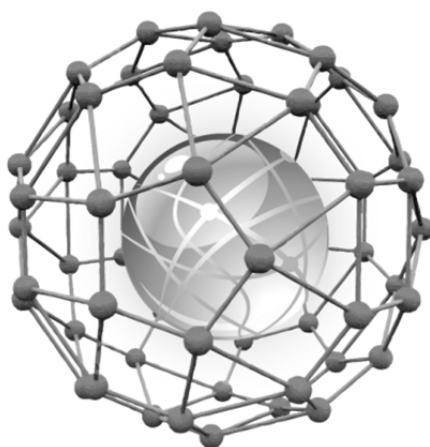


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Химический факультет

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Материалы Международной научной конференции
21–22 мая 2015 г.

Том 3



Томск
Издательский Дом Томского государственного университета
2015

References

1. Nakamoto K. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Nakamoto // Под ред. Ю.А. Пентина. М.: Мир, 1991. 536 с.
2. Otmahov V.I. Metodicheskie osobennosti sozdaniya metodik atomno-`emissionnogo analiza razlichnykh ob`ektov // Analitika i Kontrol'. 2005. T. 9. No 3. S. 245–249.
3. Otmahov V.I. Optimizaciya uslovij provedeniya atomno-`emissionnogo analiza poroshkovykh prob slozhnogo sostava na grafitovoj osnove / V.I. Otmahov, E.V. Petrova // Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov. 2012. T. 78, No 1. Chast' 2. S. 82–85

УДК 543.552.054.1:632.951

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕСТИЦИДОВ

Шелковников Владимир Витальевич, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: shvv@chem.tsu.ru

Бирюков Александр Александрович, ст. науч. сотр., Сибирский Физико-технический институт. Национальный исследовательский Томский государственный университет, 634050, Россия, г. Томск, пл. Новособорная, 1, E-mail: abba1983@mail.ru

Анищенко Михаил Валерьевич, старший преподаватель кафедры органической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: amv@chem.tsu.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью создания надежных, чувствительных, экспрессных и мобильных методов контроля содержания пестицидов в объектах окружающей среды.

Целью данной работы является создание сенсорного устройства (электрода) для определения фосфорсодержащего пестицида – карбофоса (действующее вещество – малатион $C_{10}H_{19}O_6PS_2$) вольтамперометрическим методом.

Методы исследования: вольтамперометрия, кондуктометрия, ИК-, УФ-спектроскопия, электронная микроскопия.

Результаты: В качестве основы для формирования индикаторного электрода использовали электропроводящий полимер – полианилин, допированный наночастицами золота. Полианилин получали методом окислительной полимеризации в солянокислом растворе при комнатной температуре. В качестве инициатора использовали персульфат аммония. После внесения инициатора, в раствор добавляли золотохлороводородную кислоту, при этом тетрахлораурат ион ориентировался относительно положительно заряженного азота полимерной цепи. Индикаторный электрод формировали путем нанесения тонкой пленки полимерной композиции на поверхность импрегнированного графита. Наночастицы золота в полимерной пленке получали путем поляризации электрода при потенциале $-0,3$ В относительно хлоридсеребряного электрода в растворе $0,1$ М HCl. Электропроводность пленки контролировали кондуктометрическим методом. Определение малатиона проводили на фоне КОН при pH=10. Электроконцентрирование проводили при потенциале $0,2$ В (относительно хлоридсеребряного электрода) в течение $20 - 180$ с. Катодные вольтамперные кривые получали при линейном сканировании потенциала в диапазоне от $0,2$ до $-1,0$ В со скоростью 150 мВ/с. Аналитическим сигналом служил катодный пик при потенциале $-0,65$ В. Зависимость величины катодного пика от концентрации малатиона в растворе линейна в диапазоне $0,002 - 1,0$ мг/дм³. Апробация разработанного сенсора проведена при анализе карбофоса и фуфанона, в состав которых входит малатион.

Ключевые слова: электрохимический сенсор, пестициды, малатион, полианилин, вольтамперометрия, наноразмерные частицы золота.

VOLTAMMETRIC SENSORS TO DETECT PESTICIDES

Vladimir V. Shelkovnikov, Ph.D., Associate Professor of Department of Analytical Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: shvv@chem.tsu.ru

Aleksandr A. Biryukov, Senior Researcher, Siberian Physical-Technical Institute, National Research Tomsk State University, 1, Novosobornaya Place, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: abba1983@mail.ru
Mikhail V. Anishchenko, Lecturer of Department of Organic Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: amv@chem.tsu.ru

Relevance of the research subject-matter to the necessity of creation safe, sensitive, express mobile, control methods of monitoring pesticides in objects of the environment.

The purpose of this research is creation of sensor device (electrode) to identify phosphorus pesticide (Malathion) by voltammetry.

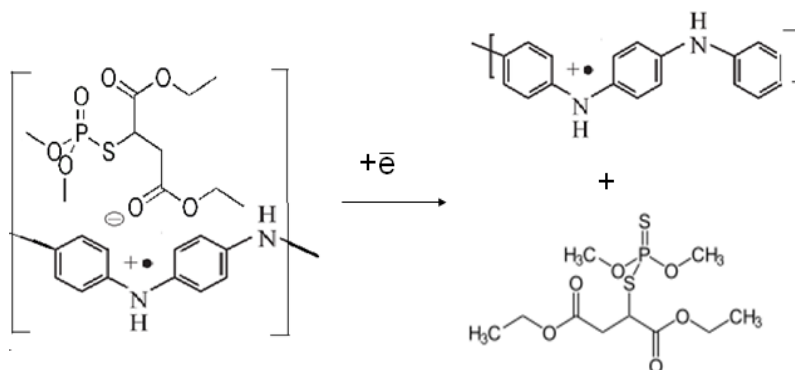
Research methods: voltammetry, conductivity, infrared-, UV-spectroscopy, electron microscopy.

Results: As a base for the formation of indicator electrode was used polyaniline (conductive polymer) doped by gold nanoparticles. Polyaniline was obtained by oxidative polymerization in hydrochloric acid solution at room temperature. Ammonium persulfate was used as an initiator. After that chloroauric acid was added into the solution herewith tetrachloroaurate ion oriented relatively to positively charged nitrogen that is situated in the polymeric chain. The indicator electrode was formed by inflection thin film of polymeric composition on a surface of impregnated graphite. Gold nanoparticles from polymeric film were produced by electrode polarization at a potential -0.3 V comparatively AgCl electrode in solution 0.1 M HCl. Film conductivity was controlled using conductometric method. Malathion was detected in alkaline condition (KOH PH=10). Electrical concentration was made at potential 0.2 V (comparatively AgCl electrode) in duration $20-180$ sec. Cathodic current-voltage curves were obtained by linear scanning of potential in range from 0.2 to -1.2 V with a velocity 150 mV/sec. Cathodic peak served as an analytical signal at potential -0.85 V. The value of the cathodic peak is linear dependent from concentration of malathion in range from 0.2 to 1.0 mg/dc³. Approbation of this electrochemical sensor was made on fufanion which are containing malathion.

Key words: electrochemical sensor, pesticides, Malathion, polyaniline, voltammetry, gold nanoparticles

Пестициды широко используются в сельском хозяйстве для увеличения и сохранения урожая, однако наряду с несомненной пользой, крупномасштабное производство и бесконтрольное применение пестицидов привело к существенному обострению экологической обстановки [1]. Поскольку данные вещества являются токсичными, необходимы надежные, экспрессные и мобильные методы их контроля. Широкие возможности для определения различных классов веществ представляют электрохимические методы, аналитические возможности которых определяются свойствами используемых электродов. Наиболее широкое использование для определения пестицидов электрохимическими методами находят электроды, модифицированные биоматериалами (биосенсоры) [2, 3], над созданием которых в России работает Казанская школа электрохимиков [4]. Однако, обладая высокой селективностью и чувствительностью, биосенсоры имеют ряд недостатков, среди которых следует выделить сложность изготовления и ограниченный срок службы.

В качестве основы для формирования индикаторного электрода мы предлагаем использовать электропроводящий полимер – полианилин (ПАН), допированный наночастицами золота. Полианилин получали методом окислительной полимеризации в солянокислом растворе при комнатной температуре [5]. В качестве инициатора использовали персульфат аммония. После внесения инициатора, в раствор добавляли золотохлороводородную кислоту, при этом тетрахлораурат ион ориентировался относительно положительно заряженного азота полимерной цепи. Индикаторный электрод формировали путем нанесения тонкой пленки полимерной композиции на поверхность импрегнированного графита. Наночастицы золота в полимерной пленке получали путем поляризации электрода при потенциале $-0,3$ В относительно хлоридсеребряного электрода в растворе $0,1$ М HCl. Концентрирование карбофоса (малатиона) на модифицированном электроде происходит за счет электростатического взаимодействия положительно заряженного азота ПАН и частично отрицательно заряженных серы и кислорода карбофоса, при этом наночастицы золота выполняют функцию медиатора электродного процесса:



При катодной поляризации азот ПАН восстанавливается, а карбофос десорбируется в раствор, в результате этого процесса на вольтамперной кривой проявляется катодный пик, величина которого прямо пропорциональна концентрации карбофоса в растворе.

Изучено влияние природы инициатора на процесс полимеризации анилина. Более высокой электропроводностью обладают системы, где в качестве инициатора использован персульфат аммония ($6,9 \cdot 10^{-5}$ S/см). Электропроводность пленок контролировали кондуктометрически по ранее разработанной методике [6]. Для оптимизации аналитического сигнала карбофоса изучено влияние концентрации золотохлороводородной кислоты в полимерной композиции. Максимальный ток пика карбофоса наблюдается при концентрации HAuCl_4 0,2 мг/кг полимера. Определение малатиона проводили на фоне КОН при $\text{pH} = 10$. Поскольку механизм электроконцентрирования карбофоса на модифицированном полианилином электроде адсорбционный, зависимость тока пика от потенциала имеет сложный характер. Максимальный аналитический сигнал получается при потенциале 0,2 В (относительно хлоридсеребряного электрода), при котором и проводили накопление в дальнейшем в течение 20–180 с. Катодные вольтамперные кривые получали при линейном сканировании потенциала в диапазоне от 0,2 до –1,0 В со скоростью 150 мВ/с. Зависимость величины катодного пика от концентрации малатиона в растворе линейна в диапазоне 0,002–1,0 мг/дм³. Апробация разработанного сенсора проведена при анализе карбофоса и фуфанона, в состав которых входит действующее вещество малатион.

Список литературы

1. Солдатенков А.Т. Пестициды и регуляторы роста: прикладная и органическая химия / А.Т. Солдатенков, Н.М. Колядина, А. Ле Туан. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. 223 с.
2. Garrido E.V. *Electrochemical Methods in Pesticides Control* / E.V.Garrido, C. Delerue-Matos, J.L.F.C. Lima, A.M.O. Brett. // *Analytical letters*. 2004. Vol. 37, No 9. P. 1755–1791.
3. Guodong L. *Electrochemical stripping analysis of organophosphate pesticides and nerve agents* / L. Guodong, L. Yuehe. // *Electrochem. Commun.* 2005. Vol. 7, No 4. P. 339–343.
4. Евтюгин Г.А. Электрохимические биосенсоры на основе графитовых электродов, модифицированных полианилином, для определения фосфорорганических пестицидов / Г.А. Евтюгин, Г.К. Будников, А.Н. Иванов. // *Украинский химический журнал*. 2005. Т.71, № 9. С. 51–59.
5. Межуев Я. О. Методы синтеза полианилина и его производных / Я.О.Межуев, Ю.В. Коршак, М.И. Штильман, А.И. Пискарева // *Физико-химия полимеров: синтез, свойства, применение*. 2011. № 17. С. 204–208.
6. Шелковников В. В. Графитовые электроды, модифицированные золотопolyмерной композицией, для определения ртути методом инверсионной вольтамперометрии / В.В Шелковников, М.В. Анищенко, А.К. Шульга, К. М Минаев // *Вестник Томского государственного университета*. 2013. № 368. С. 204–207.

References

1. Soldatenkov A.T. *Pesticidy i regulatory rosta: prikladnaya i organicheskaya himiya* / A.T. Soldatenkov, N.M. Kolyadina, A. Le Tuan. M.: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2012. 223 s.
2. Garrido E.V. *Electrochemical Methods in Pesticides Control* / E.V.Garrido, C. Delerue-Matos, J.L.F.C. Lima, A.M.O. Brett. // *Analytical letters*. 2004. Vol. 37, No 9. P. 1755–1791.
3. Guodong L. *Electrochemical stripping analysis of organophosphate pesticides and nerve agents* / L. Guodong, L. Yuehe. // *Electrochem. Commun.* 2005. Vol. 7, No 4. P. 339–343.

4. Evtyugin G.A. `Elektrohimicheskie biosensory na osnove grafitovyh `elektrodov, modificirovannyh polianilinom, dlya opredeleniya fosfororganicheskikh pesticidov / G.A. Evtyugin, G K. Budnikov, A.N. Ivanov. // Ukrainskij himicheskij zhurnal. 2005. T.71, No 9. S. 51–59.
5. Mezhuev Ya. O. Metody sinteza polianilina i ego proizvodnyh / Ya.O.Mezhuev, Yu.V. Korshak, M.I. Shtil'man, A.I. Piskareva // Fiziko-himiya polimerov: sintez, svoystva, primenenie. 2011. № 17. С. 204–208.
6. Shelkovnikov V. V. Grafitovye `elektrody, modificirovannye zolotopolimernoj kompoziciej, dlya opredeleniya rtuti metodom inversionnoj vol'tamperometrii / V.V Shelkovnikov, M.V. Anischenko, A.K. Shul'ga, K. M Minaev // Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. 2013. No 368. S. 204–207.

УДК 543.257.1

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТВЕРДОГО КОМПОЗИТНОГО ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Шумар Светлана Викторовна, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: shumar.svetlana@yandex.ru

Кузьминская Елена Анатольевна, магистрант, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: elanky@mail.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью совершенствования метода потенциометрического анализа веществ. Одним из современных направлений развития метода является изучение и внедрение в производство перспективных электрохимических сенсоров. Использование твердых композитных электродов (ТКЭ) в электрохимических методах контроля веществ обеспечивает определенные преимущества: низкая стоимость, малый вес, высокое отношение сигнал-шум, широкий диапазон определения потенциалов, сопротивление к пассивации, совместимость с концепцией так называемой «зеленой аналитической химии». Сопротивление к пассивации и возможность электрохимической очистки является особенно важным, потому что загрязнения поверхности электрода, вероятно, является самым большим препятствием к применению электрохимических методов в исследованиях окружающей среды. Возможность химической модификации, проводящей или диэлектрической фазы, или их поверхности и высокая механическая прочность, позволяет широко использовать ТКЭ в проточных системах и в полевых измерениях.

Цель работы: заключалась в исследовании возможности применения ТКЭ для потенциометрического определения некоторых тяжелых металлов.

Методы исследования: титриметрический анализ, потенциометрическое титрование.

Результаты: Полученные на изучаемом электроде кривые осадительного титрования имеют нисходящую форму, высокий скачок потенциала в области точки эквивалентности и хорошую воспроизводимость. Изучены оптимальные условия и разработан способ определения меди (II), свинца(II), ртути(II), кадмия(II) в индивидуальных растворах потенциометрическим титрованием диэтилдитиокарбаматом натрия с использованием твердого композитного индикаторного электрода. Время измерения потенциала индикаторного электрода 60 – 90 секунд. При содержании меди (II), свинца(II), ртути(II), кадмия(II) в диапазоне рабочих концентраций $1 \cdot 10^{-4}$ – 10^{-5} М. величина относительного стандартного отклонения колеблется от 0,002 до 0,012. Погрешность результатов анализа не превышает 2,3 %.

Ключевые слова: потенциометрическое титрование, компьютерная обработка данных титрования, метод линеаризации, твердый композитный электрод.

EXPLORE THE USE OF SOLID COMPOSITE ELECTRODE FOR THE POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF HEAVY METALS

Svetlana V. Shumar, Ph.D., Associate Professor of Department of Analytical Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: shumar.svetlana@yandex.ru

Elena A. Kuzminskaya, undergraduate student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: elanky@mail.ru