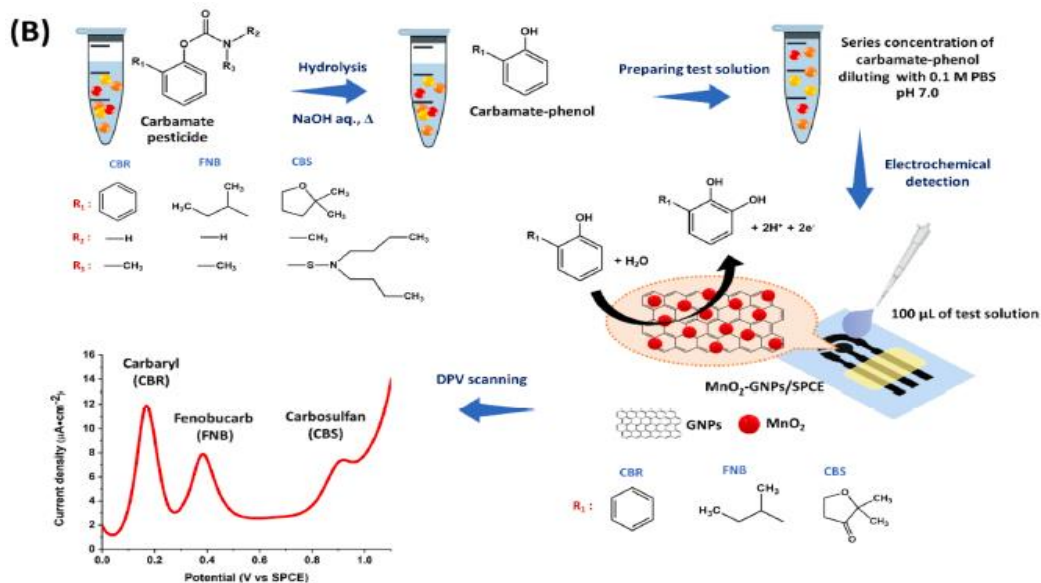


Рисунок 9 – Одноразовая электродная платформа $\text{MnO}_2/\text{ГНП}/\text{УЭТП}$ для одновременного определения карбарила, фенобукарба и карбосульфана (использовано с разрешения [97], авторские права Эльзеvier Б.В., 2022 г.).

Ограниченное использование графена для создания электрохимических сенсоров определения карбаматов можно объяснить его гидрофобностью. Это делает его использование несовместимым с водными растворами электролитов, что создает существенное препятствие в процессе переноса электронов. Кроме того, наличие π - π -укладки в листах графена и электростатического взаимодействия с компонентами матрицы пробы являются одновременно преимуществами и недостатками, поскольку способствуют уменьшению стабильности электродного материала. Некоторые полезные и уникальные свойства графена могут быть реализованы только после его функционализации ионными жидкостями, оксидами металлов или органическими молекулами, содержащие гидроксильные, карбоксильные и аминогруппы. Однако зачастую это очень длительный процесс (в среднем занимает от 10 до 24 часов), что значительно увеличивает время анализа.

- *Электроды на основе оксида графена (ОГ) для вольтамперометрического определения карбаматных пестицидов*

Электроды на основе ОГ для определения карбаматов в пищевых продуктах распространены больше, чем на основе графена (таблица 2). ОГ содержит химически активный кислород в таких функциональных группах, как карбонильная, гидроксильная и эпоксидная, что делает его одним из лучших материалов для создания электродов, поскольку образуются стабильные гидрофильные слои [100–102]. Так, для вольтамперометрического определения карбарила в образцах фруктов была приготовлена суспензия ОГ, диспергированная в ионной жидкости (ИЖ) (а именно гексафторфосфате 1-бутил-3-метилимидазолия ($[Bmim]PF_6$)) [103]. Изготовленный ОГ/ИЖ/СУ электрод показал высокую воспроизводимость, стабильность и селективность благодаря синергетическому эффекту ОГ и ИЖ, которые при совместном использовании увеличивают пиковый ток и снижают потенциал окисления карбарила. Те же свойства ОГ проявляет при создании электродов совместно с наночастицами металлов для определения карбаматов [89,

91]. Еще одним примером внедрения ОГ в состав электрода является создание (МИЛ)Fe)-101 @ОГ/СУ (МИЛ - материал Института Лавуазье) с большой площадью поверхности и высокой каталитической активностью. Поскольку МИЛ(Fe)-101 относится к семейству металлоорганических каркасов (МОК), сенсор без ОГ имеет низкую электропроводность [105]. Благодаря такому сочетанию удалось в оптимальных условиях определить карбарил и карбофуран с низкими пределами обнаружения 1,2 и 0,5 нМ с линейными диапазонами концентраций пестицидов 5–200 нМ и 1–300 нМ соответственно. Однако большинство электродных сенсоров на основе производных графена, несмотря на хорошие аналитические характеристики, имеют относительно низкую стабильность и достаточно сложную конструкцию.

Таким образом, включение ОГ в состав модификатора электродной поверхности позволяет улучшить его электрохимические свойства, поскольку уникальной особенностью ОГ по сравнению с графеном является растворимость в различных растворителях. Однако некоторые аспекты (механизмы окисления-восстановления аналитов и строение электродной поверхности) требуют более детального исследования. Например, долгое время не существовало точной модели химической структуры ОГ, хотя известно, что ОГ представляет собой бесконечно тонкий лист окисленного графита [105]. В настоящее время предложен ряд структурных моделей, таких как модель Лерфа-Клиновского (наиболее приемлемая в настоящее время) [106], Шольца-Бёма [107], Рюсса [108], Декани [76] и др. Материалы на основе ОГ трудно охарактеризовать из-за их аморфного и нестехиометрического атомного состава.

- *Электроды на основе восстановленного оксида графена (ВОГ) для вольтамперометрического определения карбаматных пестицидов*

Электродные материалы с включением ВОГ для определения карбаматов представляют собой большой класс графеновых материалов (см. таблицу 2). ВОГ стал хорошим компромиссом между графеном и ОГ, поскольку он имеет свойства,

аналогичные графену, и его легко получить в нужных количествах, используя различные методы, описанные в разделе 1.3.2. ВОГ имеет большую площадь поверхности и высокую электропроводность, но для повышения скорости электронного переноса и чувствительности определения его часто включают в состав электродного материала вместе с наночастицами металлов [109, 110], оксидами металлов [52, 58], сульфидами металлов [92] и полимерами [93].

ВОГ и НЧ Au вместе с молекулярно-импринтированным полимером (МИП) использовались в качестве модификаторов поверхности стеклоуглеродного электрода (СУЭ) [80]. МИП были приготовлены на поверхности электрода с использованием карбофурана в качестве молекулы-матрицы, метакриловой кислоты в качестве функционального мономера и этиленгликольмалеикрозинатакрилата (ЭГМРА) в качестве сшивающего агента. Но, как известно, МИП вызывает плохую адгезию и малоинтенсивный электрохимический сигнал, и в этом отношении наночастицы ВОГ@Au проявляют отличный синергетический эффект, позволяющий избежать этих проблем. МИП/ВОГ@Au/СУЭ показал высокую адсорбционную способность и хорошую селективность и был успешно применен для обнаружения карбофурана в капусте и огурцах. Однако такой датчик достаточно дорог для массового производства.

ВОГ часто используется вместе с НЧ Au. НЧ ВОГ@Au использовались вместе с 4-гидрокситиофенолом (4-ГТФ) в работе [109]. Электрод разрабатывался поэтапно - слой за слоем. Сначала 4-ГТФ самоорганизовывался на поверхности модифицированного слоя НЧ Au с помощью связей Au-S, после этого 4-ГТФ самоорганизовывался вокруг карбофурана с помощью водородных связей (рисунок 10). Наконец, мембрану карбофурана МИП готовили электрополимеризацией, а молекулы матрицы вымывали этанолом (75 об. %) и 0,4 моль·л⁻¹ раствором NaOH (25 об. %). Данный электрод продемонстрировал отличные аналитические

характеристики, но с относительно низкой стабильностью. Электрод был стабилен всего 14 дней.

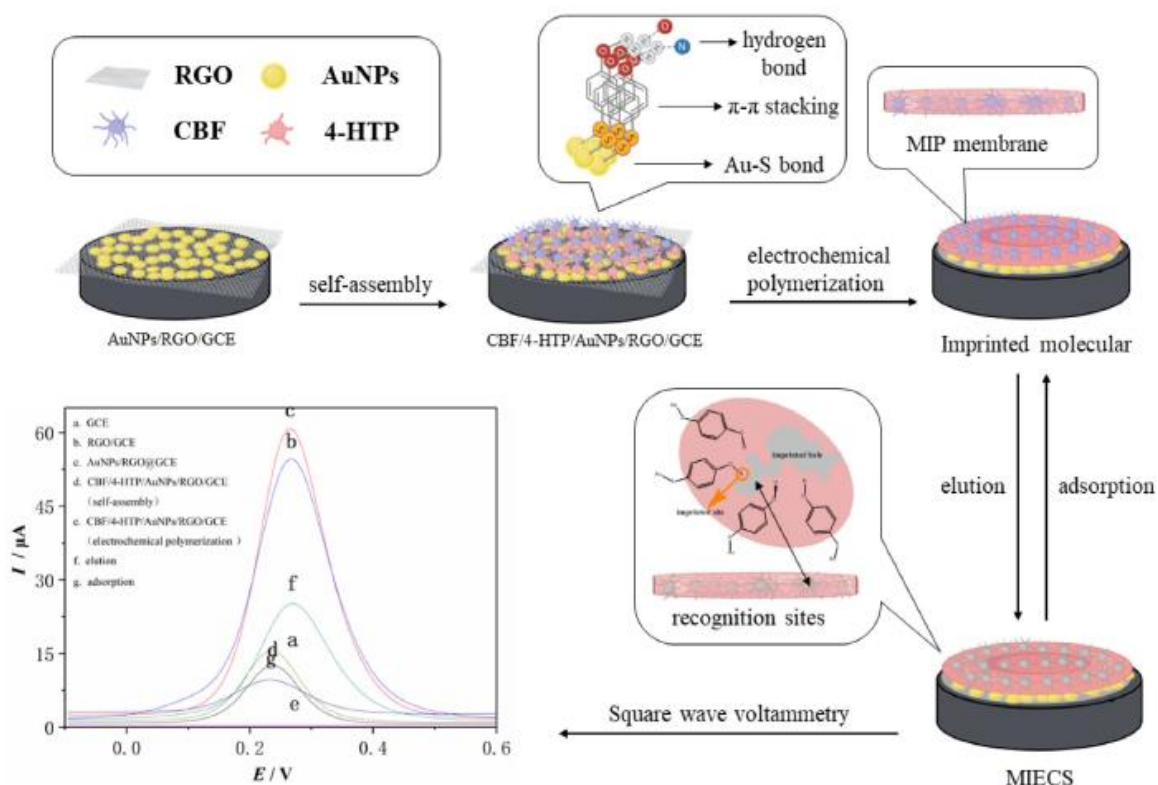


Рисунок 10 – Подготовка и характеристика молекулярно-импринтированного электрода (использовано с разрешения [109], авторские права принадлежат Эльзевир Б.В., 2022 г.).

Помимо использования ВОГ с наночастицами металлов, также используются оксиды металлов. $\text{CoO}/\text{ВОГ}/\text{СУЭ}$ был разработан для одновременного определения карбофурана и карбарила в образцах винограда, апельсинов, томатов и капусты [52]. Электрод показал широкий линейный диапазон концентраций 0,2–70 мкМ для карбофурана и 0,5–200 мкМ для карбарила. Предел обнаружения составлял 4,2 мкг/л для карбофурана и 7,5 мкг/л для карбарила. CoO и ВОГ продемонстрировали высокую каталитическую активность и чувствительность к карбаматам. Наряду с оксидами металлов описано также использование сульфида гадолиния и ВОГ [86]. $\text{Gd}_2\text{S}_3/\text{ВОГ}$ готовили одностадийным гидротермальным методом без использования

поверхностно-активных веществ (ПАВ) и дополнительного восстановителя для определения карбофурана (рисунок 11). ВОГ выступал в качестве высокопроводящего, прочного и электрохимически активного субстрата, а Gd_2S_3 /ВОГ, как и в [52], продемонстрировал повышенную каталитическую активность и отличную проводимость благодаря синергетическому эффекту между Gd_2S_3 и ВОГ. Разработанный сенсор имеет низкий предел обнаружения 0,0128 мкМ при линейном диапазоне концентраций 0,001-1381 мкМ, однако информация о селективности данного сенсора отсутствует.

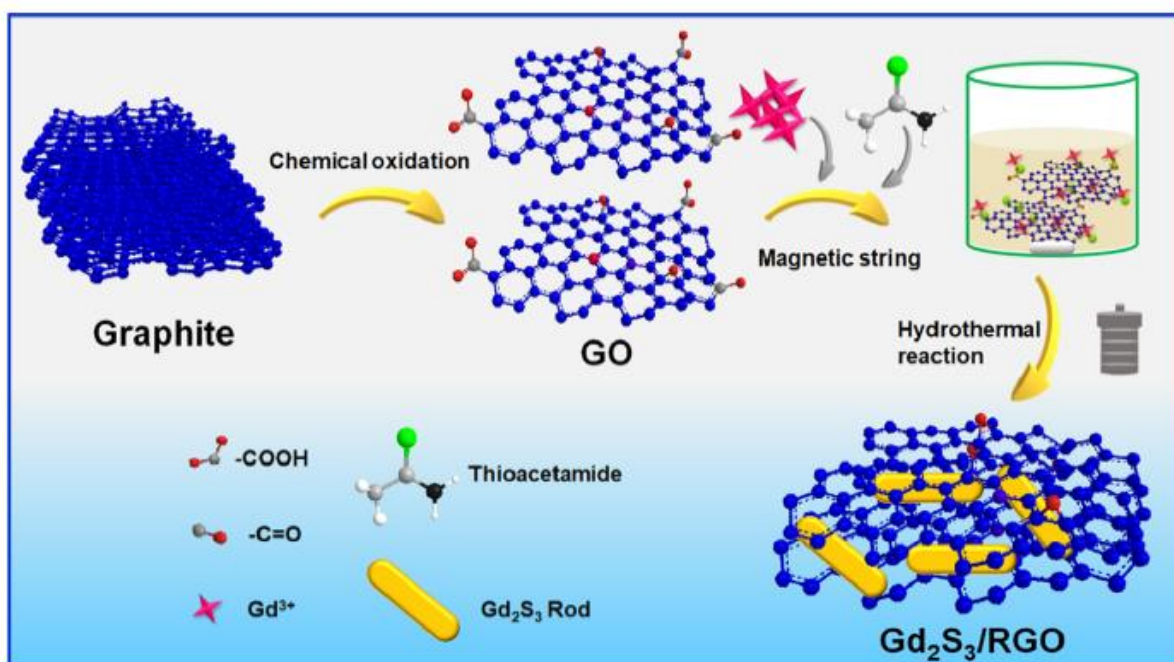


Рисунок 11 – Формирование композита Gd_2S_3 /ВОГ одностадийным гидротермальным методом (использовано с разрешения авторов [91], авторские права принадлежат АЦС Публикэйшнс, 2021 г.).

Тем не менее работ, в которых в качестве единственного модификатора использовался бы только ВОГ, практически нет, поскольку такой сенсор обычно обладает недостаточными аналитическими характеристиками, а именно воспроизводимостью и чувствительностью.

ВОГ достаточно успешно используется, как показано выше, для включения в модификаторы электродов благодаря своим уникальным свойствам [111, 112]. В частности, синергетические эффекты, возникающие в результате взаимодействия различных соединений с ВОГ, весьма разнообразны и, как было обнаружено, очень полезны при определении карбаматных пестицидов. Но в то же время существенным недостатком получения подобных электродов является длительное время изготовления (время получения электродов достигает 29 часов) [110]. Очевидно, что этот подход требует дальнейшего совершенствования и новых методов получения ВОГ.

Таким образом показано, что материалы на основе графена, ОГ и ВГО часто используются для создания электродов для определения карбаматов в пищевых продуктах. Включение в электроды на основе графена и его производных наночастиц металлов, оксидов металлов, полимеров и т.п. повышает его электропроводимость и каталитическую активность, влияя на чувствительность и селективность композитов по отношению к пестицидам. Однако использование графена и его производных в качестве самостоятельного чувствительного материала с достаточными аналитическими характеристиками требует дальнейшего развития. Кроме того, разработанные к настоящему времени сенсоры требуют доработок по двум пунктам: (1) разработка стабильных материалов с равномерным и контролируемым распределением основных материалов в композиционном материале и (2) создание экономически эффективных электродов на основе графена и его производных.

Таблица 2 – Определение карбаматных пестицидов с использованием электродов на основе графена и его производных

Графеновые композиты	Электродная подложка	Чувствительные материалы	Карбаматные пестицид(ы)	Метод	Линейный динамический диапазон, мкмоль·л ⁻¹	Предел обнаружения, мкмоль·л ⁻¹	Аналитические характеристики		Характеристики электрода		Образец	Ссылка
							Преимущество	Недостаток	Преимущество	Недостаток		
Графен	УЭТП	MnO ₂	Карбарил, карбосульфат, фенобукарб	ДИВ	^a 1–40 ^c 50–600 ^d 5–150	^a 0.30 ^c 14.90 ^d 1.30	B, C, D	T	J	X, Y	Рис «Жасмин»	[97]
	СУЭ	МИП/ИЖ -Au/XЗ- AuPt НЧ	Карбарил	ДИВ	0.030–6.0	0.008	A, B, C, D	–	–	X, Y, Z	капуста, яблочная кожура	[113]
3D графен	СУЭ	Au	Карбарил	ДИВ	0.004–0.3	0.0012	A, B, C, D	–	–	X, Y, Z	персик, яблоко, виноград, помидор, огурец	[114]
ОГ	СУЭ	Ag	Карбофуран	Амп	1–1000	0.01	A, B, C	W	E, J	Y	сельдерей, салат	[104]
	УЭТП	Au НЧ	Карбофуран	ДИВ	1–30 30–250	0.22	B, C	T, W	–	X, Y, Z	огурец, рис	[89]
	Pt диск (Графитовый	Карбофуран	ПУВ	5.0–95	0.009	A, C, D	–	E	Y, Z	морковь, помидор	[90]

Продолжение таблицы 2

	СУЭ	35МИЛ (Fe)-101	Карбарил Карбофуран	ДИВ	^a 0.001–0.3 ^b 0.005–0.2	^a 0.0005 ^b 0.0012	A, B, C, D	–	–	X, Y, Z	огурец, апельсин, помидор, капуста	[105]
	СУЭ	ИЖ	Карбарил	ПУВ	0.10–12.0	0.02	A, B, C, D	–	E, F, J	–	помидор, виноград	[103]
	ПЭТ	ПЭДОТ/П СС	Карбофуран	ЛСВ	1–90	0.1	B, C, D	T	E	Y, Z	помидор, вино	[91]
	ЛБА	–	Карбарил	ДИВ	1–6	0.07	A, D	U, V	E, J	Y	яблочный сок	[115]
	УПЭ	Гемин /никель (II) 1,48,11,15 ,18,22,25- октабуток си- 29H,31H- фталоциа ниновый комплекс	Карбофуран	Амп	5.0– 140	1.67	B, C, D	T	–	X, Y, Z	морковь, почва	[116]
ВОГ	ПЭТ	–	Карбарил	ЛСВ	1.2–640	0.49	B, C	T, W	J	X, Y	яблочный и апельсиновый соки	[51]
	СУЭ	СоО	Карбарил Карбофуран	ДИВ	^a 0.0025– 0.99 ^b 0.0009– 0.32	^a 0.037 ^b 0.019	A, B, C, D	–	F	X, Z	виноград, апельсин, помидор, капуста	[52]

Продолжение таблицы 2

СУЭ	Cu/CuO- Ag	Карбарил	ДИВ	0.05–20.0	0.005	A, B, C, D	–	–	X, Y, Z	виноград, апельсин, помидор, капуста	[58]
СУЭ	Gd ₂ S ₃	Карбофуран	ДИВ	0.001–138 1	0.012	A, B, D	V	F, J	X	картофель	[92]
ИГО	ПДДА/Н ЧМ/ПСС	Карбофуран	ДИВ	0.83–11.4	0.407	B	T, V, W	–	X, Y, Z	почва	[93]
СУЭ	Au НЧ/4- ГТФ	Карбофуран	ПУВ	0.001–10	0.00033	A, B, C, D	–	F	X, Z	апельсин, кукурузная мука, вигна, картофель	[109]
СУЭ	МИП/ВОГ @Au	Карбофуран	ДИВ	0.05–20	0.02	A, B, C, D	–	, J	X	капуста, огурец	[110]
УЭТП	Мицелляр ный ЦГАБ	Карбофуран	ПУВ	0.18–90	0.045	, B, C	W	J	X, Y	соевые бобы, рис, помидоры	[117]

a – карбарил; b – карбофуран; c – карбосульфат; d – фенбукарб

Аналитические характеристики

Преимущества: **A** - низкий предел обнаружения; **B** - широкий линейный динамический диапазон; **C** - селективный электрод; **D** - высокая воспроизводимость

Недостатки: **T** - высокий предел обнаружения; **U** - узкий линейный динамический диапазон; **V** - неселективный электрод; **W** - низкая воспроизводимость

Характеристики электрода

Преимущества: **E** - легкая подготовка модификатора; **F** - долгосрочная стабильность; **J** - низкая цена

Недостатки: **X** - подготовка комплексного модификатора; **Y** - краткосрочная стабильность; **Z** – высокая цена

Итоги литературного обзора

В данном литературном обзоре обобщена информация по использованию графена и его производных для электрохимического определения карбаматных пестицидов. Материалы на основе графена и его производных более пригодны для электрохимического определения пестицидов, когда в них включены наночастицы, поскольку это увеличивает электропроводимость и каталитическую активность материала. Электроды из ВОГ более предпочтительны для вольтамперометрического определения карбаматных пестицидов в продуктах питания и пробах окружающей среды благодаря их электропроводимости и стабильности.

Лазерное восстановление позволяет точно контролировать процесс восстановления, создать необходимую геометрию электрода для миниатюрных электродных устройств с возможностью удаления кислородсодержащих групп с поверхности электрода по сравнению с химическим восстановлением, в котором используются потенциально опасные химические растворители. Субстратная подложка из ПЭТ обладает гибкими свойствами. Кроме того, вторичное использование ПЭТ, например, пластиковые бутылки, позволяет удешевить электродный материал. В целом, использование лазерного восстановления ОГ на подложке из ПЭТ предлагает уникальные преимущества с точки зрения скорости изготовления электродов и дешевизны конечного продукта – электрода на основе ВОГ.

Глава 2. Материалы и методы

2.1 Материалы и реагенты

Для изучения электрохимических свойств карбарила использовали следующие реактивы: оксид графена 4 мг/мл («Graphenea», Италия), карбарил $C_{12}H_{11}NO_2$ («Sigma-Aldrich», США), этанол очищенный 96% C_2H_5OH (ГОСТ Р 51723-200, Россия), полиэтилентерефталат (ПЭТ) (бутылки из-под минеральной воды, Томск, Россия), лента медная (ЭЛГРАД Томск, Россия), проволока медная (ЭЛГРАД Томск Россия), калий хлористый KCl (ГОСТ 4568-95, Россия), лента углеродная (Цзянсу, Китай), серная кислота H_2SO_4 (ГОСТ 4204-77), гидроксид калия KOH (ГОСТ 9285-78), азотная кислота HNO_3 (стандарт-титр, Россия), уксусная кислота ледяная CH_3COOH (Россия), кислота борная H_3BO_3 (Лабтех, Россия).

Для изучения электрохимических свойств карбосульфана использовали следующие реактивы: оксид графена 4 мг/мл (Sigma Aldrich, США), карбосульфан $C_{20}H_{32}N_2O_3$ 98% (Sigma. Aldrich, США), метанол очищенный 98% CH_3OH (Sigma-Aldrich, США). США), хлорид калия KCl (ГОСТ 4568-95, Россия), лента угольная (Цзянсу, Китай), серная кислота H_2SO_4 (стандарт-титр, Россия), гидроксид калия KOH (ГОСТ 9285-78), азотная кислота HNO_3 (стандартный титр, Россия), нитрат калия KNO_3 (ГОСТ 4217-77, Россия), гидроксид натрия NaOH (Лабтех, Россия), метол (ГОСТ 25664-83, Россия), нитрат серебра $AgNO_3$ (ГОСТ 127775, Россия). Все растворы, использованные в экспериментах, были приготовлены на деионизированной воде.

2.2 Приготовление рабочих и вспомогательных растворов, растворов модификаторов

Рабочий раствор карбарила готовили растворением навески карбарила $0,0200 \pm 0,0005$ г в смеси 96%-ного этанола и деионизированной воды (1:1) в мерной колбе вместимостью 5 см³. Раствор карбарила хранили в холодильнике при +4 °С в течение недели.

Рабочий раствор карбосульфана готовили растворением навески карбосульфана $0,0350 \pm 0,0005$ г в метаноле (98%) в мерной колбе вместимостью 10 см³. Раствор карбосульфана хранили в холодильнике при +4 °С в течение недели.

Раствор хлорида калия. Для приготовления раствора хлорида калия с молярной концентрацией 0,1 моль/л в мерную колбу вместимостью 100 см³ переносили $0,7460 \pm 0,0100$ г хлорида калия и доводили объем до метки деионизированной водой. Раствор хлорида калия хранили в стеклянной таре при комнатной температуре в защищенном от солнечных лучей месте.

Раствор гидроксида калия. Для приготовления раствора гидроксида калия с концентрацией 0,1 моль/дм³ в мерную колбу вместимостью 100 см³ переносили $0,5610 \pm 0,0100$ г гидроксида калия и доводили объем до метки деионизированной водой. Раствор гидроксида калия хранили в стеклянной таре при комнатной температуре в защищенном от солнечных лучей месте.

Фосфатный буферный раствор (ФБР) с рН 6,86. Для приготовления рабочего раствора фосфатного буферного раствора с рН 6,86 брали $28,80 \pm 0,01$ г Na₂HPO₄ и $11,45 \pm 0,01$ г KH₂PO₄, переносили в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и объем доводили до метки деионизированной водой. Фосфатный буферный раствор хранили в стеклянной таре при комнатной температуре.

Раствор гидроксида натрия. Для приготовления раствора гидроксида натрия с мольной концентрацией $0,1 \text{ моль/дм}^3$ в мерную колбу вместимостью 100 см^3 переносили $0,40 \pm 0,01 \text{ г}$ гидроксида натрия и доводили объем до метки деионизированной водой. Раствор гидроксида натрия хранили при комнатной температуре в защищенном от солнечных лучей месте.

Раствор нитрата калия. Для приготовления раствора нитрата калия с мольной концентрацией $0,1 \text{ моль/дм}^3$ в мерную колбу вместимостью 100 см^3 переносили $1,01 \pm 0,01 \text{ г}$ нитрата калия и доводили объем до метки деионизированной водой. Раствор нитрата калия хранили в мерной колбе при комнатной температуре в защищенном от солнечных лучей месте.

Раствор азотной кислоты. Раствор азотной кислоты с молярной концентрацией $0,1 \text{ моль/дм}^3$ готовили из стандарт-титра путем переноса содержимого ампулы в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 , доводили объем до метки деионизированной водой. Раствор азотной кислоты хранили в мерной колбе при комнатной температуре в защищенном от солнечных лучей месте.

Раствор серной кислоты. Для приготовления раствора серной кислоты с молярной концентрацией $0,1 \text{ моль/дм}^3$ готовили из стандарт-титра путем переноса содержимого ампулы в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 , доводили объем до метки деионизированной водой. Раствор серной кислоты хранили в мерной колбе при комнатной температуре в защищенном от солнечных лучей месте.

Раствор смеси $0,1 \text{ моль/дм}^3$ гексацианоферрата (II) калия ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) и $0,1 \text{ моль/дм}^3$ гексацианоферрата (III) калия ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносили $4,2180 \pm 0,0005 \text{ г}$ гексацианоферрата (II) калия трехводного и $3,2880 \pm 0,0005 \text{ г}$ гексацианоферрата (III) калия. В колбу вносили деионизированную воду $\frac{1}{2}$ объема и растворяли соли, далее вносили деионизированную воду до метки мерной колбы.

Раствор гексаамминрутения хлорид ($\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$). Для приготовления раствора гексаамминрутения с мольной концентрацией 1 ммоль/дм^3 $0,0070 \pm 0,0005 \text{ г}$ гексаамминрутения хлорида переносили в мерную колбу вместимостью 25 см^3 . В колбу вносили деионизированную воду $\frac{1}{2}$ объема и растворяли соль, далее вносили деионизированную воду до метки мерной колбы.

2.3 Изготовления сетчатого и плоского электродов на основе графена и ПЭТ

Лазерный гравёр мощностью 3000 мВт (Китай) являлся универсальным инструментом для изготовления электродов на ПЭТ сетчатой и плоской формы для определения карбаматных пестицидов.

Этапы изготовления электродов:

Подготовка дизайна. Проектирование размеров и геометрии сетчатых и плоских электродов с помощью программного обеспечения автоматизированного проектирования (Laser engraving machine V1.8 software).

Выбор подходящего количества оксида графена для изготовления электрода. В качестве субстратной подложки электродов использовали ПЭТ с размерами $5 \times 25 \text{ мм}^2$.

После завершения проектирования и калибровки гравера, ОГ осторожно помещали на подложку из ПЭТ, высушивали и устанавливали под источник лазерного излучения.

Изготовление электрода сетчатой формы из ВЛОГ

В качестве подложки для нанесения ОГ использовали лист ПЭТ размером $5 \times 25 \text{ мм}^2$ с толщиной $0,1 \text{ мм}$. Затем ПЭТ промывали этанолом и сушили при комнатной температуре ($22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$). Предварительно раствор ОГ с концентрацией 2 мг/см^3 обрабатывали ультразвуком в течение 20 минут . 200 мкл раствора ОГ (2 мг/см^3) наносили методом распыливания на поверхность ПЭТ и тщательно высушивали в течение 2 часов при комнатной температуре $22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

Преобразование ОГ в восстановленную форму осуществляли с помощью лазерного излучения с мощностью 600 мВт при длине волны 405 нм. Расстояние между электродом и лазерной головкой составило 5 мм в целях предотвращения возгорания ПЭТ во время восстановления ОГ. После изготовления электрода размер рабочей сетки составил 12,57 мм², которую промывали деионизированной водой. К рабочей поверхности электрода из ВЛОГ прикрепляли медную проволоку с помощью углеродного скотча для обеспечения контакта. Электропроводимость электрода контролировали с помощью мультиметра (UNI-T UT89XD, Китай).

Схема изготовления сетчатого и плоского электродов из ВЛОГ представлена на рисунке 12. Наглядная фотография внешнего вида сетчатого электрода из ВЛОГ представлена на рисунке 13 А.

- *Изготовление электрода плоской формы на основе ВЛОГ*

200 мкл раствора ОГ (2 мг/см³) после обработки ультразвуком наносили на подложку из ПЭТ методом раскапывания с последующей сушкой в течение 2 часов перед лазерным восстановлением. Восстановление ОГ проводили с помощью лазерного излучения мощностью 400 мВт при длине волны 405 нм. Во время процесса восстановления лазерная головка и электрод находились на расстоянии 5 мм, чтобы предотвратить возгорание подложки из ПЭТ. После этого область лазерного воздействия тщательно промывали деионизированной водой. К рабочей поверхности электрода из ВЛОГ прикрепляли медную проволоку с помощью углеродного скотча для обеспечения контакта. Электропроводимость электрода контролировали с помощью мультиметра (UNI-T UT89XD, Китай).

Наглядная фотография внешнего вида плоского электрода из ВЛОГ представлена на рисунке 13 Б.

- *Модификация поверхности плоского электрода на основе ВЛОГ наночастицами серебра (НЧ Ag)*

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 сульфатной соли N-метиламинофенола (метола). Смесь выдерживали на рабочей поверхности электрода из ВЛОГ в течение 5 минут, затем трижды промывали дистиллированной водой объемом 1 см³.

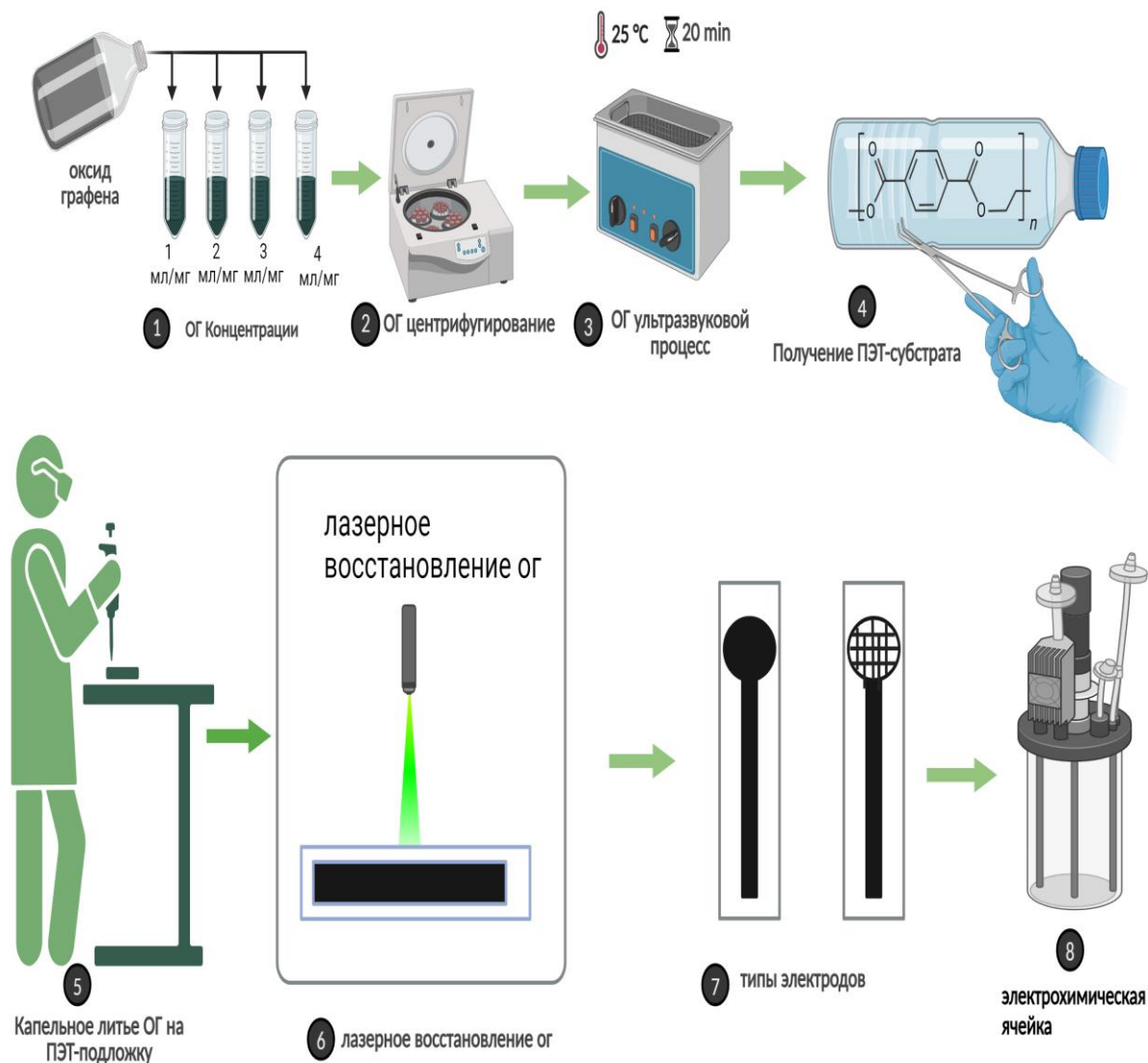


Рисунок 12 – Схематическая иллюстрация изготовления сетчатого и плоского электродов из ВЛОГ.

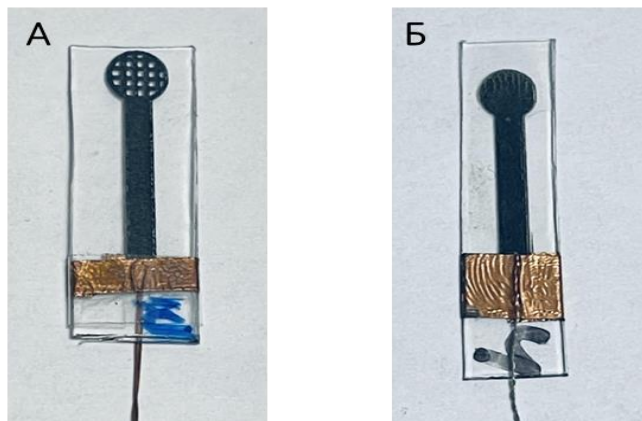


Рисунок 13 – Фотоизображения наглядного вида сетчатого (А) и плоского (Б) электродов из ВЛОГ.

2.4 Методы исследования морфологии поверхности графеновых электродов

Сканирующая электронная микроскопия. Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) EVO 50 (Zeiss, Германия) и автоэмиссионный СЭМ высокого разрешения Apreo 2 S (Thermo Fisher Scientific, США), работающий при ускоряющем напряжении 20 кВ, и СЭМ (Vega 3Н, Tescan, Брно, Чехия) использовали для изучения морфологии поверхности графеновых электродов. Все эксперименты по СЭМ проводили в Томском государственном университете (г.Томск, Россия).

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия. Для качественного анализа электродов использовали энергодисперсионный спектрометр (ЭДС) INCA Energy system (Oxford Instruments, Великобритания), установленный на СЭМ EVO 50. Все эксперименты по ЭДС проводили в Томском государственном университете (г.Томск, Россия).

Рамановская спектроскопия. В данной работе для обнаружения карбаматных пестицидов использовали рамановскую спектроскопию (Thermo Fisher Scientific, США) с длиной волны лазера 532 нм в качестве источника фотовозбуждения, со спектральным диапазоном 600-2200 см⁻¹, объективом 50-100 и мощностью 0,6 мВт.

Все рамановские спектры записывали в Томском государственном университете (Томск, Россия).

УФ/ВИД-спектрофотометрия. В данной работе спектрофотометр Agilent Care 60 (Thermo Fisher Scientific, UAS) использовали для регистрации спектров поглощения оксида графена и карбаматных пестицидов.

Электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС). В данной работе использовали PalmSen 4 (Нидерланды) для изучения импедансных спектров электродов из ВЛОГ.

2.5 Вольтамперометрические измерения

Все электрохимические измерения проводились с использованием вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала.

Трехэлектродная ячейка состояла из рабочего электрода из ВЛОГ или ВЛОГ/НЧ Ag, платиновой проволоки в качестве вспомогательного электрода, хлоридсеребряного электрода в качестве электрода сравнения. Электроды подключали к вольтамперометрическому анализатору Palm Sens 4 (Нидерланды).

Программное обеспечение

В данной работе для анализа графиков и проектирования электродов использовались программы Origin, AutoCAD, Coreldraw 4.0, Paint.

Глава 3. Результаты и их обсуждение

3.1 Разработка сетчатого электрода из ВЛОГ для определения карбарила

3.1.1 Характеристика морфологии поверхности электрода из ВЛОГ

Морфологические свойства изготовленного сетчатого электрода из ВЛОГ исследовали с помощью СЭМ. На рисунке 14 А показаны СЭМ-изображения электрода из ОГ до лазерной обработки, который имеет гладкую структуру поверхности, похожую на шелк. Однако электрод из ВОГ, полученный с помощью лазерной обработки, показанный на рисунке 14 В, демонстрирует ожидаемые листовидные поверхности со складками и складчатыми участками, подходящими для адсорбции молекул карбарила. На рисунке 14 В показан сетчатый электрод ВЛОГ, на котором чередуются электроактивные микроразмерные зоны сетки ВЛОГ и зоны ПЭТ. Эти наблюдения можно объяснить наличием sp^3 -атомов углерода и образованием кислородсодержащих функциональных групп в базисных плоскостях, а также различными структурными дефектами ОГ [118]. Восстановление кислородсодержащих функциональных групп, расположенных в базисной плоскости sp^2 -углерода, позволяет скреплять ламели листов ВЛОГ за счет слабых сил Ван-Дер-Ваальса. Следовательно, листы ВЛОГ сильно агрегированы, как показано на изображении СЭМ на рисунке 14 В [119].

Электроды 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.

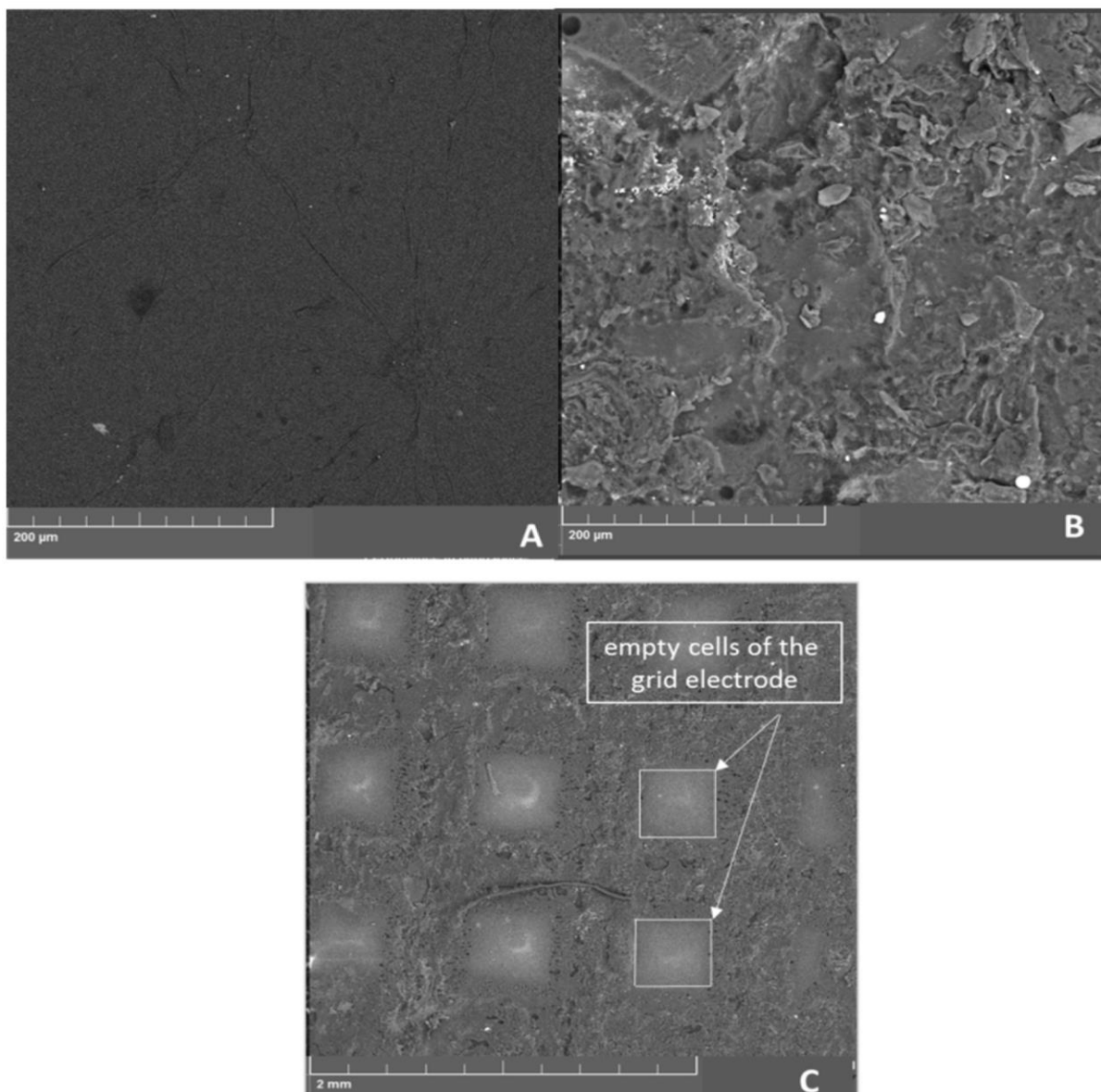


Рисунок 14 – СЭМ-микрофотографии (А) электрода из ОГ; (В) сетчатого электрода из ВЛОГ с высоким разрешением; (С) сетчатого электрода из ВЛОГ с низким разрешением.

3.1.2 Характеристика сетчатого электрода из ВЛОГ рамановской спектроскопией

На рисунке 15 представлены спектры комбинационного рассеяния ОГ и ВЛОГ, дающие информацию о структурных нарушениях, кристаллизации, дефектах

и качестве углеродных материалов при окислении, а затем восстановлении образцов. Спектры Рамановского рассеяния углеродных материалов обычно показывают два основных пика: 1) режим колебаний кислородсодержащих атомов (полоса D) и 2) режим колебаний атомов углерода sp^2 (полоса G) [120]. Полоса D ОГ обнаружена при 1231 см^{-1} , что, обусловлено колебаниями кислородных фрагментов, а полоса G – при 1441 см^{-1} - растяжением связи C–C [121]. После восстановления ОГ полосы D и G смещаются до 1236 см^{-1} и 1449 см^{-1} соответственно. Наблюдаемое соотношение интенсивностей (I_D/I_G) для ОГ составило 0,93. Замечено, что для восстановленного лазером ОГ соотношение I_D/I_G увеличивается до 1,06, что указывает на уменьшение содержания ОГ [122]. Другая причина увеличения соотношения пиковых интенсивностей может быть связана с более сильными колебаниями атомов углерода в sp^2 состоянии для ВЛОГ, что приводит к более крупным структурным дефектам [123]. Соотношение I_D/I_G выше для ВОГ, что указывает на уменьшенный размер домена sp^2 [43]. Таким образом, эти результаты подтверждают успешное восстановление ОГ до восстановленного состояния (ВЛОГ).

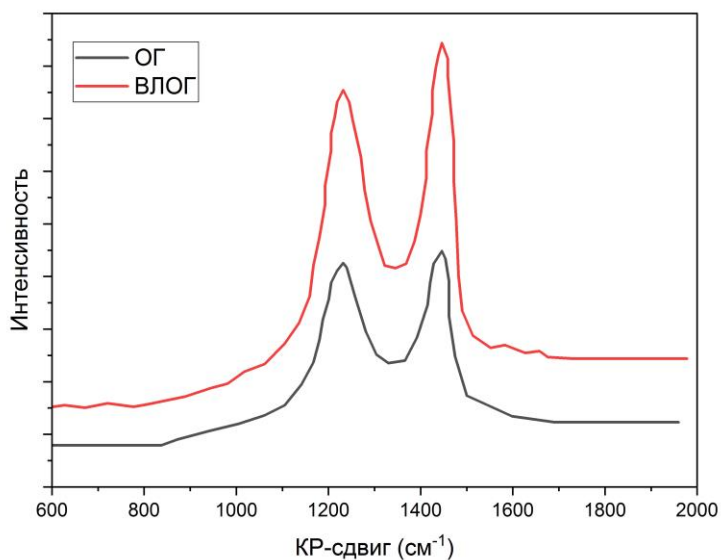


Рисунок 15 – Спектры рамановского рассеяния электрода из ВЛОГ

Электрохимическое поведение плоского и сетчатого электродов из ВЛОГ исследовали методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) с использованием окислительно-восстановительной пары $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ($0,01 \text{ моль/дм}^3$) в фоновом электролите KCl $0,1 \text{ моль/дм}^3$ при скорости сканирования аотенциала 100 мВ/с (рис. 16). Сеточное распределение зон ВЛОГ влияет на фронт диффузии электроактивного вещества к поверхности электрода, а также на электрохимическую чувствительность регистрации сигналов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ [124].

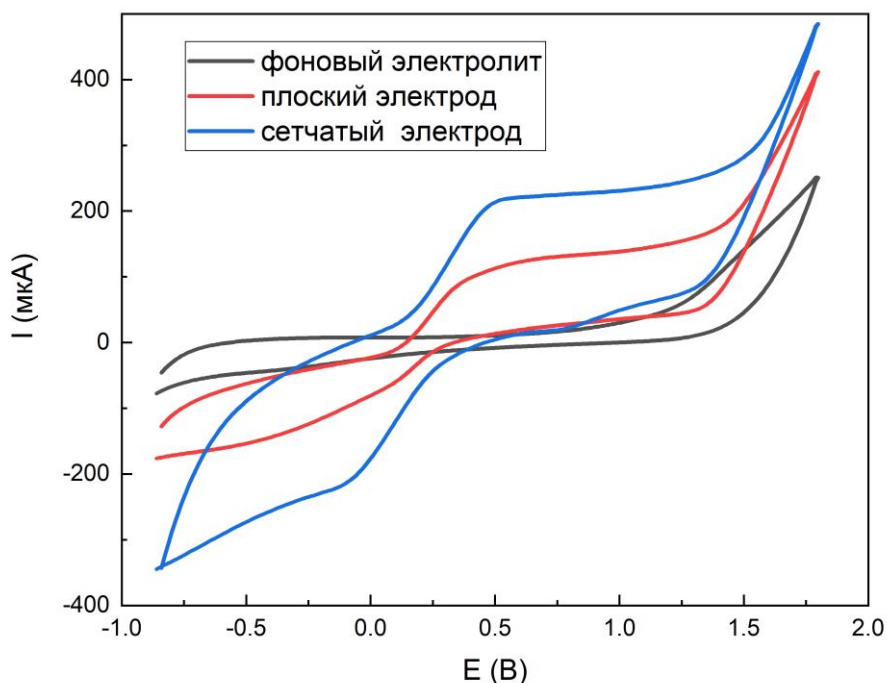


Рисунок 16 – Циклические вольтамперограммы раствора $0,01 \text{ моль/дм}^3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ в $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ KCl}$ на плоском и сетчатом электродах из ВЛОГ при скорости развертки потенциала 100 мВ/с .

Сетчатая форма электрода из ВЛОГ позволяет регистрировать более интенсивные окислительно-восстановительные токи $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ($0,1 \text{ моль/дм}^3$) по сравнению с плоским электродом из ВЛОГ (рисунок 16) за счет увеличения электроактивной площади поверхности электрода. Электроактивную площадь

рассчитывали по уравнению Рэндлса-Шевчика с учетом анодных токов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (уравнение 1) [125]:

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

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

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.

На рисунке 17 представлены зависимости окислительно-восстановительных токов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ от квадратного корня из скорости развертки потенциала на плоском (А) и сетчатом (Б) электродах из ВЛОГ.

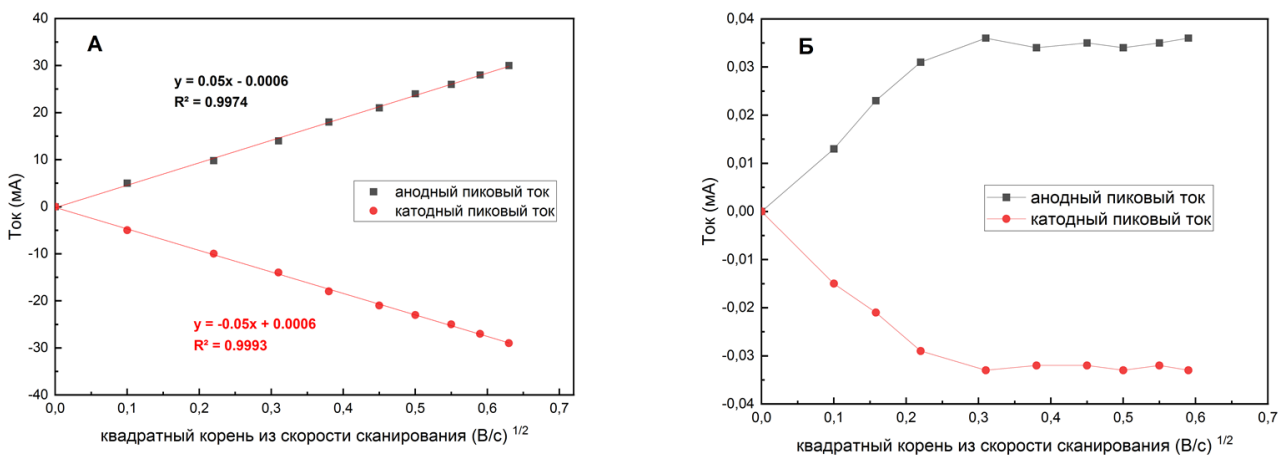


Рисунок 17 – Зависимости токов окислительно-восстановительных пиков ЦВА 0,01 моль/дм³ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ в 0,1 моль/дм³ КСl от квадратного корня из скорости

развертки потенциала для электродов из ВЛОГ плоской формы (А) и сетчатой формы (Б) .

Для плоского электрода из ВЛОГ наблюдается линейная зависимость пиковых токов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ от квадратного корня из скорости развертки потенциала, что характерно для процессов, контролируемых диффузией (Рисунок 17 А). Для сетчатого электрода ВЛОГ зависимость пиковых токов окислительно-восстановительного потенциала от квадратного корня из скорости сканирования потенциала имеет более сложный характер (Рисунок 17 Б). Это можно объяснить тем, что плоский электрод ВЛОГ с плоской (линейной) диффузией отличается от сетчатого электрода ВЛОГ, который представляет собой набор микроэлектродов из ВЛОГ, каждый из которых допускает как радиальную, так и линейную диффузию.

В связи с тем, что сетчатый электрод из ВЛОГ обладает лучшими токопроводящими свойствами по сравнению с электродом плоской формы, для дальнейших исследований электрохимических свойств карбарила был выбран сетчатый электрод из ВЛОГ.

3.1.3 Исследование электрохимических свойств карбарила на электродах из ВЛОГ методом вольтамперометрии

Циклические вольтамперограммы карбарила в фосфатном буферном растворе (ФБР) с рН 6,86 на плоском ВЛОГ (кривая 3) и сетчатом ВЛОГ (кривая 4) электродах показаны на рисунке 18 А.

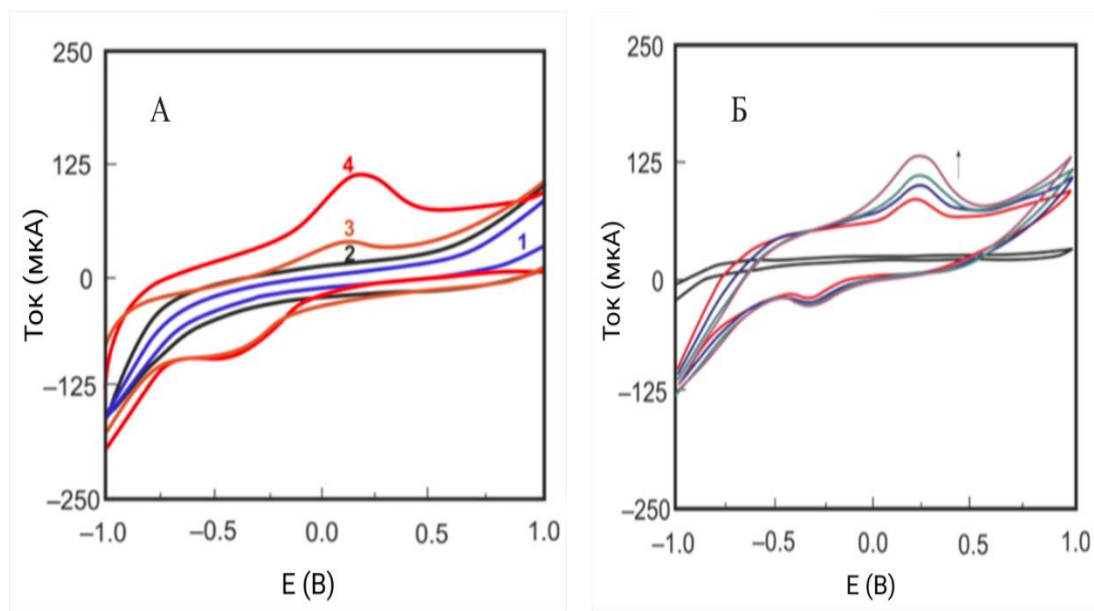


Рисунок 18 – (А) ЦВА карбонилсульфида (30 мг/дм^3 в 96% этаноле и деионизированной воде (1:1)) на плоском электроде из ВЛОГ (кривая 3) и на сетчатом электроде из ВЛОГ (кривая 4). Фоновый электролит ФБР (рН 6,86) без карбонилсульфида (кривая 1) для плоского электрода из ВЛОГ и для сетчатого электрода из ВЛОГ (кривая 2); (Б) – ЦВА карбонилсульфида (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 (рН 6,86) (черная кривая).

На ЦВА (рисунок 18 А) видны более интенсивные токи окисления карбонилсульфида 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 карбонилсульфида, но уменьшались при барботировании электрохимической ячейки азотом в течение 10 минут.

Анодный пик карбонилсульфида на сетчатом электроде из ВЛОГ в 2,5 раза выше, чем на плоском электроде из ВЛОГ. Поэтому все дальнейшие исследования проводились с использованием сетчатого электрода из ВЛОГ.

В работе изучено влияние рН на ток окисления карбарила на сетчатом электроде из ВЛОГ. Для этого в качестве фонового электролита использовали растворы Бриттона – Робинсона в диапазоне рН от 3,0 до рН 10,0 (рисунок 19).

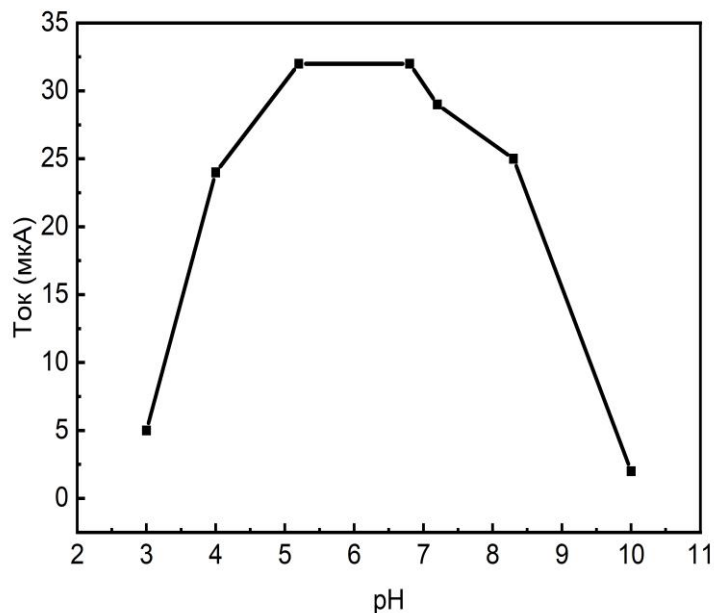
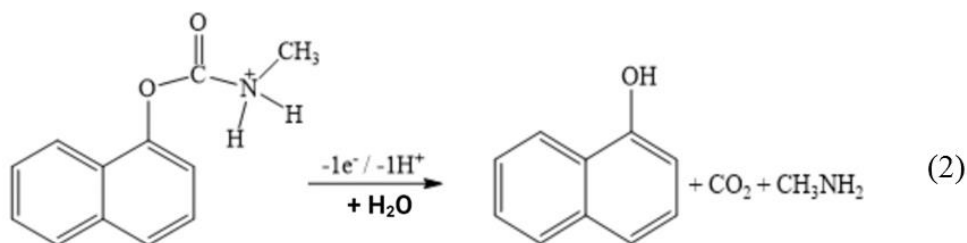


Рисунок 19 – Зависимость тока окисления карбарила (15 мг/дм^3 в 96% этаноле и деионизированной воде (1:1)) на сетчатом электроде из ВЛОГ от рН; скорость сканирования потенциала - 100 мВ/с.

Из зависимости, представленной на рисунке 19 можно заметить, что максимальный ток окисления карбарила на сетчатом электроде из ВЛОГ достигается при рН 5–7. Карбарил электрохимически окисляется по вторичному амину карбаматной группы с потерей одного протона и одного электрона (см. уравнение 2) [126].



При низком рН азот молекулы карбарила протонируется, что затрудняет потерю электрона при окислении молекулы, а при рН выше 8 карбарил гидролизуется до нафтола, что приводит к резкому снижению тока окисления карбарила [127]. При применении ФБР с рН 6,86 в качестве фонового электролита наблюдаются токи окисления карбарила, интенсивность которых соответствует токам в растворах Бриттона – Робинсона в диапазоне рН от 5,0 до 7,0. В дальнейших исследованиях в качестве фонового электролита при определении карбарила использовали ФБР с рН 6,86.

Таким образом, на основании вышеизложенного, карбарил необратимо окисляется на сетчатом электроде из ВЛОГ с потерей одного электрона и одного протона, что так же согласуется с литературными данными [126].

В работе изучено влияние изменения скорости развертки потенциала на величину анодного тока карбарила на сетчатом электроде из ВЛОГ (рисунок 20).

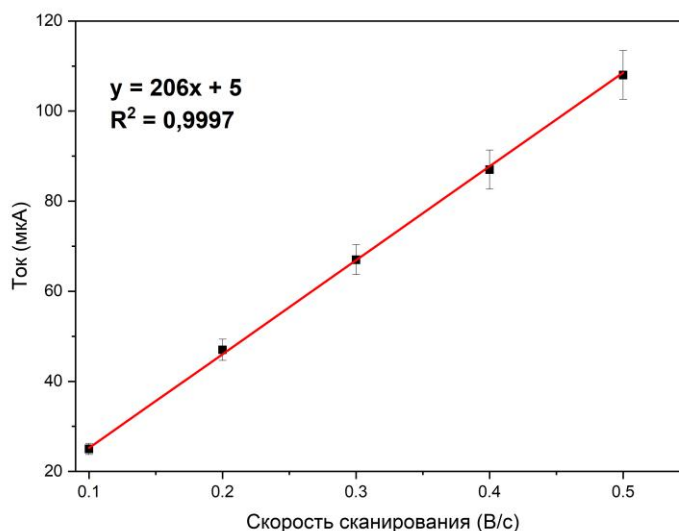


Рисунок 20 – Зависимость анодных токов карбарила (15 мг/дм^3 в 96% этаноле и деионизированной воде (1:1)) в ФБР (рН 7,00) от скорости развертки потенциала (от 0,1 В/с до 0,5 В/с). Использовалась анодная вольтамперометрия с линейной скоростью сканирования потенциала.

Линейная зависимость интенсивности анодного тока от скорости развертки потенциала (рисунок 20) указывает на то, что электродный процесс окисления карбарила контролируется адсорбцией. Для доказательства адсорбционной природы тока окисления карбарила рассчитывали критерий Семерано. Согласно критерию Семерано, предельные токи адсорбционных процессов изменяются при изменении скорости развертки потенциала по уравнению:

$$\lg I_n = x \lg v + const \quad (3)$$

где x – коэффициент скорости электродного процесса, осложненного адсорбцией, I_n – предельный ток электродного процесса, v – скорость развертки потенциала. Для процессов, лимитирующихся диффузией, $x = 0,5$, а для процессов, осложненных адсорбцией $x > 0,5$ [128,129].

Строили график зависимости анодного пика карбарила ($\lg(I_{ап})$) от скорости развертки потенциала ($\lg v$) (рисунок 21). Критерий Семерано составил значение 0,9, что свидетельствует о наличии адсорбции карбарила на поверхности электрода.

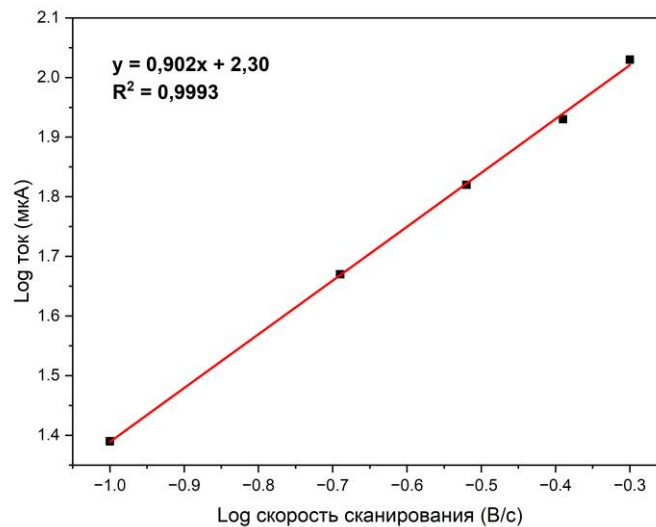


Рисунок 21 – Логарифмическая зависимость тока пика ($\lg I_n$) от скорости развертки потенциала ($\lg v$)

Исследование влияния времени адсорбционного накопления карбарила на поверхности сетчатого электрода из ВЛОГ

Известно, что материалы на основе восстановленного ОГ перспективны для адсорбции фосфорорганических инсектицидов из водных растворов при потенциале разомкнутой цепи [130]. Это может лежать в основе их определения методом адсорбционного накопления без приложенного потенциала. В данной работе впервые сообщается о возможности использования сетчатого электрода из ВЛОГ для предварительного адсорбционного накопления карбарила из водно-этанолового раствора без приложенного потенциала с последующим вольтамперометрическим определением карбарила как в модельных растворах, так и во фруктовых соках.

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 поверхности электрода. На рисунке 22 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 [131]. После погружения сетчатого электрода из ВЛОГ в раствор карбарила на 10 минут (максимальное время адсорбции) поглощение уменьшилось, что указывает на уменьшение количества карбарила в растворе из-за адсорбции некоторого его количества на поверхности сетчатого электрода из ВЛОГ.

Измерение оптической плотности раствора карбарила до и после адсорбционного накопления на сетчатом электроде ВЛОГ проводили путем переноса капли раствора с поверхности электрода в микрокюветы (объемом 4 мкл) спектрофотометра Analytikjena (Германия). Следует отметить, что частицы восстановленного ОГ прочно связаны с сетчатым электродом ВЛОГ и, таким образом, не диффундируют в раствор карбарила и не мешают

спектрофотометрическому определению карбарила, что подтверждалось контрольными экспериментами.

Для изучения влияния времени адсорбционного накопления без приложенного потенциала на высоту пика окисления карбарила перед регистрацией аналитического сигнала на поверхность сетчатого электрода из ВЛОГ наносили 200 мкл раствора карбарила (15 мг/дм^3) и выдерживали раствор в течение разного времени от 1 до 16 мин без приложенного потенциала. Далее электрод устанавливали в электрохимическую ячейку и регистрировали ток окисления методом анодной вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала в диапазоне от $-1,6$ до $1,5 \text{ В}$ в ФБР ($\text{pH } 6,86$) со скоростью сканирования 100 мВ/с . Зависимость пикового тока окисления карбарила от времени адсорбционного накопления карбарила без приложения потенциала на сетчатом электроде из ВЛОГ представлена на рисунке 22 Б. Оптимальное время адсорбционного накопления карбарила без приложенного потенциала на сетчатом электроде ВЛОГ составляет 10 мин. Предположительно чередование пустых ячеек ПЭТ с выступами, ребрами и вершинами ВЛОГ на сетчатом электроде после лазерной обработки позволяет увеличить количество участков с высокой локальной поверхностной энергией, способствующих адсорбции карбарила на сетчатом электроде из ВЛОГ по сравнению с плоским электродом.

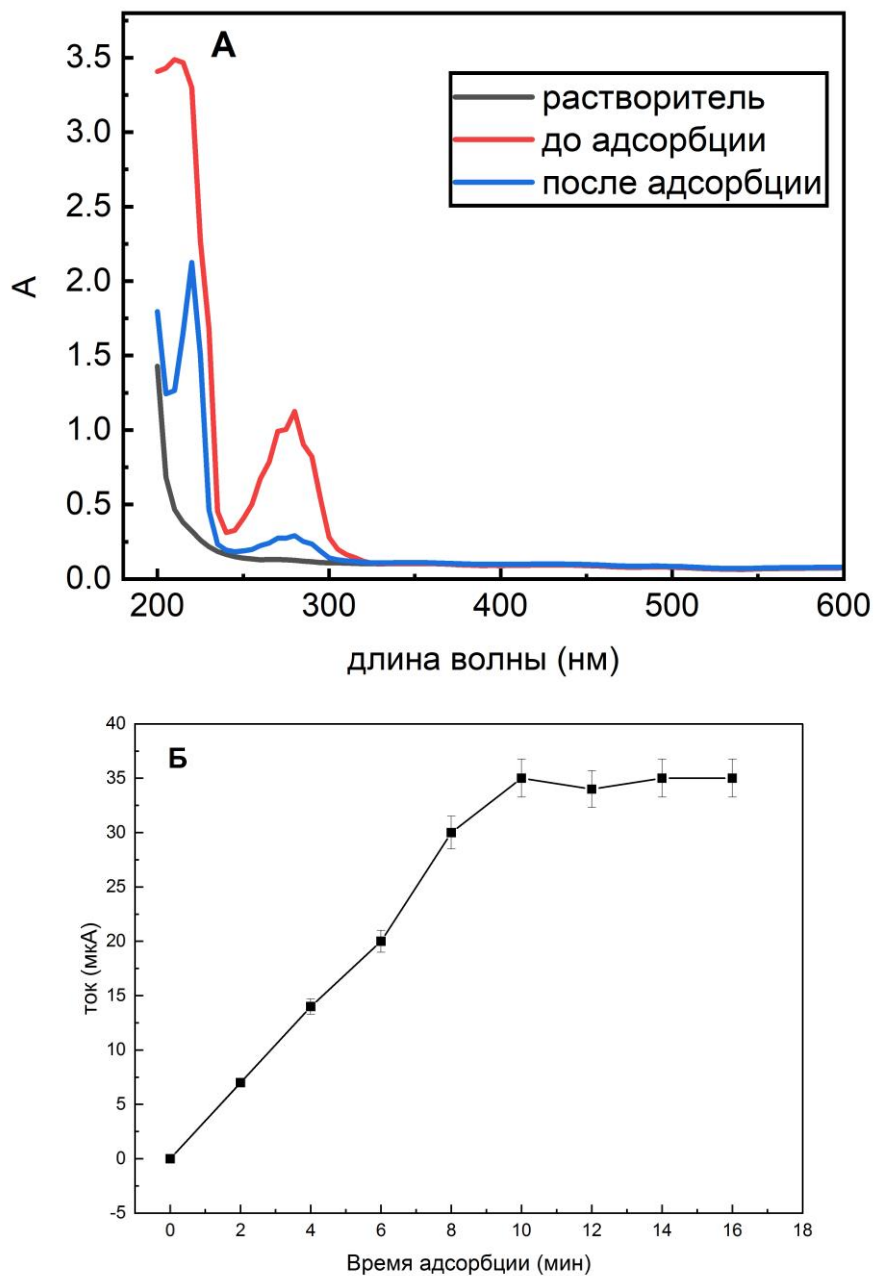


Рисунок 22 – (А) УФ-видимые спектры поглощения раствора карбарила (15 мг/дм³) в смеси 96% этанола и деионизированной воды (1:1) до и после адсорбционного накопления на сетчатом электроде из ВЛОГ. Контрольный образец — 96% этанол и деионизированная вода (1:1), измерено в кюветах с объемом 4 мкл.

(Б) Влияние времени адсорбционного накопления на поверхности сетчатого электрода из ВЛОГ на ток анодного пика карбарила (15 мг/ дм³)

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 pH 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 карбарила без приложенного потенциала – 10 мин.

3.1.4 Аналитические характеристики сетчатого электрода из ВЛОГ

Для дальнейшей разработки вольтамперометрической методики определения карбарила на сетчатом электроде из ВЛОГ в качестве аналитического сигнала был использован сигнал электроокисления карбарила при $E=0,20\pm 0,05$ 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 мг/дм³ (рис. 23). 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. На основании полученных данных, сетчатый электрод из ВЛОГ был выбран для дальнейшей разработки вольтамперометрической методики определения карбарила во фруктах.

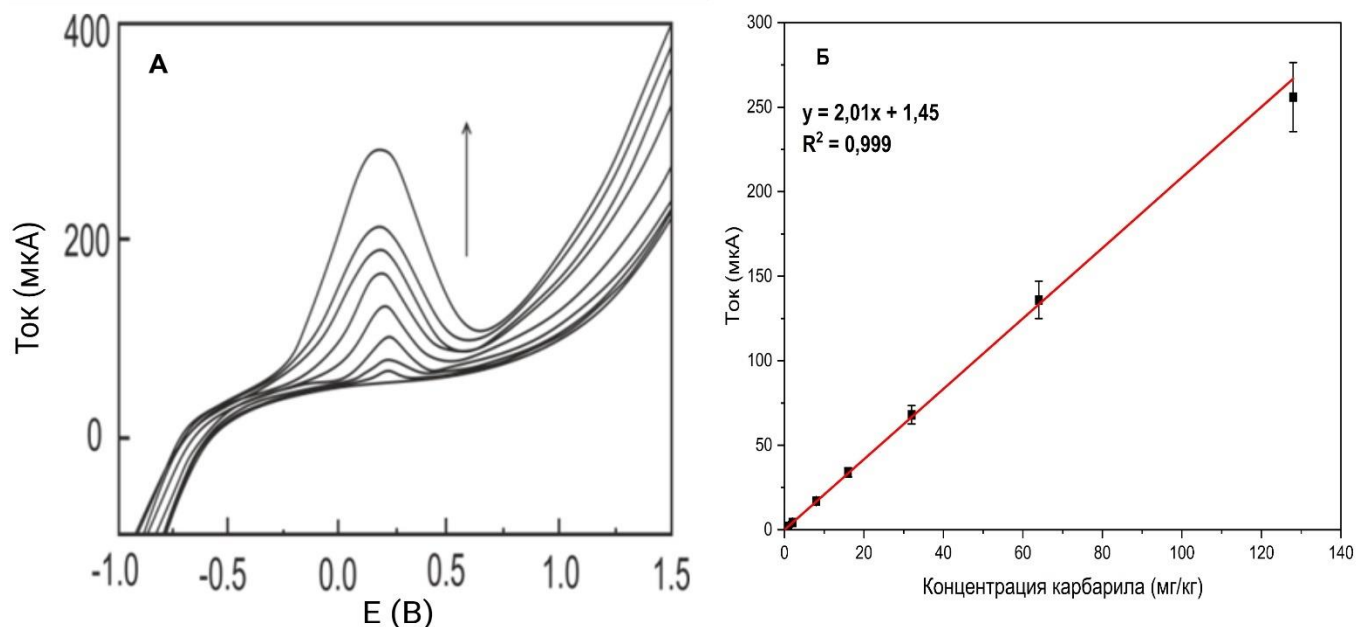


Рисунок 23 – (А) Зависимость тока электроокисления от концентрации карбарила в ФБР (рН 6,86) в линейном диапазоне концентраций 0,25–128,0 мкг/л на сетчатом электроде из ВЛОГ при скорости развертки потенциала 100 мВ /с; (Б) - Градуировочная зависимость для карбарила

3.2 Разработка плоского электрода из ВЛОГ, модифицированного наночастицами серебра (ВЛОГ/НЧ Ag) для определения карбосульфана

3.2.1 Характеристика морфологии поверхности электрода из ВЛОГ/НЧ Ag

Для изучения морфологии поверхности плоских электродов, изготовленных из ОГ, ВЛОГ и ВЛОГ/НЧ Ag на субстратной подложке из ПЭТ была использована СЭМ (рисунок 24).

Нанесенный ОГ (до лазерной обработки) на ПЭТ подложку имеет волокнистую морфологию и состоит из разветвленной сети тонких волокон (~2-4 мкм) (рисунок 24 А). Лазерная обработка ОГ приводит к уменьшению кислородных групп на поверхности ОГ и изменению морфологии поверхности рабочего электрода (рисунок 24 В). Действительно, поверхность ПЭТ с ВЛОГ имеет

расплавленные участки ПЭТ и сросшиеся ВЛОГ-волокна. Особенности волнистого рельефа ПЭТ и шероховатости поверхности можно устранить путем изменения длины волны лазера, чтобы улучшить обнаружение карбаматных пестицидов [25]. На рисунках 24 (С, D) на поверхности ВЛОГ показаны синтезированные агломераты НЧ Ag. Замечено, что НЧ Ag имеют агломераты микрометрового размера сферической формы, обладающие дендритноподобной микроструктурой с крошечными полостями (~ 100 нм), встроенными в структуру частиц (рисунок 24 В). Подобная морфология НЧ Ag была описана ранее [27]. Таким образом, можно заключить, что синтезированные НЧ Ag имеют высокооднородную дендритную микроструктуру, что делает их перспективным материалом для адсорбции серусодержащих пестицидов.

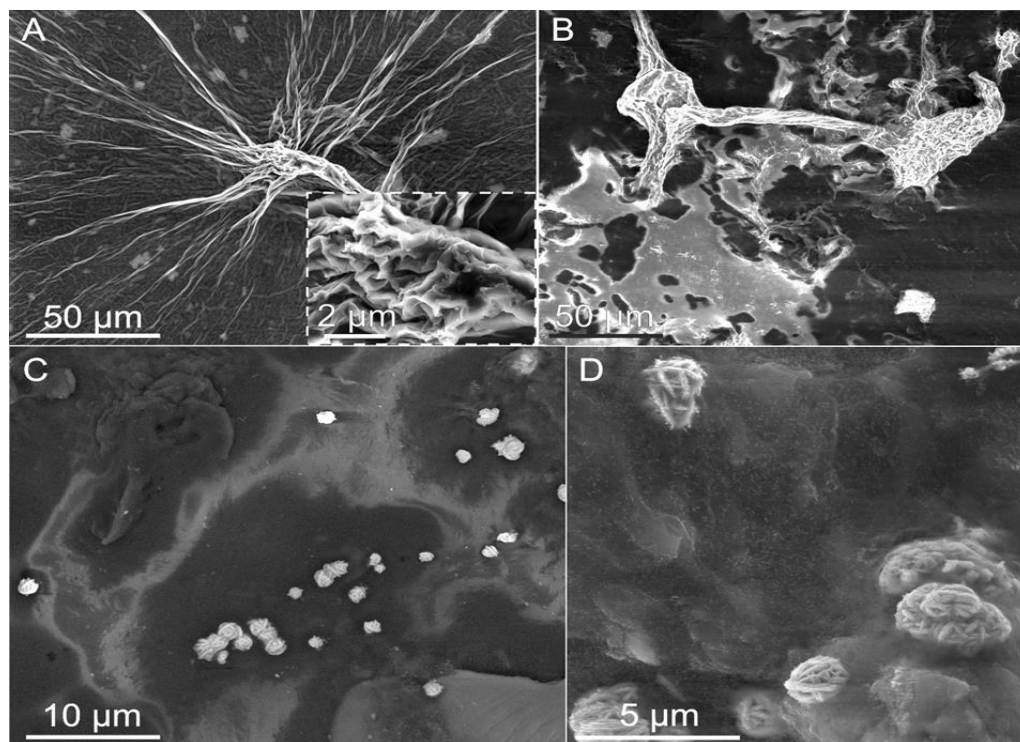


Рисунок 24 – СЭМ-изображения морфологии поверхности ОГ (А), ВЛОГ (В), ВЛОГ/НЧ Ag (С, D) на ПЭТ.

Полученные данные согласуются с количественной энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (ЭДС), которые представлены на рисунках 25. Согласно карте распределения элементов (рисунок 25 С) поверхность электрода из 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 (рисунок 25). 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 (рисунок 25 А). Эти данные согласуются с количественной ЭДС, результаты которого представлены на рисунках 25.

Соответствующий спектр ЭДС (на рисунке 25 В) включает интенсивные рентгеновские линии Ag, С, О, S и К. Интегральный химический состав плоского электрода из ВЛОГ/НЧ Ag после выдерживания электрода в растворе карбосульфана, усреднённый по области анализа, представлен в таблице 3.

Таблица 3 – Интегральный химический состав плоского электрода из ВЛОГ/НЧ Ag

Элемент	ВЛОГ/НЧ Ag
Ag	56 ат. %
С	18 ат. %
О	20 ат. %
С	18 ат. %
К	3 ат. %
S	3 ат. %

Из рисунка 25Е можно увидеть, что после выдерживания раствора карбосульфана по плоском электроде из ВЛОГ/НЧAg, последующем ополаскивании

и записи ЭДС спектра, поверхность электрода из ВЛОГ/НЧ Ag обогащена по сере. Таким образом, результаты элементного картографирования свидетельствуют о том, что основным источником частиц AgS является карбосульфат.

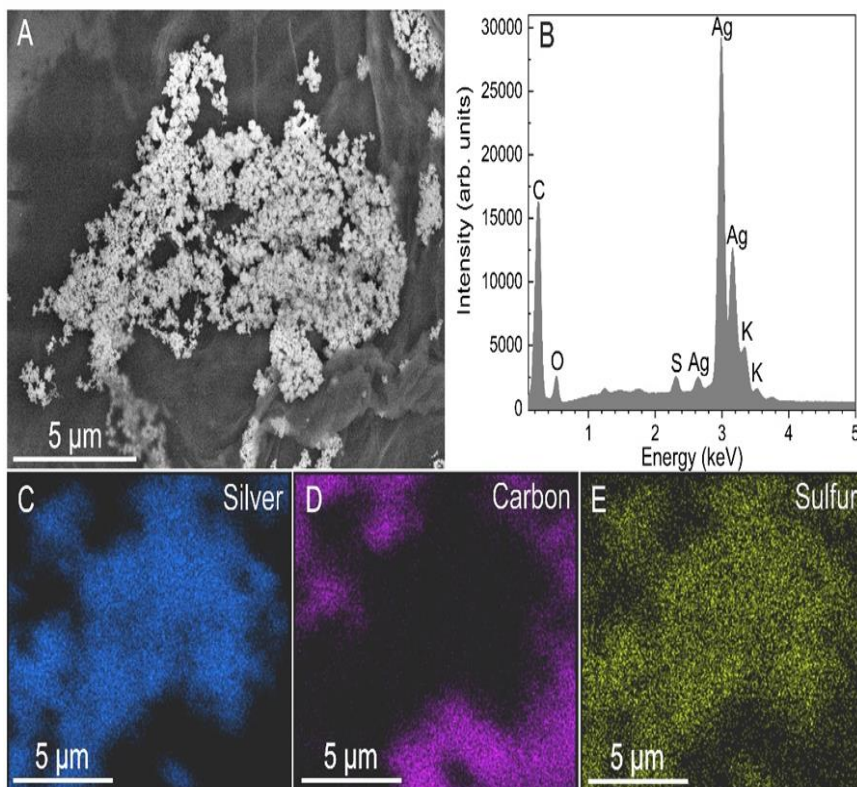


Рисунок 25 – СЭМ-изображения (с использованием режима визуализации обратно рассеянных электронов) поверхности ВЛОГ/НЧ Ag на ПЭТ (А); соответствующий интегральный спектр ЭДС/СЭМ (В) и типичное элементное картографирование (С, D, E) основных компонентов (Ag, C, S), полученных в результате агрегации частиц Ag.

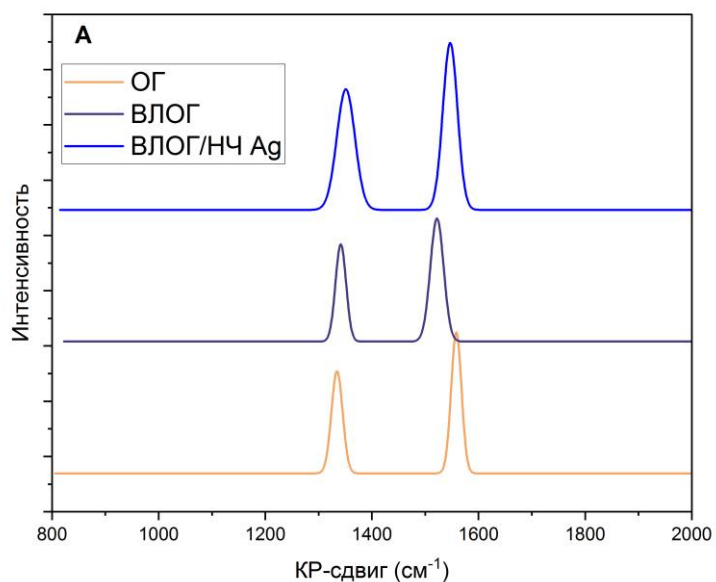
3.2.2 Рамановский спектроскопический анализ плоского электрода из ВЛОГ/НЧ Ag

Химическое состояние ОГ, ВЛОГ и ВЛОГ/НЧ Ag с карбосульфатом было исследовано методом рамановской спектроскопии (рисунок 26). Наблюдаются два пика в диапазоне от 1350 до 1610 см^{-1} , которые соответствуют полосам D и G чистого графита. Наночистоты ОГ с аморфными атомами углерода демонстрируют полосу D, соответствующую sp^3 -колебаниям атомов углерода, а графит – полосу G [28].

На рисунке 26 (А) соотношение интенсивностей D- и G-полос (I_D/I_G) ОГ и ВЛОГ явно увеличилось с 0,85 до 0,87, что указывает на то, что процесс лазерного восстановления способствовал удалению большинства кислородсодержащих групп [29]. Кроме того, полосы D и G ВЛОГ, ВЛОГ/НЧ Ag и ВЛОГ/НЧ Ag с карбосульфатом демонстрируют небольшое красное смещение по сравнению с ВЛОГ из-за взаимодействия между НЧ Ag и молекулами карбосульфата. Результаты показывают, что ОГ может быть успешно восстановлен лазерным излучением до ВЛОГ. НЧ Ag способствуют адсорбции молекулы карбосульфата на поверхности ВЛОГ/НЧ Ag электрода.

На рисунке 26 (Б) показаны рамановские сигналы карбосульфата ($2 \cdot 10^{-8}$ моль/ дм^3) после нанесения раствора на электроде из ВЛОГ/НЧ Ag, последующего ополаскивания и высушивания. Были обнаружены: пик при 776 см^{-1} соответствует бензольному кольцу, пики при 944 и 1003 см^{-1} соответствуют одинарной связи углерод-углерод [30], пик при 1067 см^{-1} обусловлен колебанием метиленовых групп и взаимодействием групп серебра и серы [31], [32], пик при 1291 см^{-1} обусловлен колебанием углерода, связанного двойной связью с другим углеродом и одинарной связью углерода с азотом [33], пик при 1323 см^{-1} соответствует колебанию связи C-O. Пики при 1417 и 1485 см^{-1} соответствуют колебаниям метильной и метиленовой

групп, пик при 1654 см^{-1} соответствует колебаниям связей С-О и С-N [34]. Можно обнаружить, что рамановские сигналы карбосульфана при 1067 см^{-1} волновых числа становятся интенсивнее с увеличением концентрации карбосульфана (рисунок 26). Таким образом, результаты, полученные с использованием метода рамановской спектроскопии позволяют заключить, что карбосульфан адсорбируется на поверхности электрода из ВЛОГ/НЧ Ag за счет хемосорбции серы карбосульфана на частицах серебра. Можно рекомендовать использование метода рамановской спектроскопии для высокочувствительного определения следов карбосульфана в продовольственной продукции с использованием электрода из ВЛОГ/НЧ Ag.



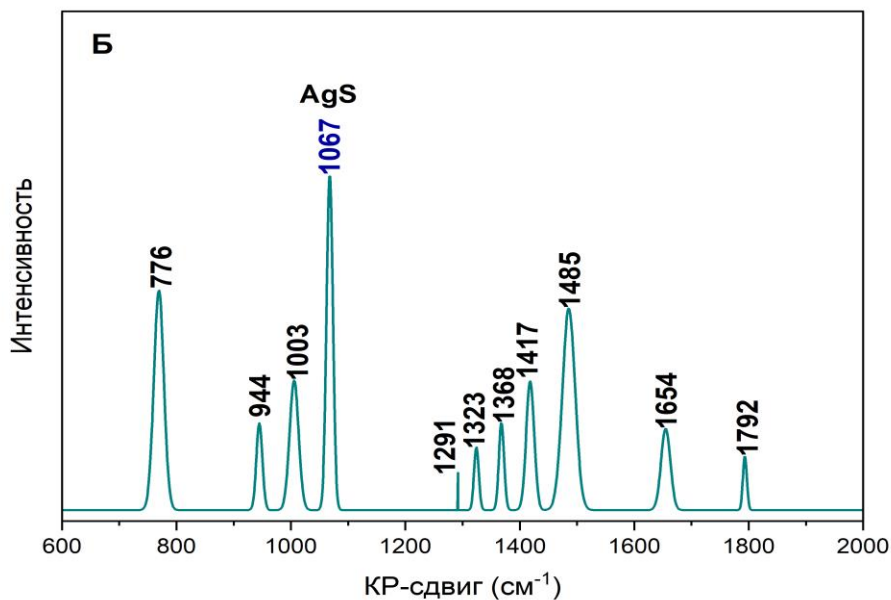


Рисунок 26 – Рамановские спектры (А) ОГ, ВЛОГ и ВЛОГ/НЧ Ag; (Б) ВЛОГ/НЧ Ag с карбосульфатом.

3.2.3 Характеристика плоского электрода из ВЛОГ/НЧ Ag электрохимическими методами

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 27 представлены ЦВА раствора 1 ммоль/дм³ [Ru(NH₃)₆]^{3+/2+} в 0,1 моль/дм³ KNO₃ на электродах из 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 3) [125].

$$I_p = 2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} \nu^{1/2} C \quad (4)$$

где I_p – это анодный пиковый ток (А), n – количество переносимых электронов в окислительно-восстановительном процессе ($n=1$ для $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$), A – электроактивная площадь поверхности (см^2), D – коэффициент диффузии ($D=8,43 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ для $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$), C – концентрация электрохимически активного вещества в растворе ($C = 1 \text{ ммоль/дм}^3 [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ [35]).

Рассчитанные электроактивные площади поверхностей электродов из ВЛОГ и ВЛОГ/НЧ Ag составили значения $0,036 \text{ см}^2$ и $0,079 \text{ см}^2$ 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.

Количество осажденного серебра рассчитывали по закону Фарадея методом амперометрии [136].

$$n = \frac{Q}{zF} \quad (5)$$

Где n — количество молей осажденного серебра, z — количество электронов ($z=1$), F — постоянная Фарадея $96485 \text{ Кл моль}^{-1}$, Q — электрический заряд (приблизительно 2931 мкКл). Таким образом, рабочая геометрическая площадь сенсора составляет $0,12 \text{ см}^2$, расчетное количество нанесенного серебра на ВЛОГ — $3,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{см}^2$.

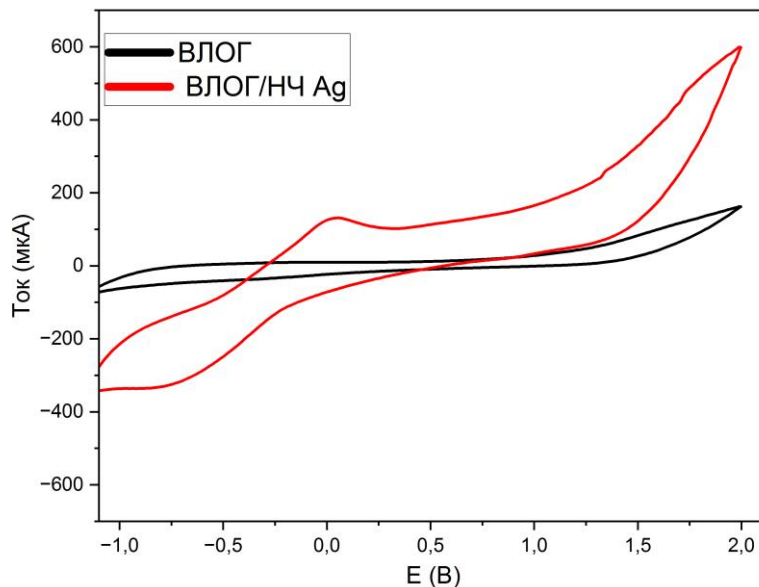


Рисунок 27 – ЦВА раствора 1 ммоль/ дм³ $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ в 0,1 моль/дм³ KNO_3 для сенсора ВЛОГ и ВЛОГ/НЧ Ag, скорость сканирования потенциала - 0,1 В/с.

Процессы переноса заряда на поверхности электродов из ВЛОГ и ВЛОГ/НЧ Ag охарактеризованы с помощью электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС). На Рисунок 28 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 28. Из-за высокой неоднородности поверхности сенсора элемент, имитирующий двойной электрический слой емкости, был заменен элементом постоянной фазы (CPE). Погрешности элементов, рассчитанных по этим схемам, не превышали 5 %, а значение критерия Пирсона (χ^2) находится в пределах от 10^{-4} до 10^{-3} , что свидетельствует о правильном использовании схем эквивалентности данных. 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 карбосульфид способен адсорбироваться на поверхности электрода ВЛОГ/ НЧ Ag. Поскольку карбосульфид является диэлектриком, его нанесение на поверхность ВЛОГ/ НЧ Ag приводит к значительному увеличению R_{ct} до 217 кОм. Кривая 3 (рисунок 28) соответствует данным адсорбции карбосульфида на поверхности электрода из ВЛОГ/НЧAg после нанесения раствора карбосульфида ($2,0 \cdot 10^{-8}$ моль/дм³) на поверхность электрода с последующим ополаскиванием. Сопротивление переноса заряда снижается после адсорбции карбосульфида на поверхности электрода из ВЛОГ/НЧ Ag.

В целом данные результаты показывают, что ВЛОГ/НЧ Ag является эффективной платформой для обнаружения карбосульфида.

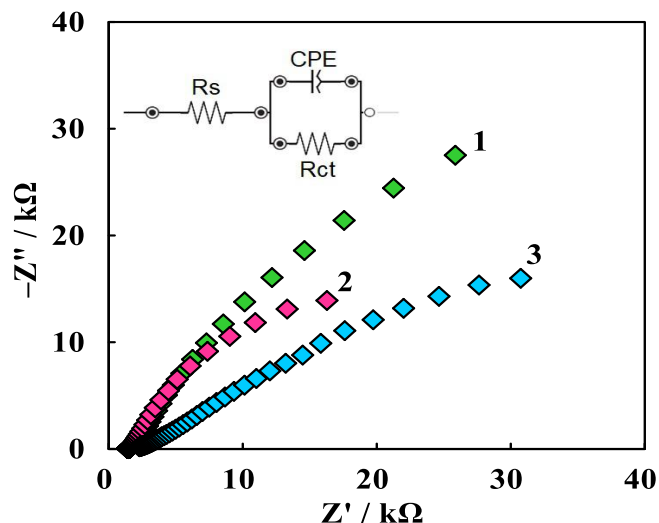
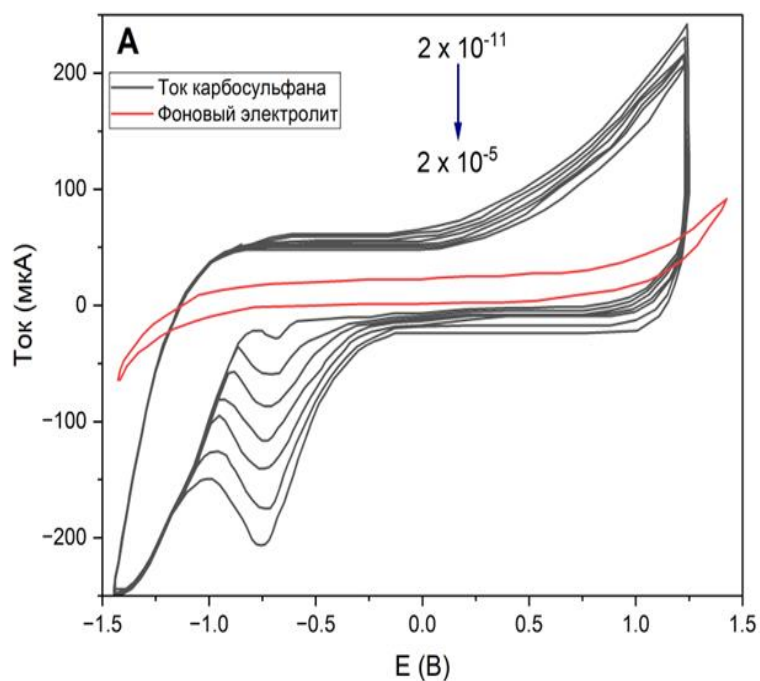


Рисунок 28 – Импедансные спектры электродов из ВЛОГ (1), ВЛОГ/НЧ Ag (2) и ВЛОГ/ НЧ Ag с карбосульфидом (3). На вставке представлена эквивалентная схема, моделирующая процессы в электрохимической ячейке. R_s – сопротивление раствора; CPE – элемент постоянной фазы; R_{ct} – сопротивление переносу заряда.

3.2.4 Исследование электрохимических свойств карбосульфана на электродах из ВЛОГ/НЧ Ag методом вольтамперометрии

На рисунке 29 (А) 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 сканирования потенциала 0,1 В/с в диапазоне потенциалов от -1,5 до +1,5 В на электроде из ВЛОГ/НЧAg. На рисунке 29 Б 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 $R^2 = 0,9967$.



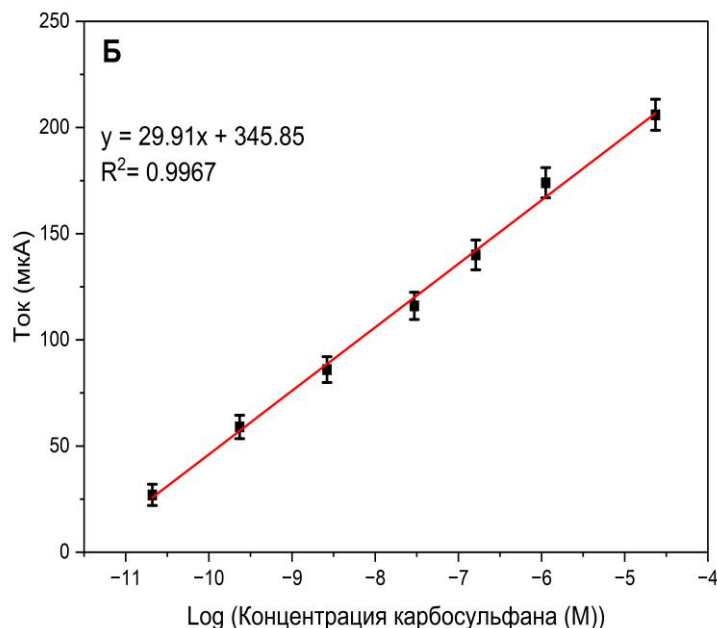


Рисунок 29 – (А) ЦВА карбосульфана в диапазоне концентраций от $2,0 \cdot 10^{-11}$ до $2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ в 0,1 моль/дм³ КОН (рН 10) на электроде из ВЛОГ/НЧAg при скорости развертки потенциала 100 мВ/с; (Б) Зависимость высоты катодного тока пика ЦВА от логарифма концентрации карбосульфана в диапазоне концентраций от $2,0 \cdot 10^{-11}$ до $2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

На рисунке 29 А наблюдается доминирующий 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. Предположительный электродный механизм восстановления карбосульфана представлен на рисунке 30.

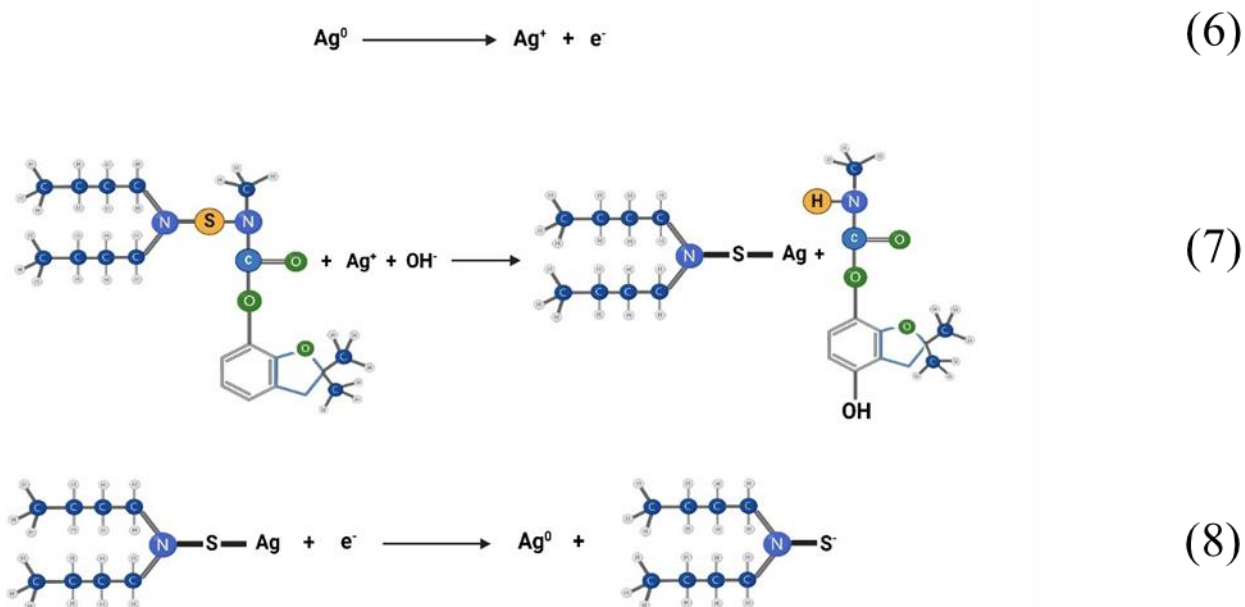


Рисунок 30 – Предполагаемый механизм электрохимического восстановления карбосульфана на электроде из ВЛОГ/НЧ Ag.

Предел обнаружения карбосульфана на электроде из ВЛОГ/НЧ Ag рассчитанный по 3σ критерию [139] составил $2,0 \cdot 10^{-12}$ моль/дм³.

Подбор рабочих условий получения электрода из ВЛОГ/НЧАg для вольтамперометрического определения карбосульфана

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 до 4 мг/см³. Наиболее подходящую концентрацию ОГ электрода 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 31 А видно, что оптимальной концентрацией ОГ для разработки сенсора ВЛОГ/НЧАg была выбрана концентрация 2 мг/см³. Также исследовали влияние концентрации AgNO₃, которую варьировали от 25 до 100 мкг/см³ на ток электровосстановления карбосульфана. На рисунке 31 (Б) показано, что оптимальная концентрация раствора AgNO₃ была достигнута на уровне 50 мкг/см³, что и было использовано для дальнейшего вольтамперометрического определения карбосульфана. На рисунке 31 (В) показано, что время адсорбции карбосульфана на поверхности ВЛОГ/ НЧАg варьировалось от 10 до 60 минут. Максимальный ток электровосстановления карбосульфана был достигнут для времени адсорбции аналита в течение 20 минут.

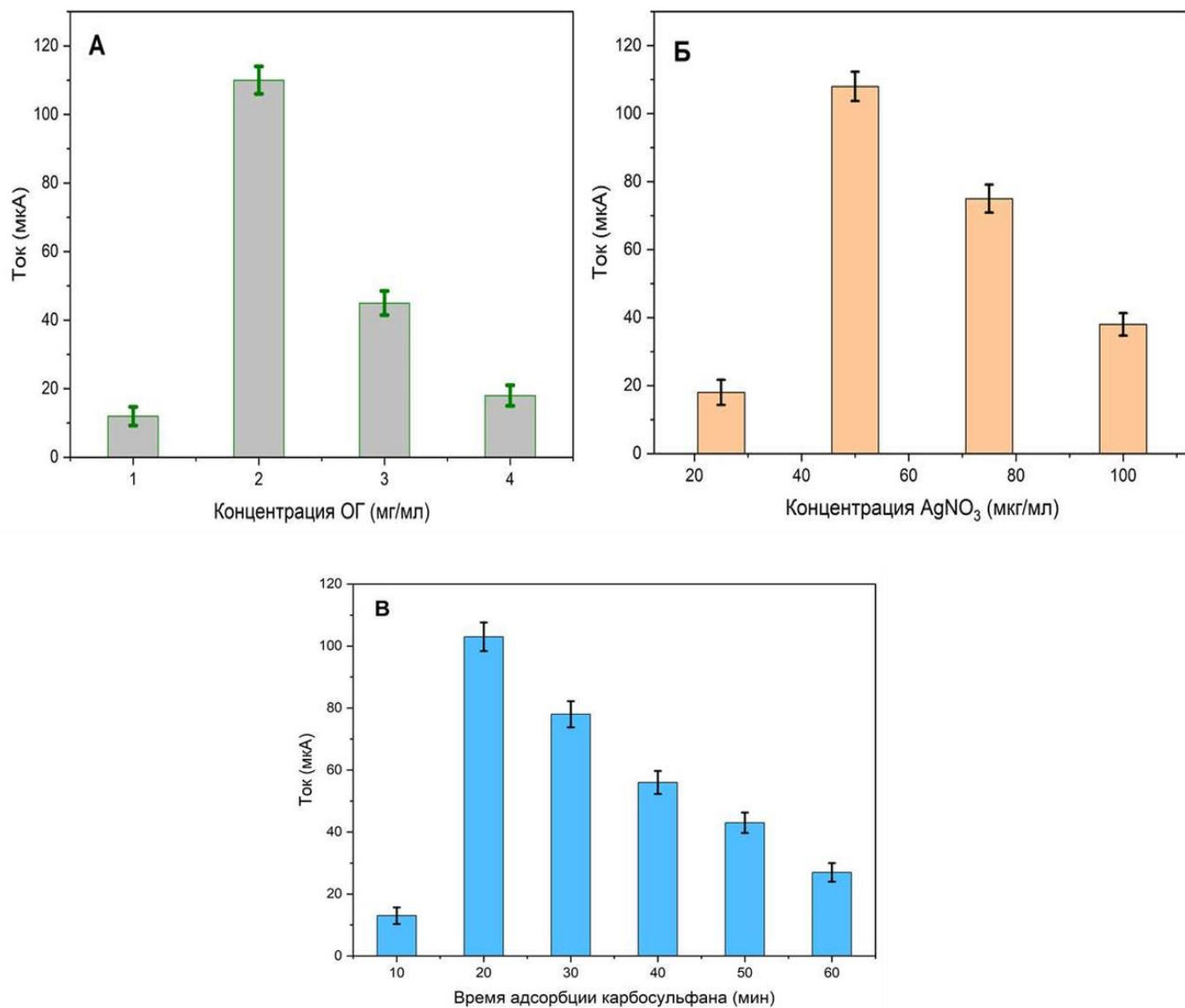


Рисунок 31 – Зависимость тока электровосстановления карбосульфана на электроде из ВЛОГ/НЧАg от (А) концентрации ОГ (мг/см³); (Б) концентрации раствора AgNO₃ (мкг/см³); в качестве восстановителя использовали раствор метола с концентрацией 1%. Соотношение AgNO₃:метол (1:1, v/v); (B) времени адсорбции карбосульфана на поверхности электрода из ВЛОГ/НЧАg (мин.).

В связи с тем, что электроды из ВЛОГ/НЧАg изготавливались не в заводских условиях, а ручным способом, были измерены аналитические сигналы

восстановления карбосульфана на 10 электродах, изготовленных в одинаковых условиях (Рисунок 32)

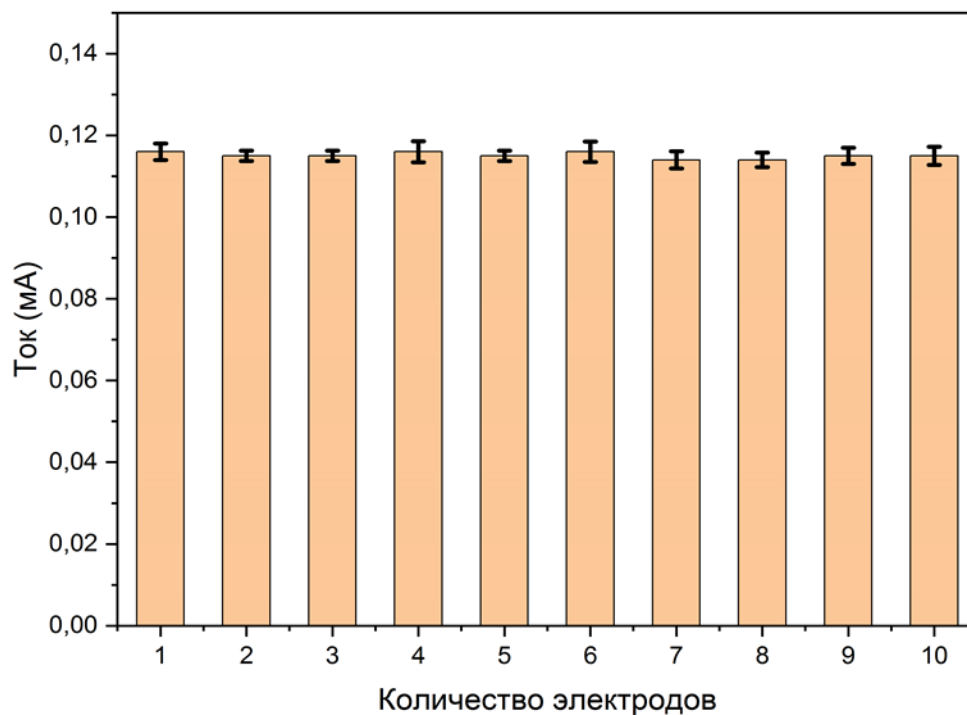


Рисунок 32 – Ток электровосстановления карбосульфана ($2,0 \cdot 10^{-8}$ моль/дм³) в 0,1 моль/ дм³ КОН (рН 10) на 10 электродах из ВЛОГ/НЧА_g, изготовленных в одинаковых условиях. Скорость развертки потенциала 100 мВ/с.

Согласно данным рисунка 32 можно констатировать, что изменение интенсивности тока восстановления карбосульфана в рамках повторяемости между экспериментами не превышает 5%, что указывает на хорошую воспроизводимость измерения аналитического сигнала для 10 электродов из ВЛОГ/НЧА_g, изготовленных в одинаковых условиях.

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

- Подложка из ПЭТ;
- Нанесение 200 мкл раствора ОГ (2 мг/см^3) на ПЭТ;
- Высушивание подложки из ПЭТ в течение 2 ч при комнатной температуре $22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$;
- Обработка подложки лазером мощностью 400 мВт при длине волны 405 нм;
- Нанесение модифицирующей смеси, состоящей из 50 мкл 50 мкг/см^3 раствора AgNO_3 и 50 мкл 1% раствора метола, время восстановления серебра/формирования НЧ Ag – 5 минут;
- Время адсорбции карбосульфана на поверхности электрода – 20 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 развертки потенциала 100 мВ/с ;
- Рабочий электрод – плоский электрод из ВЛОГ/НЧ Ag;
- Фоновый электролит - $0,1 \text{ моль/дм}^3$ КОН (рН 10);
- Вспомогательный электрод – платиновая проволока, электрод сравнения - Ag/AgCl (1 М КСл);
- Диапазон потенциалов – от $-1,5$ до $+1,5 \text{ В}$;
- Время адсорбции карбосульфана на поверхности электрода – 20 минут.

Электрод из ВЛОГ/НЧAg был выбран для дальнейшей разработки вольтамперометрической методики определения карбосульфана во фруктах и рисе.

Глава 4. Разработка вольтамперометрических методик определения карбаматных пестицидов на электродах из ВЛОГ

4.1 Разработка вольтамперометрической методики количественного определения карбарила во фруктах на сетчатом электроде из ВЛОГ

В качестве объектов анализа были выбраны фрукты (апельсины и яблоки). Выбор объектов анализа обусловлен наличием препаратов на основе карбарила, которые используются против насекомых вредителей при их выращивании.

Для получения свежесжатого апельсинового сока апельсины натирали 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 распыливания наносили по 100 мкл приготовленной пробы сока с различными концентрациями карбарила от 0,25 до 128,0 мг/кг и выдерживали 10 минут. После этого электрод помещали в электрохимическую ячейку. Аналогичные этапы пробоподготовки применялись при анализе яблок.

Трехэлектродная ячейка состояла из рабочего сетчатого электрода из ВЛОГ, платиновой проволоки, используемой в качестве вспомогательного электрода и хлоридсеребряного электрода сравнения. Электроды подключали к вольтамперометрическому анализатору (PalmSens 4, 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 вольтамперометрии 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 содержание содержания карбарила осуществляли по пику окисления при потенциале $0,20 \pm 0,05$ В.

4.1.1 Влияние компонентов матрицы на аналитический сигнал карбарила

Для количественного определения карбарила построена градуировочная зависимость для карбарила (рисунок 33).

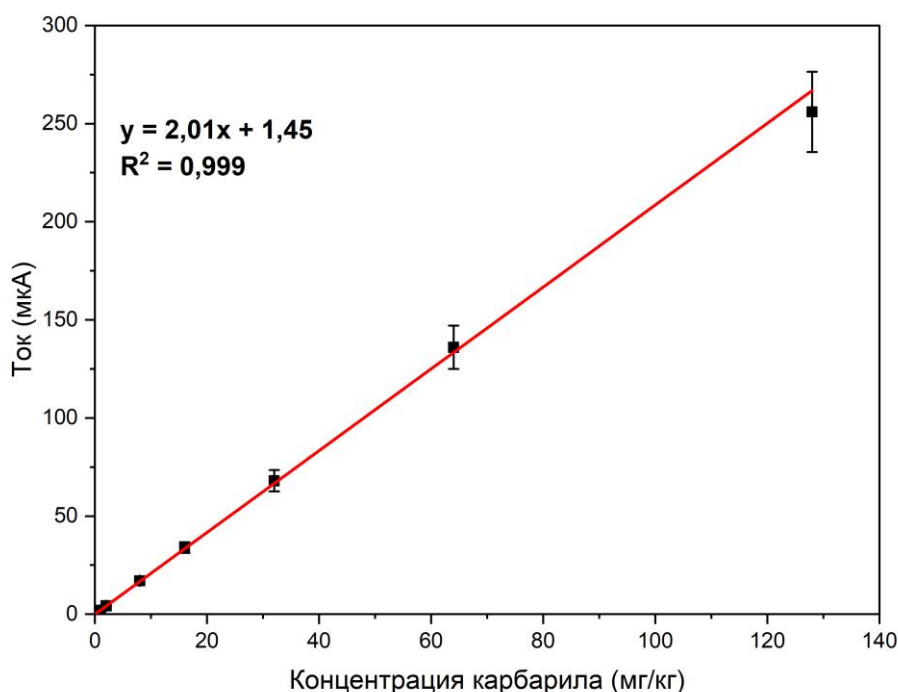


Рисунок 33 – Зависимость аналитического сигнала от концентрации карбарила в ФБР (рН 6,86) на сетчатом электроде из ВЛОГ на фоне объектов анализа

Данные градуировочные зависимости использовались для разработки методики вольтамперометрического определения карбарила на сетчатом электроде

из ВЛОГ во фруктах и была подтверждена линейность градуировочного графика разработанной методики и установлен предел обнаружения.

Предел обнаружения аналита (C_{\min}) – наименьшее содержание аналита, при котором он может быть обнаружен по данной методике анализа вещества или материала объекта аналитического контроля с заданной доверительной вероятностью [140]. Таким образом, предел обнаружения характеризует методику с точки зрения возможностей качественного анализа [141].

Для установления предела обнаружения карбарила во фруктах по разработанной вольтамперометрической 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:

$$C_{\min} = \frac{3S_{\text{фон}}}{b}, \quad (9)$$

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

В работе экспериментально проверяли линейность градуировочной характеристики зависимости высоты аналитического сигнала от концентрации карбарила в растворе по разработанной вольтамперометрической методике путем измерения аналитических сигналов градуировочных растворов с добавлением

образцов анализа. Зависимость тока пика при потенциале $0,20 \pm 0,05$ В от концентрации карбарила изучали на 8 уровнях концентраций: 0,25; 1,0; 2,0; 8,0; 16,0; 32,0; 64,0 и 128,0 мг/кг.

Уравнение регрессии полученной градуировочной характеристики (рисунок 28) для карбарила представлено в таблице 4, обработанное методом наименьших квадратов с использованием линейной модели $y=kx+b$.

Таблица 4 – Уравнение регрессии градуировочной зависимости для карбарила

Диапазон концентраций	0,25–128,0 мг/кг
Образцы фруктов	$y=2,0x+1,4$ $R^2=0,9991$

где y – ток окисления карбарила, мкА; x – концентрация карбарила на фоне объектов анализа, мг/кг.

Таким образом, разработанная методика вольтамперометрического определения карбарила во фруктах пригодна для надежного определения карбарила в концентрациях, лежащих как выше, так и ниже максимально допустимого уровня его содержания.

Оценка адекватности модели процесса

Для проверки, правильно ли модель (в виде уравнения регрессии) описывает процесс, необходимо оценить адекватность этой модели. Модель считается адекватной, если разброс между параллельными опытами при каждом уровне I_i больше, чем расхождения между рассчитанными по модели и экспериментальными значениями I_i [142] Оценим дисперсию воспроизводимости, используя данные параллельных определений каждого независимого опыта по формуле:

$$S_{\text{вос}}^2 = \frac{\sum (I_i - I_{\text{ср}})^2}{N(n-1)} \quad (10)$$

0,25–128 мг/л

$$S_{\text{вос}}^2 = 0,2871$$

где N – число экспериментальных точек, n – число параллельных определений.

Далее оценим дисперсию адекватности, которая характеризует степень отклонения экспериментальных значений I_i от рассчитанных по уравнениям регрессии по формуле:

$$S_{\text{ад}}^2 = \frac{n \sum (I^* - I_{\text{сп}})^2}{N-k} \quad (11)$$

0,25–128 мг/л

$$S_{\text{ад}}^2 = 0,7177$$

где n – число параллельных опытов, N – число экспериментальных точек, k – число независимых переменных.

Адекватность модели рассчитываем по критерию Фишера через отношение дисперсии адекватности к дисперсии воспроизводимости:

$$F_{\text{расч}} = \frac{S_{\text{ад}}^2}{S_{\text{вос}}^2} \quad (12)$$

$$F_{\text{расч}} = 2,5$$

Находим табличное значение критерия Фишера для выбранного уровня значимости и чисел степеней свободы дисперсии адекватности (f_1) и дисперсии воспроизводимости (f_2):

для диапазона 0,25–128,0 мг/кг

$$f_1 = n - k = 8 - 1 = 7;$$

$$f_2 = N(n - 1) = 8 \cdot (3 - 1) = 16 \Rightarrow F_{\text{табл}} = 2,66$$

Сравнивая расчетное значение критерия Фишера с табличным, делаем вывод об адекватности модели для определения карбарила в овощах, которая описывается следующим уравнением регрессии (т.к. $F_{\text{расч}} < F_{\text{табл}}$): для диапазона 0,25–128,0 мг/кг: $y = 2,0x + 1,4$.

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, в некоторые коммерческие пестициды препараты включен такой карбаматный пестицид, как карбофуран. В связи с этим в качестве модельного мешающего компонента карбаматной природы был выбран карбофуран.

Мешающие компоненты вводили при смешивании фруктового сока и карбарила в соотношении 10:1 для каждого мешающего компонента. Результаты влияния мешающих веществ на аналитический сигнал карбарила представлены на рисунке 34.

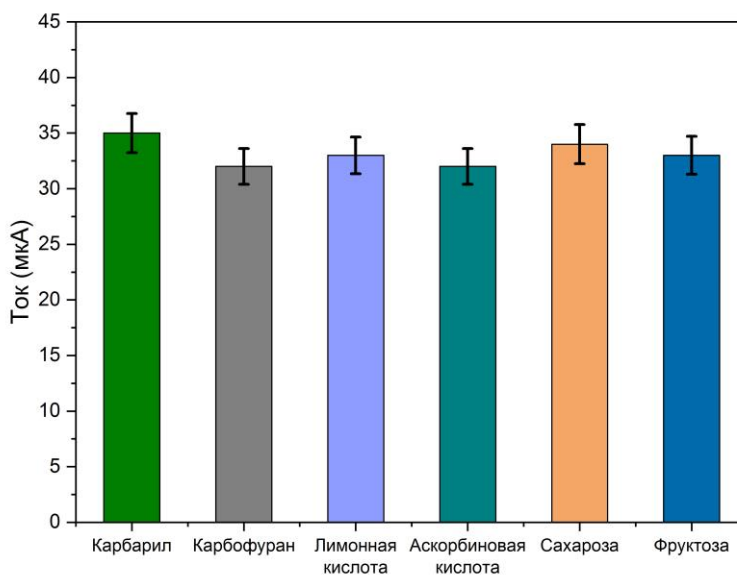


Рисунок 34 – Высота анодного пика карбарила (16 мг/дм³ в 96% этаноле и деионизированной воде (1:1)) на сетчатом электроде ВЛОГ. Время накопления составило 10 мин. Фоновый электролит ФБР (рН 6,86), содержащий карбарил, в

отсутствие и в присутствии 10-кратного избытка карбофурана, лимонной и аскорбиновой кислот, сахарозы и фруктозы соответственно. Скорость сканирования потенциала 100 мВ/с.

Согласно рисунку 34 можно сделать заключение, что при добавлении 10-кратного избытка карбофурана, лимонной и аскорбиновой кислот, сахарозы и фруктозы результаты практически не изменились (изменение $I_{ср.} < 5\%$). Карбофуран проявляет свою электрохимическую активность только после щелочного гидролиза в форме карбофуран-фенола [143] и существенно не влияет на определение карбарила, что указывает на хорошую селективность сетчатого электрода из ВЛОГ к карбарилу.

4.1.2 Оценка правильности вольтамперометрического определения карбарила на сетчатом электроде из ВЛОГ

В работе оценивали правильность разработанной методики методом «введено-найденно», используя образцы фруктов, искусственно контаминированных карбарилом на трех уровнях концентраций (0,25; 31,2 и 126,0 мг/кг) (табл. 5). При этом предварительно все образцы фруктов исследовались на отсутствие остатков пестицидов методом ВЭЖХ [144].

Таблица 5 – 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%.

4.1.3 Метрологические характеристики вольтамперометрической методики определения карбарила на сетчатом электроде из ВЛОГ во фруктах

При оценке метрологических характеристик набор статистических данных осуществляли экспериментально с использованием стандартного образца карбарила (Sigma Aldrich, Германия) в качестве объекта анализа.

Полученный пик окисления карбарила использовался в качестве аналитического сигнала для разработки методики его определения во фруктах. Для разработки методики был выбран анодный сигнал окисления при потенциале электроокисления $+0,20 \pm 0,05$ В, где зависимость тока окисления карбарила от концентрации носит линейный характер.

Были оценены следующие метрологические характеристики методики:

1. Показатель повторяемости, представляющий собой среднеквадратичное отклонение (СКО) результатов, полученных в условиях повторяемости;
2. Показатель внутрилабораторной прецизионности, представляющий собой СКО результатов, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности (разное время, разные операторы, разные приборы);
3. Показатель точности методики, представляющий собой аддитивную сумму характеристик случайной и систематической погрешности.

Показатели качества вольтамперометрической методики определения карбарила фруктах

Алгоритм расчета метрологических характеристик для методики по определению карбарила во фруктовых соках приведен в приложении 1. Расчет всех

метрологических характеристик производили согласно РМГ 61-2010 «Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки».

Обобщенные результаты показателей качества методики определения карбарила представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Значение показателей точности, повторяемости, внутрилабораторной прецизионности при определении карбарила во фруктах для диапазона концентраций 0,25–128,0 мг/кг ($P=0,95$, $n=2$)

С, мг/кг	σ_r^* , %	$\sigma_{RЛ}^*$, %	$\pm\Delta^*$, %
0,25	5,2	8	17,7
7,5	4,9	7,7	16,5
15,0	3,0	5,2	14,7
30,0	3	5,2	8,7
60,0	3	5	8
128,0	3	5	7

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

При рассмотрении численных значений качественных показателей методики можно заметить, что значения показателя повторяемости (σ_r^*), воспроизводимости ($\sigma_{RЛ}^*$) и точности результатов измерения ($\pm\Delta^*$) при возрастании концентрации карбарила в ячейке носят линейный характер (рисунок 35). Таким образом, для всего диапазона концентраций карбарила можно приписать одно максимальное значение показателей точности, повторяемости, внутрилабораторной прецизионности (табл. 7).

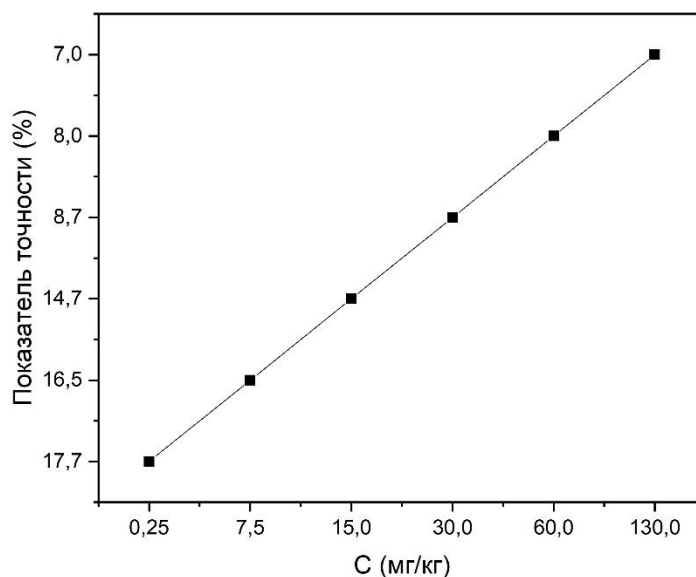


Рисунок 35 – Изменение показателя точности вольтамперометрической методики определения карбарила в зависимости от концентрации для диапазона 0,25–128,0 мг/кг

Таблица 7 – 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 $P = 0,95$), $\pm\Delta$, %
	Показатель повторяемости, σ_r^* , %	Показатель воспроизводимости, $\sigma_{RЛ}^*$, %	
0,25–128,0	5,2	8	18

Указанные выше показатели качества результатов анализа являются установленными характеристиками погрешности для совокупности результатов

анализа, полученных при соблюдении требований методики при ее реализации в отдельной лаборатории.

Таким образом, были установлены основные метрологические характеристики разрабатываемой вольтамперометрической методики количественного определения карбарила во фруктах (показатель точности, повторяемости, внутрилабораторной прецизионности).

4.2 Разработка вольтамперометрической методики количественного определения карбосульфана на плоском ВЛОГ/НЧ Ag электроде

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 раскапывания 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 раскапывания 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 вольтамперметрическому 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 100 мВ/с.

О качественном содержании карбосульфана судили по наличию пика восстановления при $-0,75 \pm 0,05$ В, а о количественном – по градуировочному графику (рисунок 36).

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 36.

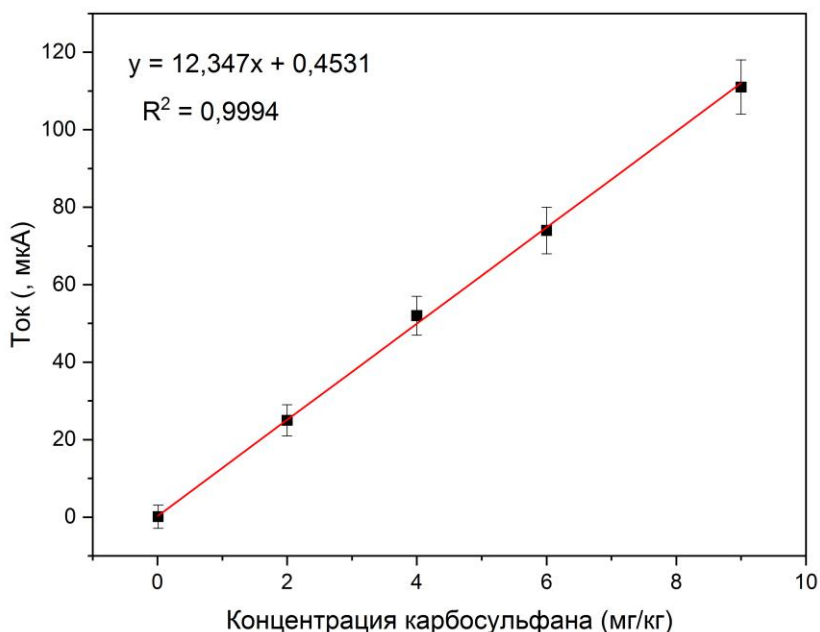


Рисунок 36 – Градуировочная зависимость для карбосульфана в модельных растворах от 0,01 до 9,0 мг/кг.

Данная градуировочная зависимости использовались для разработки методики вольтамперометрического определения карбосульфана на электродах из ВЛОГ/НЧА_g во фруктах и рисе.

Уравнение регрессии полученной градуировочной характеристики для карбосульфана представлено в таблице 8, обработанное методом наименьших квадратов с использованием линейной модели $y=kx+b$.

Таблица 8 – Уравнение регрессии градуировочной зависимости для карбосульфана

Диапазон концентраций	0,01–9,0 мг/кг
Образцы фруктов и риса	$y = 12,347x + 0,4531$ $R^2 = 0,9994$

где y – ток восстановления карбосульфана, мкА; x – концентрация карбосульфана на фоне объектов анализа, мг/кг.

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»).

Оценка адекватности модели процесса

Модель считается адекватной, если разброс между параллельными опытами при каждом уровне I_i больше, чем расхождения между рассчитанными по модели и экспериментальными значениями I_i [142] Оценим дисперсию воспроизводимости, используя данные параллельных определений каждого независимого опыта по формуле:

$$S_{\text{вос}}^2 = \frac{\sum(I_i - I_{\text{cp}})^2}{N(n-1)} \quad (13)$$

$$0,01-9,0 \text{ мг/кг}$$

$$S_{\text{вос}}^2 = 0,9597$$

где N – число экспериментальных точек, n – число параллельных определений.

Далее оценим дисперсию адекватности, которая характеризует степень отклонения экспериментальных значений I_i от рассчитанных по уравнениям регрессии по формуле:

$$S_{\text{ад}}^2 = \frac{n \sum(I_i^* - I_{\text{cp}})^2}{N-k} \quad (14)$$

$$0,01-9,0 \text{ мг/кг}$$

$$S_{\text{ад}}^2 = 3,65862$$

где n – число параллельных опытов, N – число экспериментальных точек, k – число независимых переменных.

Адекватность модели рассчитываем по критерию Фишера через отношение дисперсии адекватности к дисперсии воспроизводимости:

$$F_{\text{расч}} = \frac{S_{\text{ад}}^2}{S_{\text{вос}}^2} \quad (15)$$

$$F_{\text{расч}} = 3,81225$$

Находим табличное значение критерия Фишера для выбранного уровня значимости и чисел степеней свобод дисперсии адекватности (f_1) и дисперсии воспроизводимости (f_2):

для диапазона 0,01–9,0 мг/кг

$$f_1 = n - k = 5 - 1 = 4;$$

$$f_2 = N(n - 1) = 5 \cdot (3 - 1) = 10 \Rightarrow F_{\text{табл}} = 4,18128$$

Сравнивая расчетные значения критерия Фишера с табличным, делаем вывод об адекватности модели для определения карбосульфана в рисе и во фруктах, которая описывается следующим уравнением регрессии (т.к. $F_{\text{расч}} < F_{\text{табл}}$): для диапазона 0,01–9,0 мг/кг : $y = 12,347x + 0,4531$

Исследование селективности определения карбосульфана во фруктах и рисе на электроде из ВЛОГ/НЧ Ag

Селективность определения карбосульфана во фруктах и рисе на электроде из ВЛОГ/НЧ Ag оценили 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:

$$\text{ПР (\%)} = \frac{I(\text{карбосульфана}), \text{мкА}}{I(\text{аналог карбосульфана}), \text{мкА}} \cdot 100\% \quad (16)$$

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 ВЛОГ/НЧ Ag электрод продемонстрировал селективность в отношении карбосульфана.

4.2.1 Оценка правильности вольтамперометрического определения карбосульфана на плоском электроде из ВЛОГ/НЧ Ag

Правильность методики определения карбосульфана оценивали методом «введено-найдено», используя образцы фруктов и риса искусственно контаминированные карбосульфаном на трех уровнях концентраций (0,01; 0,41 и 8,7 мг/кг) (табл. 9). При этом предварительно все объекты анализа исследовались на отсутствие остатков пестицидов методом ВЭЖХ [145].

Таблица 9. 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

Продолжение таблицы 9

	-	Не найдено	-
Рис	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 %.

4.2.2 Метрологические характеристики вольтамперометрической методики определения карбосульфана на плоском электроде из ВЛОГ/НЧ Ag во фруктах и рисе

Для оценки метрологических характеристик набор статистических данных осуществляли экспериментально с использованием стандартного образца карбосульфана (Sigma Aldrich, Германия).

Полученный пик восстановления карбосульфана использовался в качестве аналитического сигнала для разработки методики его определения во фруктовых соках. Для разработки методики был выбран катодный сигнал восстановления при потенциале $-0,75 \pm 0,05$ В, где зависимость тока восстановления карбосульфана от концентрации носит линейный характер.

Были оценены следующие метрологические характеристики методики:

1. Показатель повторяемости, представляющий собой среднеквадратичное отклонение (СКО) результатов, полученных в условиях повторяемости;

2. Показатель внутрилабораторной прецизионности, представляющий собой СКО результатов, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности (разное время, разные операторы, разные приборы);

3. Показатель точности методики, представляющий собой аддитивную сумму характеристик случайной и систематической погрешности.

Показатели качества вольтамперметрической методики определения карбосульфана во фруктах и в рисе

Алгоритм расчета метрологических характеристик для методики определения карбосульфана приведен в приложении 2. Расчет всех метрологических характеристик производили согласно РМГ 61-2010 «Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки».

Обобщенные результаты показателей качества методики определения карбосульфана представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Значение показателей точности, повторяемости, внутрилабораторной прецизионности при определении карбосульфана во фруктах и рисе для диапазона концентраций 0,01–9,0 мг/кг ($P=0,95, n=3$)

С, мг/кг	σ^* , %	$\sigma_{RЛ}^*$, %	$\pm\Delta^*$, %
0,01	7	12	25
2,0	4,2	7,7	10,0
4,0	3,5	6,2	8,8
6,0	2,6	5,2	7,5
9,0	2	4	6,6

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

При рассмотрении численных значений качественных показателей методики можно заметить, что значения показателя повторяемости (σ_r^*), воспроизводимости (σ_{RL}^*) и точности результатов измерения ($\pm\Delta^*$) при возрастании концентрации карбосульфана в ячейке носят линейный характер (рисунок 37). Таким образом, для всего диапазона концентраций карбосульфана можно приписать одно максимальное значение показателей точности, повторяемости, внутрилабораторной прецизионности (табл. 11).

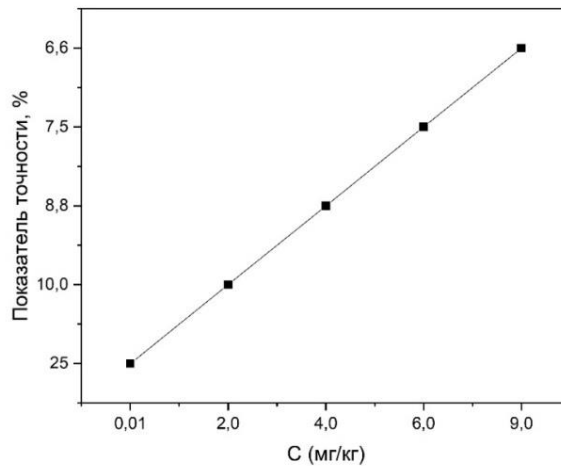


Рисунок 37 – Изменение показателя точности вольтамперометрической методики определения карбосульфана в зависимости от концентрации для диапазона концентраций 0,01–9,0 мг/кг

Таблица 11 – 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), $\pm\Delta$, %
	Показатель повторяемости, σ_r^* , %	Показатель воспроизводимости, σ_{Rt}^* , %	
0,01–9,0	7	12	25

Указанные выше показатели качества результатов анализа являются установленными характеристиками погрешности для совокупности результатов анализа, полученных при соблюдении требований методики при ее реализации в отдельной лаборатории.

Таким образом, были установлены основные метрологические характеристики разрабатываемой вольтамперометрической методики количественного определения карбосульфана во фруктах и рисе (показатель точности, повторяемости, внутрилабораторной прецизионности).

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 по поверхности электрода 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 электрода из 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 сокращений

- 4-ГТФ – 4- гидрокситиофенол;
- АСМ – атомно-силовая микроскопия;
- Амп – амперометрия;
- АХЭ – ацетилхолинэстераза;
- Б-воГ – бактериальный восстановленный оксид графена;
- БЛ – берлинская лазурь;
- воГ – восстановленный оксид графена;
- ГА – глутаровый альдегид;
- Гем – гемин;
- ГРКТ(и) – графеновые квантовые точки;
- ГУПЭ - электрод из углеродной пасты, легированной графеном;
- ДИВ – дифференциальная импульсная вольтамперометрия;
- ДНК – дезоксирибонуклеиновая кислота;
- ДРИ– дифракция рентгеновского излучения;
- Жел – желатин;
- ИЖ – ионная жидкость;
- ИК-Фурье – Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье;
- КГР – карбоновый графен;
- Кон А – конканавалин А;
- КПы – карбаматные пестициды;
- ЛАКК – лакказа;
- ЛБА – легированный бором алмаз;
- ЛДД – линейный динамический диапазон;
- ЛСВ – вольтамперометрия с линейным сканированием;
- М НЧ – наночастицы магнетита;
- МИЛ – материалы Института Лавуазье;

МИП – молекулярно-импринтированный полимер;
МОК - металлоорганические каркасы;
МУНТ(и) – многостенные углеродные нанотрубки;
НФ – нафион;
НЧы – наночастица(ы);
ОГ – оксид графена;
ОН – Объединенные Нации;
ОСО - относительное стандартное отклонение;
ПДА – полидофамин;
ПДДА – поли-диаллилдиметиламмоний;
ППИ – полипиррол;
ПО – предел обнаружения;
ПСС – полистиролсульфонат;
ПУВ – прямоугольная вольтамперометрия;
ПЭДОТ – поли(3,4-этилендиокситиофен);
ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;
ПЭТ – полиэтилентерефталат;
РД - рентгеновская дифракция;
РС – Рамановская спектроскопия;
РСУП– Рамановская спектроскопия с усилением поверхности;
РФЭС – Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;
СУ – стеклоуглерод;
СУЭ – стеклоуглеродный электрод;
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;
ТИР – тирозиназа;
ТЭМВР – трансмиссионная электронная микроскопия высокого разрешения;
УПЭ - электрод из углеродистой пасты;

УФ-видимая спектроскопия – ультрафиолетово-видимая спектроскопия;

УЭТП – угольный электрод с трафаретной печатью;

ХЗ – хитозан;

ХОПФ – химическое осаждение из паровой фазы;

ХФГ – химически функционализированный графен;

ХЭ – холинэстераза;

ЦВ – циклическая вольтамперометрия;

ЦД – циклодекстрин;

ЦТАБ – цетилтриметиламмоний бромид;

ЭХ – электрохимический.

Список литературы

1. Alavanja, M. C. Introduction: pesticides use and exposure extensive worldwide // *Rev Environ Health*. – 2009. – Vol. 24. –P. 303-309.
2. Mustapha, M. U. An overview on biodegradation of carbamate pesticides by soil bacteria / Halimoon N, Johar W. L, Abd Shukor M. Y / *Pertanika Journal of Science and Technology*. – 2019. – Vol. 27. – P. 547-563.
3. Mdeni, N.L. Analytical evaluation of carbamate and organophosphate pesticides in human and environmental matrices: a review / Adeniji, A.O., Okoh, A.I. and Okoh, O.O // *Molecules*. – 2022. – Vol. 27. No. 3 –P. 618.
4. Chung, S.W. Determination of organochlorine pesticide residues in fatty foods: A critical review on the analytical methods and their testing capabilities / Chen B.L. // *Journal of Chromatography. A*. – 2011. – Vol.1218. – No 33. –P. 5555-5567.
5. Lushchak, V.I. Pesticide toxicity: A mechanistic approach / Matviishyn, T.M., Husak, V.V., Storey, J.M., Storey, K.B. // *EXCLI Journal*. – 2018. – Vol.17.
6. Nur' Aqilah, Nasir Md. Extraction and Identification Techniques for Quantification of Carbamate Pesticides in Fruits and Vegetables / Kana Husna Erna, Joseph Merillyn Vonnie, and Kobun Rovina // *In Pesticides-Updates on Toxicity, Efficacy and Risk Assessment*. IntechOpen – 2022.
7. Krieger, R. *Handbook of Pesticide Toxicology* // London, United Kingdom – 2001.
8. Koshlukova, S.E. Carbaryl / Reed N.R // *Amsterdam: Elsevier*. – 2014. –P. 668-672.
9. Amatongchai, M. Novel amino-containing molecularly-imprinted polymer coating on magnetite-gold core for sensitive and selective carbofuran detection in food / Thimoonnee S, Jarujamrus P, Nacapricha D, Lieberzeit P.A. // *Microchemical Journal*. – 2020 – Vol. 158. –P. 105298.
10. Lan J. Simultaneous detection of carbofuran and 3-hydroxy-carbofuran in vegetables and fruits by broad-specific monoclonal antibody-based ELISA / Wang M,

Ding S, Fan Y, Diao X, Li Q.X // Food and Agricultural Immunology. – 2019. – Vol.30 – No.1. – P. 1085-1096.

11. Fegrouche, R. Environmental risk assessment of carbosulfan on target and non-target beetles when used as white grub larvicide in the cork oak forest of Mamora (Morocco) / Kadiri, N., Ghailoule, D., Kadiri, Z. A., & Lumaret, J. P. // International journal of pest management. – 2014. – Vol. 60. – No 1. – P. 39-45.

12. World Health Organization // Carbamate Pesticides: A General Introduction; Environmental Health Criteria; WHO: Geneva, Switzerland. –1986.

13. Bilehal, D.C. Multiresidue Pesticide analysis using QuEChERS method in vegetable samples by Ultra-Performance Liquid Chromatography / Chetti, M.B., Deepa, G.T., Khetagoudar, M.C. // Anal. Chem. Lett. – 2016. – Vol. 6. – P. 688–696.

14. Cavaliere, B. A solid-phase microextraction-gas chromatographic approach combined with triple quadrupole mass spectrometry for the assay of carbamate pesticides in water samples / Monteleone, M., Naccarato, A., Sindona, G., Tagarelli, A. // J. Chromatogr. A. – 2012. – Vol. 1257. – P. 149–157.

15. Long, Z. Monodisperse core-shell-structured SiO₂@Gd₂O₃:Eu³⁺@SiO₂@MIP nanospheres for specific identification and fluorescent determination of carbaryl in green tea / Shen, S., Lu, Y., Lan, W., Chen, J., Qiu, H.D. // Anal Bioanal. Chem. – 2019. – Vol. 411. – P. 4221–4229.

16. Rujiralai, T. Hydrolyzed product mediated aggregation of L-cysteine-modified gold nanoparticles as a colorimetric probe for carbamate residues in chilis / Cheewasedtham, W., Jayeoye, T.J., Kaewsara, S., Plaisen, S. // Anal. Lett. – 2020. – Vol. 53. – P. 574–588.

17. Huang, H. Graphene based sensors for human health monitoring / Su, S., Wu, N., Wan, H., Wan, S., Bi, H., Sun, L. // Front. Chem. – 2019. – Vol. 7 – P. 1–26.

18. Lipovka, A. Photoinduced flexible graphene/polymer nanocomposites: Design, formation mechanism, and properties engineering / Petrov, I., Fatkullin, M., Murastov, G.,

- Ivanov, A., Villa, N.E., Shchadenko, S., Averkiev, A., Chernova, A., Gubarev, F., Saqib, M. // *Carbon*. – 2022. – Vol. 194–P. 154–161.
19. Balkourani, G. Cost effective synthesis of graphene nanomaterials for non-enzymatic electrochemical sensors for glucose: a comprehensive review / Damartzis, T., Brouzgou, A., Tsiakaras, P. // *Sensors*. – 2022. – Vol. 22. – P. 355.
20. Lahcen, A.A. Electrochemical sensors and biosensors using laser-derived graphene: A comprehensive review / Rauf, S., Beduk, T., Durmus, C., Aljedaibi, A., Timur, S., Alshareef, H.N., Amine, A., Wolfbeis, O.S., Salama, K.N. // *Biosensors Bioelectronics*. – 2020. – Vol. 168. – P. 112565.
21. Pereira, J. Fewer Dimensions for Higher Thermal Performance: A Review on 2D Nanofluids / Moita, A., Moreira A. // *Appl. Sci*. – 2023. – Vol. 13. – P. 4070.
22. Luo, S. A voltammetric sensor based on GO–MWNTs hybrid nanomaterial-modified electrode for determination of carbendazim in soil and water samples / Wu, Y., Gou, H. // *Ionics*. – 2013. – Vol. 19. – P. 673–680.
23. Novoselov, K.S. Electric field effect in atomically thin carbon films / Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V., and Firsov, A. // *Sci*. – 2004. – Vol. 306. – P. 666–669.
24. Geim, A.K. Graphene: status and prospects // *Science*. – 2009. – Vol. 324. – P. 1530.
25. Bhuyan, M. Synthesis of graphene / Alam, S., Uddin, M., Islam, M., Bipasha, F. A., Hossain, S.S. // *Inter. NanoLett*. – 2016. – Vol. 6. – P. 65–83.
26. Krishnan, S.K. A review on graphene-based nanocomposites for electrochemical and fluorescent biosensors / Singh, E., Singh, P., Meyyappan, M., Singh Nalwa, H. // *RSC Adv*. – 2019. – Vol. 9 – P. 8778–8781.
27. Kumar, V. Graphene and its nanocomposites as a platform for environmental applications / Kim, K.H., Park, J.W., Hong, J., Kumar, S. // *Chem. Eng. J*. – 2017. – Vol. 315. – P. 210–232.

28. Rodriguez, R.D. Ultrarobust flexible electronics by laser driven polymer nanomaterials integration / Shchadenko, S., Murastov, G., Lipovka, A., Fatkullin, M., Petrov, I., Tran, T.-H., Khalelov, A., Saqib, M., Villa, N.E., Bogoslovskiy, V. // *Advanced Functional Mater.* – 2021. – Vol. 31. – P. 2008818.
29. Yin, P.T. Design, synthesis, and characterization of graphene-nanoparticle hybrid materials for bioapplications / Shah, S., Chhowalla, M., Lee, K.B. // *Chem. Rev.* – 2015. – Vol. 115. – P. 2483–2531.
30. Molinari, R. Arsenic removal from water by coupling Photocatalysis and complexation-ultrafiltration processes: a Preliminary study / Argurio, P. // *Water Res.* – 2017. – Vol. 109. – P. 327–336.
31. Tiwari, S.K. Evolution of graphene oxide and graphene: from imagination to industrialization / Raghvendra, K.M., Sung Kyu, H., Andrzej, H. // *Chem Nano Mat.* – 2018. – Vol. 4. – P. 598–620.
32. Anghel, E. A Review of Vertical Graphene and Its Biomedical Applications / Adiaconita, B., Demetrescu, I., Avram, A. // *Coatings.* – 2023. – Vol. 13. – P. 761.
33. Ahmad, H. Graphene oxide incorporated functional materials: a review / Fan, M., Hui, D. // *Compos. B Eng.* – 2018. – Vol. 145. – P. 270–280.
34. Suvarnaphaet, P. Graphene-based materials for biosensors: a review / S. Pechprasarn // *Sens.* – 2017. – Vol. 17. – P. 33.
35. Rowley-Neale, S. An overview of recent applications of reduced graphene oxide as a Basis of electroanalytical sensing platforms / Samuel, J., Randviir, E.P., Ahmed Abo Dena, S., Banks, C.E. // *Appl. Mater. Today.* – 2018. – Vol. 10. – P. 218–226.
36. Smaisim, G.F. Graphene-Based Important Carbon Structures and Nanomaterials for Energy Storage Applications as Chemical Capacitors and Supercapacitor Electrodes: a Review / Abed, A.M., Al-Madhhachi, H., Hadrawi, S.K., Al-Khateeb, H.M.M., Kianfar, E. // *Bio Nano Sci.* – 2023. – Vol. 13. – P. 219–248.

37. Hummers, W.S. Jr. Preparation of graphitic oxide / R.E. Offeman // *J. Am. Chem. Soc.* – 1958. – Vol. 80 – P. 1339.
38. Jingzhong, L. Progress in preparation, characterization, surface functional modification of graphene oxide: A review / Shuping, C., Yanan, L., Bijing, Z. // *Journal of Saudi Chem. Soc.* – 2022. – Vol. 26. – P. 101560.
39. Yu, H. High-efficient Synthesis of Graphene Oxide Based on Improved Hummers Method / Zhang, B., Bulin, C., Li, R., Xing, R. // *Sci. Rep.* – 2016. – Vol. 6. – P. 36143.
40. Chen, H. Efficient room-temperature production of high-quality graphene by introducing removable oxygen functional groups to the precursor / Du, W., Liu, J., Qu, L., Li, C. // *Chem. Sci.* – 2019. – Vol. 10. – P. 1244–1253.
41. Jariwala, D. Graphene synthesis and band gap opening / Srivastava, A., Ajayan, P.M. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2011. – Vol. 11 – P. 6621–6641,
42. Feng, J. Synthetic routes of the reduced graphene oxide / Ye, Y., Xiao, M., Wu, G., Ke, Y. // *Chem. Papers.* – 2020. – Vol. 74. – P. 3767-3783.
43. Pei, S. The Reduction of Graphene Oxide / Cheng, H.M. // *Carbon.* – 2012. – Vol. – 50. – P. 3210–3228.
44. Huh, S.H. Thermal Reduction of Graphene Oxide, Physics and Applications of Graphene-Experiments // *InTech.* – 2011.
45. Jakhar, R. Microwave reduction of graphene oxide / Yap, J.E., Joshi, R. // *Carbon.* – 2020. – Vol. 170. – P. 277-293.
46. Chua, C.K. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint / Pumera, M. // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – Vol. 43. – P. 291–312.
47. Deng, S. Wrinkled, rippled and crumpled graphene: an overview of formation mechanism, electronic properties, and applications / Berry, V. // *Materials Today.* – 2016. – Vol. 19. – P. 197-212.

48. Zeng, X. A review of the preparation and applications of wrinkled graphene oxide / Zhu, B.B., Qiu, W., Li, W.L., Zheng, X.H., Xu, B. // *New Carbon Materials*. – 2022. – Vol. 37. – P. 290-302.
49. Jíříčková, A. Synthesis and Applications of Graphene Oxide / Jankovský, O., Sofer, Z., Sedmidubský, D. // *Materials*. – 2022. – Vol. – 15. – P. 920.
50. Ikram, R. An overview of industrial scalable production of graphene oxide and analytical approaches for synthesis and characterization / Jan, B.M., Ahmad, W. // *J. Mat.Res. Technol.* – 2020. – Vol. 9. – P. 11587-11610.
51. Saqib, M. A laser reduced graphene oxide grid electrode for the voltametric determination of carbaryl / Dorozhko, E.V., Barek, J., Vyskocil, V., Korotkova, E.I., Shabalina, A.V. // *Molecules*. – 2021. – Vol. 26. – P. 5050.
52. Wang, M. Electrochemical nonenzymatic sensor based on CoO decorated reduced graphene oxide for the simultaneous determination of carbofuran and carbaryl in fruits and vegetables / Huang, J., Wang, M., Zhang, D., Chen, J. // *Food chem.* – 2014. – Vol. 151. – P. 191–197.
53. Albalawi, I. Electrochemical Synthesis of Reduced Graphene Oxide/Gold Nanoparticles in a Single Step for Carbaryl Detection in Water / Alatawi, H., Alsefri, S., Moore, E. // *Sensors*. – 2022. – Vol. 22. – P. 5251.
54. Noyrod, P. The simultaneous determination of isoproturon and carbendazim pesticides by single drop analysis using a graphene-based electrochemical sensor / Chailapakul, O., Wonsawat, W., Chuanuwatanakul, S. // *J. Electroanal. Chem.* – Vol. 719. – 2014. – P. 54–59.
55. Shi, Z. Graphene based solid phase extraction combined with ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for carbamate pesticides analysis in environmental water samples / Hu, J., Li, Q., Zhang, S., Liang, Y., Zhang, H. // *J. Chromatogr.* – 2011. – Vol. A 1355. – P. 219–227.

56. C. Zhang, Preparation of cellulose/graphene composite and its applications for triazine pesticides adsorption from water / Zhang, R.Z., Ma, Y.Q. // ACS Sustain Chem. Eng. – 2015. – Vol. 3. – P. 396–405.
57. Liu, Q. Effective amperometric biosensor for carbaryl detection based on covalent immobilization acetylcholinesterase on multiwall carbon nanotubes/graphene oxide nanoribbons nanostructure / Fei, A., Huan, J., Mao, H., Wang, K. // J. Electroanal. Chem.– 2015. – Vol. 740. – P. 8–13.
58. Hashemi, P. Reduced graphene oxide decorated on Cu/CuO-Ag nanocomposite as a high-performance material for the construction of a non-enzymatic sensor: Application to the determination of carbaryl and fenamiphos pesticides / Karimian, N., Khoshshafar, H., Arduini, F., Mesri, M., Afkhami, A., Bagheri, H. // Mater. Sci. Eng. – 2019. – Vol. C 102. – P. 764–772.
59. Oliveira, T.M. Sensitive bi-enzymatic biosensor based on polyphenoloxidases–gold nanoparticles–chitosan hybrid film–graphene doped carbon paste electrode for carbamates detection / Barroso, M.F., S., Morais, M., Araújo, C., Freire, P., de Lima-Neto, A.N., Correia, M.B., Oliveira, Delerue-Matos, C. // Bioelectrochem. – 2014. – Vol. 98. – P. 20–29.
60. Muthoosamy, K. Exceedingly biocompatible and thin-layered reduced graphene oxide nanosheets using an eco-friendly mushroom extract strategy / Bai, R.G., Abubakar, I.B., Sudheer, S.M., Lim, H.N., Loh, H.S., Huang, N.M., Chia, C.H., Manickam, S. // Int. J. Nanomed. – 2015. – Vol. 10. – P. 1505.
61. Galpaya, D. Recent Advances in Fabrication and Characterization of Graphene-Polymer Nanocomposites / Wang, M., Liu, M., Motta, N., Waclawik, E., Yan, C. // Graphene. – 2012. – Vol. 1. – P. 30–49.
62. Boxel, S. Characterizing Graphene with Cost Effective Raman Spectroscopy / Pierce, J. // Stellar Net. – 2019.

63. Zhang, Z. Efficient production of high-quality few-layer graphene using a simple hydrodynamic-assisted exfoliation method / Jin, H., Wu, C., Ji, J. // *Nanoscale Res. Lett.* – 2018. – Vol. 13. – P. 1–8.
64. Sharma, B. SERS: Materials, applications, and the future / Frontiera, R.R., Henry, A.I., Ringe, E., Van Duyne, R.P. // *Materials Today.* – 2012. – Vol. 15. – P. 16-25.
65. Fang, H. Ultrasensitive and quantitative detection of paraquat on fruits skins via surface-enhanced Raman spectroscopy / Zhang, X., Zhang, S.J., Liu, L., Zhao, Y.M., Xu, H.J. // *Sensors and Actuators B: Chemical.* – 2015. – Vol. 213. – P. 452-456.
66. Pan, Y. Gold-nanoparticle, functionalized-porous-polymer monolith enclosed in capillary for on-column SERS detection / Wang, X., Zhang, H., Kang, Y., Wu, T., Du, Y. // *Analytical Methods.* – 2015. – Vol. 7. – P. 1349-1357.
67. Zhang, Z. Characterization of graphene oxide: Variations in reported approaches / Schniepp, H.C., Adamson, D.H. // *Carbon.* – 2019. – Vol. 154. – P. 510-521.
68. Sontakke, A.D. A brief review on graphene oxide nanoscrolls: structure, synthesis, characterization and scope of applications / Purkait, M.K. // *Chemical Engineering Journal.* – 2021. – Vol. 420. – P. 129914.
69. Rhazouani, A. Synthesis and toxicity of graphene oxide nanoparticles: A literature review of in vitro and in vivo studies / Gamrani, H., El Achaby, M., Aziz, K., Gebrati, L., Uddin, M.S., F. Aziz, F. // *BioMed Research International.* – 2021.
70. Goodwin Jr., D.G. Detection and quantification of graphene-family nanomaterials in the environment / Adeleye, A.S., Sung, L., Ho, K.T., Burgess, R.M., Petersen, E.J. // *Environ. Sci. Technol.* – 2018. – Vol. 52. – P. 4491–4513.
71. Georgakilas, V. Functionalization of Graphene by other Carbon Nanostructures. In *Functionalization of Graphene*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. – 2014. – P. 255–282.
72. Lee, J.K. The seeded growth of graphene / Lee, S., Kim, Y.I., Kim, J.G., Min, B.K., Lee, K.I., Park, Y., John, P. // *Sci. Rep.* – 2014. – Vol. 4. – P. 5682.

73. Stobinski, L. Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods / Lesiak-Orłowska, B., Małolepszy, A., Mazurkiewicz-Pawlicka, M., Mierzwa, B., Zemek, J., Jiricek, P., Bieloshapka, I. // *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* – 2014. – Vol. 195. – P. 145–154.
74. F. Schedin, Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of Graphene / Lidorikis, E., Lombardo, A., Kravets, V.G., Geim, A.K., Grigorenko, A.N., Novoselov, K.S., Ferrari, A.C. // *ACS Nano.* – 2010. – Vol. 4. – P. 5617–5626.
75. Wang, W. Extraction of neonicotinoid insecticides from environmental water samples with magnetic graphene nanoparticles as adsorbent followed by determination with HPLC / Li, Y., Wu, Q., Wang, C., Zang, X., Wang, Z. // *Anal. Methods.* – 2012. – Vol. 4. – P. 766–772.
76. Szabó, T. Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides / Berkesi, O., Forgó, P., Josepovits, K., Sanakis, Y., Petridis, D., Dékány, I. // *Chem. Mater.* – 2006. – Vol. 18. – P. 2740–2749.
77. Liu, X. Graphene-coated silica as a highly efficient sorbent for residual organophosphorus pesticides in water / Zhang, H., Ma, Y., Wu, X. // *J. Mater. Chem.* – 2013. – Vol. A.1. – P. 1875–1884.
78. Srivastava, S.K. Recent advances in preparation, structure, properties and applications of graphite oxide / Pionteck, J. // *J. Nanoscience Nanotechnology.* – 2015. – Vol. 15. – P. 1984-2000.
79. Koruc, U.H. Homogeneous graphene oxide production with the variance reduction techniques: Taguchi method with the principal component analysis / Imek, B., Güven, A.B. // *Vib. Spectrosc.* – 2019. – P. 104.
80. Verma, S. A facile method of synthesizing ammonia modified graphene oxide for efficient removal of uranyl ions from aqueous medium / Dutta, R.K. // *RSC Adv.* – 2015. – Vol. 5. – P. 77192–77203.

81. Taniselass, S. Current state of green reduction strategies: Solution-processed reduced graphene oxide for healthcare biodetection / Arshad, M.M., Gopinath, S.C. // *Mat. Sci. Eng.: C* – 2019. – Vol. 96. – P. 904-914.
82. Toda, K. Recent progress in applications of graphene oxide for gas sensing: A review / Furue, R., Hayami, S. // *Analytica Chim. Acta.* – 2015. – Vol. 878. – P. 43-53.
83. Sharif, M.A. Experimental Comparison of Nonlinear Optical Properties Between Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide / Salmani, S., Mohajer, S., Ara, M.H.M. // *J. Electron. Mater.* – 2019. – Vol. 48. – P. 6414–6420.
84. Yang, L. An acetylcholinesterase biosensor based on platinum nanoparticles-carboxylic graphene-nafion-modified electrode for detection of pesticides / Wang, G., Liu, Y. // *Anal. Biochem.* – 2013. – Vol. 437. – P. 144–149.
85. Kan, J. Large and fast reversible Li-ion storages in Fe₂O₃-graphene sheet-on-sheet sandwich-like nanocomposites / Wang, Y. // *Sci. Rep.* – 2013. – Vol. 3. – P. 3502.
86. Tanwar, S. Graphene-based nanocomposites as sensing elements for the electrochemical detection of pesticides: a review / Mathur, D. // *J. Solid State Electrochem.* – 2021. – Vol. 25. – P. 2145–2159.
87. Wei, H. Rapid hydrolysis and electrochemical detection of trace carbofuran at a disposable heated screen-printed carbon electrode / Sun, J.-J., Wang, Y.-M., Li, X., Chen, G.-N. // *Analyst.* – 2008. – Vol. 133. – P. 1619–1624.
88. Akinbulu, I. A. Surface properties of self-assembled monolayer films of tetra-substituted cobalt, iron and manganese alkylthio phthalocyanine complexes, / Khene, S., Nyokong, T. // *Electrochim. Acta.* – 2010. – Vol. 55. – P. 7085–7093.
89. Jirasirichote, A. Voltametric detection of carbofuran determination using screen-printed carbon electrodes modified with gold nanoparticles and graphene oxide / Punrat, E., Suea-Ngam, A., Chailapakul, O., Chuanuwatanakul, S. // *Talanta*, – 2017. – Vol. 175. – P. 331–337.

90. Wong, A. Development of a biomimetic sensor modified with hemin and graphene oxide for monitoring of carbofuran in food / Materon, E.M., Sotomayor, M.D.P.T. // *Electrochim. Acta.* – Vol. 146. – 2014. – P. 830–837.
91. Chekol, F. Roll-to-Roll printed PEDOT/PSS/GO plastic film for electrochemical determination of carbofuran / Mehretie, S., Hailu, F.A., Tolcha, T., Megersa, N., Admassie, S. // *Electroanalysis.* – 2019. – Vol. 31. – P. 1104–1111.
92. Mariyappan, V. Highly selective electrochemical sensor based on gadolinium sulfide rod-embedded RGO for the sensing of carbofuran / M. Keerthi, S.M. Chen // *J. Agric. Food Chem.* – 2021. – Vol. 6. – P. 2679–2688.
93. Miyazaki, C.M. Combining electrochemically reduced graphene oxide and Layer-by-Layer films of magnetite nanoparticles for carbofuran detection / A. M. Adriano, R.J.G. Rubira, C.J.L. Constantino, M. Ferreira // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2020. – Vol. 8. – P. 104294.
94. Soldano, C. Production, properties and potential of graphene / A. Mahmood, E. Dujardin // *Carbon.* – 2010. – Vol. 48. – P. 2127–2150.
95. Cooper, D. R. Experimental review of graphene / B. D'Anjou, N. Ghattamaneni, B. Harack, M. Hilke, A. Horth, N. Majlis, M. Massicotte, L. Vandsburger, E. Whiteway, V. Yu // *Int. Sch. Res. Notices* – 2012.
96. Zhu, Y. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications / S. Murali, W. Cai, X. Li, J.W. Suk, J.R. Potts, R.S. Ruoff // *Adv. Mater.* – 2010. – Vol. 22. – P. 3906–3924.
97. Kunpatee, K. A new disposable electrochemical sensor for the individual and simultaneous determination of carbamate pesticides using a nanocomposite modified screen-printed electrode / K. Kaewdorn, J. Duangtong, S. Chaiyo, O. Chailapakul, K. Kalcher, M. Kerr, A. Samphao // *Microchem. J.* – 2022. – Vol. 177. – P. 107318.

98. Li, C. Graphene nanoplatelet supported CeO₂ nanocomposites towards electrocatalytic oxidation of multiple phenolic pollutants / Y. Zhang, T. Zeng, X. Chen, W. Wang, Q. Wan, N. Yang // *Anal. Chim. Acta.* – 2019. – Vol. 1088. – P. 45–53.
99. Abu-Zied, B.M. Cu-Cu₂O@graphene nanoplatelets nanocomposites: Facile synthesis, characterization, and electrical conductivity properties / M.A. Hussein, A. Khan, A.M. Asiri // *Mater. Chem. and Phys.* – 2018. – Vol. 213. – P. 168–176.
100. Khan, Z.U. A review of graphene oxide, graphene buckypaper, and polymer/graphene composites: Properties and fabrication techniques / A. Kausar, H. Ullah, A. Badshah, W.U. Khan // *J. Plast. Film Sheeting.* – 2016. – Vol. 32. – P. 336–379.
101. Farjadian, F. Recent developments in graphene and graphene oxide: properties, synthesis, and modifications: a review / S. Abbaspour, M.A.A. Sadatlu, S. Mirkiani, A. Ghasemi, M. Hoseini-Ghahfarokhi, N. Mozaffari, M. Karimi, M.R. Hamblin // *Chemistry Select.* – 2020. – Vol. 5. – P. 10200.
102. Yu, W. Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: a review / L. Sisi, Y. Haiyan, L. Jie // *RSC Adv.* – 2020. – Vol. 10. P. 15328–15345.
103. Liu, B. Electrochemical analysis of carbaryl in fruit samples on graphene oxide-ionic liquid composite modified electrode / B. Xiao, L. Cui // *J. Food Compos. Anal.* – 2015. – Vol. 40. – P. 14–18.
104. Jia, D. An effective surface design based on a graphene oxide decorated by silver nanoparticles for detection of carbofuran in vegetable samples / F. Qin, B. Liu, Y. Tang, Y. Sun, W. Chen // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2022. – Vol. 17. – P. 220616.
105. Soltani-Shahrivar, M. Design and application of a non-enzymatic sensor based on metal-organic frameworks for the simultaneous determination of carbofuran and carbaryl in fruits and vegetables / N. Karimian, H. Fakhri, A. Hajian, A. Afkhami, H. Bagheri // *Electroanalysis.* – 2019. – Vol. 31. – P. 2455–2465.
106. Lerf, A. Structure of graphite oxide revisited / H. He, M. Forster, J. Klinowski // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – Vol. 102. – P. 4477–4482.

107. Scholz, W., Untersuchungen am Graphitoxid. VI. Betrachtungen zur Struktur des Graphitoxids / H.P. Boehm // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – Vol. 369. – 1969. – P. 327–340.
108. Ruess, G. Über das Graphitoxyhydroxyd (Graphitoxyd), *Monatsh. Chem. Verw // Theile Anderer Wiss.* – 1947. – Vol. 76. –P. 381–417.
109. Tian, J., Carbofuran-imprinted sensor based on a modified electrode and prepared via combined multiple technologies: Preparation process, performance evaluation, and application / L. Qin, D. Li, S. Qin, J. Han, W. Gao, Y. Jia // *Electrochim. Acta.* – 2022. – Vol. 404.–P. 139600.
110. Tan, X., Electrochemical sensor based on molecularly imprinted polymer reduced graphene oxide and gold nanoparticles modified electrode for detection of carbofuran / Q. Hu, J. Wu, X. Li, P. Li, H. Yu, X. Li, F. Lei // *Sens. and Actuators B: Chem.* – 2015. – Vol. 220 –P. 216–221.
111. Liu, G. Electrochemical approach toward reduced graphene oxide-based electrodes for environmental applications: a review / Z. Xiong, L. Yang, H. Shi, D. Fang, M. Wang, P. Shao, X. Luo // *Sci. Total Environ.* – 2021. – Vol. 778 – P. 146301.
112. Tarcan, R. Reduced graphene oxide today / O. Todor-Boer, I. Petrovai, C. Leordean, S. Astilean, I. Botiz // *J. of Mater. Chem. C.* – 2020. – Vol. 8. – P. 1198–1224.
113. Zhao, L. Electrochemical determination of carbaryl by using a molecularly imprinted polymer/graphene-ionic liquid-nano Au/chitosan-AuPt alloy nanoparticles composite film modified electrode / F. Zhao, B. Zeng // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2014. – Vol. 9. –P. 1366–1377.
114. Rahmani, T. Modified 3D graphene-Au as a novel sensing layer for direct and sensitive electrochemical determination of carbaryl pesticide in fruit, vegetable, and water samples / H. Bagheri, M. Behbahani, A. Hajian, A. Afkhami, // *Food Anal. Methods.* – 2018. – Vol. 11. – P. 3005–3014.

115. Pop, A. Simultaneous voltammetric detection of carbaryl and paraquat pesticides on graphene-modified boron-doped diamond electrode / F. Manea, A. Flueraș, J. Schoonman // *Sens.* –2017. –Vol. 17. – P. 2033.
116. Wong, A. Determination of carbofuran and diuron in FIA system using electrochemical sensor modified with organometallic complexes and graphene oxide / M.D.P.T. Sotomayor // *J. Electroanal. Chem.* – Vol. 731. – 2014. –P. 163–171.
117. Akkarachanchanon, N. Hydrophilic graphene surface prepared by electrochemically reduced micellar graphene oxide as a platform for electrochemical sensor / P. Rattanawaleedirojn, O. Chailapakul, N. Rodthongkum // *Talanta* – 2017. – Vol. 165. –P. 692–701.
118. Al-Gaashani, R. XPS and structural studies of high quality graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by different chemical oxidation methods / Najjar, A. Zakaria, Y. Mansour, S. Atieh, M.A // *Ceram. Int.* –2019. – Vol. 45. – P. 14439–14448.
119. Dobrota, A.S. A general view on the reactivity of the oxygen-functionalized graphene basal plane / Pašti, I.A Mentus, S.V. Skorodumova, N.V. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2016. – Vol. 18. – P. 6580–6586.
120. Dave, K. Two-step process for programmable removal of oxygen functionalities of graphene oxide: functional, structural and electrical characteristics / Park, K. H., & Dhayal, M. // *RSC advances.* – 2015 –Vol. 5. – No. 116. – P. 95657-95665.
121. Wang, J. Green reduction of graphene oxide using alanine / Salihi, E. C., & Šiller, L // *Materials Science and Engineering: C.* – 2017. – Vol. 72. – P. 1-6.
122. Ferrari, A. C. Raman spectrum of graphene and graphene layers / Meyer, J. C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., ... & Geim A. K // *Physical review letters.* – 2006. – Vol. 97. – No.18. –P. 187401.
123. Drewniak, S. Studies of reduced graphene oxide and graphite oxide in the aspect of their possible application in gas sensors / Muzyka, R., Stolarczyk, A., Pustelny, T., Kotyczka-Morańska, M., & Setkiewicz, M // *Sensors.* – 2016. – Vol. 16. No. 1. – P. 103.

124. Compton, R.G. *Understanding Voltammetry* / Banks, C.E. // WSPC: London, UK. – 2018. – 3rd ed.
125. Bard, A. J. *Electrochemical methods: fundamentals and applications* / A. J. Bard, L. R. Faulkner. – 2nd ed.: John Wiley & Sons, New York, 2001. – 864.
126. 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.
127. Garrigues, S. Flow injection-FTIR determination of dithiocarbamate pesticides / de la Guardia, M. Cassella, A.R de Campos, R.C. Santelli, R.E. Cassella, R.J // *Analyst*. – 2000. – Vol. 125. – P. 1829–1833.
128. 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.
129. 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.
130. Maliyekkal, S.M. Graphene: A reusable substrate for unprecedented adsorption of pesticides / Sreepasad, T.S. Krishnan, D Kouser, S. Mishra, A.K. Waghmare, U.V. Pradeep, T // *Small*. – 2013. – Vol. 9. – P. 273–283.
131. 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.
132. Lin, Y.W. Electrochemical synthesis and deposition of surface-enhanced Raman scattering-active silver microstructures on a screen-printed carbon electrode / C. Tang // *J. Phys. Chem. C*. – 2015. – Vol. 119. – P. 24865–24874.

133. Smith, A.T. Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites / A.M. LaChance, S. Zeng, B. Liu, L. Sun // NMS. – 2019. – Vol. 1– P. 31-47.
134. Demeritte, T. Highly efficient SERS substrate for direct detection of explosive TNT using popcorn-shaped gold nanoparticle-functionalized SWCNT hybrid / R. Kanchanapally, Z. Fan, A.K. Singh, D. Senapati, M. Dubey, E. Zakar, P.C. Ray // Analyst. – 2012. – Vol. 137. – P. 5041-5045.
135. Li, P. Polystyrene/Ag nanoparticles as dynamic surface-enhanced Raman spectroscopy substrates for sensitive detection of organophosphorus pesticides / R. Dong, Y. Wu, H. Liu, L. Kong, L. Yang // Talanta. – 2014. – Vol. 127. – P. 269-275.
136. Prakash, V., Flexible plasmonic graphene oxide/heterostructures for dual-channel detection / R.D. Rodriguez, A. Al-Hamry, A. Lipovka, E. Dorozhko, O. Selyshchev, B. Ma, S. Sharma, S.K. Mehta, V. Dzhagan, A. Mukherjee // Analyst. – Vol. 144. – 2019. – P. 3297-3306.
137. Gambino, D. Vibrational spectra of palladium 5-nitrofuryl thiosemicarbazone complexes: Experimental and theoretical study / L. Otero, M. Vieites, M. Boiani, M. González, E.J. Baran, H. Cerecetto // Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. – 2007. – Vol. 68– P. 341-348.
138. Wang, Y. Measurement of the diffusion coefficients of $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ and $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ in aqueous solution using microelectrode double potential step chronoamperometry / Y. Wang, J. G. Limon-Petersen, R. G. Compton // J. of Electroanal. Chem. – 2011. – Vol. 652. – № 1–2. – P. 13–17.
139. Dorozhko, E.V., A copper nanoparticle-based electrochemical immunosensor for carbaryl detection / A.S Gashevskay, E.I. Korotkova, J. Barek, V. Vyskocil, S.A. Eremin, E.V. Galunin, M. Saqib // Talanta.. – 2021. – Vol. 228 – P. 122174.

140. Терещенко, А. Г. Внутрिलाбораторный контроль качества результатов химического анализа: учебное пособие / А. Г. Терещенко, Н. П. Пикула. – Томск: СТТ, 2017. – 266 с.
141. Гармаш, А. В. Метрологические основы аналитической химии / А. В. Гармаш, Н. М. Сорокина. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. – 47 с.
142. Короткова, Е. И. Планирование и организация эксперимента: учебное пособие / Е. И. Короткова. – Томск: Изд-во ТПУ, 2003 – 92 с.
143. 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.
144. 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.
145. 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.

Расчет метрологических характеристик методики определения карбарила во фруктах

Оценка показателя повторяемости методики анализа

Проводят следующие расчеты для определения показателя повторяемости. Для каждой серии рассчитывается среднее арифметическое результатов единичного анализа:

$$X_1 = \frac{\sum X_{1,N}}{N} \quad (17)$$

где N – число параллельных определений.

Затем рассчитывается выборочная дисперсия для каждой строки (серии):

$$S_l^2 = \frac{\sum (X_{l,n} - X_l)^2}{N-1} \quad (18)$$

По критерию Кохрена проверяют, можно ли пренебречь разбросом между сериями. Для всех дисперсий выбирается наибольшее значение S_{max}^2 , находят сумму всех дисперсий $\sum S_l^2$.

Находят расчетные значения критерия Кохрена:

$$G_{расч} = \frac{S_{max}^2}{\sum S_l^2} \quad (19)$$

Сравнивают расчетное значение с табличным значением критерия Кохрена для числа степеней свободы $v=N-1$ и $f=1$ (1 - количество дисперсий, участвующих в расчетах) для $P=0,95$. Если $G_{расч} > G_{табл}$, то соответствующее значение S_{max}^2 исключают из дальнейших расчетов и процедуру повторяют до следующего по значению S_{max}^2 и т.д. до тех пор, пока $G_{расч}$ не станет меньше или равно $G_{табл}$. Неисключенные из расчетов S_l^2 считают однородными и по ним оценивают СКО, по

которым можно установить одно значение показателя повторяемости для результатов, полученных по методике в конкретной лаборатории:

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum S_l^2}{L'}} \quad (20)$$

где L' - количество серий, которое осталось после проверки серий на однородность. Это значение СКО повторяемости $\sigma^*_r = S_r$ есть первая, полученная в лаборатории характеристика.

Оценка показателя внутрилабораторной прецизионности

Проводят расчет для оценивания второй характеристики, то есть для показателя внутрилабораторной прецизионности. Для этого рассчитывают общее среднее арифметическое значение по сериям:

$$X = \frac{\sum X_l}{L'} \quad (21)$$

Рассчитывают СКО в условиях промежуточной прецизионности:

$$S_{Rл} = \sqrt{\frac{\sum (X_{l,n} - X_l)^2}{L'-1}} \quad (22)$$

$\sigma^*_{Rл} = S_{Rл}$ есть значение показателя промежуточной прецизионности результатов, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности.

Оценка систематической погрешности

Проводят оценивание систематической погрешности лаборатории при реализации методики.

Для этого рассчитывают Θ – разность общего среднего значения в лаборатории и аттестованного значения образца (аттестованный раствор).

$$\Theta = X - C \quad (23)$$

Далее проверяют его значимость по критерию Стьюдента. Для этого рассчитывают t расч. и сравнивают t табл.

$$t_{\text{расч}} = \frac{|\Theta|}{\sqrt{\frac{S_{Rл}^2}{L'} + \frac{A_0^2}{3}}} \quad (24)$$

$\frac{S_{Rл}^2}{L'}$ - дисперсия общего среднего результата;

A_0 - погрешность аттестованного значения раствора.

Полученное значение $t_{расч}$ сравнивают с $t_{табл}$ при числе степеней свободы $f=L'-1$ для доверительной вероятности $P=0,95$.

Если $t_{расч} < t_{табл}$, значит систематическая погрешность Θ не значима на фоне случайного разброса, и в этом случае ее принимают равной нулю и оценку систематической погрешности проводят по формуле:

$$\Delta_{в,с}^* = \Delta_{н,с}^* = |\Delta_c^*| = 1,96 \cdot \sqrt{\frac{S_{Rл}^2}{L'} + \frac{A_0^2}{3}} = 1,96 \cdot \sigma_c^* \quad (25)$$

где σ_c^* - среднеквадратичное отклонение не исключенной систематической погрешности лаборатории.

Если $t_{расч} > t_{табл}$, то оценка систематической погрешности значима на фоне случайного разброса и ее надо учитывать при дальнейших расчетах:

$$\Delta_{с(в,н)}^* = \Theta \pm 1,96 \cdot \sqrt{\frac{S_{Rл}^2}{L'} + \frac{A_0^2}{3}} = \Theta \pm 1,96 \cdot \sigma_c^* \quad (26)$$

Рассчитав верхнюю и нижнюю границы систематической погрешности, выбирают максимальное по модулю значение $|\Delta_{max}^*| = |\Delta_{с,н}^* \Delta_{с,в}^*| = \Delta_c^*$ и тогда можно записать:

$$\pm \Delta_c^* = \Theta + 1,96 \cdot \sigma_c^* \quad (27)$$

Оценка характеристики погрешности

Вычисляют последнюю величину, которая характеризует погрешность. Рассчитывают границы, в которых погрешность любого из совокупности результатов измерений, полученных при реализации методики, находится с принятой $P=0,95$. Дисперсия погрешности формируется за счет дисперсий случайной и систематической погрешности.

Характеристику погрешности рассчитывают по формуле

$$\Delta_{\text{в}}^* = \Delta_{\text{н}}^* = |\Delta^*| = \theta + 1,96 \cdot \sqrt{(\sigma_{\text{РЛ}}^*)^2 + (\sigma_{\text{с}}^*)^2} \quad (28)$$

Расчет метрологических показателей для концентрации карбарила в электрохимической ячейке проводился в диапазоне от 0,25 до 130 мг/кг. Далее будет представлен расчет на примере 6 уровней концентрации линейной зависимости из каждого диапазона.

Содержание карбарила 0,25 мг/кг

Таблица 12 – Повторяемость результатов определения карбарила

С станд. р-ра карбарила, мг/кг	Погрешность станд. р-ра Δm , мг/кг	Номер серии, L=15	Результаты параллельного определения		Результат измерения (среднее арифметическое)	Выборочная дисперсия результатов параллельных определений, S^2_L
			1	2		
0,25	0,010952484	1	0,201	0,255	0,228	0,001458
		2	0,266	0,265	0,2655	5E-07
		3	0,244	0,232	0,238	7,2E-05
		4	0,238	0,24	0,239	0,000002
		5	0,256	0,257	0,2565	5E-07
		6	0,198	0,259	0,2285	0,0018605
		7	0,247	0,242	0,2445	0,0000125
		8	0,239	0,272	0,2555	0,0005445
		9	0,256	0,238	0,247	0,000162
		10	0,245	0,242	0,2435	4,5E-06
		11	0,233	0,258	0,2455	0,0003125
		12	0,276	0,24	0,258	0,000648
		13	0,237	0,238	0,2375	5E-07

	14	0,265	0,267	0,266	0,000002
	15	0,272	0,235	0,253	0,0006845

Таблица 13– Расчетные данные для карбарила

S^2_{\max}	$\sum S^2$	$G_{\text{расч}}$	$G_{\text{табл}}$	СКО повторяемости $\sigma_r^* = S_r$
0,0018605	0,0057645	0,322751323	0,471	0,013403571

Таблица 14 – Данные по внутрилабораторной прецизионности

Общее среднее арифметическое по 15 сериям	0,2471
СКО в условиях промежуточной прецизионности $\sigma_{Rл}^* = S_{Rл}$	0,020291624

Таблица 15 – Данные для оценивания систематической погрешности

Θ^*	Значимость по критерию Стьюдента	
	$t_{\text{расч}}$	$t_{\text{табл}}$
-0,0029	-0,353145175	2,093

Т.к. $t_{\text{расч}} < t_{\text{табл}}$, значит систематическая погрешность Θ^* не значима на фоне случайного разброса и её не учитывают в дальнейших расчетах.

Таблица 16 – Систематическая погрешность определения карбарила

$\pm \Delta^*_c$ (систематическая погрешность), мг/кг
0,011095364

Обобщаем результаты, полученные в лаборатории для диапазона концентраций с содержанием карбарила 0,25 мг/кг по 30 результатам анализов:

Таблица 17 – Значения показателей точности, повторяемости, внутрилабораторной прецизионности

σ_r^* , мг/кг	σ_r^* , %	$\sigma_{Rл}^*$, мг/кг	$\sigma_{Rл}^*$, %	$\pm \Delta^*$, мг/кг	$\pm \Delta^*$, %
----------------------	------------------	-------------------------	---------------------	------------------------	--------------------

0,013403571	5,2	0,020291624	8	0,042905006	17,5
-------------	-----	-------------	---	-------------	------

Содержание карбарила 7,5 мг/кг

Таблица 18 – Повторяемость результатов определения карбарила

С станд. р-ра карбарила, мг/кг	Погрешность станд. р-ра Δm , мг/кг	Номер серии, L=15	Результаты параллельного определения		Результат измерения (среднее арифметическое)	Выборочная дисперсия результатов параллельных определений, S^2_L
			1	2		
7,5	0,328574513	1	7,252	7,2535	7,253	4,5E-06
		2	8,256	6,564	7,41	1,431432
		3	7,756	7,764	7,76	3,2E-05
		4	8,238	7,745	7,9915	0,1215245
		5	7,356	8,567	7,9615	0,7332605
		6	7,788	7,259	7,5235	0,1399205
		7	7,654	6,642	7,148	0,512072
		8	8,239	7,564	7,9015	0,2278125
		9	7,256	6,95	7,103	0,046818
		10	8,276	6,842	7,559	1,028178
		11	7,533	7,558	7,5455	0,0003125
		12	7,845	7,54	7,6925	0,0465125
		13	7,567	7,538	7,5525	0,0004205
		14	8,345	7,567	7,956	0,302642
		15	7,567	6,935	7,251	0,199712

Таблица 19 – Расчетные данные для карбарила

S^2_{\max}	$\sum S^2$	$G_{\text{расч}}$	$G_{\text{табл}}$	СКО повторяемости $\sigma_r^* = S_r$
1,431432	4,790654	0,298796782	0,471	0,365134438

Таблица 20 – Данные по внутрилабораторной прецизионности

Общее среднее арифметическое по 15 сериям	7,573933333
СКО в условиях промежуточной прецизионности $\sigma_{RЛ}^* = S_{RЛ}$	0,584969718

Таблица 21 – Данные для оценивания систематической погрешности

Θ^*	Значимость по критерию Стьюдента	
	$t_{\text{расч}}$	$t_{\text{табл}}$
0,073933333	0,304896684	2,093

Т.к. $t_{\text{расч}} < t_{\text{табл}}$, значит систематическая погрешность Θ^* не значима на фоне случайного разброса и её не учитывают в дальнейших расчетах.

Таблица 22 – Систематическая погрешность определения карбарила

$\pm \Delta^*_c$ (систематическая погрешность), мг/кг
0,475273562

Обобщаем результаты, полученные в лаборатории для диапазона концентраций с содержанием карбарила 7,5 мг/кг по 30 результатам анализов:

Таблица 23 – Значения показателей точности, повторяемости, внутрилабораторной прецизионности

σ_r^* , мг/кг	σ_r^* , %	$\sigma_{RЛ}^*$, мг/кг	$\sigma_{RЛ}^*$, %	$\pm \Delta^*$, мг/кг	$\pm \Delta^*$, %
0,365134438	4,9	0,584969718	7,7	1,241144801	16,5

Содержание карбарила 15 мг/кг

Таблица 24 – Повторяемость результатов определения карбарила

С станд. р-ра карбарила, мг/кг	Погрешность станд. р-ра Δm , мг/кг	Номер серии, L=15	Результаты параллельного определения		Результат измерения (среднее арифметическое)	Выборочная дисперсия результатов параллельных определений, S^2_L
			1	2		
15	0,657149025	1	15,252	14,255	14,7535	0,4970045
		2	14,256	16,264	15,26	2,016032
		3	15,756	14,764	15,26	0,492032
		4	15,238	14,745	14,9915	0,1215245
		5	13,956	15,567	14,7615	1,2976605
		6	14,788	15,259	15,0235	0,1109205
		7	13,654	16,642	15,148	4,464072
		8	14,239	15,564	14,9015	0,8778125
		9	17,256	16,923	17,0895	0,0554445
		10	15,176	16,832	16,004	1,371168
		11	15,533	15,528	15,5305	1,25E-05
		12	17,845	17,54	17,6925	0,0465125
		13	15,567	15,538	15,5525	0,0004205
		14	15,345	17,567	16,456	2,468642
		15	15,567	16,935	16,251	0,935712

Таблица 25 – Расчетные данные для карбарила

S^2_{\max}	$\sum S^2$	$G_{\text{расч}}$	$G_{\text{табл}}$	СКО повторяемости $\sigma_r^* = S_r$
4,464072	14,7549705	0,302546996	0,471	0,991798719

Таблица 26 – Данные по внутрилабораторной прецизионности

Общее среднее арифметическое по 15 сериям	15,64503333
СКО в условиях промежуточной прецизионности $\sigma_{Rл}^* = S_{Rл}$	1,026609207

Таблица 27 – Данные для оценивания систематической погрешности

Θ^*	Значимость по критерию Стьюдента	
	$t_{\text{расч}}$	$t_{\text{табл}}$
0,645033333	1,393677351	2,093

Т.к. $t_{\text{расч}} < t_{\text{табл}}$, значит систематическая погрешность Θ^* не значима на фоне случайного разброса и её не учитывают в дальнейших расчетах.

Таблица 28 – Систематическая погрешность определения карбарила

$\pm \Delta^*_c$ (систематическая погрешность), мг/кг
0,907143488

Обобщаем результаты, полученные в лаборатории для диапазона концентраций с содержанием карбарила 15 мг/кг по 30 результатам анализов:

Таблица 29 – Значения показателей точности, повторяемости, внутрилабораторной прецизионности

σ_r^* , мг/кг	σ_r^* , %	$\sigma_{Rл}^*$, мг/кг	$\sigma_{Rл}^*$, %	$\pm \Delta^*$, мг/кг	$\pm \Delta^*$, %
0,991798719	4,3	1,026609207	7,2	2,207186719	14,7

Содержание карбарила 30 мг/кг

Таблица 30 – Повторяемость результатов определения карбарила

С станд. р-ра карбарила, мг/кг	Погрешность станд. р-ра Δm , мг/кг	Номер серии, L=15	Результаты параллельного определения		Результат измерения (среднее арифметическое)	Выборочная дисперсия результатов параллельных определений, S^2_L
			1	2		
30	1,31429805	1	31,152	30,235	30,6935	0,4204445
		2	30,246	30,244	30,245	2E-06
		3	31,156	31,264	31,21	0,005832
		4	28,238	29,745	28,9915	1,1355245
		5	31,356	30,867	31,1115	0,1195605
		6	30,748	30,229	30,4885	0,1346805
		7	32,154	32,142	32,148	7,2E-05
		8	30,239	30,564	30,4015	0,0528125
		9	31,256	31,95	31,603	0,240818
		10	27,976	30,842	29,409	4,106978
		11	27,533	26,558	27,0455	0,4753125
		12	29,145	31,54	30,3425	2,8680125
		13	27,557	29,538	28,5475	1,9621805
		14	28,95	30,567	29,7585	1,3073445
		15	30,567	29,935	30,251	0,199712

Таблица 31 – Расчетные данные для карбарила

S^2_{\max}	$\sum S^2$	$G_{\text{расч}}$	$G_{\text{табл}}$	СКО повторяемости $\sigma_r^* = S_r$
4,106978	6,51464325	0,315211274	0,471	0,931997371

Таблица 32 – Данные по внутрилабораторной прецизионности

Общее среднее арифметическое по 15 сериям	30,14976667
СКО в условиях промежуточной прецизионности $\sigma_{RЛ}^* = S_{RЛ}$	0,964708931

Таблица 33 – Данные для оценивания систематической погрешности

Θ^*	Значимость по критерию Стьюдента	
	$t_{расч}$	$t_{табл}$
0,216433333	0,18752544	2,093

Т.к. $t_{расч} < t_{табл}$, значит систематическая погрешность Θ^* не значима на фоне случайного разброса и её не учитывают в дальнейших расчетах.

Таблица 34 – Систематическая погрешность определения карбарила

$\pm \Delta^*_с$ (систематическая погрешность), мг/кг
1,565348503

Обобщаем результаты, полученные в лаборатории для диапазона концентраций с содержанием карбарила 30 мг/кг по 30 результатам анализов:

Таблица 35 – Значения показателей точности, повторяемости, внутрилабораторной прецизионности

σ_r^* , мг/кг	σ_r^* , %	$\sigma_{RЛ}^*$, мг/кг	$\sigma_{RЛ}^*$, %	$\pm \Delta^*$, мг/кг	$\pm \Delta^*$, %
0,731997371	3,091225818	0,964708931	5,19972271	2,454700013	9,1823333767

Содержание карбарила 60 мг/кг

Таблица 36 – Повторяемость результатов определения карбарила

С станд. р-ра карбарила, мг/кг	Погрешность станд. р-ра Δm , мг/кг	Номер серии, L=15	Результаты параллельного определения		Результат измерения (среднее арифметическое)	Выборочная дисперсия результатов параллельных определений, S^2_L
			1	2		
60	2,6285961	1	61,33	64,235	62,7825	4,2195125
		2	64,146	58,144	61,145	18,012002
		3	60,156	61,264	60,71	0,613832
		4	58,228	63,145	60,6865	12,0884445
		5	61,346	62,227	61,7865	0,3880805
		6	60,948	60,299	60,6235	0,2106005
		7	61,544	62,142	61,843	0,178802
		8	60,239	60,764	60,5015	0,1378125
		9	57,276	59,95	58,613	3,575138
		10	63,126	60,842	61,984	2,608328
		11	62,533	61,568	62,0505	0,4656125
		12	60,25	61,24	60,745	0,49005
		13	58,547	59,538	59,0425	0,4910405
		14	58,75	60,97	59,86	2,4642
		15	60,567	62,935	61,751	2,803712

Таблица 37 – Расчетные данные для карбарила

S^2_{\max}	$\sum S^2$	$G_{\text{расч}}$	$G_{\text{табл}}$	СКО повторяемости $\sigma_r^* = S_r$
18,012002	0,369498433	0,315211274	0,471	1,802723264

Таблица 38 – Данные по внутрилабораторной прецизионности

Общее среднее арифметическое по 15 сериям	60,94163333
СКО в условиях промежуточной прецизионности $\sigma_{RЛ}^* = S_{RЛ}$	1,865995856

Таблица 39 – Данные для оценивания систематической погрешности

Θ^*	Значимость по критерию Стьюдента	
	$t_{расч}$	$t_{табл}$
0,941633333	0,591380482	2,093

Т.к. $t_{расч} < t_{табл}$, значит систематическая погрешность Θ^* не значима на фоне случайного разброса и её не учитывают в дальнейших расчетах.

Таблица 40 – Систематическая погрешность определения карбарила

$\pm \Delta^*_с$ (систематическая погрешность), мг/кг
3,120835722

Обобщаем результаты, полученные в лаборатории для диапазона концентраций с содержанием карбарила 60 мг/л по 30 результатам анализов:

Таблица 41 – Значения показателей точности, повторяемости, внутрилабораторной прецизионности

σ_I^* , мг/л	σ_I^* , %	$\sigma_{RЛ}^*$, мг/л	$\sigma_{RЛ}^*$, %	$\pm \Delta^*$, мг/л	$\pm \Delta^*$, %
1,802723264	2,958114454	2,665995856	5,061939358	4,80789334	8,013155567

Содержание карбарила 128 мг/кг

Таблица 42 – Повторяемость результатов определения карбарила

С станд. р-ра карбарила, мг/кг	Погрешность станд. р-ра Δm , мг/кг	Номер серии, L=15	Результаты параллельного определения		Результат измерения (среднее арифметическое)	Выборочная дисперсия результатов параллельных определений, S^2_L
			1	2		
128	5,695291551	1	127,3	129,2	128,25	1,805
		2	132,6	127,4	130	13,52
		3	137,2	125,2	131,2	72
		4	134,8	133,3	134,05	1,125
		5	131,6	132,7	132,15	0,605
		6	130,9	136,9	133,9	18
		7	125,5	132,142	128,821	22,058082
		8	127,7	130,7	129,2	4,5
		9	134,6	132,9	133,75	1,445
		10	133,1	130,2	131,65	4,205
		11	132,3	131,5	131,9	0,32
		12	130,5	129,4	129,95	0,605
		13	132,7	130,8	131,75	1,805
		14	128,5	130,7	129,6	2,42
		15	127,7	132,5	130,1	11,52

Таблица 43 – Расчетные данные для карбарила

S^2_{\max}	$\sum S^2$	$G_{\text{расч}}$	$G_{\text{табл}}$	СКО повторяемости $\sigma_r^* = S_r$
72	77,966541	0,461736529	0,471	3,224211345

Таблица 44 – Данные по внутрилабораторной прецизионности

Общее среднее арифметическое по 15 сериям	130,0847333
СКО в условиях промежуточной прецизионности $\sigma_{RЛ}^* = S_{RЛ}$	3,337375808

Таблица 45 – Данные для оценивания систематической погрешности

Θ^*	Значимость по критерию Стьюдента	
	$t_{расч}$	$t_{табл}$
1,084733333	0,319113015	2,093

Т.к. $t_{расч} < t_{табл}$, значит систематическая погрешность Θ^* не значима на фоне случайного разброса и её не учитывают в дальнейших расчетах.

Таблица 46 – Систематическая погрешность определения карбарила

$\pm \Delta^*_с$ (систематическая погрешность), мг/кг
6,662458849

Обобщаем результаты, полученные в лаборатории для диапазона концентраций с содержанием карбарила 128 мг/л по 30 результатам анализов:

Таблица 47 – Значения показателей точности, повторяемости, внутрилабораторной прецизионности

σ_r^* , мг/кг	σ_r^* , %	$\sigma_{RЛ}^*$, мг/кг	$\sigma_{RЛ}^*$, %	$\pm \Delta^*$, мг/кг	$\pm \Delta^*$, %
3,224211345	2,459639093	2,837375808	5,045968339	9,336830062	7,182176971

Расчет метрологических характеристик методики определения карбосульфана во фруктах и рисе

Расчет метрологических показателей для концентрации карбосульфана в электрохимической ячейке проводился в диапазоне от 0,01 до 9,0 мг/кг по РМГ 61. Далее будет представлен расчет на примере 5 уровней концентрации линейной зависимости.

Содержание карбосульфана 0,01 мг/кг

Таблица 48 – Повторяемость результатов определения карбосульфана

С станд. р-ра карбосульфана, мг/кг	Погрешность станд. р-ра Δm , мг/кг	Номер серии, L=15	Результаты параллельного определения		Результат измерения (среднее арифметическое)	Выборочная дисперсия результатов параллельных определений, S^2_L
			1	2		
0,01	0,000438099	1	0,012	0,011	0,0115	5E-07
		2	0,0098	0,0096	0,0097	2E-08
		3	0,0097	0,0096	0,00965	5E-09
		4	0,011	0,01	0,0105	5E-07
		5	0,012	0,011	0,0105	5E-07
		6	0,0099	0,0098	0,00985	5E-09
		7	0,0098	0,0099	0,00985	5E-09
		8	0,010	0,011	0,01075	1,25E-07
		9	0,010	0,010	0,01025	0,000000125
		10	0,010	0,011	0,0105	5E-07
		11	0,0098	0,0092	0,0095	0,00000018
		12	0,0096	0,012	0,0108	0,00000288
		13	0,0096	0,011	0,0103	0,00000098

	14	0,0098	0,0091	0,0094	0,00000032
	15	0,011	0,0091	0,0095	5E-07

Таблица 49 – Расчетные данные для карбосульфана

S^2_{\max}	$\sum S^2$	$G_{\text{расч}}$	$G_{\text{табл}}$	СКО повторяемости $\sigma_r^* = S_r$
2,88E-06	0,000007145	0,403079076	0,471	0,000690169

Таблица 50 – Данные по внутрилабораторной прецизионности

Общее среднее арифметическое по 15 сериям	0,01017
СКО в условиях промежуточной прецизионности $\sigma_{RЛ}^* = S_{RЛ}$	0,00121794

Таблица 51 – Данные для оценивания систематической погрешности

Θ^*	Значимость по критерию Стьюдента	
	$t_{\text{расч}}$	$t_{\text{табл}}$
0,00017	0,5430428	2,093

Т.к. $t_{\text{расч}} < t_{\text{табл}}$, значит систематическая погрешность Θ^* не значима на фоне случайного разброса и её не учитывают в дальнейших расчетах.

Таблица 52 – Систематическая погрешность определения карбосульфана

$\pm \Delta^*_c$ (систематическая погрешность), мг/кг
0,00061358

Обобщаем результаты, полученные в лаборатории для диапазона концентраций с содержанием карбосульфана 0,01 мг/л по 30 результатам анализов:

Таблица 53 – Значения показателей точности, повторяемости, внутрилабораторной прецизионности

σ_{Γ}^* , мг/кг	σ_{Γ}^* , %	$\sigma_{RЛ}^*$, мг/кг	$\sigma_{RЛ}^*$, %	$\pm\Delta^*$, мг/кг	$\pm\Delta^*$, %
0,000690169	6,8	0,00121794	12	0,00253738	25

Содержание карбосульфана 2,0 мг/кг

Таблица 54 – Повторяемость результатов определения карбосульфана

С станд. р-ра карбосульфана, мг/кг	Погрешность станд. р-ра Δm , мг/кг	Номер серии, L=15	Результаты параллельного определения		Результат измерения (среднее арифметическое)	Выборочная дисперсия результатов параллельных определений, S^2_L
			1	2		
2,0	0,08761987	1	2,22	2,21	2,215	5E-05
		2	1,98	1,76	1,87	0,0242
		3	2,2	2,1	2,15	0,005
		4	1,99	2,3	2,145	0,04805
		5	1,86	1,91	1,885	0,00125
		6	2,092	2,09	2,091	2E-06
		7	1,89	1,99	1,94	0,005
		8	2,1	2,01	2,055	0,00405
		9	2,12	2,01	2,065	0,00605
		10	2,01	2,01	2,01	0
		11	1,97	1,92	1,945	0,00125
		12	1,92	1,82	1,87	0,005

	13	1,96	2,01	1,985	0,00125
	14	2,01	2,07	2,04	0,0018
	15	1,98	1,76	1,965	0,00245

Таблица 55 – Расчетные данные для карбосульфана

S^2_{\max}	$\sum S^2$	$G_{\text{расч}}$	$G_{\text{табл}}$	СКО повторяемости $\sigma_r^* = S_r$
0,04805	0,105402	0,455873703	0,471	0,153681

Таблица 56 – Данные по внутрилабораторной прецизионности

Общее среднее арифметическое по 15 сериям	2,0154
СКО в условиях промежуточной прецизионности $\sigma_{R,л}^* = S_{R,л}$	0,086768164

Таблица 57 – Данные для оценивания систематической погрешности

Θ^*	Значимость по критерию Стьюдента	
	$t_{\text{расч}}$	$t_{\text{табл}}$
0,0154	0,278348845	2,093

Т.к. $t_{\text{расч}} < t_{\text{табл}}$, значит систематическая погрешность Θ^* не значима на фоне случайного разброса и её не учитывают в дальнейших расчетах.

Таблица 58 – Систематическая погрешность определения карбосульфана

$\pm \Delta^*_c$ (систематическая погрешность), мг/кг
0,108439466

Обобщаем результаты, полученные в лаборатории для диапазона концентраций с содержанием карбарила 2,0 мг/л по 30 результатам анализов:

Таблица 59 – Значения показателей точности, повторяемости, внутрिलाбораторной прецизионности

σ_r^* , мг/кг	σ_r^* , %	$\sigma_{Rл}^*$, мг/кг	$\sigma_{Rл}^*$, %	$\pm\Delta^*$, мг/кг	$\pm\Delta^*$, %
0,08382601	4,2	0,153681	7,7	0,201696372	10

Содержание карбосульфана 4,0 мг/кг

Таблица 60 – Повторяемость результатов определения карбосульфана

С станд. р-ра карбосульфана, мг/кг	Погрешность станд. р-ра Δm , мг/кг	Номер серии, L=15	Результаты параллельного определения		Результат измерения (среднее арифметическое)	Выборочная дисперсия результатов параллельных определений, S^2_L
			1	2		
4,0	0,17523974	1	4,12	3,71	3,915	0,08405
		2	3,88	3,76	3,82	0,0072
		3	4,1	4,2	4,15	0,005
		4	3,961	4,3	4,1305	0,0574605
		5	3,82	3,91	3,865	0,00405
		6	4,092	4,056	4,074	0,000648
		7	4,198	4,09	4,144	0,005832
		8	4,205	3,811	4,008	0,077618
		9	4,12	3,95	4,035	0,01445
		10	4,05	4,01	4,03	0,0008
		11	3,9	3,72	3,81	0,0162
		12	3,8	3,84	3,82	0,0008
		13	3,98	4,01	3,995	0,00045

14	4	4,17	4,085	0,01445
15	3,79	3,73	3,76	0,0018

Таблица 61 – Расчетные данные для карбосульфана

S^2_{\max}	$\sum S^2$	$G_{\text{расч}}$	$G_{\text{табл}}$	СКО повторяемости $\sigma_r^* = S_r$
0,08405	0,2908085	0,289021813	0,471	0,139238046

Таблица 62 – Данные по внутрилабораторной прецизионности

Общее среднее арифметическое по 15 сериям	3,9761
СКО в условиях промежуточной прецизионности $\sigma_{RЛ}^* = S_{RЛ}$	0,246636

Таблица 63 – Данные по внутрилабораторной прецизионности

Θ^*	Значимость по критерию Стьюдента	
	$t_{\text{расч}}$	$t_{\text{табл}}$
0,0239	0,22170415	2,093

Т.к. $t_{\text{расч}} < t_{\text{табл}}$, значит систематическая погрешность Θ^* не значима на фоне случайного разброса и её не учитывают в дальнейших расчетах.

Таблица 64 – Систематическая погрешность определения карбосульфана

$\pm \Delta^*_c$ (систематическая погрешность), мг/кг
0,211290587

Обобщаем результаты, полученные в лаборатории для диапазона концентраций с содержанием карбосульфана 4,0 мг/л по 30 результатам анализов:

Таблица 65 – Значения показателей точности, повторяемости, внутрилабораторной прецизионности

σ_r^* , мг/кг	σ_r^* , %	$\sigma_{Rл}^*$, мг/кг	$\sigma_{Rл}^*$, %	$\pm\Delta^*$, мг/кг	$\pm\Delta^*$, %
0,139238046	3,5	0,246636	6,2	0,352762759	8,8

Содержание карбосульфана 6,0 мг/кг

Таблица 66 – Повторяемость результатов определения карбосульфана

С станд. р-ра карбосульфана, мг/кг	Погрешность станд. р-ра Δm , мг/кг	Номер серии, L=15	Результаты параллельного определения		Результат измерения (среднее арифметическое)	Выборочная дисперсия результатов параллельных определений, S^2_L
			1	2		
6,0	0,26285961	1	6,32	5,75	6,035	0,16245
		2	5,98	5,86	5,92	0,0072
		3	6,3	6,12	6,21	0,0162
		4	5,94	6,3	6,12	0,0648
		5	5,92	5,95	5,935	0,00045
		6	6	6,05	6,025	0,00125
		7	6,2	6,09	6,145	0,00605
		8	6,2	5,81	6,005	0,07605
		9	6,12	5,95	6,035	0,01445
		10	6,15	6,01	6,08	0,0098
		11	5,9	5,82	5,86	0,0032
		12	5,9	5,94	5,92	0,0008
		13	5,9	6,11	6,005	0,02205

14	6,3	6,27	6,285	0,00045
15	5,9	5,83	5,865	0,00245

Таблица 66 – Расчетные данные для карбосульфана

S^2_{\max}	$\sum S^2$	$G_{\text{расч}}$	$G_{\text{табл}}$	СКО повторяемости $\sigma_r^* = S_r$
0,16245	0,38765	0,419063588	0,471	0,160758618

Таблица 67 – Данные по внутрилабораторной прецизионности

Общее среднее арифметическое по 15 сериям	6,029666667
СКО в условиях промежуточной прецизионности $\sigma_{RЛ}^* = S_{RЛ}$	0,321517236

Таблица 68 – Данные по внутрилабораторной прецизионности

Θ^*	Значимость по критерию Стьюдента	
	$t_{\text{расч}}$	$t_{\text{табл}}$
0,029666667	0,188089191	2,093

Т.к. $t_{\text{расч}} < t_{\text{табл}}$, значит систематическая погрешность Θ^* не значима на фоне случайного разброса и её не учитывают в дальнейших расчетах.

Таблица 69 – Систематическая погрешность определения карбосульфана

$\pm \Delta^*_c$ (систематическая погрешность), мг/кг
0,309144117

Обобщаем результаты, полученные в лаборатории для диапазона концентраций с содержанием карбосульфана 6,0 мг/л по 30 результатам анализов:

Таблица 70 – Значения показателей точности, повторяемости, внутрилабораторной прецизионности

σ_r^* , мг/кг	σ_r^* , %	$\sigma_{RЛ}^*$, мг/кг	$\sigma_{RЛ}^*$, %	$\pm \Delta^*$, мг/кг	$\pm \Delta^*$, %
0,160758618	2,6	0,321517236	5,2	0,449378732	7,5

Содержание карбосульфана 9,0 мг/кг

Таблица 71 – Повторяемость результатов определения карбосульфана

С станд. р-ра карбосульфана, мг/кг	Погрешность станд. р-ра Δm , мг/кг	Номер серии, L=15	Результаты параллельного определения		Результат измерения (среднее арифметическое)	Выборочная дисперсия результатов параллельных определений, S^2_L
			1	2		
9,0	0,394289415	1	9,22	8,75	8,985	0,11045
		2	8,88	8,86	8,87	0,0002
		3	9,23	9,12	9,175	0,00605
		4	8,94	9,3	9,12	0,0648
		5	8,92	8,95	8,935	0,00045
		6	9,2	9,05	9,125	0,01125
		7	9,2	9,09	9,145	0,00605
		8	9,2	8,81	9,005	0,07605
		9	9,12	8,95	9,035	0,01445
		10	9,15	9,01	9,08	0,0098
		11	8,79	8,82	8,805	0,00045
		12	8,89	8,94	8,915	0,00125
		13	8,98	9,11	9,045	0,00845
		14	8,63	9,27	8,95	0,2048
		15	8,89	8,83	8,86	0,0018

Таблица 72 – Расчетные данные для карбосульфана

S^2_{\max}	$\sum S^2$	$G_{\text{расч}}$	$G_{\text{табл}}$	СКО повторяемости $\sigma_r^* = S_r$
0,2048	0,5163	0,396668604	0,471	0,185526278

Таблица 73 – Данные по внутрилабораторной прецизионности

Общее среднее арифметическое по 15 сериям	9,003333333
СКО в условиях промежуточной прецизионности $\sigma_{RЛ}^* = S_{RЛ}$	0,371045

Таблица 74 – Данные по внутрилабораторной прецизионности

Θ^*	Значимость по критерию Стьюдента	
	$t_{расч}$	$t_{табл}$
0,003333333	0,014307344	2,093

Т.к. $t_{расч} < t_{табл}$, значит систематическая погрешность Θ^* не значима на фоне случайного разброса и её не учитывают в дальнейших расчетах.

Таблица 75 – Систематическая погрешность определения карбосульфана

$\pm \Delta^*_c$ (систематическая погрешность), мг/кг
0,456641944

Обобщаем результаты, полученные в лаборатории для диапазона концентраций с содержанием карбосульфана 9,0 мг/л по 30 результатам анализов:

Таблица 76 – Значения показателей точности, повторяемости, внутрилабораторной прецизионности

σ_r^* , мг/кг	σ_r^* , %	$\sigma_{RЛ}^*$, мг/кг	$\sigma_{RЛ}^*$, %	$\pm \Delta^*$, мг/кг	$\pm \Delta^*$, %
0,185526278	2,0	0,371045	4,0	0,59177241	6,6