

Вольтамперометрический сенсор для определения малатиона и диазинона

***В.В. Шелковников, К.Ю. Новолоков**

*Национальный исследовательский Томский государственный университет
Российская Федерация, 634050, г. Томск, пр. Ленина 36*

**Адрес для переписки: Шелковников Владимир Витальевич, E-Mail: shvv@chem.tsu.ru*

Поступила в редакцию 15 июля 2019 г., после исправления – 3 сентября 2019 г.

Предложена вольтамперометрическая методика количественного определения малатиона и диазинона с использованием модифицированного электрода. Методика основана на адсорбционном концентрировании пестицидов на графитосодержащем электроде, модифицированном полианилином и хелатным комплексом Со(III) с 2,2'-дипиридиллом. Аналитические сигналы обусловлены восстановлением кобальта (III) из разнолигандных комплексов с малатионом и диазиноном при потенциалах 0.65 и 0.47 В соответственно. Разработанная методика позволяет проводить определение пестицидов в диапазоне концентраций 0.05 – 1.50 мг/л с пределом обнаружения, рассчитанным по 3 σ -критерию: 0.02 мг/л (малатион) и 0.015 мг/л (диазинон). Сенсор совмещает в себе функции пробоотбора, консервации образца и индикаторного электрода. Методика апробирована для определения фосфорсодержащих пестицидов в природных водах и кислотных вытяжках из почвы и растений. Проведено сравнение результатов, полученных по предлагаемой методике, с результатами определения малатиона и диазинона методом хроматографии. Преимуществом разработанной методики является высокая чувствительность, простота аппаратного оформления, экспрессность анализа. Разработанный электрод позволяет сохранять информацию об анализируемом объекте не менее 10 суток, при этом аналитический сигнал меняется не более чем на 15 %.

Ключевые слова: пестициды, малатион, диазинон, адсорбционная вольтамперометрия, модифицированный электрод, полианилин, 2,2'-дипиридил кобальта.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2019, vol. 23, no. 3, pp. 362-369

DOI: 10.15826/analitika.2019.23.3.014

Voltammetric sensor for determining malathion and diazinon

***V.V. Shelkovnikov, K.Yu. Novolokov**

National Research Tomsk State University, pr. Lenina, 36, Tomsk, 634050, Russian Federation

**Corresponding author: Vladimir V. Shelkovnikov, E-mail: shvv@chem.tsu.ru*

Submitted 15 July 2019, received in revised form 03 September 2019

The current article suggests a voltammetric method for the quantitative determination of malathion and diazinon using a modified electrode. The method is based on the adsorption concentrating of pesticides onto a graphite-containing electrode modified by polyaniline and a Co (III) chelate complex with 2,2'-dipyridyl. Analytical signals are determined by the recovery of cobalt (III) from mixed-ligand complexes with malathion and diazinon at the peak potentials of 0.65 and 0.47 respectively. The method allows one to determine pesticides within 0.05-1.50 mg / l with the following detection limits calculated by the 3 σ -criterion: 0.02 mg / l (malathion) and 0.015 mg / L (diazinon). The sensor functions as the sampler, as the sample preserver, and as the indicator electrode. The method has been approved for determining the presence of phosphorus-containing pesticides in natural waters and in acid extracts from soil and plants. The results obtained by the suggested method were compared with the results of determining malathion and diazinon by chromatography method. The developed technique exhibits high sensitivity, instrumentation simplicity, and quickness. The developed electrode allows one to store information for at least 10 days, while the analytical signal changes by no more than 15%.

Keywords: pesticides, malathion, diazinon, adsorption voltammetry, modified electrode, polyaniline, cobalt 2,2'-dipyridyl.

ВВЕДЕНИЕ

Для обеспечения защиты растений от болезней и вредителей, сорняков используют химические препараты – пестициды, которые позволяют обеспечить сохранность урожая. Среди наиболее распространенных и доступных веществ этого ряда являются фосфорсодержащие препараты: малатион и диазинон. Данные вещества обладают токсическим действием [1], способны накапливаться в почвах, растениях, в воде, поэтому необходимы надежные, доступные методы их контроля [2–4]. Наиболее распространенными методами аналитического контроля пестицидов являются: хроматография (ГХ, ВЭЖХ-МС, ТСХ) [5–8], спектрофотометрия [9–12] и др. Интенсивные работы по определению пестицидов ведутся на основе использования биосенсоров, с различной регистрацией аналитического сигнала [13–16].

Несмотря на большое количество методик определения пестицидов данными методами, все они не лишены недостатков: перед анализом требуется длительная пробоподготовка, чувствительность методик не всегда позволяет определять данный класс соединений на уровне ПДК, аппаратное оформление дорого и маломобильно. Перспективными, на наш взгляд, являются электрохимические методы анализа. В последнее время появился ряд работ, связанных с определением пестицидов в объектах окружающей среды методом вольтамперометрии с модифицированными электродами. Чаще всего в качестве модификаторов используют ацетилхолинэстеразу, каталитическая активность которой ингибируется в присутствии пестицидов. Для закрепления ацетилхолинэстеразы на поверхности электрода и повышения чувствительности были предложены биосенсоры на пленке силикагеля с наночастицами золота [17], на сопряженных акрилатных полимерах и нанокомпозите Ag-rGO-NH₂ [18], датчики «сигнала включения» на основе электрохимического отклика метиленового синего [19], графитовые или стеклоуглеродные электроды, модифицированные полианилином [20] и другие.

В большинстве описанных методик в качестве модификаторов электродов используют ферменты, образующие с пестицидами или вспомогательными реагентами соединения, способные окисляться или восстанавливаться на электродах. Главным недостатком таких электродов является низкая воспроизводимость аналитического сигнала и ограниченный срок службы, связанный с деструкцией биоматериала, и как следствие, такие электроды достаточно дороги и малодоступны.

Для определения пестицидов используют и неферментативные электроды, модифицированные наночастицами металлов или углеродными нанотрубками. Так в работе [21] для определения малатиона предложен электрод, модифицированный полианилином и одностенными углеродными нанотрубками (диапазон определяемых концентраций 0.2 – 1.4 мкМ).

Определение проводили на фосфатном буферном растворе при pH = 7 методом дифференциальной импульсной вольтамперометрии. При хорошей воспроизводимости аналитических сигналов определение малатиона в реальных образцах возможно только после внесения в анализируемые пробы стандартных добавок пестицида. В [22] для определения диазинона (0.01 – 8 мкМ) предложен стеклоуглеродный электрод, модифицированный многостенными углеродными нанотрубками, покрытыми наночастицами TiO₂. На уровне 5 мкМ предлагают определять диазинон на стеклоуглеродном электроде, покрытом нафтоном [23]. Предложенная методика была апробирована на модельных образцах озерной воды и показала достаточно хорошие результаты, однако неизвестно, как сложные по составу матрицы будут влиять на аналитический сигнал по данной методике при определении диазинона на данном электроде. Менее дорогостоящим и простым в исполнении является методика определения диазинона на угольно-пастовом электроде, модифицированном комплексом ([Co(en)₃]₂ [24]. Аналитическим сигналом является пик окисления, предварительно восстановленного на электроде разнолигандного комплекса этилендиамина кобальта с диазиноном. Однако воспроизводимость аналитического сигнала на угольно-пастовых электродах невысока.

При анализе сложных по составу объектов для определения пестицидов как правило требуются предварительная подготовка проб и консервация отобранных образцов. Поэтому разработка новых сенсоров и методик определения пестицидов в объектах окружающей среды является актуальной и востребованной задачей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали стандартные образцы малатиона и диазинона в этаноле (Sigma, США), серную кислоту («ос.ч.»), анилин («ч.д.а.»), кобальт хлористый («х.ч.»), 2,2'-дипиридил, 95 % этанол. Растворы готовили на деионированной воде, полученной на Sartorius марки arium® pro.

Для получения полианилина исходный номер – анилин очищали методом перегонки на масляной бане при температуре 183 °С, используя дефлегматор и холодильник Либиха.

Комплекс кобальта с 2,2'-дипиридилом получали путём смешивания безводных этанольных растворов 0.0077 М хлорида кобальта и 0.0056 М дипиридила. Синтез вели в течение 4.5 часов при температуре кипения этанола. Очистку вещества проводили трехкратным промыванием холодным раствором этанола. Образование комплекса оценивали по рамановским спектрам (рис. 1).

После окончания синтеза на спектре КР исчезают полосы в области 1619, 1605, 1594 см⁻¹ и увеличивается интенсивность полосы при частоте 1614 см⁻¹, что свидетельствует о связи кобальта с дипиридилом по азоту.

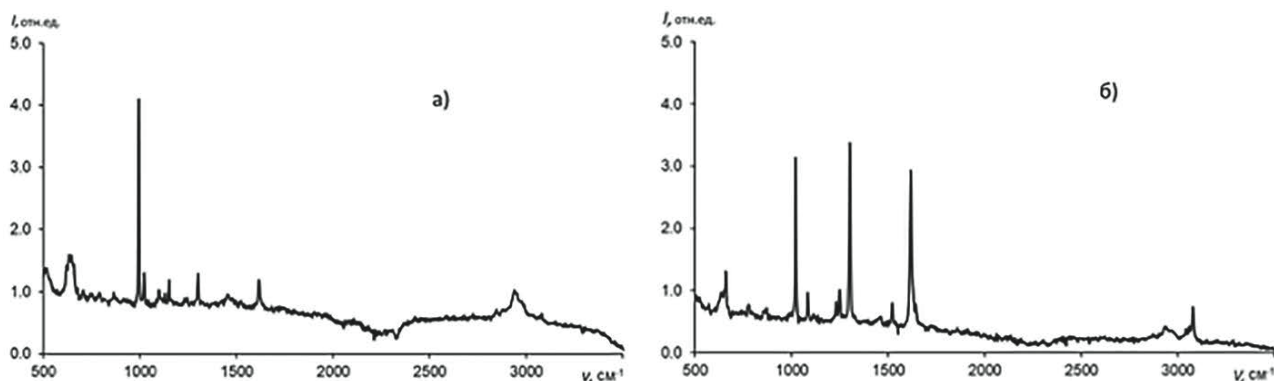


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния: а) 2,2'-дипиридил, б) 2,2'-дипиридил кобальта.

Fig. 1. Raman spectra: a) 2,2'-dipyridyl, b) cobalt 2,2'-dipyridyl.

Полианилин для пастового электрода получали путем окисления анилина персульфатом калия: в водный раствор персульфата калия по каплям добавляли анилин (соотношение концентраций 1 : 1) при небольшом нагревании и постоянном перемешивании, раствор термостатировали при температуре $t = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 6 часов. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали деионированной водой до нейтрального pH. Темно-зелёный цвет образовавшегося полимера, а также отсутствие в ИК спектре полос в области 1440-1410 и 1510 cm^{-1} , соответствующих группе Ar-N=N-Ar, свидетельствует об образовании эмиральдиновой структуры полианилина, обладающей более высокой электропроводностью. Электропроводность образцов полианилина, полученных при химическом иницировании составила 2.4 См/см.

Модифицированный электрод для определения малатиона и диазинона, готовили следующим образом: графитосодержащий электрод помещали в раствор 0,2 М сернокислого анилина в 1 М H_2SO_4 и проводили циклическую развёртку в диапазоне потенциалов от -0,8 до + 1 В в течении 10 циклов при скорости сканирования потенциала 60 мВ/с. Электропроводность полианилиновой пленки, сформированной при электрохимическом иницировании составила 3.2 См/см. Электрод промывали водой, опускали в раствор, содержащий 10^{-5} дипиридила кобальта в водно-спиртовом сернокислом растворе и проводили электролиз при потенциале +0.8 В в течение 180 секунд. Полученный электрод промывали водой и высушивали на воздухе. Электрод упаковывали герметично в полиэтиленовый пакет и в дальнейшем использовали для отбора и последующего анализа проб.

Для получения кислотных вытяжек из растительного сырья и почвы навеску образца заливали 1 М раствором H_2SO_4 и настаивали при комнатной температуре в течение 12 часов при перемешивании на магнитной мешалке.

Аппаратура. Вольтамперометрические исследования проводили на анализаторе TAlab (НПП «Томь-аналит») в двухэлектродной ячейке в постоянноточковом режиме. В качестве индикаторного

электрода использовали модифицированный углеродсодержащий электрод, изготовленный методом «литья под давлением» ($d = 5\text{ мм}$), электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод в 1 М KCl.

Спектры КР регистрировали на спектрометре Nicolet NXR 9650.

Определение содержания малатиона и диазинона методом хроматографии проводили на хроматографе Shimadzu 20A по методике [26].

Измерение удельного сопротивления проводили на LORESTA GP MCP T610 четырёхточечным методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью модификации электрода для определения малатиона мы оттолкнулись от работ, выполненных под руководством Н.А. Улаховича [25, 27], в которых в качестве электроактивного компонента предлагалось использовать комплекс кобальта с 2,2'-дипиридилем. Авторы предлагали способ определения карбофоса и фозалона, основанный на окислении, образующихся на угольно-пастовом электроде комплексов. В основе предлагаемого нами способа определения лежит процесс восстановления кобальта из разнолигандного комплекса с пестицидами.

Для изучения механизма формирования аналитического сигнала готовили пастовый электрод: полианилин и комплекс кобальта с 2,2'-дипиридилем в массовом соотношении 1 : 1 растирали в ступке до однородного состояния, добавляли в качестве связующего компонента вазелиновое масло, и помещали в кратер корпуса электрода с токопроводящим контактом. Полученный электрод в паре с электродом сравнения погружали в раствор 1 М H_2SO_4 и проводили электролиз при потенциале +0.8 В для окисления кобальта в комплексе ($\text{Co}^{+2} - 1\text{e} \rightarrow \text{Co}^{+3}$). Сформированный таким образом электрод, выдерживали в растворе малатиона с концентрацией 10^{-4} М в течении 10 минут. Модифицированный слой на электроде исследовали с помощью рамановской спектроскопии.

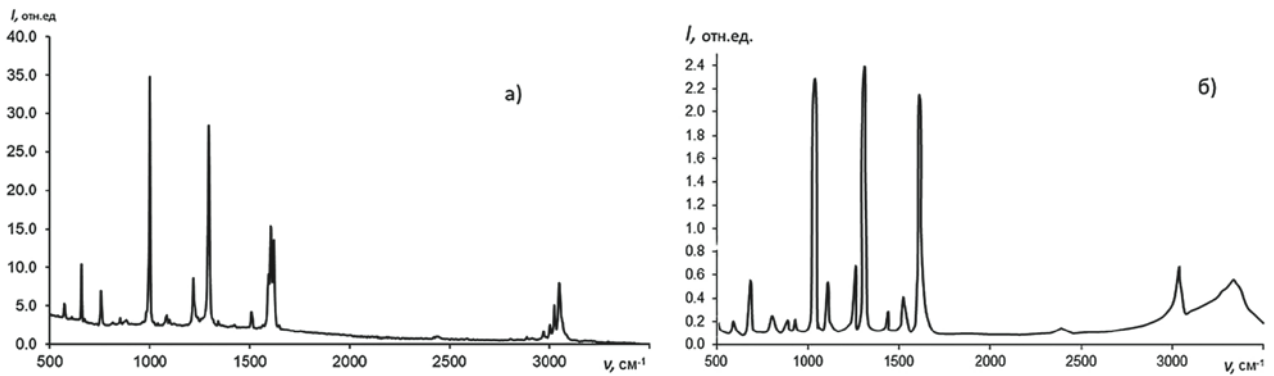


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния: а) малатион, б) комплекс кобальта с 2,2'-дипиридилом и малатионом.
Fig. 2. Raman spectra: a) malathion, b) cobalt complex with 2,2'-dipyridyl and malathion

На спектре КР (рис. 2) видно, что после контакта с раствором малатиона полосы при 863, 789, 705, 633 см^{-1} , соответствующая колебаниям группы P=S смещаются в область 870, 775, 658 см^{-1} , что может свидетельствовать о том, что идёт образования комплекса дипиридила кобальта с малатионом через неподеленную пару электронов серы и вакантную d-орбиталь кобальта. Предполагаемый механизм формирования аналитического сигнала в процессе катодной развертки потенциала представлен на схеме.

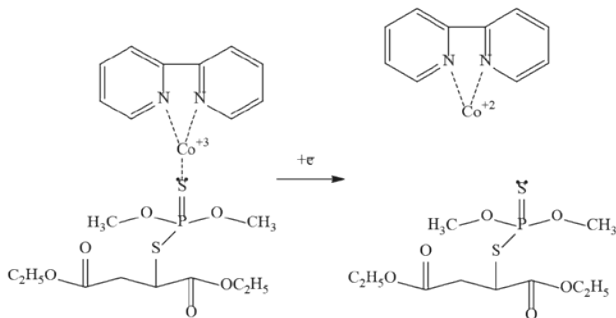


Схема. Восстановление разнолигандного комплекса кобальта на модифицированном электроде.

Scheme. Reduction of a multi-ligand cobalt complex on the modified electrode.

Косвенным подтверждением данного механизма являются рамановские спектры раствора, полученного после многократного растворения концентрата с электрода, идентичные чистому малатиону. Можно предположить, что аналогичные процессы протекают и при восстановлении диазинона. В результате на вольтамперной кривой проявляются катодные пики восстановления кобальта из разнолигандных комплексов дипиридилата кобальта с пестицидами.

Пастовые электроды имеют определенные недостатки: сложно сформировать однородную поверхность электрода, паста при контакте с растворами вымывается, концентрирование может идти не только на поверхности, но и в объеме пасты, что в свою очередь влияет на аналитический сигнал. Твердые пленочные электроды в этом отношении имеют свои преимущества.

Для формирования модифицированного электрода мы предлагаем на поверхность графитосодержащего электрода нанести пленку полианилина методом электрохимической полимеризации, а на неё электрохимически осадить комплекс кобальта с дипиридилом. Преимуществом электрохимической полимеризации является возможность создавать однородную и воспроизводимую поверхность, которую легко контролировать в процессе формирования по циклическим вольтамперным кривым (рис. 3). Процесс формирования пленки прекращали при достижении анодного пика на циклической вольтамперной кривой при потенциале 0.45 В величины в 1 μA (10 циклов развертки потенциала). В присутствии малатиона и диазинона на вольтамперной кривой проявляются катодные пики при потенциалах +0.65 В и +0.47 В соответственно. Аналитические сигналы линейно растут с увеличением концентрации пестицидов в растворе. Катодные пики восстановления разнолигандных комплексов не зависят от потенциала электролиза, что свидетельствует об адсорбционном механизме концентрирования веществ на модифицированном электроде.

С целью оптимизации условий формирования аналитического сигнала изучено влияние природы фонового электролита, pH раствора и условий концентрирования на модифицированном электроде. Максимальные аналитические сигналы при восстановлении комплексов пестицидов были получены на фоне серной кислоты при pH = 0.7, поэтому 1 М раствор H_2SO_4 в дальнейшем использовали для приготовления кислотных вытяжек из почв и растений, а также в качестве фонового электролита при построении градуировочного графика. Зависимость катодных пиков малатиона и диазинона от времени выдерживания в растворах пестицидов линейна в диапазоне до 900 с при концентрации определяемых компонентов 0.1 мг/л. При более высоких концентрациях временная зависимость тока пика выходит на предел уже при 600 с. В качестве оптимальных условий для определения пестицидов мы предлагаем фоновый раствор 1 М H_2SO_4 , время сорбционного концентрирования 600 с. Растворение концентрата с электрода проводится в чистом

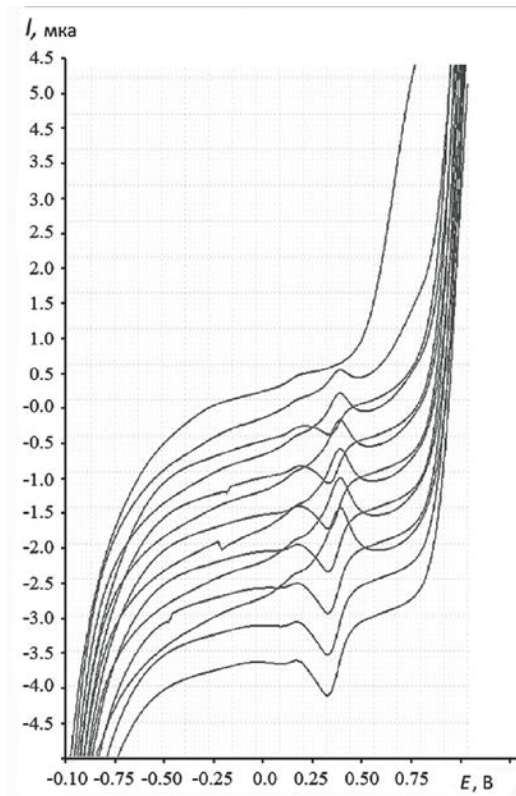


Рис. 3. Циклические вольтамперные кривые процесса полимеризации анилина в 0.2 М сернокислого анилина; $w = 60$ мВ/с.

Fig. 3. Cyclic current-voltage curves of aniline polymerization process in 0.2 M aniline sulfate; $w = 60$ mV/s.

фоном электролите. В оптимальных условиях регистрации сигнала зависимость изменения тока восстановления комплексов дипиридила кобальта с малатионом (1) и диазиноном (2) от концентрации пестицидов в растворе (0.05 – 1.50 мг/л) описывается уравнениями регрессии:

$$I = 0.36C - 0.023 \quad (R=0.9962), \quad (1)$$

$$I = 0.47C + 0.04 \quad (R=0.9896), \quad (2)$$

где I – ток электровосстановления разнолигандного комплекса дипиридила кобальта с пестицидом, мкА; C – концентрация малатиона (1) или диазинона (2) в анализируемом растворе, М.

Предел обнаружения, рассчитанный по 3 σ -критерию составляет: 0.02 мг/л (малатион) и 0.015 мг/л (диазинон).

Апробация методики была проведена на примере анализа модельных систем, созданных на основе речной воды и кислотных вытяжек из растений и почв, обработанных растворами пестицидов. В табл. 1 представлены результаты определения малатиона и диазинона по разработанной методике и методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Данные, полученные разными методами, хорошо согласуются между собой. Правильность результатов определения была оценена методом «введено-найдено» (табл. 2). Степень открытия,

близкая к 100 %, свидетельствуют об отсутствии значимой систематической погрешности.

Для оценки возможности консервирования отобранных проб на модифицированных электродах изучена динамика изменения аналитических сигналов в процессе хранения электродов после контакта с растворами пестицидов. В течение 10 дней хранения электродов в герметичной упаковке величины катодных пиков стабильны, относительное стандартное отклонение не превышает 15 %.

Изучено влияние наиболее распространённых фосфорсодержащих пестицидов на аналитические сигналы малатиона и диазинона. Хлорофос не влияет на катодные пики малатиона и диазинона даже при 100 кратном избытке. Фозалон при соотношении с диазиноном 10 : 1 увеличивает катодный пик последнего ~12 %. Тиофос и диметоат при соизмеримых количествах с малатионом вызывают относительное отклонение сигнала на уровне 10 %.

Таблица 1

Результаты определения малатиона в природных объектах методами ВЭЖХ и адсорбционной вольтамперометрии ($n = 5, P = 0.95$)

Table 1

The results determination of malathion in natural objects by HPLC and adsorption voltammetry ($n = 5, P = 0.95$)

Объект анализа	Пестицид	Содержание пестицида, мг/л, мг/кг*.	
		ВЭЖХ	АВА
Вода речная	малатион	0.034 ± 0.007	0.028 ± 0.006
	диазинон	0.008 ± 0.0024	<0.01
Вытяжка из почвы*	малатион	0.92 ± 0.25	0.96 ± 0.33
	диазинон	0.068 ± 0.022	0.052 ± 0.014
Вытяжка из растений*	малатион	0.032 ± 0.008	0.027 ± 0.005

Таблица 2

Проверка правильности определения пестицидов методом «введено-найдено» ($n = 3, P = 0.95$)

Table 2

Verification of the determination of pesticides by the «introduced – found» method ($n = 3, P = 0.95$)

Объект анализа/ пестицид	Введено, $C \times 10^{-7}$ моль/л	Найдено, $C \times 10^{-7}$ моль/л	$R, \%$
Вода речная/ малатион	2.0	2.08 ± 0.12	104
Вода речная/ диазинон	1.0	1.05 ± 0.09	105
Вытяжка из растений/ малатион	0.5	0.46 ± 0.07	92
Вытяжка из растений/ диазинон	0.2	0.18 ± 0.06	90

Примечание: R – степень открытия – отношение результата определения к истинному значению.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность использования графитосодержащего электрода, модифицированного полианилином и комплексом 2,2'-дипиридила кобальта для определения содержания малатиона и диазинона в природных объектах в диапазоне концентраций 0.05 – 1.50 мг/л. Предложенная методика проста в исполнении и может быть реализована на любом серийно выпускаемом вольтамперометрическом анализаторе. Разработанный сенсор совмещает в себе функции отбора пробы, консервации и индикации аналитического сигнала. Электрод предназначен для одноразового использования, но его поверхность легко обновляется путем срезания верхнего слоя и нанесения новой пленки полианилина и комплекса дипиридила кобальта. Процедура подготовки 3 электродов не превышает 20 минут, концентрирование пестицидов и регистрация аналитического сигнала – 15 минут. Оценка содержания пестицидов проводится по градуировочной зависимости. Методика может быть рекомендована для контроля содержания фосфорсодержащих пестицидов в объектах окружающей среды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гигиенические нормативы содержания пестицидов в объектах окружающей среды (перечень): Гигиенические нормативы. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2010. 70 с.
2. Баранов Ю.С., Серикбаева А.Д., Бупебаева Л.К. Методы контроля микроколичества пестицидов в продуктах питания и объектах окружающей среды. Алматы: Айтумар, 2013. 190 с.
3. Шевцова О.А. Методы индикации фосфорорганических отравляющих веществ и пестицидов // Збірник наукових праць Харківського університету Повітряних сил. 2010. Вип. 1. С. 201–205.
4. Environmental monitoring and risk assessment of organophosphate pesticides in aquatic ecosystems of north-west Bangladesh / K.A. Sumon [et al.] // Chemosphere. 2018. V. 206. P. 92–100.
5. Определение дихлофоса, диметоата, хлорпирифоса, диазинона и метилпиратиона в крови и моче методом газовой хроматографии с tandemным масс-селективным детектированием / А.И. Уколов [и др.] // Аналитика и контроль. 2014. Т. 18, № 3. С. 208–286.
6. ГОСТ 32193-2013 (ISO 14182:1999) Корма, комбикорма. Определение остатков фосфорорганических пестицидов методом газовой хроматографии. М., 2015. 28 с.
7. Грибанов Е.Н., Оскотская Э.Р., Саунина И.В. Хромато-масс-спектрометрическое определение пестицидов различных классов в растительных объектах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83, № 5. С. 5–8.
8. Идентификация и определение токсикантов с использованием стандартной добавки в пищевых продуктах, продовольственном сырье и кормах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии / времяпролетной масс-спектрометрии высокого разрешения / В.Г. Амелин [и др.] // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19, № 2. С. 189–207.
9. A novel spectral method for determination of trace malathion using EryB as light scattering probe by resonance Rayleigh scattering technique / Y. Huang [et al.] // Spectrochim. Acta. Part A. 2019. V. 213. P. 104–110.
10. Reagentless bidirectional lateral flow bioactive paper sensors for detection of pesticides in beverage and food samples / S.M.Z. Hossain [et al.] // Anal. Chem. 2009. V. 81. P. 9055–9064.
11. A highly sensitive, dual-readout assay based on gold nanoparticles for organophosphorus and carbamate pesticides / D. Liu [et al.] // Anal. Chem. 2012. V. 84. P. 4185–4191.
12. Nanozyme-assisted technique for dual mode detection of organophosphorus pesticide / J. Wei [et al.] // Ecotoxicol. Environ. Saf. 2019. V. 179. P. 17–23.
13. Label-Free Homogeneous Electroanalytical Platform for Pesticide Detection Based on Acetylcholinesterase-Mediated DNA Conformational Switch Integrated with Rolling Circle Amplification / X. Liu [et al.] // ACS Sensors. 2017. V. 2, № 4. P. 562–568.
14. An acetylcholinesterase inhibition biosensor based on a reduced graphene oxide/silver nanocluster/chitosan nanocomposite for detection of organophosphorus pesticides / Y. Zhang [et al.] // Anal. Methods. 2015. V. 7, № 15. P. 6213–6219.
15. Biosensors based on cholinesterase inhibition for insecticides, nerve agents and aflatoxin B1 detection / F. Arduini [et al.] // Microchim. Acta. 2010. V. 170, № 3–4. P. 193–214.
16. Возможности и перспективы биосенсорных технологий в анализе продуктов питания / Л.А. Бутусов [и др.] // Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Агрономия и животноводство. 2018. Т. 13, № 1. С. 70–77.
17. Immobilization of acetylcholinesterase on gold nanoparticles embedded in sol-gel film for amperometric detection of organophosphorus insecticide / D. Du [et al.] // Biosens. Bioelectron. 2007. V. 23, № 1. P. 130–134.
18. A sensitive amperometric AChE-biosensor for organophosphate pesticides detection based on conjugated polymer and Ag-rGO-NH₂ nanocomposite / P. Zhang [et al.] // Bioelectrochemistry. 2019. V. 127. P. 163–170.
19. Wei M., Feng S. Amperometric determination of organophosphate pesticides using a acetylcholinesterase based biosensor made from nitrogen-doped porous carbon deposited on a boron-doped diamond electrode // Microchim. Acta. 2017. V. 184, № 9. P. 3461–3468.
20. Cholinesterase sensors based on thick-film graphite electrodes for the flow-injection determination of organophosphorus pesticides / A.N. Ivanov [et al.] // Anal. Chem. 2002. V. 37. P. 1224–1230.
21. Electrochemical sensor based on polyaniline nanofibers/single wall carbon nanotubes composite for detection of malathion. / S. Ebrahim [et al.] // Synthetic Metals. 2014. V. 190. P. 13–19.
22. Ghodsi J., Rafati A.A. A voltammetric sensor for diazinon pesticide based on electrode modified with TiO₂ nanoparticles covered multi walled carbon nanotube nanocomposite. // J. Electroanal. Chem. 2017. V. 807. P. 1–9.
23. Эрдегду Г. Чувствительный вольтамперометрический метод определения инсектицида диазинона. // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58, № 6. С. 632–635.
24. M. Arvand, M. Vaziri, M.A. Zanjanchi. Voltammetric characteristics of diazinon on carbon paste electrode modified with tris(ethylenediamine) cobalt(II) iodide. // Журн. аналит. химии. 2013. Т. 68, № 5. С. 474–481.
25. Приймак Е.В. Концентрирование и вольтамперометрическое определение фосфор- и серосодержащих пе-

стицидов: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00..02. Казань, 1994. 22 с.

26. Analytical method of validation and extraction of malathion in water and soil after fogging against *Aedes aegypti* / A.C. Coleone [et al.] // *Revista Ambiente e Agua*. 2017. V. 12, № 3. P. 426–434.

27. Вольтамперометрическое определение пестицидов фозалона и карбофоса с помощью модифицированного угольно-пастового электрода / Н. А. Улахович // *Журн. аналит. химии*. 1998. Т. 53, № 2. С. 167–170.

REFERENCES

- Gigienicheskie normativy sodержaniia pestitsidov v ob'ektakh okruzhaiushchei sredy (perechen'): Gigienicheskie normativy [Hygienic standards for the content of pesticides in environmental objects (list)]. Moskva, Federal'nyi tsentrigigieny i epidemiologii Rospotrebnadzora [Federal Center for Hygiene and Epidemiology of Rospotrebnadzor], 2010. 70 p. (in Russian).
- Baranov Yu.S., Serikbayeva A.D., Bupabayeva L.K. Metody kontrolya mikrokolichestva pestitsidov v produktakh pitaniia i ob'ektakh okruzhaiushchei sredy [Methods for the control of trace amounts of pesticides in food and environmental objects]. Almaty, Aytumar, 2013. 190 p. (in Russian).
- Shevtsova O. A. [Methods of indication of organophosphorus toxic substances and pesticides]. *Zhurnal naukovikh prats' Kharkiv'skogo universitetu Povitryanikh sil* [Collection of scientific works of Kharkiv University of Air Forces]. 2010, no 1, pp. 201–205. (in Russian).
- Sumon K.A., Rashid H., Peeters E.T.H.M., Bosma R.H., Van den Brink P.J. Environmental monitoring and risk assessment of organophosphate pesticides in aquatic ecosystems of north-west Bangladesh. *Chemosphere*, 2018, vol. 206, pp. 92–100. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.04.167.
- Ukolov A.I., Sorokoumov P.N., Ukolova E.S., Savel'eva E.I., Radilov A.S. [GC-MS/MS quantification of chlorophos, dimethoate, chloropyrifos, fosalon, diazinon and methylparathion]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and control], 2014. vol. 18, no. 3, pp. 208–286 (in Russian). doi: <http://dx.doi.org/10.15826/analitika.2014.18.3.004>.
- GOST 32193-2013 (ISO 14182: 1999) Korma, kombikorma. Opredelenie ostatkov fosfororganicheskikh pestitsidov metodom gazovoi khromatografi. [State Standart 32193-2013. Feed. Determination of organophosphorus pesticide residues by gas chromatography]. Moskva, Standartinform [Moscow, Standartinform Publ.], 2015. 28 p. (in Russian).
- Gribanov Ye.N., Oskotskaya E.R., Saunina I.V. [GC-MS/MS determination of pesticides of various classes in plant sources]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Factory laboratory. Diagnostics of materials]. 2017, vol. 83, no. 5, pp. 5–8.
- Amelin V.G., Andoralov A.M., Volkova N.M., Korotkov A.I., Nikeshina T.B., Sidorov I.I., Timofeev A.A. [GC-MS/MS quantification of chlorophos, dimethoate, chloropyrifos, fosalon, diazinon and methyl parathion]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and control], 2015. vol. 19, no. 2. pp. 189–207 (in Russian). doi: <http://dx.doi.org/10.15826/analitika.2015.19.2.010>
- Huang Y., Yanga J., Cheng J., Zhang Y., Yuan H. A novel spectral method for determination of trace malathion using EryB as light scattering probe by resonance Rayleigh scattering technique. *Spectrochim. Acta. Part A*. 2019, vol. 213, pp. 104–110. doi:10.1016/j.saa.2019.01.022.
- Hossain S.M.Z., Luckham R.E., McFadden M.J., Brennan J.D. Reagentless bidirectional lateral flow bioactive paper sensors for detection of pesticides in beverage and food

samples. *Anal. Chem.* 2009, vol. 81, pp. 9055–9064. doi: 10.1021/ac901714h.

- Liu D., Chen W., Wei J., Li X., Wang Z., Jiang X. A highly sensitive, dual-readout assay based on gold nanoparticles for organophosphorus and carbamate pesticides. *Anal. Chem.* 2012, vol. 84, pp. 4185–4191. doi: 10.1021/ac300545p.
- Wei J., Yang L., Luo M., Wang Y., Li P. Nanozyme-assisted technique for dual mode detection of organophosphorus pesticide. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2019, vol. 179, pp. 17–23. doi: 10.1016/j.ecoenv.2019.04.041.
- Liu X., Song M., Hou T., Li F. Label-Free Homogeneous Electroanalytical Platform for Pesticide Detection Based on Acetylcholinesterase-Mediated DNA Conformational Switch Integrated with Rolling Circle Amplification. *ACS Sensors*, 2017, vol. 2, no. 4, pp. 562–568. doi:10.1021/acssensors.7b00081.
- Zhang Y., Liu H., Yang Z., Ji S., Wang J., Pang P., Feng L., Wang H., Wub Z., Yanga W. An acetylcholinesterase inhibition biosensor based on a reduced graphene oxide/silver nanocluster/chitosan nanocomposite for detection of organophosphorus pesticides. *Anal. Methods*, 2015, vol. 7 no. 5, pp. 6213–6219. doi: 10.1039/C5AY01439E.
- Arduini F., Amine A., Moscone D., Palleschi G. Biosensors based on cholinesterase inhibition for insecticides, nerve agents and aflatoxin B₁ detection. *Microchim. Acta*, 2010, vol. 170, no. 3–4, pp. 193–214. doi: 10.1007/s00604-010-0317-1.
- Butusov L.A., G.K. Chudinova G.K., Boruleva Ye.A., Kochneva M.V., Omel'chenko V.I., Shorygina A.V., Alikberova T.A. [Opportunities and prospects of biosensor technologies in the analysis of food products]. *Vestnik Rossiiskogo universiteta druzhby narodov. Seriya: Agronomiya i zhivotnovodstvo* [Bulletin of Peoples' Friendship University of Russia. Series: Agronomy and Livestock]. 2018, vol. 13, no. 1, pp. 70–77. doi: 10.22363/2312-797X-2018-13-1-70-77. (in Russian).
- Du D., Chen S., Cai J., Zhang A. Immobilization of acetylcholinesterase on gold nanoparticles embedded in sol-gel film for amperometric detection of organophosphorous insecticide. *Biosens. Bioelectron.* 2007, vol. 23 no. 1. pp. 130–134. doi: 10.1016/j.bios.2007.03.008.
- Zhang P., Sun T., Rong S., Zeng D., Yu H., Zhang Z., Chang D., Pan H. A sensitive amperometric AChE-biosensor for organophosphate pesticides detection based on conjugated polymer and Ag-rGO-NH₂ nanocomposite. *Bioelectrochemistry*, 2019, vol. 127, pp. 163–170. doi: 10.1016/j.bioelechem.2019.02.003.
- Wei M., Feng S. Amperometric determination of organophosphate pesticides using a acetylcholinesterase based biosensor made from nitrogen-doped porous carbon deposited on a boron-doped diamond electrode. *Microchim. Acta*, 2017, vol. 184, no. 9, pp. 3461–3468. doi: 10.1007/s00604-017-2380-3.
- Ivanov A., Evtugyn G., Budnikov H., Ricci F., Moscone D., Palleschi G. Cholinesterase sensors based on thick-film graphite electrodes for the flow-injection determination of organophosphorus pesticides. *Anal. Chem.* 2002, vol. 37, pp. 1224–1230. doi: 10.1007/s00216-003-2174-9.
- Ebrahim S., El-Raey R., Hefnawy A., Ibrahim H., Soliman M., Tarek M. Abdel-Fattah Electrochemical sensor based on polyaniline nanofibers/single wall carbon nanotubes composite for detection of malathion. *Synthetic Metals*. 2014, vol. 190, pp. 13–19. doi: 10.1016/j.synthmet.2014.01.021.
- Ghodsi J., Rafati A.A. A voltammetric sensor for diazinon pesticide based on electrode modified with TiO₂ nanoparticles covered multi walled carbon nanotube nanocomposite. *J. Electroanal. Chem.* 2017, vol. 807, pp. 1–9. doi: 10.1016/j.jelechem.2017.11.003.

23. G. Erdogdu. A Sensitive Voltammetric Method for the Determination of Diazinon Insecticide. *J. of Anal. Chem.* 2003, vol. 58, no. 6, pp. 569–572. doi: 10.1023/A:1024120320359.
24. M. Arvand, M. Vaziri, M.A. Zanjanchi. Voltammetric characteristics of diazinon on carbon paste electrode modified with tris(ethylenediamine) cobalt(II) iodide. *J. of Anal. Chem.* 2013, vol. 68, no. 5, pp. 429–435. 10.1134/S1061934813050043.
25. Priymak Ye.V. Kонтентирование i vol'tamperometricheskoe opredelenie fosfor- i serosoderzhashchikh pestitsidov [Concentration and voltammetric determination of phosphorus- and sulfur-containing pesticides]: avtoref. dis. ... kand. khim. nauk: 02.00.02. Kazan, 1994, 22 p. (in Russian).
26. Coleone A.C., Silva F.S., Machado A.A., Neto J.G.M., W.S. Paganini Analytical method of validation and extraction of malathion in water and soil after fogging against *Aedes aegypti*. *Revista Ambiente e Agua*, 2017, vol. 12, no. 3, pp. 426–434. doi: 10.4136/ambi-agua.p1993.
27. Ulakhovich N.A., Priimak E.V., Medyantseva E.P., Anisimova L.A., Al-Gahri M.A. Voltammetric determination of pesticides of phozalone and karbofos using a modified carbon-paste electrode. *J. of Anal. Chem.*, 1998, vol. 53, no. 2, pp. 147–150.