

ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

Соломоненко Анна Николаевна

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
КАРБОФУРАНА В ОВОЩАХ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ
ХЕЛАТСОДЕРЖАЩИМИ СОРБЕНТАМИ ЭЛЕКТРОДАХ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

1.4.2 – Аналитическая химия

Томск – 2023

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

Научный руководитель:

Дорожка Елена Владимировна

к.х.н., доцент отделения химической инженерии
Инженерной школы природных ресурсов ФГАОУ
ВО «Национальный исследовательский Томский
политехнический университет»

Официальные оппоненты:

Стожко Наталья Юрьевна

д.х.н., профессор, заведующая кафедрой физики и
химии ФГБОУ ВО «Уральский государственный
экономический университет»

Бакибаев Абдигали Абдиманатович

д.х.н., профессор, ведущий научный сотрудник
лаборатории органического синтеза ФГАОУ ВО
«Национальный исследовательский Томский
государственный университет»

Защита состоится «26» декабря 2023 года в 12:00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.08 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 43а.



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

Автореферат разослан «__» _____ 2023 года

Ученый секретарь диссертационного совета

ДС.ТПУ.08

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Е.В. Дорожка', written over a light blue horizontal line.

Дорожка Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Отравление людей пестицидами уже долгое время рассматривается как масштабная проблема общественного здравоохранения. Ежегодно около 11000 случаев отравлений пестицидами из 385 миллионов являются смертельными. По последней оценке непреднамеренных острых отравлений пестицидами, наибольшее число случаев приходится на Южную Азию, за которой следуют Юго-Восточная Азия и Восточная Африка. Тем не менее, применение пестицидов позволяет предотвратить масштабные потери урожая, и поэтому пестициды будут продолжать играть свою роль в сельском хозяйстве, особенно при демографическом росте. На данный момент одной из главных задач, которую ставит перед собой Всемирная Организация Здравоохранения, при невозможности отказа от пестицидов, является оценка риска для здоровья человека, как в результате непосредственного воздействия пестицидов, так и в результате наличия пестицидов в остаточных концентрациях в сельскохозяйственных продуктах.

Карбофуран (КБФ) является инсектицидом и считается одним из самых опасных пестицидов (I класс опасности). КБФ применяется, в основном, для обработки семян сахарной и кормовой свеклы, рапса, горчицы и риса в целях защиты от насекомых. При попадании КБФ в организм человека повышается уровень ацетилхолина за счет обратного карбамилирования ацетилхолинэстеразы и как следствие могут развиваться нарушения нервной и эндокринной систем, а также увеличение ацетилхолина может привести к образованию окислительного стресса в эритроцитах. КБФ может быть обнаружен с помощью иммунохроматографического анализа, высокоэффективной жидкостной хроматографии и газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Такие инструментальные методы имеют свои недостатки: они требуют больших затрат времени, дорогого оборудования и большого количества реактивов, а также сложной подготовки образца. В то же время электрохимические методы анализа, напротив, являются экспрессными, весьма чувствительными и портативными с концепцией как «белой» [1], так и «зеленой» [2] аналитической химии.

В последнее время внимание исследователей уделяется двум направлениям по определению КБФ электрохимическими методами анализа – создание биосенсоров с включением ферментов, антител, аптамеров в качестве элементов распознавания и разработка электрохимических сенсоров, основанных на модификации поверхности углеродсодержащих электродов углеродными наноматериалами (графен и его производные, углеродные нанотрубки, фуллерен), наночастицами металлов и т.д. Тем не менее, низкая

термическая и химическая стабильность биологических компонентов, сложная иммобилизация на поверхности твердого сенсора, и высокая стоимость являются основными недостатками биосенсоров. В связи с развитием нанотехнологии все больше работ исследователей основаны на модификации углеродсодержащих электродов различными материалами, такими как оксиды, сульфиды и наночастицы металлов и углеродными материалами. Более интересным представляется их синергетический эффект при совместном использовании, при котором повышается воспроизводимость, стабильность и селективность сенсоров. Но, к сожалению, при всех положительных результатах, такие сенсоры, в основном, получают трудоемкими методами, что занимает много времени и ресурсов.

Следовательно, данное исследование направлено на создание новых модифицированных углеродными чернилами и хелатсодержащими сорбентами электродов для количественного определения КБФ в овощах методом вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала. Разработанные модификаторы углеродсодержащих электродов открывают возможности безотходного использования сорбента колонки в рамках утилизации материалов и удешевляют электродный модификатор по сравнению с использованием наночастиц металлов и их оксидов.

Цель и задачи исследования. Целью исследования является создание новых модифицированных углеродными чернилами и хелатсодержащими сорбентами углеродсодержащих электродов с последующей разработкой вольтамперометрической методики для определения КБФ в овощах.

Для достижения данной цели необходимо решить следующие задачи:

- Исследовать влияние природы и состава модификаторов углеродсодержащих электродов на основе углеродных чернил и хелатсодержащих сорбентов на токи электроокисления-восстановления КБФ и провести характеристику морфологии поверхностей модифицированных электродов;

- Осуществить подбор рабочих условий получения электроактивной формы КБФ и его вольтамперометрического определения на модифицированных углеродными чернилами и хелатсодержащими сорбентами углеродсодержащих электродах и оценить характеристики двух разработанных модифицированных электродов для дальнейшей разработки вольтамперометрической методики определения КБФ в овощах;

- Исследовать некоторые физико-химические параметры электроокисления/восстановления КБФ-фенола на модифицированном углеродными чернилами и хелатсодержащим сорбентом углеродсодержащем электроде;

– Разработать методику количественного определения КБФ на модифицированном углеродными чернилами и хелатсодержащим сорбентом углеродсодержащем электроде в овощах и провести оценку основных метрологических характеристик разработанной методики.

Научная новизна работы.

1. Впервые разработаны и охарактеризованы новые модифицированные углеродными чернилами и хелатсодержащими сорбентами углеродсодержащие электроды для чувствительного вольтамперометрического определения КБФ в овощах.

2. Впервые подобраны рабочие условия щелочного гидролиза с целью получения электроактивной формы КБФ и изучены его окислительно-восстановительные свойства на модифицированном углеродными чернилами и хелатсодержащим сорбентом (NiXC) углеродсодержащем электроде.

3. Впервые разработана вольтамперометрическая методика определения КБФ в овощах с использованием модифицированного углеродными чернилами и хелатсодержащим сорбентом (NiXC) углеродсодержащего электрода, отличающаяся простотой изготовления модификатора и шириной диапазона определяемых содержаний КБФ.

Теоретическая и практическая значимость. Разработаны новые модифицированные углеродными чернилами и хелатсодержащими сорбентами углеродсодержащие электроды и вольтамперометрическая методика определения КБФ в овощах. Практическая значимость работы заключается в применении разработанной методики для определения КБФ в сельскохозяйственной продукции и возможной интеграции данного подхода в аналитические лаборатории контроля качества сельскохозяйственной продукции и продуктов питания. Разработанная методика является более дешевой перед существующими аналогами, не требует наличия сложного и дорогостоящего оборудования.

Личный вклад автора. Заключается в сборе, анализе и переработке литературных данных по разработанным электрохимическим методикам определения КБФ в природных объектах, непосредственное выполнение экспериментальной части исследовательской работы, а также в публикации полученных результатов в виде тезисов и статей.

Положения, выносимые на защиту.

1. Результаты разработки и исследования физико-химических свойств новых модифицированных углеродными чернилами и хелатсодержащими сорбентами (FeXC, NiXC) углеродсодержащих электродов для вольтамперометрического определения КБФ.

2. Физико-химические параметры реакции электроокисления-восстановления КБФ на

модифицированном углеродными чернилами и хелатсодержащим сорбентом (NiXC) углеродсодержащем электроде.

3. Вольтамперометрическая методика определения КБФ на модифицированном углеродными чернилами и хелатсодержащим сорбентом (NiXC) углеродсодержащем электроде в овощах, отличающаяся простотой изготовления модификатора углеродсодержащего электрода и широтой диапазона определяемых содержаний КБФ.

Степень достоверности и апробация результатов. Основные результаты исследовательской работы докладывались и обсуждались на XI Всероссийской научной конференции и школы «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Новосибирск, 2021), 12th International Conference on Instrumental Methods of Analysis, IMA-2021 (Thessaloniki, Greece, 2021), Всероссийском симпозиуме и школе-конференции молодых ученых «Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях» (Севастополь, 2021), XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера «Химия и химическая технология в XXI» (Томск, 2021), XXV Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (Нижний Новгород, 2022), XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера «Химия и химическая технология в XXI» (Томск, 2022), IV Съезде аналитиков России (Москва, 2022), VI Международной научно-практической конференции «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов», MOSM2021 (Екатеринбург, 2022), XXIV Международной научно-практической конференции 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 13 печатных работах, из которых 3 статьи в научных журналах, которые индексируются базами Web of Science и Scopus, 9 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях и 1 патент на изобретение.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 2), результатов и их обсуждения (глава 3–5), выводов, списка литературы (118 источников), приложения, 118 страниц, 30 рисунков и 16 таблиц.

Благодарности. Автор выражает искреннюю признательность 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. за всестороннюю помощь и поддержку в выполнении работ. Автор также признателен д.х.н., профессору ОХИ ИШПР Гавриленко М.А. за предоставленные хелатсодержащие сорбенты и к.ф.-м.н., 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследования, обозначена цель работы, сформулированы задачи исследования, отражена научная и практическая значимость исследований, а также степень достоверности и апробации результатов исследований.

В первой главе проведен литературный обзор, который подробно показывает механизм действия и токсичность КБФ, а также методы его качественного и количественного определения. Кроме того классифицированы разработанные модифицированные электроды и биосенсоры для электрохимического определения КБФ. Из обзора литературных данных установлены плюсы и минусы уже разработанных электрохимических систем по определению КБФ, которые в дальнейшем решены в работе.

Вторая глава посвящена описанию реактивов, электродов и оборудования, необходимых для проведения исследований по разработке вольтамперометрической методики определения КБФ. Описаны методики приготовления растворов и модификаторов углеродсодержащих электродов, пробоподготовки овощей перед исследованием, а также алгоритмы вольтамперометрического определения КБФ с использованием разработанных модифицированных электродов.

В третьей главе отражены результаты по разработке модифицированных электродов с включением углеродных чернил и хелатсодержащих сорбентов для вольтамперометрического определения КБФ.

Для увеличения чувствительности, уменьшения стоимости и простоты изготовления модифицированных электродов в данной работе в качестве рабочего электрода для вольтамперометрического определения КБФ в овощах предлагается использовать углеродсодержащий электрод (УСЭ), модифициро-

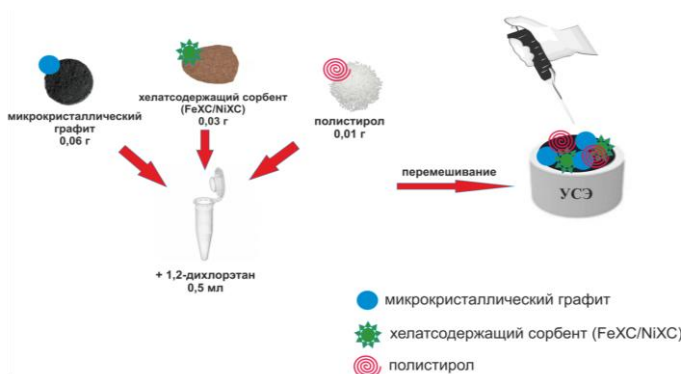


Рисунок 1 – Схематическая иллюстрация приготовления УЧ/FeXC/УСЭ и УЧ/NiXC/УСЭ

ванный углеродными чернилами (УЧ) и хелатсодержащими сорбентами (FeXC, NiXC). Данные модифицированные электроды далее будут обозначаться, как УЧ/FeXC/УСЭ и УЧ/NiXC/УСЭ и их получение схематично представлено на рисунке 1.

Характеристика модифицированных УЧ/FeXC/УСЭ и УЧ/NiXC/УСЭ была проведена различными физико-химическими методами, а именно:

- сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) в режиме обратного рассеяния электронов (рисунок 2);
- циклической вольтамперометрией (ЦВА, рисунок 3А);
- электрохимической импедансной спектроскопией (ЭИС) с использованием стандартной окислительно-восстановительной пары $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ (рисунок 3Б).

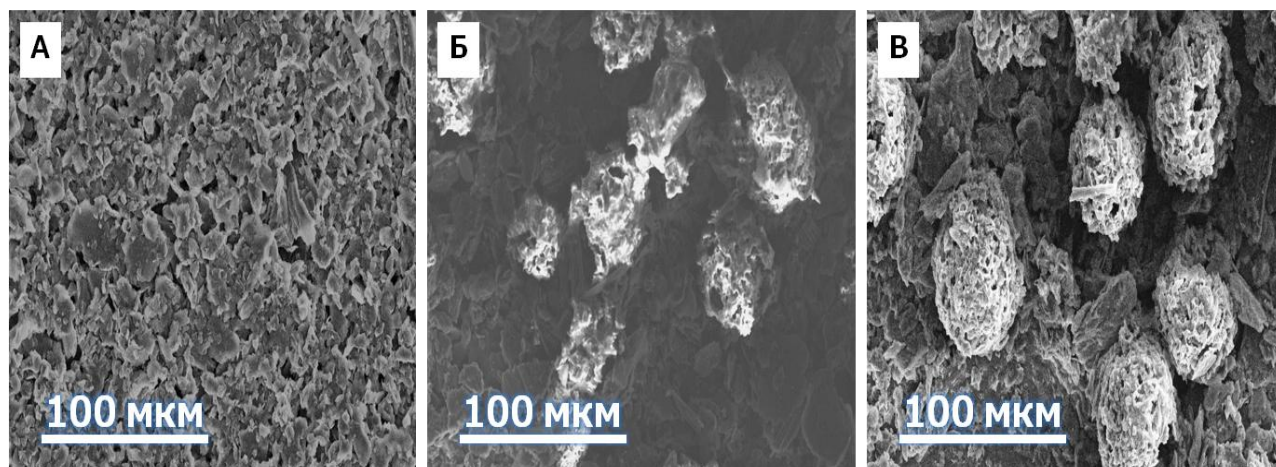


Рисунок 2 – СЭМ-изображения в режиме обратного рассеяния электронов поверхностей (А) УЧ/УСЭ, (Б) УЧ/FeXC/УСЭ и (В) УЧ/NiXC/УСЭ

Поверхность модифицированного углеродсодержащего электрода только УЧ более гладкая с мелкозернистыми включениями сажи (рисунок 2А). После модификации смесью хелатсодержащих сорбентов видны сферические частицы сорбента пористой структуры (рисунок 2Б, В).

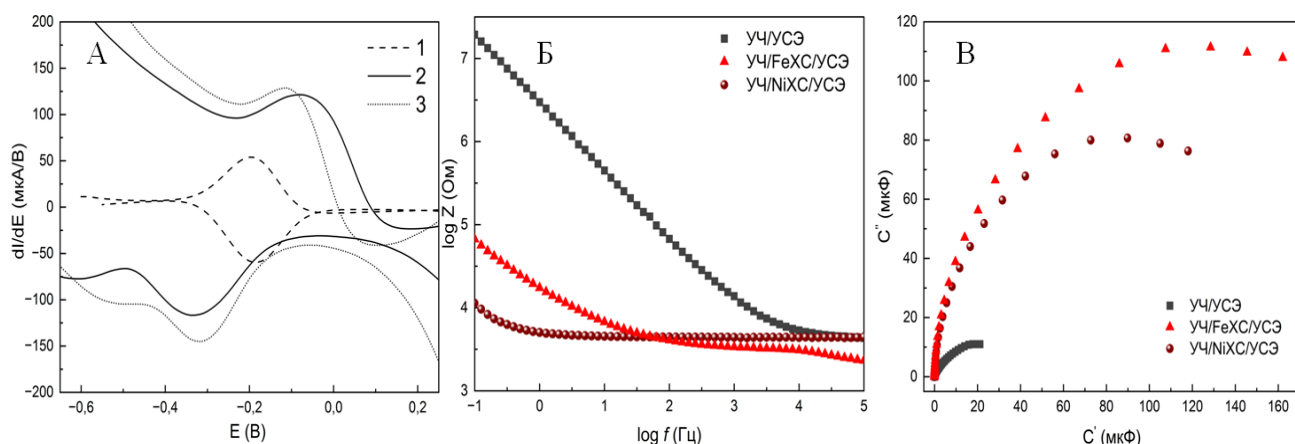
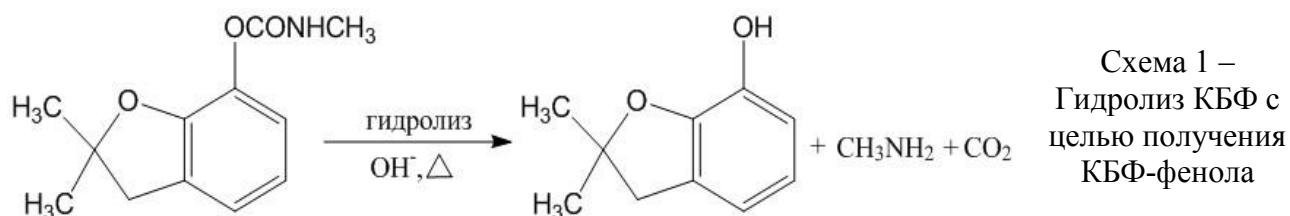


Рисунок 3 – А) Циклические вольтамперограммы в режиме первой производной $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ (1 ммоль/дм³) в 0,1 моль/дм³ растворе KCl на УЧ/УСЭ (1), УЧ/FeXC/УСЭ (2) и УЧ/NiXC/УСЭ (3); Б) График Бодэ УЧ/УСЭ, УЧ/FeXC/УСЭ и УЧ/NiXC/УСЭ в $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ (1 ммоль/дм³) в 0,1 моль/дм³ растворе KCl; В) Емкость двойного электрического слоя УЧ/УСЭ, УЧ/FeXC/УСЭ и УЧ/NiXC/УСЭ в ФБР рН 6,86

Как видно на рисунке 3А включение сорбентов FeXC и NiXC позволяет регистрировать более интенсивные окислительно-восстановительные токи $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ (1 ммоль/дм³) за счет увеличения электроактивной площади. Электроактивная площадь поверхности для УЧ/УСЭ составила 0,015 см², для УЧ/FeXC/УСЭ – 0,204 см² и для УЧ/NiXC/УСЭ – 0,163 см². По данным ЭИС (рисунок 3Б и 3В) модификация электродов УЧ и хелатсодержащими сорбентами приводит к уменьшению сопротивления переноса заряда и увеличению емкости ДЭС из-за увеличения электроактивной площади модифицированных электродов, что подтверждает успешную модификацию электродов относительно УЧ/УСЭ.

Поскольку КБФ не активен на бесферментных электродных системах, вольтамперометрические свойства изучались для его фенольного аналога – КБФ-фенола – образующегося в результате щелочного гидролиза в соответствии со схемой 1. Кроме того, были впервые подобраны рабочие условия проведения гидролиза КБФ: 0,1 моль/дм³ концентрация NaOH, температура и время гидролиза 30 мин и 45 °С, соответственно.



На рисунке 4 представлены циклические вольтамперограммы КБФ-фенола на двух модифицированных электродах в сравнении с электродом, модифицированным только УЧ. Можно наблюдать токи окисления КБФ-фенола как на УЧ/УСЭ, так и на модифицированных

электродах, в составе которых включены ХС, но с шестикратным увеличением по току. Кроме того прослеживаются сигналы восстановления КБФ-фенола на модифицированных электродах.

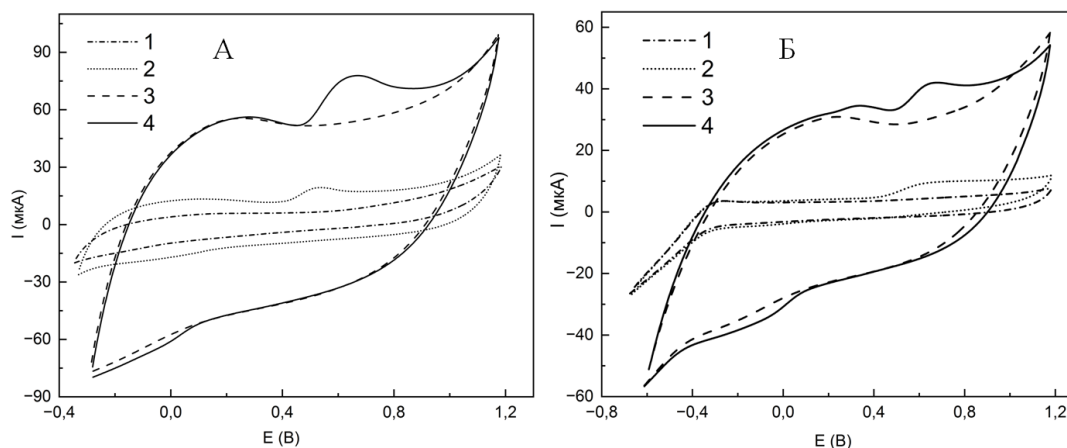


Рисунок 4 – (А) Циклические вольтамперограммы ФБР рН 6,86 (1, 3) и 90 мкмоль/дм³ КБФ-фенола (2, 4) на УЧ/УСЭ и УЧ/FeХС/УСЭ соответственно; (Б) Циклические вольтамперограммы ФБР рН 6,86 (1, 3) и 90 мкмоль/дм³ КБФ-фенола (2, 4) на УЧ/УСЭ и УЧ/NiХС/УСЭ соответственно

В связи с этим для возможности оценить вклад хелатсодержащих сорбентов в составе модификаторов также использовали вольтамперометрию (ВА) с линейной разверткой потенциала в режиме первой производной (рисунок 5). На вольтамперограммах наблюдаются 2 сигнала окисления и 1 сигнал восстановления КБФ-фенола. Данный метод использовался для разработки методики определения КБФ-фенола, поскольку благодаря нему увеличивалась чувствительность определения и заметны четко разделенных 2 анодных пика. Второй анодный сигнал при потенциале (0,65±0,05) В КБФ-фенола брался в дальнейшем за аналитический сигнал, поскольку он воспроизводим и выше по чувствительности.

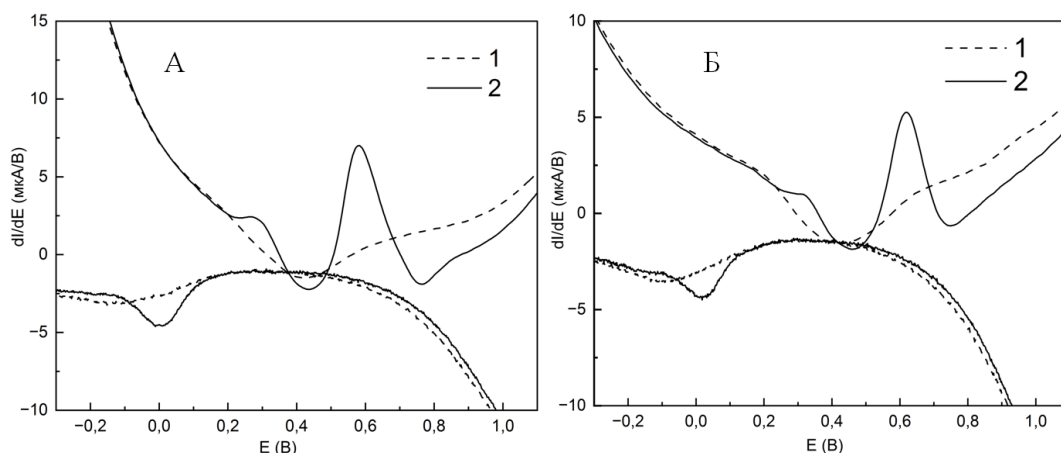


Рисунок 5 – Вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала ФБР рН 6,86 (1) и 90 мкмоль/дм³ КБФ-фенола (2) на (А) УЧ/FeХС/УСЭ и (Б) УЧ/NiХС/УСЭ

Для достижения более чувствительного и приемлемого для обработки формы аналитического сигнала КБФ-фенола на двух модифицированных электродах итоговые рабочие условия представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Рабочие условия для вольтамперометрического определения КБФ-фенола методом ВА с линейной разверткой потенциала в режиме первой производной на модифицированных УЧ/FeXC/УСЭ и УЧ/NiXC/УСЭ

Параметр	УЧ/FeXC/УСЭ	УЧ/NiXC/УСЭ
Фоновый электролит	фосфатный буферный раствор, pH 6,86	фосфатный буферный раствор, pH 6,86
Вспомогательный/электрод сравнения	Ag/AgCl (1 М KCl)	Ag/AgCl (1 М KCl)
Диапазон потенциалов	–0,4 до +1,2 В	–0,3 до 1,0 В
Скорость развертки потенциала	100 мВ/с	100 мВ/с
Время накопления	110 с	100 с
Потенциал накопления	+0,3 В	+0,4 В
Метод	ВА с линейной разверткой потенциала в режиме первой производной	ВА с линейной разверткой потенциала в режиме первой производной

Для тестирования модифицированных электродов для определения КБФ-фенола в овощах были построены градуировочные зависимости анодных токов от концентрации КБФ-фенола. Эта область находилась в диапазоне концентраций 0,25–10 мкмоль/дм³ для УЧ/FeXC/УСЭ и 0,1–100 мкмоль/дм³ для УЧ/NiXC/УСЭ (рисунок 6).

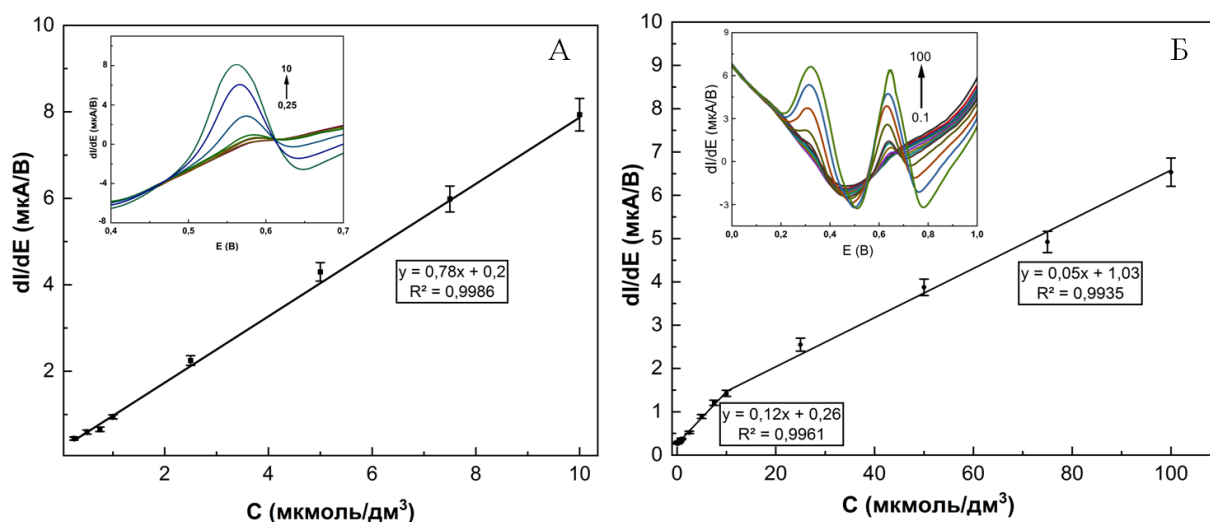


Рисунок 6 – Зависимость аналитического сигнала от концентрации КБФ-фенола в ФБР (pH 6,86) в линейном диапазоне концентраций (А) 0,25–10 мкмоль/дм³ на УЧ/FeXC/УСЭ и (Б) 0,1–10 и 10–100 мкмоль/дм³ на УЧ/NiXC/УСЭ

В таблице 2 представлены итоговые аналитические характеристики модифицированных УЧ И ХС электродов.

Таблица 2 – Сравнение аналитических характеристик модифицированных электродов для определения КБФ

	Линейный диапазон, (мкмоль/дм ³)	R ²	Уравнение регрессии	Предел обнаружения, (мкмоль/дм ³)	Предел определения, (мкмоль/дм ³)
УЧ/FeXC/УСЭ	0,25–10	0,9986	$y = 0,78x + 0,2$	0,08	0,26
УЧ/NiXC/УСЭ	0,1–10	0,9961	$y = 0,12x + 0,26$	0,06	0,19
	10–100	0,9935	$y = 0,05x + 1,03$		

Исходя из приведенных исследований в главе 3, при сравнении двух модифицированных углеродными чернилами и хелатсодержащими сорбентами электродов УЧ/NiXC/УСЭ обладает сравнительно лучшими аналитическими характеристиками. К тому же по данным электрохимической импедансной спектроскопии УЧ/NiXC/УСЭ незначительно отличается по результатам общего импеданса и емкости двойного электрического слоя от УЧ/FeXC/УСЭ. Благодаря вышеперечисленному УЧ/NiXC/УСЭ является более перспективным и был выбран для разработки дальнейшей вольтамперометрической методики определения КБФ в овощах.

В четвертой главе приведены некоторые электрохимические параметры окисления КБФ-фенола на модифицированном УЧ/NiXC/УСЭ.

Первым этапом была рассмотрена обратимость процесса. Для этого использовали циклическую вольтамперометрию (ЦВА). По 4 диагностическим критериям, а именно: 1) отношению величины катодного и анодного сигналов; 2) линейной зависимости аналитического сигнала от $v^{1/2}$; 3) линейной зависимости потенциала пика от $\ln v^{1/2}$; 4) смещению анодных и катодных пиков друг относительно друга был сделан вывод о том, что процесс окисления КБФ-фенола на УЧ/NiXC/УСЭ является необратимым (рисунок 7).

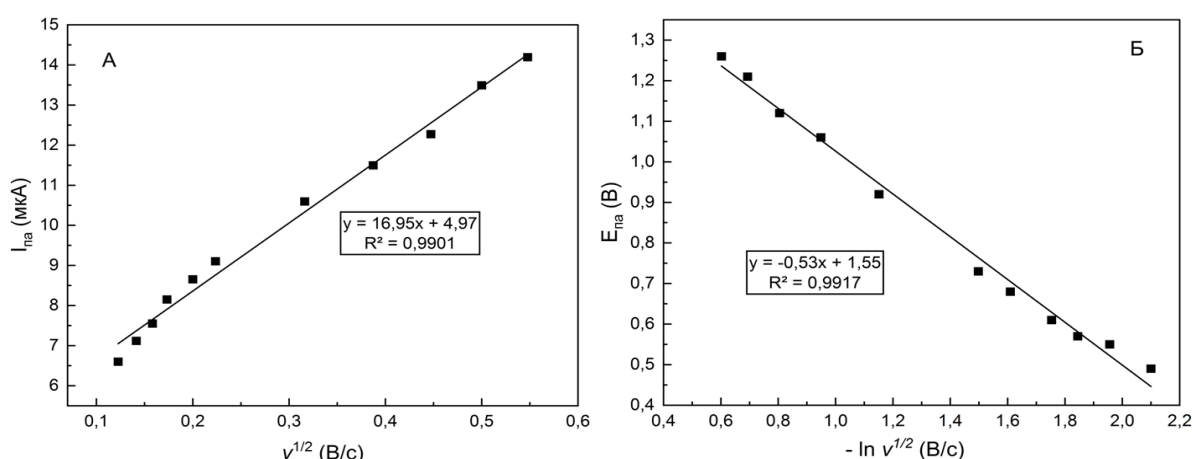


Рисунок 7 – Зависимости: (А) анодного тока волны ($I_{па}$) от квадратного корня из скорости развертки потенциала ($v^{1/2}$) и (Б) анодного потенциала волны ($E_{п}$) от натурального логарифма квадратного корня из скорости развертки потенциала ($\ln v^{1/2}$) для 90 мкмоль/дм³ КБФ-фенола на УЧ/NiXC/УСЭ в ФБР (рН 6,86)

Далее был предположен механизм окисления КБФ-фенола на УЧ/NiXC/УСЭ. Поскольку КБФ-фенол является производным фенольной формы, его механизм окисления известен и согласуется с общепринятым механизмом электрохимического окисления фенольных соединений. Следовательно, можно предположить, что происходит одноэлектронное окисление фенольной группы ароматического кольца КБФ-фенола (схема 2).

Зная количество электронов ($n=1$), был рассчитан коэффициент переноса заряда (α) по форме пика, характеризующейся разностью потенциалов между потенциалом пика и потенциалом, соответствующим половине высоты пика $E_{1/2}$. Для необратимого процесса эти две величины связаны выражением:

$$|E_p - E_{1/2}| = 47,7/\alpha n \quad (1)$$

В соответствии с разностью E_p и $E_{1/2}$, равных 0,64 В и 0,55 В, и количеству электронов равных 1, коэффициент переноса электронов α составил 0,53. Такое значение $\alpha = 0,53 \sim 0,5$ говорит о том, что скоростьопределяющей стадией является перенос первого электрона.

Поскольку изменение аналитического сигнала КБФ-фенола наблюдается при увеличении времени накопления до 100 с, было рассмотрено возможное наличие адсорбционной составляющей при определении КБФ-фенола на УЧ/NiXC/УСЭ. О наличии или отсутствии адсорбционной составляющей указывают следующие критерии: 1) Ток адсорбционного процесса прямо пропорционален скорости развертки потенциала; 2) Согласно критерию Семерано, предельные токи адсорбционных процессов изменяются при

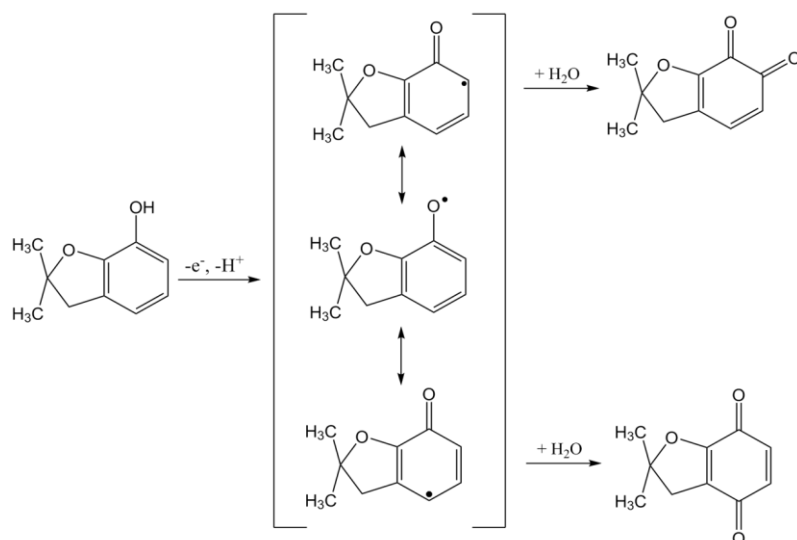


Схема 2 – Предполагаемый механизм электрохимического окисления КБФ-фенола

изменении скорости развертки потенциала. Для процессов, лимитирующихся диффузией, $x = 0,5$, а для процессов, лимитирующихся скоростью переноса электрона, $x > 0,5$.

Для исследуемого КБФ-фенола характерна линейная зависимость тока пика от скорости развертки потенциала (рисунок 8А). Кроме того, по критерию Семерано

коэффициент скорости электродного процесса составляет 0,6 (рисунок 8Б).

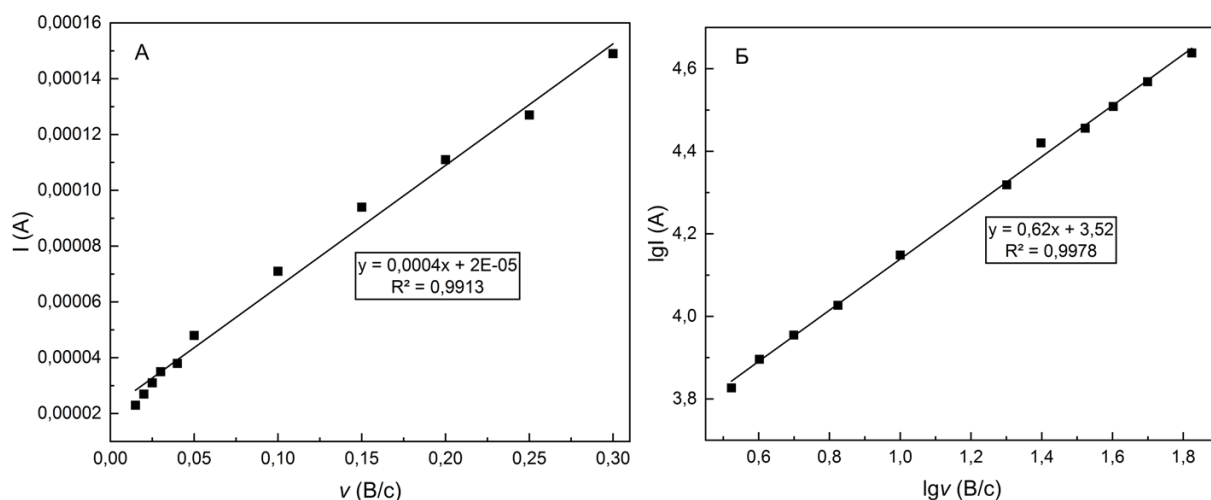


Рисунок 8 – (А) Зависимость тока окисления КБФ-фенола (I_{ox}) от скорости развертки потенциала (v), (Б) логарифмическая зависимость тока пика ($lg I_p$) от скорости развертки потенциала ($lg v$)

Следовательно, соблюдение обоих критериев свидетельствует о наличии адсорбции на поверхности электрода.

ХС могут обладать каталитической способностью из-за включения в их состав солей металлов, поэтому для дальнейшего понимания электрокаталитических свойств УЧ/NiХС/УСЭ при окислении КБФ-фенола был проведен хроноамперометрический анализ КБФ-фенола на трех уровнях концентрации (0,9; 9 и 90 мкмоль/дм³) в ФБР (рН = 6,86). На рисунке 9 показаны хроноамперограммы КБФ-фенола на УЧ/NiХС/УСЭ и зависимости I_p/I_0 от $t^{1/2}$ на трех уровнях концентрации.

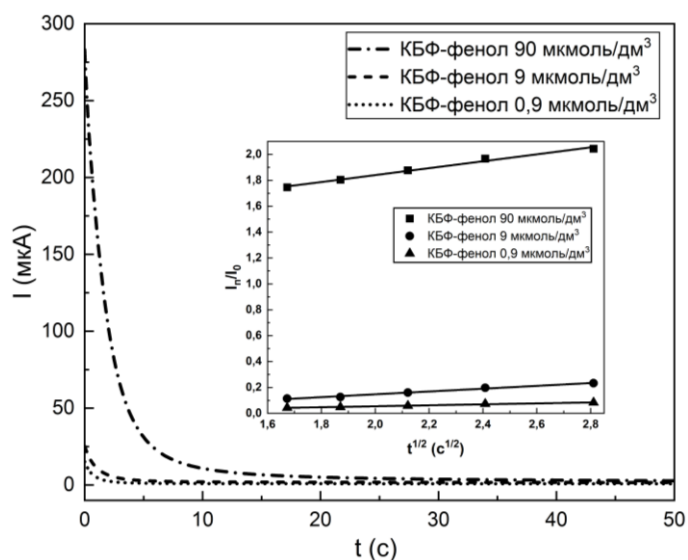


Рисунок 9 – Хроноамперограммы, полученные на УЧ/NiХС/УСЭ в ФБР (рН 6,86) для концентраций КБФ-фенола 0,9; 9 и 90 мкмоль/дм³. Вставка: зависимости I_p/I_0 от $t^{1/2}$, полученные с помощью хроноамперометрии

Каталитическая константа электродного процесса (k_{cat}) для электроокисления КБФ-фенола на УЧ/NiXC/УСЭ рассчитывалась на основе кривой зависимости времени от тока хроноамперометрии и уравнения 2:

$$\frac{I_p}{I_o} = \pi^{1/2} \gamma^{1/2} = \pi^{1/2} (k_{cat} C t)^{1/2} \quad (2)$$

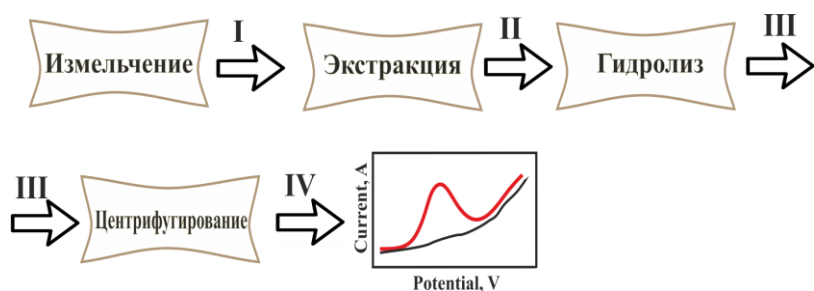
где I_p – каталитический ток в присутствии КБФ-фенола, I_o – каталитический ток в отсутствии КБФ-фенола, k_{cat} – каталитическая константа электродного процесса, C – концентрация КБФ-фенола.

По наклону хроноамперометрии I_p/I_o от $t^{1/2}$ (рисунок 8, вставка) было установлено, что среднее значение k_{cat} для окисления КБФ-фенола на УЧ/NiXC/УСЭ составляет 4437,83 моль⁻¹·с⁻¹. Большое значение каталитической константы электродного процесса отражает очевидный каталитический пик во время каталитического окисления КБФ-фенола на поверхности УЧ/NiXC/УСЭ. Для сравнения также каталитическая константа электродного процесса окисления КБФ-фенола была рассчитана для УЧ/FeXC/УСЭ и составила 3497 моль⁻¹·с⁻¹, что еще раз подтверждает правильность выбора УЧ/NiXC/УСЭ для разработки методики вольтамперометрического определения КБФ-фенола в овощах.

Результаты в главе 4 показали, что процесс электроокисления КБФ-фенола на УЧ/NiXC/УСЭ происходит необратимо с переносом первого электрона фенольной группы ароматического кольца КБФ-фенола. К тому же, во-первых, электродный процесс осложнен адсорбционной составляющей, т.е. поверхность электрода адсорбировала КБФ-фенол за счет большой электроактивной площади поверхности УЧ/NiXC/УСЭ. Во-вторых, значение каталитической константы электродного процесса, полученной с помощью хроноамперометрии, указывает на то, что поверхность УЧ/NiXC/УСЭ обладает превосходными каталитическими свойствами по отношению к КБФ-фенолу. Таким образом, УЧ/NiXC/УСЭ является хорошей альтернативой уже разработанным электродным системам для электрохимического определения КБФ-фенола в овощах.

В главе 5 представлены результаты по разработке вольтамперометрической методики определения КБФ в овощах на УЧ/NiXC/УСЭ.

В качестве объектов анализа были выбраны семена горчицы и свекла сахарная, поскольку против их вредителей зарегистрированы препараты на основе КБФ.



Пробоподготовка для анализа заключалась в том, что брали 0,2 г семян горчицы смешивали с КБФ в соотношении 100:1 масс. %, после чего к 0,202 г этой смеси

добавляли 0,6 см³ метанола и перемешивали в течение 15 минут при 300 об/мин без нагревания. Затем добавляли 1,4 см³ 0,1 М NaOH и смесь нагревали при 45 °С в течение 30 мин для гидролиза КБФ в КБФ-фенол. После этого образцы центрифугировали при 3000 об/мин в течение 3 мин и отбирали 1,5 мл надосадочной жидкости, переносили в электрохимическую ячейку необходимый объем и разбавляли ФБР pH 6,86 до конечного объема 10 мл для получения концентрации КБФ-фенола в линейном диапазоне концентраций градуировочной зависимости. Так же поступали со свеклой сахарной.

Зачастую компоненты реальных объектов оказывают влияние на аналитический сигнал определяемого аналита, и для того, чтобы исключить это влияние, была построена градуировочная зависимость аналитического сигнала от концентрации КБФ-фенола на фоне объектов анализа (рисунок 10).

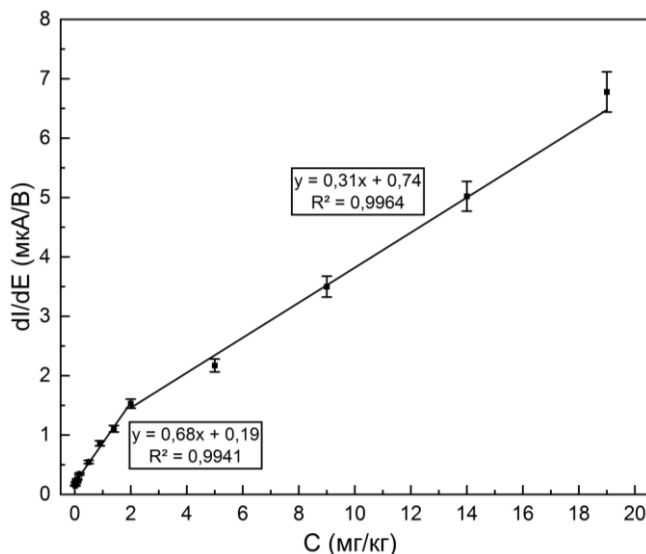


Рисунок 10 – Зависимость аналитического сигнала от концентрации КБФ-фенола в ФБР (pH 6,86) на УЧ/NiXC/УСЭ на фоне объектов анализа

Как видно по рисунку 9 от компонентов матрицы реальных объектов был небольшой вклад в аналитический сигнал КБФ-фенола. В связи с этим данная градуировочная зависимость бралась для разработки методики вольтамперометрического определения КБФ на УЧ/NiXC/УСЭ в овощах.

Далее исследовали влияние возможных интерферирующих веществ, которые могут присутствовать в образцах овощей. Наличие мешающих компонентов в 100-кратном и 10-кратном избытке лишь незначительно снижало сигнал, как видно из таблицы 3. Следовательно, этот результат подтверждает хорошую селективность модифицированного электрода при определении КБФ-фенола в овощах.

Таблица 3 – Влияние возможных мешающих веществ на аналитический сигнал КБФ-фенола ($P=0,95$, $n=5$)

Объект анализа	Компонент	Отношение концентраций компонент:КБФ-фенол	Содержание КБФ-фенола, мг/кг	t _{эксп}	t _{табл}
Семена горчицы	До введения компонентов		3,50±0,18	1,13	2,78
	Рибофлавин	100:1	3,30±0,19	0,71	
	Глюкоза		3,40±0,17	0,88	
	Аскорбиновая кислота		3,40±0,18	1,05	
	Никотиновая кислота		3,20±0,22	1,95	
	NaCl	10:1	3,30±0,17	1,20	
	KCl		3,20±0,25	1,78	
	CaCl ₂		3,30±0,17	1,46	
Свекла сахарная	До введения компонентов		6,20±0,31	1,60	2,78
	Рибофлавин	100:1	5,90±0,35	1,04	
	Глюкоза		6,0±0,3	1,17	
	Аскорбиновая кислота		5,9±0,3	0,85	
	Никотиновая кислота		5,8±0,4	0,93	
	NaCl	10:1	6,10±0,31	1,02	
	KCl		5,80±0,38	1,24	
	CaCl ₂		5,90±0,35	0,80	

Следующим этапом была оценка правильности разработанной методики. Для этого мы сравнивали разработанную вольтамперометрическую методику определения КБФ с МУК 4.1.1391-03 по определению остаточных количеств КБФ в зеленой массе сахарной свеклы, капусте, семенах и масле рапса (горчицы), в которых методом анализа является высокоэффективная жидкостная хроматография с ультрафиолетовым детектором (ВЭЖХ-УФ). Но поскольку получение аналитического сигнала в хроматографических методах зависит от типа хроматографа, мы проводили валидацию данной методики на наши условия. Как итог результаты по количественному определению КБФ в овощах методом введено-найденно вольтамперометрическим и хроматографическим методами представлены в таблице 4. При сравнении разработанной вольтамперометрической методики и референтной ВЭЖХ-

УФ можно сделать вывод, что результаты разработанной методики соотносятся с результатами ВЭЖХ-УФ, кроме того, она более экспрессна, количество используемых реактивов и стоимость анализа минимальны.

Таблица 4 – Результаты определения КБФ в семенах горчицы и свекле сахарной вольтамперометрическим и хроматографическим методами, ($P=0,95$, $n=5$, $t_{\text{табл}}=2,78$)

Объект анализа	Введено, мг/кг	Вольтамперометрия	ВЭЖХ-УФ	$t_{\text{эксп}}$	Степень извлечения, %
		Найдено, мг/кг	Найдено, мг/кг		
Семена горчицы	> 0,01	–	–	–	–
	0,2	0,19±0,02	0,21±0,01	1,87	95
	1,4	1,38±0,12	1,35±0,06	2,08	98
	9	8,91±0,54	9,16±0,50	1,56	99
Свекла сахарная	> 0,01	–	–	–	–
	0,2	0,18±0,02	0,19±0,01	0,92	90
	1,4	1,63±0,15	1,48±0,10	1,99	116
	9	10,29±0,62	8,37±0,51	1,05	114

Также в соответствии с РМГ 61-2010 были рассчитаны метрологические характеристики разработанной вольтамперометрической методики определения КБФ в овощах, результаты которых представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости, внутрилабораторной прецизионности ($P=0,95$, $n=2$, $L=15$)

Диапазон измерений, мг/кг	Показатели прецизионности (относительные значения)		Показатель точности (границы относительной погрешности при $P = 0,95$), $\pm\Delta$, %
	Показатель повторяемости, σ_r^* , %	Показатель внутрилабораторной прецизионности, σ_{RL}^* , %	
от 0,02–2 вкл.	9	10	30
св. 2–19 вкл.	6	7	15

Как видно из таблицы 5, показатель точности для диапазона от 0,02 до 2 мг/кг включительно составил 30 %, а для диапазона свыше 2 до 19 мг/кг включительно – 15 %.

ВЫВОДЫ

1. Были подобраны рабочие условия щелочного гидролиза КБФ с целью получения КБФ-фенола: оптимальная концентрация NaOH составила 0,1 моль/дм³, время гидролиза – 30 мин, температура гидролиза – 45 °С.

2. Был разработан новый модифицированный углеродсодержащий электрод – УЧ/FeXC/УСЭ – для вольтамперометрического определения КБФ. Морфология поверхности УЧ/FeXC/УСЭ была проанализирована методами СЭМ и ЭИС. Электрохимические свойства

определения КБФ были изучены методом ЦВА в фосфатном буферном растворе pH 6,86 в диапазоне потенциалов от $-0,4$ до $1,2$ В. При экспериментальных рабочих условиях ($E_{\text{нак}} = +0,3$ В, $t_{\text{нак}} = 110$ с, $v = 100$ мВ/с) методом ВА с линейной разверткой потенциала в режиме первой производной линейный диапазон в модельных растворах составил от $0,25$ до 10 мкмоль/дм³. Предел обнаружения и определения КБФ составили $0,08$ мкмоль/дм³ и $0,26$ мкмоль/дм³, соответственно.

3. Кроме УЧ/FeXC/УСЭ был создан модифицированный углеродсодержащий электрод с включением другого хелатсодержащего сорбента – УЧ/NiXC/УСЭ – для вольтамперометрического определения КБФ. Электрохимические свойства КБФ-фенола исследовали в фосфатном буферном растворе методами ЦВА и ВА с линейной разверткой потенциала в режиме первой производной. Были подобраны рабочие условия определения КБФ на УЧ/NiXC/УСЭ: $E_{\text{нак}} = +0,4$ В, $t_{\text{нак}} = 100$ с, $v = 100$ мВ/с. В модельных растворах КБФ линейный диапазон составил от $0,1$ до 10 мкмоль/дм³ и от 10 до 100 мкмоль/дм³, а предел обнаружения и определения КБФ $0,06$ и $0,19$ мкмоль/дм³ соответственно. Поскольку УЧ/NiXC/УСЭ обладал лучшими характеристиками в сравнении с УЧ/FeXC/УСЭ, он был выбран для дальнейшей разработки методики вольтамперометрического определения КБФ в овощах.

4. Разработаны условия пробоподготовки семян горчицы и свеклы сахарной: в качестве экстрагента выступает метанол, с последующим щелочным гидролизом для превращения КБФ в КБФ-фенол. Была проведена оценка мешающего влияния вспомогательных компонентов матрицы на аналитический сигнал КБФ. Показано, что витамины и минералы не оказывают существенного влияния на аналитический сигнал КБФ-фенола.

5. Разработана методика вольтамперометрического определения КБФ в семенах горчицы и свекле сахарной на новом модифицированном углеродсодержащем электроде – УЧ/NiXC/УСЭ. Проведена оценка основных метрологических показателей разработанной методики.

Таким образом, исходя из вышеприведенных результатов можно предположить, что возникающий синергетический эффект при использовании углеродных чернил совместно с хелатсодержащими сорбентами для модифицирования электродов по определению карбаматных пестицидов, на примере КБФ, открывает возможности безотходного использования сорбентов колонки в рамках утилизации материалов и для «зеленой» электроаналитической химии. Кроме того разработанный модифицированный электрод

является простым в изготовлении и модифицировании поверхности, чувствительным и более дешевым электрохимическим электродом.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. **Solomonenko, A.N.** Adsorptive stripping voltammetric determination of carbofuran in herbs on chromatographic sorbent modified electrode / A.N. Solomonenko, E.V. Dorozhko, J. Barek, E.I. Korotkova, V. Vyskocil, A.V. Shabalina // J. of Electroanal. Chem. – 2021. – V. 900. – P. 115692.

2. **Solomonenko, A.N.** Adsorptive stripping voltammetric determination of carbofuran in food using novel type of modified carbon-based electrode with grafted layers of nickel / A.N. Solomonenko, E.V. Dorozhko, J. Barek, E.I. Korotkova, V.O. Semin, A.V. Erkovic, N.V. Aseeva // Talanta. – 2024. – V. 267. – P. 125116.

3. **Solomonenko, A.N.** Electrochemical sensors for the determination of carbofuran in natural objects (a review) / A.N. Solomonenko, E.V. Dorozhko // Industrial laboratory. Diagnostics of materials. – 2022. – V. 88. – P. 5–14 (In Russ.).

4. **Соломоненко А.Н., Дорошко Е.В., Короткова Е.И., Гавриленко М.А.** Способ количественного определения карбофурана в воде методом анодной вольтамперометрии. Патент на изобретение РФ № 2758208, дата выдачи 26.10.2021.

5. **Соломоненко, А.Н.** Вольтамперометрическое определение карбофурана на модифицированном хроматографическим сорбентом электроде / А.Н. Соломоненко, Е.В. Дорошко, Е.И. Короткова // Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях. Всероссийский симпозиум и школа-конференция молодых ученых. Сборник трудов симпозиума. – М.: Издательский дом «Граница». – 2021. – С. 217–218.

6. **Solomonenko, A.N.** Development of a chemically modified sensor for the voltammetric determination of carbofuran / A.N. Solomonenko, E.V. Dorozhko, J. Barek, E.I. Korotkova // Instrumental Methods of Analysis: Modern Trends and Applications (IMA-2021). – 2021. – P. 193.

7. **Соломоненко, А.Н.** Определение карбофурана в природных объектах методом вольтамперометрии / А.Н. Соломоненко, А.В. Саломатова // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 125-летию со дня основания Томского политехнического университета. В 2 томах. – Томск: ТПУ, 2021 – Т. 1 – С. 325–326.

8. **Соломоненко, А.Н.** Электрохимическое определение карбофурана в лекарственных травах / А.Н. Соломоненко, Е.В. Дорожко, Е.И. Короткова // Аналитика Сибири и Дальнего Востока: сборник докладов тезисов XI Всероссийской научной конференции и школы. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2021 – С. 111.

9. **Соломоненко, А.Н.** Вольтамперометрическое определение карбофурана в почве на модифицированных хроматографическим сорбентом электродах / А.Н. Соломоненко // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера: в 2 т.. – Томск: Изд-во ТПУ, 2022 – Т. 1 – С. 392–393.

10. **Соломоненко, А.Н.** Разработка модифицированного электрода для вольтамперометрического определения карбофурана методом вольтамперометрии / А.Н. Соломоненко, Е.В. Дорожко // XXV Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием): тезисы докладов. – Нижний Новгород: ННГУ, 2022 – С. 243.

11. **Соломоненко, А.Н.** Вольтамперометрическое определение карбофурана в лекарственных травах / А.Н. Соломоненко, Е.В. Дорожко // VI Международная конференция «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов». – Екатеринбург: УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, 2022 – С. 313.

12. **Соломоненко, А.Н.** Вольтамперометрическое определение карбарила на модифицированном хроматографическим сорбентом электроде / А.Н. Соломоненко, Е.В. Дорожко // IV Съезд аналитиков России. – Москва: тезисы докладов, 2022 – С. 307.

13. **Соломоненко, А.Н.** Определение карбофурана в цитрусовых продуктах методом вольтамперометрии / А.Н. Соломоненко, А.В. Саломатова // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 85-летию со дня рождения профессора А.В. Кравцова. В 2 томах. Том 1. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2023. – С. 454–455.