

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б. Н. Ельцина»

На правах рукописи

Хамзина Екатерина Ильясовна

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ
МОДИФИЦИРОВАННОЙ УГЛЕВОЛОКОННОЙ ПЛАТФОРМЫ
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПИЩЕВЫХ ДОБАВОК

1.4.2. Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2024

Работа выполнена на кафедре физики и химии Института менеджмента, предпринимательства и инжиниринга ФГБОУ ВО «Уральский государственный экономический университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
СТОЖКО Наталия Юрьевна

Официальные оппоненты: **ЗИЯТДИНОВА Гузель Камилевна**,
доктор химических наук, доцент, ФГАОУ ВО
«Казанский (Приволжский) федеральный
университет», профессор кафедры аналитической
химии Химического института им. А.М. Бутлерова;

КОЗИЦИНА Алиса Николаевна,
доктор химических наук, профессор, ФГАОУ ВО
«Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина», заведующий
кафедрой аналитической химии Химико-
технологического института;

СЛЕПЧЕНКО Галина Борисовна,
доктор химических наук, профессор, ФГАОУ ВО
«Национальный исследовательский Томский
политехнический университет», профессор отделения
химической инженерии инженерной школы природных
ресурсов.

Защита состоится «21» мая 2024г. в 14:00 ч на заседании диссертационного совета УрФУ 2.6.02.07 по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19 И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»: <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?id=12&rid=5852>

Автореферат разослан «_____» _____ 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета УрФУ 2.6.02.07



Семенцев
Владимир Сергеевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Синтетические пищевые добавки широко используются в современной пищевой промышленности для сохранения качества и придания привлекательности продуктам и напиткам. Они недороги, легкодоступны и стабильны. Цвет является одним из наиболее важных органолептических показателей, который связан с качеством продуктов питания и напрямую влияет на их выбор потребителями. Синтетические пищевые красители используют как в виде индивидуальных соединений, так и их сочетаний, что позволяет получать цвета и оттенки, которые не удастся создать с помощью одного красителя. Более 60 % окрашенной продукции имеют в своем составе краситель тартразин (E102), желтый «солнечный закат» FCF (E110), понсо 4R (E124), красный очаровательный AC (E129). Фиксаторы окраски применяют для сохранения цвета продукта, который может быть потерян при технологической обработке.

Токсикологические исследования показывают, что синтетические пищевые красители и фиксаторы окраски могут негативно воздействовать на организм человека, вызывая аллергию, астму, гипоксию, заболевания печени и почек, рак, синдром дефицита внимания и гиперактивность у детей. В связи с этим содержание синтетических добавок в пищевых продуктах должно быть строго регламентировано и подвергаться контролю. Согласно техническому регламенту Таможенного союза ТР ТС 029/2012 содержание фиксатора окраски нитрита натрия, применяемого в производстве мясных изделий, не должно превышать 50 мг/кг, а содержание синтетических красителей в продуктах питания может варьироваться от 100 до 500 мг/кг. Однако недобросовестные производители не всегда соблюдают эти нормы. Необходимость проведения контроля содержания синтетических добавок в пищевых продуктах является в настоящее время актуальной задачей.

Для определения синтетических пищевых добавок используют методы ВЭЖХ, тонкослойной хроматографии, капиллярного электрофореза, спектрофотометрии. Сложности этих методов заключаются в длительности, высокой стоимости анализа, необходимости предварительной обработки или разрушения образца из-за значительного влияния пищевой матрицы, поэтому необходимы более простые и недорогие аналитические методы и устройства, обеспечивающие быстрый и надежный анализ. Электрохимические методы хорошо подходят для достижения этих целей, так как обладают высокой чувствительностью и селективностью, имеют недорогую и компактную аппаратуру, простые и экспрессные способы подготовки образцов к анализу, малый расход реагентов и возможность миниатюризации измерительной ячейки. Актуальность совершенствования контроля качества пищевой продукции, включая создание современной технической и методической базы, подчеркивается в Доктрине

продовольственной безопасности Российской Федерации и Стратегии повышения качества пищевой продукции в Российской Федерации до 2030 г.

Степень разработанности темы исследования.

В электрохимических методах анализа применяют различные сенсоры для определения синтетических пищевых добавок. Среди существующих сенсоров наиболее распространено использование модифицированных стеклоуглеродного, пастового и screen-printed электродов. Трудности использования стеклоуглеродного электрода связаны с недостаточно хорошей воспроизводимостью поверхности после её очистки и непрочностью иммобилизации модификаторов. Воспроизводимость поверхности пастовых и screen-printed электродов находится в большой зависимости от состава пасты и однородности диспергирования её компонентов. Формирование модифицирующего слоя у таких электродов часто представляет собой трудоемкий, длительный и многостадийный процесс. Следует также отметить, что конструкция стеклоуглеродного и пастового электродов не позволяет интегрировать их с портативными устройствами, что делает невозможным «on site» и «point-of-care» анализ.

Обозначенные проблемы делают актуальным поиск и использование новых электродных материалов и модификаторов. Весьма перспективными для создания новых сенсоров являются нетканые углеволоконные материалы, обладающие высокой электропроводностью и развитой поверхностью. Трехмерная сеть углеродных волокон способствует надежному закреплению модификатора по всему объему материала и обеспечивает значительное увеличение площади поверхности по сравнению с существующими электродами. Углеволоконный материал, такой как углеродная вуаль (углеволоконная бумага), можно использовать в массовом производстве, что обеспечивает снижение себестоимости изготовления углеволоконных платформ. В настоящее время не существует сенсоров на основе углеволоконных платформ для определения синтетических пищевых добавок.

Цель работы: разработка чувствительных электрохимических сенсоров на основе модифицированной углеволоконной платформы и методик определения синтетических пищевых добавок в продуктах питания.

Для достижения поставленной цели работы необходимо было решить следующие **задачи:**

- изготовить углеволоконные платформы из нетканого углеродного материала. Выбрать модификаторы углеволоконной платформы для улучшения аналитических сигналов синтетических пищевых добавок. Изучить влияние природы и количественного соотношения компонентов в составе модификаторов на вольтамперные характеристики сигналов синтетических пищевых добавок;

- оценить морфологические и электрохимические характеристики модифицированных углеволоконных электродов методами сканирующей

электронной микроскопии, спектроскопии электрохимического импеданса, линейной и циклической вольтамперометрии, а также хроноамперометрии;

- изучить электрохимическое поведение синтетических пищевых добавок E250, E102, E110, E124, E129 на модифицированных углеволоконных электродах и выбрать условия их определения;

- разработать сенсоры для определения фиксатора окраски E250, красителей E102, E110, E124, E129 и методики анализа мясной продукции, напитков, сахаристых кондитерских изделий, фруктового льда и фармпрепаратов на содержание перечисленных пищевых добавок.

Научная новизна работы

Впервые разработаны углеволоконные электроды, модифицированные неионогенным ПАВ, графитовой пудрой, наноккомпозитом, состоящим из функционализированного графена и фитосинтезированных наночастиц золота, природным минералом шунгитом, для определения нитрит-ионов и красителей E102, E110, E124, E129. Установлены условия модифицирования, обеспечивающие получение наилучшего отклика синтетических пищевых добавок.

По результатам комплексной оценки морфологических и электрохимических свойств объемно-модифицированных углеволоконных электродов установлено увеличение в 1,7-2,6 раза электроактивной площади поверхности и улучшение электронно-транспортных характеристик по сравнению с немодифицированными электродами.

Установлены параметры электроокисления нитрит-ионов и синтетических красителей на разработанных модифицированных УВЭ. Рассчитаны коэффициенты диффузии, гетерогенные константы скорости переноса электрона, количество участвующих электронов и протонов в электродном процессе. Показано, что электроокисление красителей желтый «солнечный закат» FCF и понсо 4R контролируется поверхностными процессами, а лимитирующей стадией электроокисления красителей тартразин, красный очаровательный AC и нитрит-ионов является диффузия. Доказано участие одного электрона при окислении нитрит-ионов и красителей на модифицированных УВЭ, а также участие протонов в электродных реакциях красителей, на основании чего были предложены соответствующие схемы электрохимических процессов.

Теоретическая и практическая значимость работы. Предложены перспективные модификаторы углеволоконной платформы и определены условия модифицирования, позволяющие получать быстрый отклик на концентрацию пищевых добавок; установлены параметры электрохимического окисления синтетических пищевых добавок E250, E102, E110, E124, E129 на модифицированных углеволоконных электродах.

Разработаны новые вольтамперометрические сенсоры на основе объемно модифицированных углеволоконных электродов для определения

пищевых добавок, которые являются простыми по конструкции, обладают низким пределом обнаружения (0,36-10 нМ), широким диапазоном определяемых концентраций (от 1-20 нМ до 1-7,5 мкМ для красителей и для нитрит-ионов 0,1-100 мкМ), высокой точностью определения, хорошей межэлектродной воспроизводимостью. Достигнутые аналитические характеристики предложенных сенсоров превосходят характеристики других известных сенсоров. Разработаны простые и высокочувствительные способы вольтамперометрического определения синтетических пищевых добавок в мясной продукции, алкогольных и безалкогольных напитках, конфетах, фармпрепаратах. Сравнение с результатами спектрофотометрических и хроматографических методов анализов подтверждает правильность и равнозначность разработанных способов. Методики определения синтетических пищевых добавок E102, E110, E129, E250 внедрены в учебный процесс в рамках лабораторного практикума по дисциплинам «Физическая и аналитическая химия» и «Физико-химические методы исследования свойств сырья и продуктов питания» на кафедре физики и химии Института менеджмента, предпринимательства и инжиниринга ФГБОУ ВО «Уральский государственный экономический университет» для направлений подготовки 19.03.01 «Биотехнология», 19.03.04 «Технология продукции и организации общественного питания».

Положения, выносимые на защиту

Закономерности влияния природы и концентрации/массы модификаторов углеволоконной платформы на характеристики электроокисления синтетических пищевых добавок E102, E110, E124, E129, E250.

Результаты изучения морфологии поверхности модифицированных углеволоконных электродов, оценки их электроактивной площади и электронно-транспортных характеристик, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии, спектроскопии электрохимического импеданса, циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии.

Результаты исследования процессов электроокисления синтетических пищевых добавок на разработанных модифицированных углеволоконных электродах, в том числе результаты оценки кинетических параметров.

Новые высокочувствительные электрохимические сенсоры и методики вольтамперометрического определения синтетических пищевых добавок E102, E110, E124, E129, E250 в реальных образцах, исключая стадии предварительной подготовки проб.

Методология и методы исследования. Для решения поставленных задач применялись современные физико-химические методы. При изготовлении сенсора на основе углеволоконной платформы применен метод горячего ламинирования. Поверхность чувствительного слоя сенсоров охарактеризована с помощью сканирующей электронной микроскопии,

энергодисперсионного анализа и инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием. Спектроскопия электрохимического импеданса применена для определения электронно-транспортных характеристик сенсоров. Хроноамперометрия использована для определения электроактивной площади сенсоров. Основные исследования и анализ реальных образцов выполнены с помощью разных вариантов вольтамперометрии: циклической, линейной и дифференциально-импульсной. В качестве референтного метода определения нитрит-ионов в вытяжках колбасных изделий использована спектрофотометрия, а пищевых красителей – высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) с УФ-детектированием.

Степень достоверности полученных результатов и апробация работы. Достоверность результатов исследований обеспечена использованием в работе современных методов исследования и высокотехнологического оборудования и валидацией разработанных методик с использованием независимых методов спектрофотометрии и ВЭЖХ. Основные результаты исследования были представлены на следующих конференциях: IV Съезде аналитиков России (Москва, 2022), XXXI, XXXIII Российской молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2021, 2023); III, V Международной научно-практической конференции «Экологическая безопасность в техносферном пространстве» (Екатеринбург, 2020, 2022); XXIV Всероссийском экономическом форуме молодых ученых и студентов «Конкурентоспособность территории» (Екатеринбург, 2021). Диссертационная работа является частью исследований, выполненных в рамках гранта Российского научного фонда № 23-23-00353.

Публикации. По материалам диссертационного исследования опубликовано 13 работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, индексируемых в международных базах цитирования Web of Science и Scopus, и тезисы 9 докладов на всероссийских и международных конференциях. Получен патент РФ (№ 2811405, дата приоритета 06.03.2023).

Личный вклад автора состоял в постановке задач, синтезе модификаторов различными способами, приготовлении модифицированных электродов, проведении экспериментальных исследований электрохимического поведения веществ на различных углеродистых электродах, установлении аналитических характеристик разрабатываемых сенсоров, анализе реальных объектов, обработке данных.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 165 страницах, состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы (234 источника). Работа содержит 18 таблиц и 62 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во *введении* раскрыты актуальность и степень разработанности темы диссертационного исследования, определены его цели и задачи, сформулирована научная новизна, практическая значимость и положения, выносимые на защиту.

В *литературном обзоре* представлена информация о различных методах, используемых для определения нитритов, синтетических пищевых красителей. Рассмотрены характеристики разнообразных модифицированных электродов, применяемых при электрохимическом определении нитритов, синтетических пищевых красителей, их преимущества и недостатки.

Во *второй главе* приведены данные об используемых химических реактивах и рабочих растворах, оборудовании и электродах, методах исследований. Описаны процедуры изготовления и модифицирования углеволоконной платформы, приведены сведения об объектах анализа.

Третья глава посвящена разработке вольтамперометрических сенсоров на основе углеволоконной платформы для определения нитрит-ионов, синтетических пищевых красителей.

Сенсор для определения нитрит-ионов

При создании сенсора для определения нитрит-ионов в качестве электропроводящей подложки был использован углеволоконный материал (рисунок 1), который представляет собой неупорядоченные хаотично переплетённые углеродные волокна диаметром 5-10 мкм, скрепленные полимерным связующим (полиэтилентерефталат).

Материал состоит на 95 % из углерода и обладает хорошей электропроводностью, удельным поверхностным сопротивлением до 10 Ом. В отличие от гладкой поверхности широко используемых в электроанализе стеклоуглеродных электродов (СУЭ) трехмерная сеть углеродных волокон способствует лучшему закреплению модификатора по всему объему материала. С использованием простой технологии горячего ламинирования (рисунок 2) и углеродной вуали была изготовлена углеволоконная платформа, ставшая основой углеволоконных электродов (УВЭ), которые в дальнейшем подвергались модифицированию с помощью drop-casting метода.

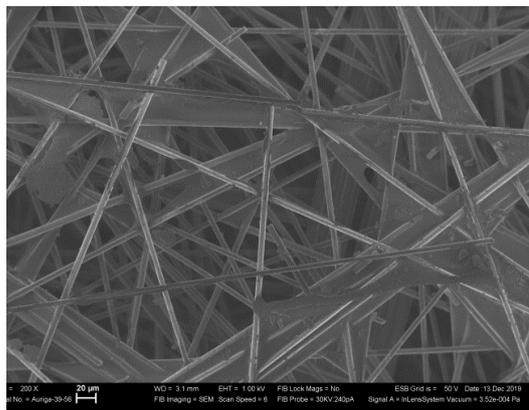


Рисунок 1 – СЭМ-изображение поверхности углеволоконного материала

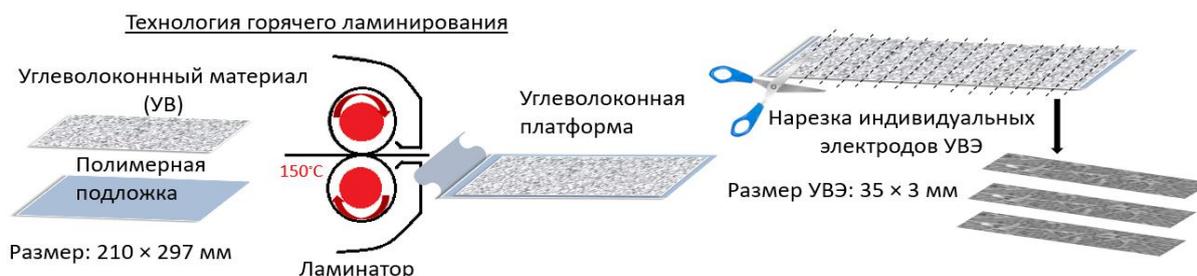


Рисунок 2 – Технология изготовления углеволоконных электродов

В качестве модификатора УВЭ был использован неионогенный ПАВ Тритон Х-100 (ТрХ100), который способствовал увеличению гидрофильности углеволоконной платформы. Электроактивная площадь поверхности УВЭ установлена с помощью хроноамперометрических исследований в растворе 0,1 М КСl, содержащем 1 мМ $K_4[Fe(CN)_6]$. Рассчитанная с помощью уравнения Коттрелла площадь равна (17 ± 2) мм² и (40 ± 3) мм² для немодифицированного УВЭ и УВЭ, модифицированного Тритон Х-100 (ТрХ100/УВЭ), соответственно.

На циклических вольтамперограммах, зарегистрированных с помощью УВЭ, ТрХ100/УВЭ и ТрХ100/СУЭ в диапазоне от 0,3 до 1,5 В в буферном растворе Бриттона – Робинсона (ББР) рН 3, отсутствуют анодные и катодные сигналы, что свидетельствует об электрохимической инертности электродов в широкой области потенциалов. При введении 0,02 мМ NO_2^- в ячейку появляется анодный сигнал нитрит-ионов при 1,18 В (рисунок 3).

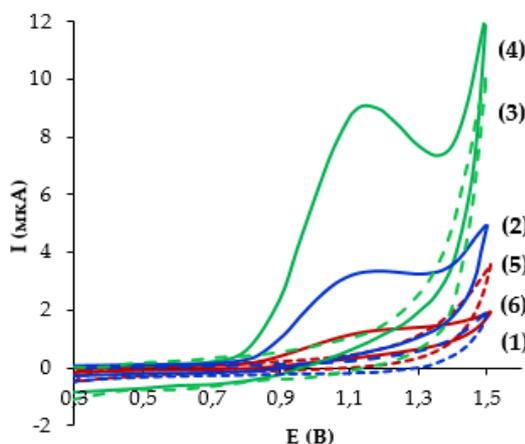


Рисунок 3 – Циклические вольтамперограммы, зарегистрированные на УВЭ (1, 2), ТрХ100/УВЭ (3, 4), ТрХ100/СУЭ (5, 6) в ББР рН 3 в отсутствии (пунктирная линия) и в присутствии 0,02 мМ NO_2^- (сплошная линия) $v = 50$ мВ/с

Наблюдается трехкратное увеличение тока 0,02 мМ NO_2^- на ТрХ100/УВЭ по сравнению с УВЭ. Максимальный ток окисления нитрит-ионов на ТрХ100/УВЭ в 6 раз больше, чем на ТрХ100/СУЭ, что говорит о более высокой чувствительности электрода ТрХ100/УВЭ в сравнении с ТрХ100/СУЭ.

Влияние рН фонового электролита на вольтамперометрические характеристики окисления нитрит-ионов на ТрХ100/УВЭ оценивали в диапазоне рН от 2 до 7. Процесс электроокисления NO_2^- на ТрХ100/УВЭ протекает с наименьшим перенапряжением и наибольшим током при рН 3, поэтому дальнейшие исследования проводили с использованием ББР с рН 3. В диапазоне рН от 3 до 7 тангенс угла наклона зависимости $E = f(\text{pH})$ составляет 10 мВ/рН ($R^2 = 0,9084$) и указывает на то,

что окисление NO_2^- на TrX100/УВЭ в этом диапазоне рН практически не зависит от протонов.

Наклон кинетической зависимости $\ln I = f(\ln v)$ ($\ln I = (0,52 \pm 0,02)\ln v - (3,81 \pm 0,04)$, $R^2 = 0,9969$) равен 0,52 и близок к теоретическому значению 0,5, что доказывает диффузионную природу процесса окисления нитрит-ионов. Найденная по уравнению Коттрелла величина коэффициента диффузии нитрит-ионов составляет $2,24 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$. Для необратимого диффузионно-контролируемого процесса окисления нитрит-ионов коэффициент переноса электрона и число электронов, рассчитанные с учетом тафельской зависимости ($E = (0,588 \pm 0,02)\log I - (0,599 \pm 0,03)$, $R^2 = 0,9791$), составили 0,89 и 1 соответственно.

TrX100/УВЭ был использован в качестве сенсора для определения NO_2^- . Предел обнаружения нитрит-ионов составляет 0,01 мкМ. Зависимость $I = f(C_{\text{NO}_2^-})$ линейна в диапазонах от 0,1 до 0,9 мкМ и от 0,9 до 100 мкМ и описывается уравнениями (1) и (2) соответственно:

$$I = (3,46 \pm 0,15)C_{\text{NO}_2^-} - (0,13 \pm 0,01), R^2 = 0,9963; \quad (1)$$

$$I = (0,26 \pm 0,01)C_{\text{NO}_2^-} + (2,96 \pm 0,09), R^2 = 0,9957. \quad (2)$$

Установлено, что определению нитрит-ионов не мешают 200-кратный избыток глюкозы, ионов Fe(III), хлорид- и сульфат-анионов, 100-кратный избыток ацетат-ионов, 20-кратный избыток BrO_3^- , 10-кратный избыток аскорбиновой и лимонной кислот.

С использованием TrX100/УВЭ были проанализированы образцы разных колбасных изделий (таблица 1). Проведено сравнение результатов вольтамперометрического анализа вытяжек из колбасных изделий с результатами спектрофотометрического определения, которое основано на получении красной окраски при добавлении аминокбензолсульфамида и N-1-нафтилэтилендиамина дигидрохлорида к раствору, содержащему нитрит-ионы, и фотометрическом измерении спектра поглощения при длине волны 538 нм. Результаты определения NO_2^- двумя рассматриваемыми методами хорошо согласуются. Значения F - и t -критериев меньше критических при $P = 0,95$, что подтверждает отсутствие систематической погрешности и равнозначность методов определения.

Сенсор TrX100/УВЭ не изменяет своих аналитических характеристик в течение 7 недель хранения. Высокая стабильность и межэлектродная воспроизводимость ($S_r \leq 4,9\%$), крайне низкая себестоимость сенсора позволяет использовать его для разового анализа, в котором можно выполнить до 25 циклов регистрации вольтамперограмм.

Таблица 1 – Результаты определения NO_2^- в вытяжках из колбасных изделий вольтамперометрическим методом с помощью TrX100/УВЭ и спектрофотометрическим методом ($n = 5, P = 0,95$)

Образец	Вольтамперометрия с использованием TrX100/УВЭ, мкМ	S_r^* , %	Спектрофотометрия, мкМ	S_r , %	F-тест	t-тест
Сосиски «Баварские»	24 ± 2	2,6	23 ± 1	1,5	3,21	2,29
Колбаса докторская	88 ± 1	0,5	87 ± 2	0,8	3,45	0,08
Колбаса молочная	228 ± 7	1,2	239 ± 11	1,9	3,02	2,43

Примечание – $F_{\text{табл}} = 19,00$ при $P = 0,95$ и $df_1 = 2, df_2 = 2$; $t_{\text{табл}} = 2,78, P = 0,95$ и $df = 4$. * S_r – относительное стандартное отклонение.

Сенсор для определения красителей желтый «солнечный закат» FCF и тартразин

При разработке вольтамперометрического сенсора для определения красителей желтый «солнечный закат» FCF (E110) и тартразин (E102) при совместном присутствии в качестве модификаторов УВЭ были использованы различные углеродные материалы (графен, многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), сажа, графитовая пудра (ГрП)), которые увеличивают активную электродную поверхность и формируют центры адсорбции красителей. Наибольшие сигналы красителей желтый «солнечный закат» FCF и тартразин получены на УВЭ, на поверхность которых было нанесено 100 мкг графитовой пудры.

На циклических вольтамперограммах (рисунок 4), зарегистрированных на немодифицированном и модифицированном графеном УВЭ в фосфатном буферном растворе (ФБР) pH 5 с 10 мкМ красителей, отсутствуют сигналы.

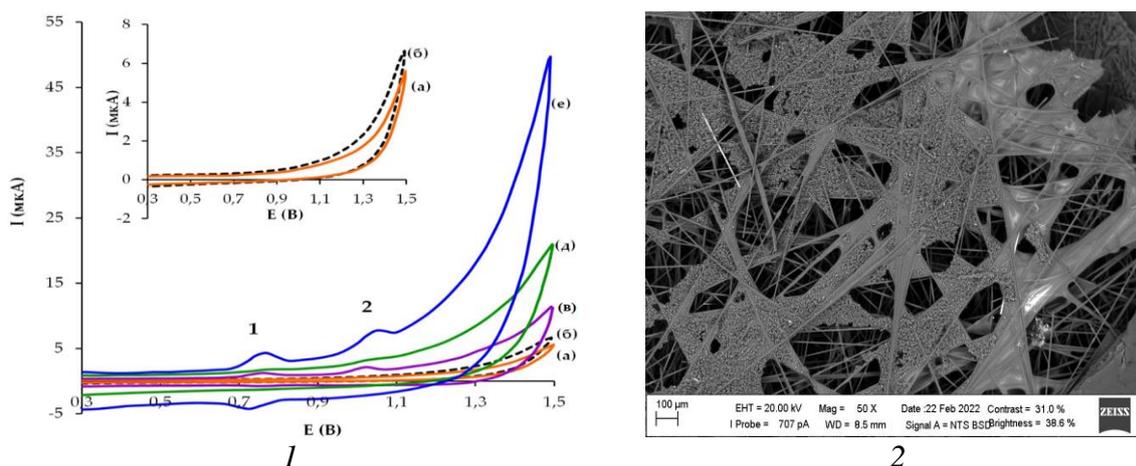


Рисунок 4 – Циклические вольтамперограммы 10 мкМ красителей желтый «солнечный закат» FCF и тартразин на немодифицированном УВЭ (б) и УВЭ, модифицированных графеном (а), МУНТ (е), сажой (д), графитовой пудрой (ГрП) (е). Фон: ФБР pH 5, $v = 50$ мВ/с (1). СЭМ-изображение ГрП/УВЭ (2)

При модифицировании УВЭ МУНТ, сажей и графитовой пудрой появляются сигналы окисления красителей желтый «солнечный закат» FCF и тартразин при 0,77 и 1,07 В соответственно. Увеличение сигналов красителей происходит в ряду модифицированных электродов сажа/УВЭ < МУНТ/УВЭ < ГрП/УВЭ. В дальнейших исследованиях использовали ГрП/УВЭ, на котором сигналы красителей при совместном присутствии регистрируются с разницей потенциалов 250 мВ, что позволяет избежать взаимного влияния красителей при их одновременном определении.

Модифицирование УВЭ графитовой пудрой способствовало также значительному снижению сопротивления переноса заряда по сравнению с немодифицированным УВЭ и эффективному адсорбционному концентрированию красителей за счет π - π -взаимодействия между молекулами азокрасителей и углеродным материалом сенсора.

На диаграмме Найквиста (рисунок 5) видно уменьшение диаметра полуокружности для ГрП/УВЭ почти в 50 раз по сравнению с немодифицированным УВЭ, что свидетельствует о резком уменьшении сопротивления переноса заряда на модифицированном электроде. Рассчитанная гетерогенная константа скорости переноса электрона составляет $1,64 \cdot 10^{-4}$ см/с для немодифицированного УВЭ и $4,13 \cdot 10^{-3}$ см/с для ГрП/УВЭ, что доказывает улучшение электронно-транспортных свойств ГрП/УВЭ по сравнению с УВЭ. Значения электроактивной площади УВЭ и ГрП/УВЭ, рассчитанные по формуле Рэндлса – Шевчика, равны (17 ± 1) и (28 ± 3) мм² соответственно.

При увеличении рН фонового электролита от 3 до 8 потенциал пика красителей желтый «солнечный закат» FCF и тартразин смещается в отрицательную сторону, что свидетельствует об участии протонов в электрохимическом процессе. Тангенсы углов наклона зависимости $E = f(\text{pH})$, равные 42 и 43 мВ/рН ($R^2 = 0,9991$) для красителей желтый «солнечный закат» FCF и тартразин, близки к теоретическому Нернстовскому значению 59 мВ/рН. С учетом наклона зависимостей $E = f(\text{pH})$ установлено, что в процессе электроокисления красителей участвует эквивалентное количество протонов и электронов.

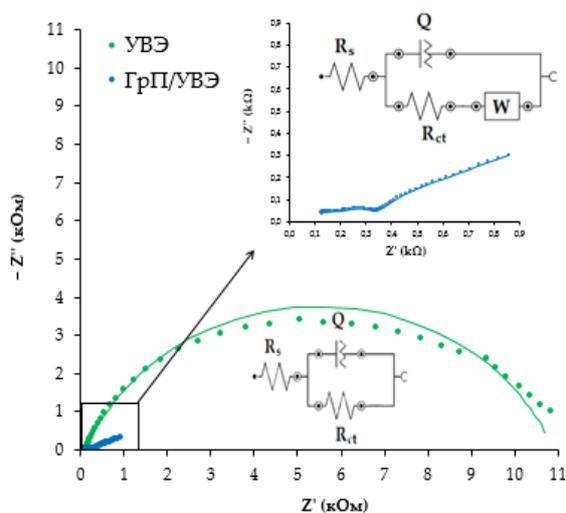


Рисунок 5 – Экспериментальные (точки) и аппроксимированные (линии) графики Найквиста, полученные на УВЭ и ГрП/УВЭ в растворе 0,1 М КСl, содержащем 0,01 М $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$.

Вставка: схема эквивалентной электрохимической ячейки Рэндлса

Для установления механизма процесса электропревращения красителей желтый «солнечный закат» FCF и тартразин было изучено электрохимическое поведение красителей на ГрП/УВЭ в фосфатном буферном растворе pH 5 при скорости сканирования потенциала от 25 до 300 мВ/с. Изменение пикового тока окисления красителя желтый «солнечный закат» FCF при возрастании скорости сканирования потенциала описывается уравнением линейной регрессии (3):

$$I = (0,23 \pm 0,03)v + (1,64 \pm 0,04), R^2 = 0,9952, \quad (3)$$

что указывает на типичный процесс, контролируемый адсорбцией. Для тартразина наблюдается линейная зависимость пикового тока окисления от квадратного корня из скорости сканирования потенциала в соответствии с уравнением (4):

$$I = (15 \pm 1)v^{1/2} + (0,59 \pm 0,01), R^2 = 0,9849, \quad (4)$$

что свидетельствует о типичном процессе, контролируемом диффузией.

Электроокисление красителя желтый «солнечный закат» FCF на ГрП/УВЭ является обратимым одноэлектронным процессом, сопровождающимся переносом одного протона, а окисление тартразина на ГрП/УВЭ происходит необратимо с участием одного электрона и протона.

Установлены оптимальные условия концентрирования красителей (180 с при 0 В) и параметры регистрации дифференциально-импульсных вольтамперограмм. Получены зависимости $I = f(C_{\text{краситель}})$ одного красителя в присутствии другого. Линейный диапазон концентраций составляет 0,005-1 мкМ для красителя желтый «солнечный закат» FCF и 0,02-7,5 мкМ для тартразина в соответствии с уравнениями линейной регрессии (5) и (6):

$$I = (136 \pm 1)C + (1,05 \pm 0,03), R^2 = 0,9923; \quad (5)$$

$$I = (32 \pm 2)C - (0,96 \pm 0,02), R^2 = 0,9949. \quad (6)$$

Предел обнаружения красителей желтый «солнечный закат» FCF и тартразин составляет 0,78 и 8,2 нМ соответственно.

Показано, что определению красителей не мешают сопутствующие компоненты, входящие в состав безалкогольных и алкогольных напитков. ГрП/УВЭ был использован для определения красителей желтый «солнечный закат» FCF и тартразин в напитках. Алкогольные и безалкогольные напитки, содержащие красители как индивидуально, так и совместно, были проанализированы без дополнительной пробоподготовки.

Данные, представленные в таблице 2, свидетельствуют о хорошей воспроизводимости результатов анализа ($S_r \leq 0,072$) и отсутствии систематической погрешности определения ($96 \leq \text{ПП} \leq 104 \%$). Аналитический сигнал 10 мкМ красителей желтый «солнечный закат» FCF и тартразин, зарегистрированный через 50 дней хранения ГрП/УВЭ, уменьшился лишь на 6 % относительно исходного значения, что подтверждает достаточно высокую стабильность сенсора.

Таблица 2 – Результаты вольтамперометрического определения красителей желтый «солнечный закат» FCF (ЖСЗ) и тартразин (ТЗ) в напитках с использованием ГрП/УВЭ и метода «введено-найдено» ($n = 5$, $P = 0,95$)

Образец	Аналит	Найдено в образце, мкМ	S_r , %	Введено, мкМ	Найдено в образце с добавкой, мкМ	S_r , %	ПП*, %
Пиво	ЖСЗ	$1,1 \pm 0,1$	5,1	1	$2,06 \pm 0,09$	3,4	96
Напиток «Маунтин»	ТЗ	10 ± 2	3,7	10	21 ± 3	2,2	101
Напиток «Блэк»	ЖСЗ	11 ± 2	5,7	10	21 ± 4	4,6	104
	ТЗ	6 ± 1	7,1	5	12 ± 2	6,1	100
Ликер	ЖСЗ	$0,74 \pm 0,04$	2,3	0,5	$1,24 \pm 0,04$	2,1	100
	ТЗ	$0,046 \pm 0,005$	4,3	0,05	$0,094 \pm 0,008$	4,2	96
Напиток «Апельсин»	ЖСЗ	$0,35 \pm 0,04$	4,2	0,2	$0,55 \pm 0,02$	3,1	100
	ТЗ	$0,10 \pm 0,02$	6,3	0,1	$0,197 \pm 0,01$	7,2	97

Примечание – * ПП – показатель правильности, рассчитанный в соответствии с рекомендациями ИЮПАК.

Сенсор для определения красителя понсо 4R

При создании сенсора для определения красителя понсо 4R (E124) использован композитный модификатор, в состав которого входит графен, функционализированный катионным полимерным электролитом – полидиаллилдиметиламмоний хлоридом (ПДДА-Г) и фитосинтезированные наночастицы золота (фитоAu). Наличие золота на нанолитах ПДДА-Г было подтверждено результатами ЭДС-анализа (рисунок 6).

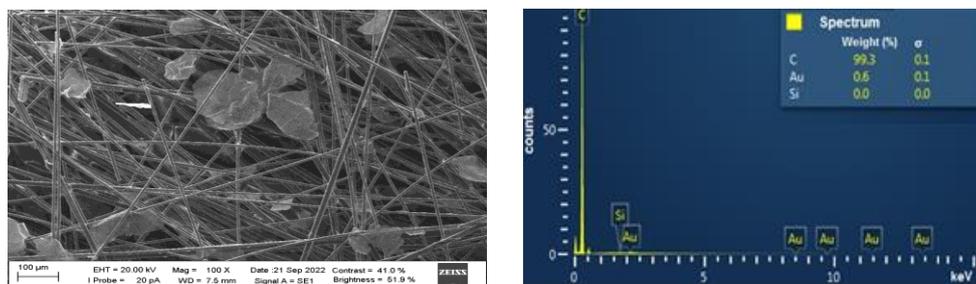


Рисунок 6 – СЭМ-изображение поверхности фитоAu–ПДДА-Г/УВЭ и его ЭДС-спектр

Оптимальный состав модификатора включает 99,7 % ПДДА-Г и 0,33 % фитосинтезированных наночастиц золота. Электроактивная площадь УВЭ, рассчитанная по уравнению Коттрелла, составляет (17 ± 2) мм², ПДДА-Г/УВЭ – (26 ± 3) мм² и фитоAu-ПДДА-Г/УВЭ – (32 ± 1) мм². Таким образом, электроактивная площадь фитоAu-ПДДА-Г/УВЭ в два раза больше немодифицированного УВЭ.

Анодный сигнал красителя понсо 4R, регистрируемый при потенциалах 0,75-0,85 В (рисунок 7), увеличивается в ряду УВЭ < оксид графена/УВЭ < ПДДА-Г/УВЭ < фитоAu-ПДДА-Г/УВЭ. Введение фитосинтезированных наночастиц золота в ПДДА-Г/УВЭ приводит к

увеличению и смещению на 27 мВ анодного сигнала красителя в катодную сторону, что обусловлено облегчением процесса электроокисления красителя в присутствии золотых наночастиц. Рост пикового тока окисления красителя в присутствии композитного модификатора обусловлен увеличением электроактивной площади и появлением активных центров положительного заряда на ПДДА-Г, способствующих адсорбции анионных форм красителя, а также улучшением электрокаталитических и проводящих свойств модификатора в присутствии фитосинтезированных наночастиц золота, что подтверждается результатами электрохимической импедансной спектроскопии (рисунок 8).

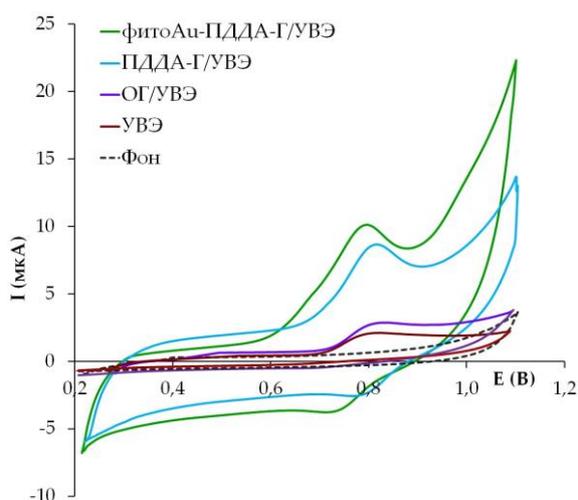


Рисунок 7 – Циклические вольтамперограммы в отсутствии (пунктирная линия) и присутствии 10 мкМ понсо 4R (сплошная линия) на разных электродах.
Фон: ФБР pH 5, $\nu = 50$ мВ/с

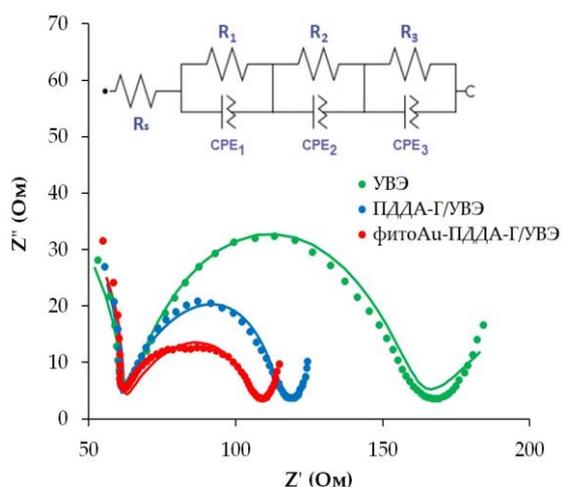


Рисунок 8 – Экспериментальные и теоретические диаграммы Найквиста для УВЭ, ПДДА-Г/УВЭ и фитоAu-ПДДА-Г/УВЭ в 5,0 мМ $K_4[Fe(CN)_6]$ 0,1 М КСl.
Вставка: эквивалентная схема, используемая для электрохимической подгонки

Сопротивление переноса электрона, которое отображается как диаметр полукруга на диаграмме Найквиста, уменьшается в ряду УВЭ > ПДДА-Г/УВЭ > фитоAu-ПДДА-Г/УВЭ. Рассчитанная гетерогенная константа переноса электрона составляет $4 \cdot 10^{-5}$ см/с для пустого УВЭ и $5 \cdot 10^{-5}$ см/с фитоAu-ПДДА-Г/УВЭ, что доказывает улучшение электронно-транспортных свойств фитоAu-ПДДА-Г/УВЭ.

При изменении pH ФБР от 3 до 8 анодный пиковый ток растет, достигает максимума при pH 5, после чего снижается. Зависимость $E = f(\text{pH})$ линейна и имеет наклон 47 мВ/pH ($R^2 = 0,9642$), близкий к теоретическому нернстовскому значению (59 мВ/pH). Установлено, что в процесс электроокисления понсо 4R вовлечено равное количество протонов и электронов.

Анодный (I_a) и катодный (I_k) пиковые токи понсо 4R изменяются линейно при возрастании скорости сканирования потенциала от 25 до 300 мВ/с в соответствии с уравнениями (7) и (8):

$$I_a = (0,073 \pm 0,004)v + (4,04 \pm 0,07), R^2 = 0,9922; \quad (7)$$

$$I_k = -(0,062 \pm 0,002)v - (0,03 \pm 0,009), R^2 = 0,9984, \quad (8)$$

что предполагает преимущественно контролируемый адсорбционный процесс. Согласно расчетам, в процессе электропревращения красителя понсо 4R на фитоAu-ПДДА-Г/УВЭ принимает участие один электрон.

С целью расширения возможностей фитоAu-ПДДА-Г/УВЭ при определении ультрамалых содержаний красителя проводили концентрирование понсо 4R на по поверхности электрода при потенциале 0 В в течение 180 с и регистрировали аналитический сигнал красителя в дифференциально-импульсном режиме. На рисунке 9 представлены дифференциально-импульсные вольтамперограммы, зарегистрированные на фитоAu-ПДДА-Г/УВЭ в выбранных оптимальных условиях.

Линейность зависимости $I = f(C_{\text{понсо 4R}})$ наблюдается в диапазоне концентраций 0,001-2 мкМ согласно уравнению (9). Предел обнаружения красителя понсо 4R составляет 0,6 нМ.

$$I = (160 \pm 3)C_{\text{понсо 4R}} + (0,41 \pm 0,02), R^2 = 0,9936. \quad (9)$$

Установлено, что сигнал красителя понсо 4R не изменяется в присутствии 200-кратного избытка винной и 300-кратного избытка аскорбиновой кислот, 400-кратного избытка глюкозы, 500-кратного избытка таурина и 600-кратного избытка цитрата натрия, 800-кратный избытка хлорида аммония и 1000-кратного избытка карбоната натрия.

Межэлектродная воспроизводимость аналитического сигнала 0,05 мкМ понсо 4R равна 4,8 % для 10 электродов. Сигнал красителя понсо 4R на фитоAu-ПДДА-Г/УВЭ стабилен в течение месяца хранения сенсора.

Разработанный сенсор был использован для определения красителя понсо 4R в пищевых продуктах и напитках (таблица 3). Анализ проводили без стадии пробоподготовки. Результаты анализа реальных образцов с использованием метода «введено-найдено» показывают хорошую воспроизводимость ($S_r \leq 0,052$) и правильность определения (ПП 98-104 %),

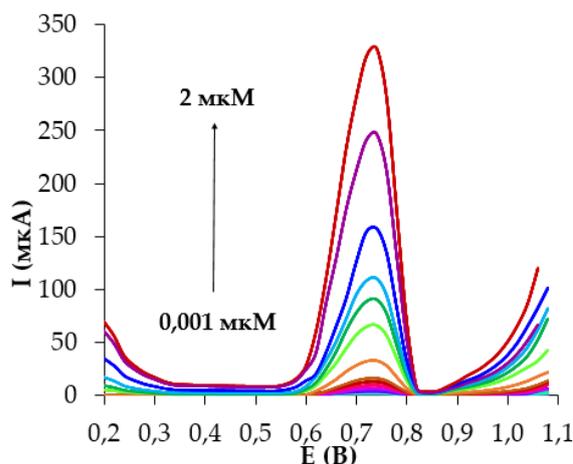


Рисунок 9 – Дифференциально-импульсные вольтамперограммы различных концентраций красителя понсо 4R.

Фон: ФБР pH 5, время накопления 180 с, потенциал накопления 0 В, $v = 50$ мВ/с

что подтверждает применимость фитоAu-ПДДА-Г/УВЭ для анализа реальных образцов.

Таблица 3 – Результаты вольтамперометрического определения красителя понсо 4R в пищевых продуктах с использованием фитоAu-ПДДА-Г/УВЭ и метода «введено-найденно» ($n = 5, P = 0,95$)

Образец	Найдено в образце, мкМ	S_r , %	Введено, мкМ	Найдено в образце с добавкой, мкМ	S_r , %	ПП, %
Сок «Барбарис»	83 ± 3	3,1	85	170 ± 6	1,4	102
Морс «Брусника»	102 ± 5	4,9	100	198 ± 3	1,1	98
Фруктовый лед	41 ± 1	1,2	40	80 ± 3	1,5	100
Конфета «Холодок»	24 ± 2	5,2	25	49 ± 2	4,1	104
Конфета «Язычок»	20 ± 1	4,1	20	40 ± 1	3,6	100

Сенсор для определения красителя красный очаровательный АС

Природный материал шунгит (Ш) был использован в качестве модификатора углеродного электрода при разработке вольтамперометрического сенсора для определения красителя красный очаровательный АС (E129). Шунгит представляет собой наноструктурированный композитный материал, состоящий из равномерно распределенных высокодисперсных кристаллических силикатных частиц в аморфной углеродной матрице, обладающий хорошими электропроводящими и адсорбционными свойствами. В слабокислой среде сигнал красителя красный очаровательный АС регистрируется на немодифицированном УВЭ при потенциале 0,85 В с появлением одной

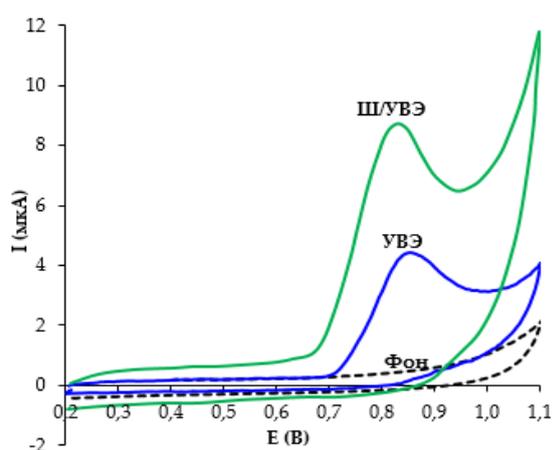


Рисунок 10 – Циклические вольтамперограммы в отсутствие (пунктирная линия) и присутствии 10 мкМ красителя красный очаровательный АС (сплошная линия) на УВЭ и Ш/УВЭ. Фон: ФБР pH 4, $\nu = 50$ мВ/с

необратимой волны окисления. Максимальный ток окисления красителя на УВЭ, модифицированном шунгитом (Ш/УВЭ), в 2 раза больше, чем на немодифицированном УВЭ (рисунок 10).

Потенциал окисления красителя красный очаровательный АС на Ш/УВЭ смещен на 20 мВ в катодную область по сравнению с немодифицированным УВЭ. Электроактивная площадь поверхности Ш/УВЭ, рассчитанная по уравнению Коттрелла, составляет (44 ± 5) мм², что в 2,6 раза больше, чем для немодифицированного электрода.

По данным спектроскопии электрохимического импеданса (рисунок 11) сопротивление переноса

электронов, соответствующее полукруглой части на графиках Найквиста, в 1,7 раза меньше для Ш/УВЭ по сравнению с немодифицированным УВЭ. Рассчитанная гетерогенная константа переноса электрона составляет $2,8 \cdot 10^{-4}$ см/с для немодифицированного УВЭ и $4,7 \cdot 10^{-4}$ см/с для Ш/УВЭ, что свидетельствует об улучшении электронно-транспортных свойств Ш/УВЭ.

Влияние pH фонового электролита на ток окисления красителя красный очаровательный изучено в диапазоне pH от 3 до 9. Тангенс угла наклона линейной зависимости $E = f(\text{pH})$ равен 52 мВ/pH ($R^2 = 0,9891$). С учетом этой величины было рассчитано соотношение между протонами и электронами, участвующими в реакции окисления красителя. Соотношение протонов и электронов равняется 0,88, что свидетельствует об одинаковом количестве электронов и протонов, участвующих в реакции электроокисления красителя красный очаровательный.

Зависимость пикового тока окисления красителя красный очаровательный АС от корня квадратного из скорости сканирования потенциала является линейной и описывается выражением (10):

$$I = (23 \pm 2)v^{1/2} + (0,23 \pm 0,02), R^2 = 0,9902. \quad (10)$$

Эта зависимость свидетельствует о том, что рассматриваемый электрохимический процесс является диффузионно-контролируемым.

Установлено, что в диффузионно-контролируемом необратимом процессе электрохимического окисления красителя красный очаровательный на Ш/УВЭ принимает участие один электрон (рисунок 12).

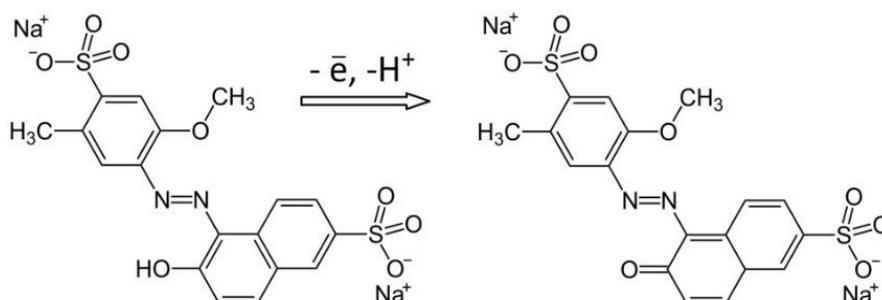


Рисунок 12 – Механизм электроокисления красителя красный очаровательный АС на Ш/УВЭ

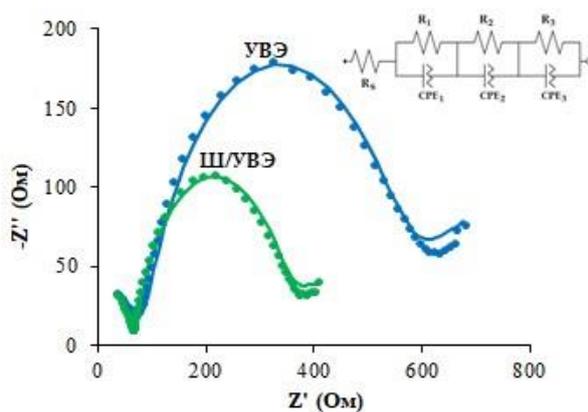


Рисунок 11 – Экспериментальные и теоретические диаграммы Найквиста для УВЭ и Ш/УВЭ в 5,0 мМ $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 0,1 М КСl. Вставка: эквивалентная схема, используемая для электрохимической подгонки

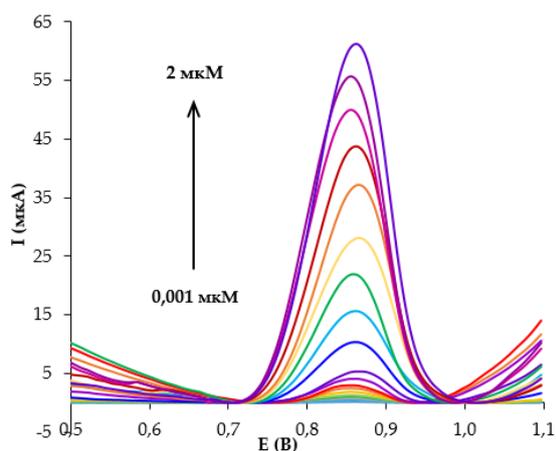


Рисунок 13 – Дифференциально-импульсные вольтамперограммы с коррекцией базовой линии, зарегистрированные при разной концентрации красителя красный очаровательный АС. Фон: ФБР рН 4, $\nu = 50$ мВ/с

0,001-0,1 мкМ и 0,1-2 мкМ. Предел обнаружения красителя красный очаровательный составляет 0,36 нМ.

Определению красителя красный очаровательный АС не мешает 1000-кратное присутствие глюкозы и лимонной кислоты, 900-кратное присутствие цикламата натрия, 800-кратное присутствие ацесульфама калия и винной кислоты, а также 600-кратный избыток аскорбиновой кислоты, 400-кратный избыток кофеина и 200-кратный избыток таурина.

Межэлектродная воспроизводимость и повторяемость аналитического сигнала 0,02 мкМ красителя красный очаровательный АС составляет 1,8 % для 10 электродов.

Сенсор был применен для определения содержания красителя красный очаровательный АС в напитках и фармацевтических препаратах (таблица 4).

Таблица 4 – Результаты вольтамперометрического определения красителя красный очаровательный АС в реальных образцах с использованием Ш/УВЭ и метода «введено-найдено» ($n = 5$, $P = 0,95$)

Образец		Найдено в образце, мкМ	S_r , %	Введено, мкМ	Найдено в образце с добавкой, мкМ	S_r , %	ПП, %
Напитки	Барбарис	71 ± 6	3,9	70	140 ± 3	0,8	98
	Тропикал	106 ± 4	1,4	100	210 ± 11	4,2	101
	Драйв	$1,5 \pm 0,1$	2,4	1,5	$3,0 \pm 0,2$	2,9	100
Фармпрепарат	Капсула	43 ± 1	1,2	40	84 ± 5	2,6	101
	Порошок	$1,0 \pm 0,1$	3,9	1	$2,1 \pm 0,2$	3,9	105
БАД	Леденец	13 ± 1	4,3	10	23 ± 1	3,9	100

Дифференциально-импульсные вольтамперограммы для различных концентраций красителя красный очаровательный, полученные на Ш/УВЭ, представлены на рисунке 13.

С увеличением концентрации происходит возрастание анодного пикового тока красителя красный очаровательный АС (КО) в соответствии с уравнениями линейной регрессии (11), (12):

$$I = (277 \pm 3)C_{\text{ко}} - (0,20 \pm 0,03), \quad R^2 = 0,9988; \quad (11)$$

$$I = (16 \pm 1)C_{\text{ко}} + (37 \pm 2), \quad R^2 = 0,9490. \quad (12)$$

Разработанный сенсор Ш/УВЭ имеет два линейных диапазона:

0,001-0,1 мкМ и 0,1-2 мкМ.

Предел обнаружения красителя красный очаровательный составляет 0,36 нМ.

Определению красителя красный очаровательный АС не мешает 1000-кратное присутствие глюкозы и лимонной кислоты, 900-кратное присутствие цикламата натрия, 800-кратное присутствие ацесульфама калия и винной кислоты, а также 600-кратный избыток аскорбиновой кислоты, 400-кратный избыток кофеина и 200-кратный избыток таурина.

Межэлектродная воспроизводимость и повторяемость аналитического сигнала 0,02 мкМ красителя красный очаровательный АС составляет 1,8 % для 10 электродов.

Сенсор был применен для определения содержания красителя красный очаровательный АС в напитках и фармацевтических препаратах (таблица 4).

Таблица 4 – Результаты вольтамперометрического определения красителя красный очаровательный АС в реальных образцах с использованием Ш/УВЭ и метода «введено-найдено» ($n = 5$, $P = 0,95$)

Величина показателя правильности, установленная по методу «введено-найдено», находится в диапазоне от 98 % до 105 %, что подтверждает корректность полученных результатов определения красителя. Величина S_r не превышает 4,2 % и свидетельствует о хорошей воспроизводимости результатов.

Валидация результатов определения красителя красный очаровательный АС в образцах напитков с использованием разработанного сенсора Ш/УВЭ проводилась по результатам сравнения со стандартным методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на обращенно-фазовом сорбенте С18 с диодно-матричным детектором в диапазоне длин волн 190-800 нм. Сравнение результатов двух методов с помощью F - и t -критериев, приведенное в таблице 5, показывает, что значения F - и t -критериев меньше критических значений. Это свидетельствует о точности обоих методов и отсутствии систематической погрешности при определении красителя красный очаровательный АС.

Таблица 5 – Результаты определения красителя красный очаровательный АС в напитках методами вольтамперометрии с использованием Ш/УВЭ и ВЭЖХ ($n = 5$, $P = 0,95$)

Название напитка	Вольтамперометрия с использованием Ш/УВЭ, мкМ	S_r , %	ВЭЖХ, мкМ	S_r , %	F -тест	t -тест
Барбарис	71 ± 6	3,9	70 ± 1	0,9	0,05	0,35
Тропикал	106 ± 4	1,4	103 ± 4	1,5	1,03	1,78
Драйв	$1,5 \pm 0,1$	2,4	$1,5 \pm 0,1$	2,1	1,39	0,16
Примечание – $F_{\text{табл}} = 19,0$ ($P = 0,95$; $df_1 = 2$, $df_2 = 2$), $t_{\text{табл}} = 2,78$ ($P = 0,95$; $df = 4$).						

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием простой технологии горячего ламинирования получены электропроводящие углеволоконные платформы, предназначенные для вольтамперометрического определения синтетических пищевых добавок: красителей желтый «солнечный закат» FCF, тартразин, понсо 4R, красный очаровательный АС и фиксатора окраски нитрита натрия. Выбраны модификаторы и определены условия модифицирования углеволоконной платформы неионогенным Тритон Х-100, графитовой пудрой, шунгитом и функционализированным графеном с фитонаночастицами золота, при которых сигнал аналитов увеличивается в среднем в 2,5 раза.

По данным электронной сканирующей микроскопии модификаторы покрывают поверхность углеволоконной платформы равномерно по всему объему рабочей зоны и способствуют увеличению электроактивной электродной поверхности в 1,7-2,6 раза, уменьшению сопротивления

переноса заряда в 1,5-50 раз, увеличению скорости переноса электрона в 2-100 раз.

Показано, что окисление красителей желтый «солнечный закат» FCF и понсо 4R на модифицированных углеродных электродах контролируется поверхностными процессами. Для красителей тартразин и красный очаровательный AC, а также нитрит-ионов процесс окисления контролируется диффузией. Установлено, что в процессе электроокисления красителей принимают участие по одному протону и электрону.

Разработанные сенсоры обеспечивают низкие пределы обнаружения: 0,78 нМ для красителя желтый «солнечный закат» FCF, 8,2 нМ для тартразина, 0,6 нМ для понсо 4R, 0,36 нМ для красной очаровательной AC и 10 нМ для нитрит-ионов. Диапазоны определяемых концентраций для красителей находятся в пределах от 1-20 нМ до 1-7,5 мкМ и для нитрит-ионов 0,1-100 мкМ. Сенсоры на основе модифицированной углеродной платформы имеют хорошую воспроизводимость ($S_r \leq 6,2 \%$), повторяемость ($S_r \leq 2,9 \%$), стабильный сигнал (4-8 недель).

С использованием модифицированных УВ-сенсоров разработаны высокочувствительные методики вольтамперометрического определения синтетических красителей желтый «солнечный закат» FCF, тартразин, понсо 4R, красная очаровательная AC и фиксатора окраски нитрита натрия в продуктах питания (безалкогольных и алкогольных напитках, БАДах, фармацевтических препаратах, фруктовой леденчатой массе, мясных продуктах) без предварительной пробоподготовки образцов. Полученные результаты вольтамперометрического анализа хорошо согласуются с данными спектрофотометрического и хроматографического определения, а значения F - и t -критериев подтверждают равнозначность методов и отсутствие систематических погрешностей определения пищевых добавок.

Перспективы дальнейшей разработки темы заключаются в широком использовании углеродной платформы, поиске и расширении круга новых композитных наномодификаторов, увеличивающих активную площадь поверхности, адсорбционную способность и электрокаталитическую активность модифицированных электродов. Учитывая хорошую электрохимическую активность в течение длительного времени, низкую стоимость и простоту изготовления, углеродная платформа имеет хорошие перспективы для создания новых электрохимических сенсоров с улучшенными аналитическими и эксплуатационными характеристиками для *in-situ* и *on site* анализа широкого круга аналитов. Планарность углеродной платформы и возможность ее сопряжения с современной техникой способствует разработке портативных электрохимических систем для целей медицинской диагностики, в том числе для *point-of-care* анализа, экологического мониторинга, контроля качества и безопасности продуктов питания.

Основное содержание диссертационной работы представлено в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:

1. Stozhko, N. Yu. Film carbon veil-based electrode modified with Triton X-100 for nitrite determination / N. Yu. Stozhko, M. A. Bukharinova, **E. I. Khamzina**, A. V. Tarasov, S. V. Sokolov // *Chemosensors* – 2020. – Vol. 8. – Article 78. 1,06 п. л. / 0,21 п. л. (*Scopus, Web of Science*)

2. Stozhko, N. Yu. An electrochemical sensor based on carbon paper modified with graphite powder for sensitive determination of sunset yellow and tartrazine in drinks / N. Yu. Stozhko, **E. I. Khamzina**, M. A. Bukharinova, A. V. Tarasov // *Sensors*. – 2022. – Vol. 22. – Article 4092. 1,25 п. л. / 0,31 п. л. (*Scopus, Web of Science*)

3. Stozhko, N. Yu. Carbon paper modified with functionalized poly(diallyldimethylammonium chloride) graphene and gold phytonanoparticles as a promising sensing material: characterization and electroanalysis of ponceau 4R in food samples / N. Yu. Stozhko, **E. I. Khamzina**, M. A. Bukharinova, A. V. Tarasov, V. Yu. Kolotygina, N. V. Lakiza, E. D. Kuznetcova // *Nanomaterials*. – 2022. – Vol. 12. – Article 4197. 1,25 п. л. / 0,18 п. л. (*Scopus, Web of Science*)

4. Bukharinova, M. A. Highly sensitive voltammetric determination of Allura Red (E129) food colourant on a planar carbon fiber sensor modified with shungite / M. A. Bukharinova, **E. I. Khamzina**, N. Yu. Stozhko, A. V. Tarasov // *Analytica Chimica Acta*. – 2023. – Vol. 1272. – Article 341481. 0,69 п. л. / 0,17 п. л. (*Scopus, Web of Science*)

Патент:

5. Патент № 2811405 Рос. Федерация. Способ вольтамперометрического определения пищевого синтетического красителя «красный очаровательный АС» и устройство для его осуществления : заявл. 06.03.2023 : опубл. 11.01.2024 / **Е. И. Хамзина**, М. А. Бухаринова, Н. Ю. Стожко, А. В. Тарасов. (0,56 п. л. / 0,14 п. л.)

Другие публикации:

6. **Хамзина, Е. И.** Вольтамперометрическое определение нитрит-ионов в природных водах / Е. И. Хамзина, М. А. Бухаринова // *Экологическая безопасность в техносферном пространстве : материалы Всероссийской межвузовской научно-практической конференции молодых ученых и студентов (с международным участием)*. – Екатеринбург, 2020. – С. 176–179. (0,25 п. л. / 0,13 п. л.)

7. **Хамзина, Е. И.** Вольтамперометрическое определение пищевой добавки Е250 в мясной продукции / Е. И. Хамзина, Н. Ю. Стожко // *Проблемы теоретической и экспериментальной химии : сборник тезисов XXXI Российской молодежной научной конференции*. – Екатеринбург, 2021. – С. 117. (0,06 п. л. / 0,03 п. л.)

8. **Хамзина, Е. И.** Пищевые добавки для сохранения качества и безопасности продуктов питания / Е. И. Хамзина // Конкурентоспособность территории : сборник тезисов XXIV Всероссийского экономического форума молодых ученых и студентов. – Екатеринбург, 2021. – С. 177–179. (0,187 п. л. / 0,187 п. л.)

9. Stozhko, N. Determination of nitrite in food samples using a voltammetric carbon fiber sensor / N. Stozhko, **Е. Khamzina**, M. Bukharinova // AIP Conference Proceedings. – 2021. – Vol. 2419. – Article 050009. (0,375 п. л. / 0,125 п. л.)

10. **Хамзина, Е. И.** Пищевые красители: польза и вред / Е. И. Хамзина, Н. Ю. Стожко // Экологическая безопасность в техносферном пространстве : материалы V Международной научно-практической конференции. – Екатеринбург, 2022. – С. 317–320. (0,24 п. л. / 0,13 п. л.)

11. **Хамзина, Е. И.** Вольтамперометрический сенсор на основе углеродной бумаги, модифицированной графитовой пудрой, для определения пищевых добавок E110 и E102 / Е. И. Хамзина, М. А. Бухаринова, Н. Ю. Стожко // Материалы IV Съезда аналитиков России. – Москва, 2022. – С. 358. (0,06 п. л. / 0,02 п. л.)

12. Стожко, Н. Ю. Электрохимические углеволоконные сенсоры для определения биологически активных соединений и пищевых добавок / Н. Ю. Стожко, М. А. Бухаринова, **Е. И. Хамзина** // Материалы IV Съезда аналитиков России. – Москва, 2022. – С. 79. (0,06 п. л. / 0,02 п. л.)

13. Стожко, Н. Ю. Определение синтетических пищевых красителей с использованием вольтамперометрических сенсоров на основе углеродной вуали и наномодификаторов / Н. Ю. Стожко, М. А. Бухаринова, **Е. И. Хамзина** // Проблемы теоретической и экспериментальной химии : сборник тезисов XXXIII Российской молодежной научной конференции с международным участием. – Екатеринбург, 2023. – С. 9. (0,06 п. л. / 0,02 п. л.)

14. **Хамзина, Е. И.** Вольтамперометрическое определение пищевой добавки E124 в продуктах питания / Е. И. Хамзина, М. А. Бухаринова, Н. Ю. Стожко // Проблемы теоретической и экспериментальной химии : сборник тезисов XXXIII Российской молодежной научной конференции с международным участием. – Екатеринбург, 2023. – С. 159. (0,06 п. л. / 0,02 п. л.)