

УДК 544.65

СИНТЕЗ НОВОГО КАТАЛИЗАТОРА $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{C}_2$ – МОДИФИКАТОРА УГОЛЬНОГО ПАСТОВОГО ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОПРАНОЛОЛА В РЕАЛЬНЫХ ОБРАЗЦАХ

© 2019 г. М. Р. Натехи*

Факультет химии, Отделение в Язде, Исламский университет Азада, Язд, Иран

*e-mail: mnateghi@iauyazd.ac.ir

Поступила в редакцию 02.09.2016 г.

После доработки 09.06.2017 г.

Принята к публикации 19.06.2017 г.

Синтезирован материал $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ путем шарового помола порошков прекурсоров Ti, V, Al и C в мольном отношении 1.5 : 1.5 : 1.1 : 1.9 с последующим отжигом полученного мелкого порошка при 1400°C в течение 20 мин в атмосфере аргона. Морфология и структура продуктов охарактеризованы методами рентгенодифракционного анализа и СЭМ. Затем Al химически вытравливали из синтезированного $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ путем погружения соединения в 40%-ный раствор HF при комнатной температуре на 20 ч. Полученную суспензию центрифугировали для отделения порошка и тщательно промывали дистиллированной водой. Полученный $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{C}_2$ использовали в качестве нового модификатора для приготовления угольного пастового электрода. Модифицированный электрод на основе $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{C}_2$ демонстрирует высокую эффективность в измерениях концентрации пропранолола в фармацевтических составах. Уровень обнаружения и относительное стандартное отклонение для $n = 5$ составляют 0.16 мкМ/л и 4% соответственно.

Ключевые слова: фаза MAX, Мхене-соединения, пропранолол, угольный пастовый электрод

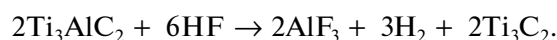
DOI: 10.1134/S0424857019010080

ВВЕДЕНИЕ

МХене-соединения – новое семейство графеноподобных 2D карбидных и нитрокарбидных материалов, полученных недавно из нового класса соединений, называемых MAX-фазами [1–6]. MAX-фазы – группа тройных карбидных и нитридных соединений с гексагональной структурой с общей формулой M_nAX_n ($n = 1–3$), где M – переходный металл с небольшим числом d -электронов, A – элемент A-группы (главным образом IIIA и IVA), а X – C и/или N [5, 7]. При $n = 1$ слои A разделены двумя слоями атомов M. Для $n = 2$ и 3 слои A разделены тремя и четырьмя слоями атомов M соответственно [2, 4]. Эти материалы демонстрируют необычные свойства, а именно устойчивость к окислению и коррозии, термическую и электрическую проводимость, высокую термическую стабильность, стойкость к термоударам и пластичность при высоких температурах [2].

Ti_3AlC_2 – одна из наиболее изученных MAX-фаз. Связь M–A относительно слабая. Таким образом, атомы Al в Ti_3AlC_2 наиболее реакционно-способны, и их можно удалить из структуры Ti_3AlC_2 [8]. Нагиб и соавторы недавно показали, что слои Al можно селективно вытравить путем погружения порошков Ti_3AlC_2 в 50%-ный раствор

HF при комнатной температуре на 2 ч в соответствии со следующей реакцией [8]:



Ti_3C_2 образует двумерную слоистую структуру, обладающую характеристиками, средними между металлом и керамикой. МХене-соединения рассматривались в качестве электродов в аккумуляторах энергии, поскольку они обладают хорошими электрическими свойствами [9, 10]. Их также применяли для иммобилизации Pt-наночастиц при разработке катализатора для топливных элементов [11]. Первый отчет о применении иммобилизованного ферментом МХене-соединения в качестве биосенсора был опубликован Ваном и соавторами в 2013 г. [12]. Был синтезирован материал на основе Ti_3C_2 (МХене- Ti_3C_2), который затем использовали для иммобилизации гемоглобина (Hb) для изготовления безмедиаторного биосенсора [12]. Вследствие большой площади поверхности и высокой проводимости МХене- Ti_3C_2 облегчается прямой перенос электрона, и изготовленные биосенсоры демонстрировали хорошие результаты при определении нитрита [12]. Недавно Сюй и соавторы изготовили новый микроразмерный полевой транзистор на основе

MXene-соединения (Ti_3C_2) и использовали его для определения допамина на микроуровне [13].

Было синтезировано несколько новых MXene-соединений путем замены элементов М или Х. Один из методов синтеза новых MXene-соединений с желаемыми свойствами — частичное замещение элемента Ti другим подходящим элементом, таким как V, Cr, Nb или Ta [4]. Нагиб и соавторы впервые сообщили о синтезе $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ в 2014 г. [5]. Они смешивали порошки Ti, V, Al и C (все с дисперсностью 45 мкм) путем их перетирания в течение 18 ч в пластиковом сосуде, а затем прокаливали смешанный порошок при 1450°C в течение 2 ч в атмосфере Ar в трубчатой печи.

В данной работе мы изготовили $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ с применением метода, описанного Нагибом [5]. Соответствующее MXene-соединение $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{C}_2$ получено путем вымачивания $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ в растворе 40% HF, а затем были изучены его электрокаталитические свойства в реакции окисления лекарственного препарата — пропранолола. Пропранолол или 1-(изопропиламино)-3-(1-нафтилокси)-2-пропанол (схема 1) — широко применяемый β -блокатор, используемый при различных сердечно-сосудистых заболеваниях, таких как гипертензия, сердечные аритмии, стенокардия, инфаркт миокарда и тревожность. Применение этого лекарства было запрещено в некоторых видах спорта, поскольку оно замедляет сердечный ритм, ослабляет тремор и улучшает показатели в тех видах спорта, которые не требуют значительных физических усилий, таких как стрельба. Таким образом, весьма актуальна разработка надежного, чувствительного и недорогого метода определения пропранолола в лекарствах, клинических препаратах и еде.

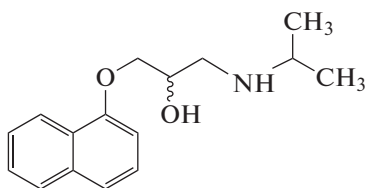


Схема 1. Химическая структура пропранолола.

До сих пор сообщалось о нескольких методах определения пропранолола, включая спектрофотометрию, хроматографию и хемилюминесценцию [14–21]. Эти методы времязатратны и требуют больших усилий для предварительной подготовки образцов. Были попытки применения вольтамперометрии для непосредственного определения пропранолола, однако селективность и чувствительность измерений были низкими из-за высокого перенапряжения реакции окисления пропранолола на немодифицированных электродах, таких как стеклогуглерод. Можно снизить перенапряжение при использовании электрокатализа-

тора, что приводит к улучшению чувствительности и селективности [22–29].

В этой работе $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{C}_2$ впервые применяется для изготовления модифицированного угольного пастового электрода и показано, что модифицированный электрод демонстрирует хорошую электрокаталитическую активность при определении пропранолола. Известно, что MXene-материалы благодаря их высокой стабильности, хорошей проводимости и способности катализировать редокс-реакции органических веществ являются хорошими кандидатами для изготовления модифицированных электродов для ускорения редокс-реакций, протекающих при высоких перенапряжениях.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Химические вещества и реагенты

Все химические вещества произведены компанией Merck и имеют квалификацию “ч. д. а.”. Все растворы готовили на дважды дистиллированной воде. Маточный раствор готовили путем растворения пропранолола в дважды дистиллированной воде и хранили в холодильнике вдали от света. Рабочие растворы готовили каждый день путем разведения маточного раствора буферным раствором Бриттона–Робинсона с pH 7.0. Коммерческие фармацевтические образцы пропранолола гидрохлорида (таблетки с 20 мг действующего вещества) были изготовлены компанией DaruPakhsh Pharmaceutical Co. (Иран), приобретены в местной аптеке и использованы без дополнительной очистки.

Синтез $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$

Исходными материалами были титан (Ti), ванадий (V), графит (C) и алюминий (Al) производства компании Merck. Ti, V, Al и C в соотношении 1.5 : 1.5 : 1.1 : 1.9 смешивали в шаровой мельнице с шарами диаметром 3 мм. Алюминий использовали в количестве, превышающем стехиометрическое, для обеспечения наличия жидкой фазы с целью ускорения реакции во время прокаливания. Графит использовали в количестве менее стехиометрического для предотвращения формирования TiC. Полученный порошок прокаливали при 1250, 1300, 1350 и 1400°C в течение 20 мин в атмосфере аргона.

Синтез $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{C}_2$

Синтезированные частицы $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ диспергировали в растворе 40% HF в течение 20 ч для удаления слоев Al. Суспензию центрифугировали для отделения синтезированного порошка MXene-соединения $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{C}_2$ с последую-

щим промыванием порошка несколько раз дистиллированной водой.

Оборудование

Дифрактограммы регистрировали при помощи рентгеновского дифрактометра Philips X'Pert Pro с применением $\text{CuK}\alpha$ -излучения (Ni-фильтр). Изображения со сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) получали при помощи прибора Tescan. Вольтамперометрическое исследование осуществляли с применением электрохимической системы Autolab PGSTAT 302N (Eco Chemie) с использованием стандартной трехэлектродной ячейки с Ag/AgCl (нас.)-электродом сравнения, платиновым стержнем в качестве противоиэлектрода и угольного пастового электрода в качестве рабочего электрода. Эксперименты методом электрохимического импеданса (EIS) выполняли при помощи измерителя частотных характеристик Autolab (AUT20. FRA2- AUTOLAB, Eco Chemie, В.В., Нидерланды) в диапазоне частот от 100 мГц до 1 МГц при амплитуде переменного тока 10 мВ.

Изготовление

немодифицированного и модифицированного угольного пастового электрода

Немодифицированный угольный пастовый электрод получали путем смешения графитового порошка и жидкого парафина в ступке в весовом соотношении 4 : 1 в течение 3 ч. Этой пастой заполняли тефлоновую трубку, затем использовали медный стержень в качестве проводника и для спрессовывания данной пасты. Модифицированную угольную пасту изготавливали тем же способом; паста состояла из 5–20 вес. % $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ в качестве модификатора, графита и жидкого парафина.

Электрохимические исследования

Характеризацию при помощи циклической вольтамперометрии и электрохимической импедансной спектроскопии немодифицированного и модифицированного угольного пастового электрода осуществляли в 5.0 мМ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ в 0.50 М KCl. Пропранолол определяли при помощи дифференциальной импульсной вольтамперометрии (DPV). Амплитуда импульса и скорость развертки составляли 50 мВ и 25 мВ/с.

Аналитические зависимости получали путем добавления небольших объемов концентрированных стандартных растворов пропранолола. Дифференциальные импульсные вольтамперограммы получали для образца и добавления каждой аликвоты в оптимизированных условиях. После каждого добавления раствор перемешивали

для гомогенизации образца, затем останавливали перемешивание на несколько секунд и фиксировали DPV. Аналитические параметры сравнивали и использовали наилучшие результаты для количественного определения пропранолола в коммерческих образцах. Оценочный предел обнаружения составлял $3S_b/m$, где S_b – стандартное отклонение в фоновом растворе ($n = 5$), а m – наклон аналитической кривой. Для исследования реальных образцов, изготовленных из таблеток, добавляли аликвоту стандартного раствора аналита.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны дифрактограммы образцов, прокаленных при различных температурах. В соответствии с единственным предыдущим сообщением о синтезе $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ [5] пики при $2\theta = 9.8^\circ, 19.8^\circ, 22.7^\circ, 34.4^\circ$ и 39.2° относятся к $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$. Пик при $2\theta = 35.6^\circ$ показывает, что помимо $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ также формируется небольшое количество TiC. Для изучения морфологии образца, приготовленного при 1400°C , использовали СЭМ.

Как видно из рис. 2, $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ состоит из наночешуйчатых структур (объективная характеристика MAX-фаз), а тонкий срез показывает типичный вид слоистого тройного соединения Ti_3AlC_2 [4].

Для удаления слоев Al порошки $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ погружали в 40%-ный раствор HF при комнатной температуре на 20 ч. Полученную суспензию центрифугировали для отделения порошков, а затем промывали несколько раз деионизованной водой. Морфологию и структуру порошка после обработки HF охарактеризовывали при помощи рентгенодифракционного анализа и СЭМ (рис. 3). После удаления Al из промежутков между слоями $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ расслаивали и получали MXene-соединение $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{C}_2$ с низким содержанием примеси TiC. Сравнение результатов рентгенодифракционного анализа до и после обработки HF показывает, что основные пики $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ сдвигаются в сторону меньших углов в случае $(\text{Ti}_{1.5}\text{V}_{1.5})\text{C}_2$, расширяются, и их интенсивность снижается, что говорит об успешном синтезе соответствующего MXene-соединения [12].

Для исследования характеристик модифицированного угольного пастового электрода изготавливали несколько электродов с 5, 10 и 15% $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ и сравнивали с немодифицированным угольным электродом. Свежеприготовленные электроды погружали в раствор 5 мМ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + 0.5$ М KCl. Как видно на рис. 4а, высота редокс-пигов реакции ферро-

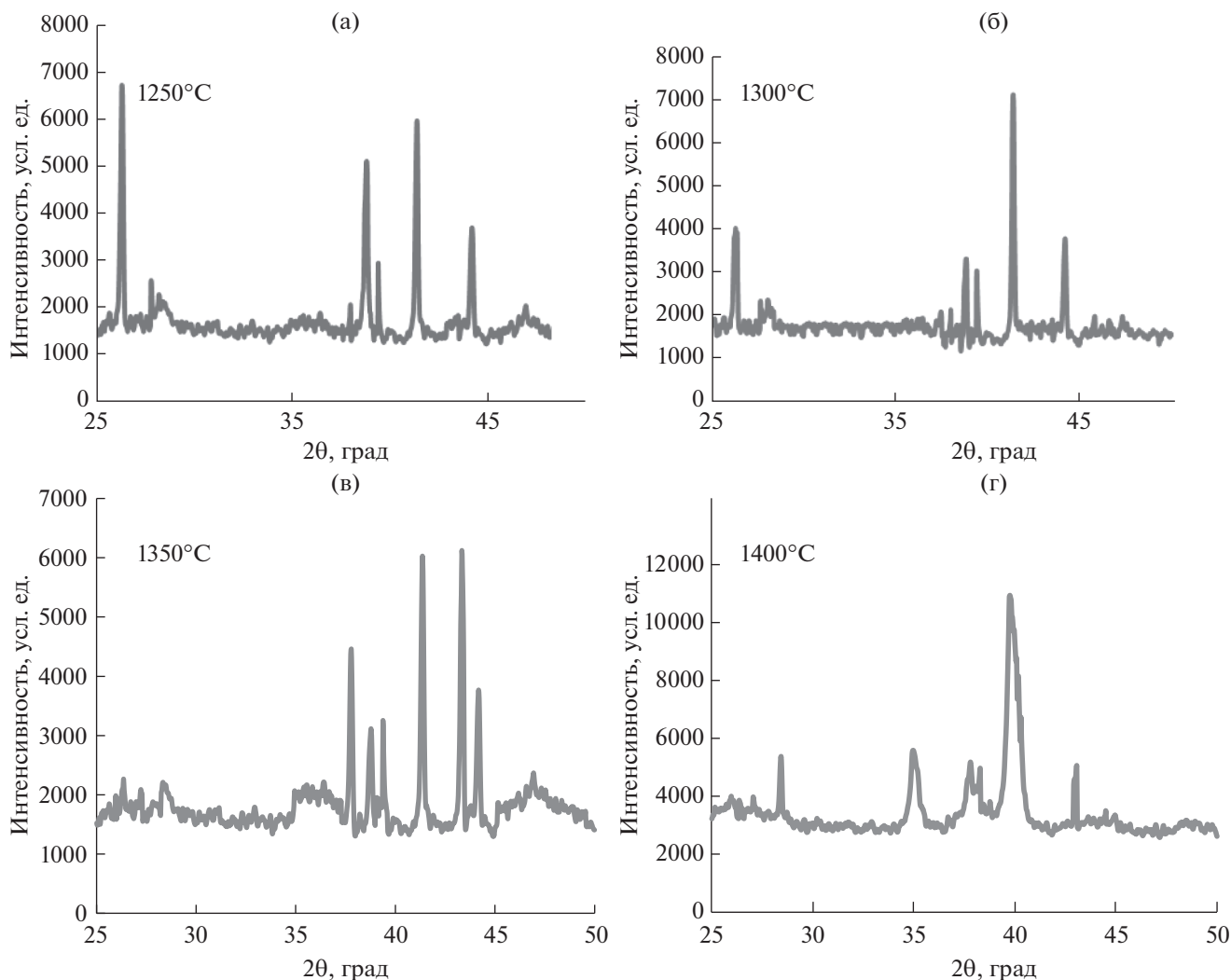


Рис. 1. Дифрактограммы порошкообразной смеси $\text{Ti}_0.5\text{V}_0.5)_3\text{C}_2$, прокаленной при: а – 1250, б – 1300, в – 1350 и г – 1400°C в течение 20 мин.

цианида–феррицианида возрастает, а разность потенциалов пиков окисления и восстановления снижается при повышении содержания модификатора. Эти эффекты свидетельствуют, что электроды, модифицированные Мхепе-соединениями, обладают лучшими характеристиками, чем немодифицированный электрод. Возрастание тока в пике может быть связано с повышением эффективной площади поверхности электрода вследствие добавления Мхепе-соединения с большой площадью поверхности, а уменьшение разности потенциалов пиков окисления и восстановления связано с ростом обратимости переноса электрона на электродах, модифицированных Мхепе-соединениями, по мере увеличения содержания $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{C}_2$. Для исследования граничного поведения электрода, погруженного в раствор 5 мМ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + 0.5 \text{ М}$ раствор KCl , при +0.15 В, использовали электрохимическую импедансную

спектроскопию (рис. 4б). Эти спектры включают полуокружность при более высоких частотах, что связано с кинетическим контролем переноса заряда, и линейный элемент Варбурга при более низких частотах, что указывает на контролирующую стадию диффузионного массопереноса. Как видно из рисунка, диаметр полуокружностей снижается с увеличением содержания $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{C}_2$, что означает повышение скорости переноса заряда на поверхности Мхепе-модифицированных электродов.

Исследование методом циклической вольтамперометрии осуществляли в растворе $5 \times 10^{-6} \text{ М}$ пропранолола в буфере Бриттона–Робинсона (рН 7.0) в диапазоне 0.4–1.3 В (отн. Ag/AgCl) на немодифицированном и модифицированном Мхепе-соединением угольном пастовом электроде. Результаты показаны на рис. 5. Как можно видеть, на модифицированном электроде в фоновом электролите (кривая 1) отсутствуют пики

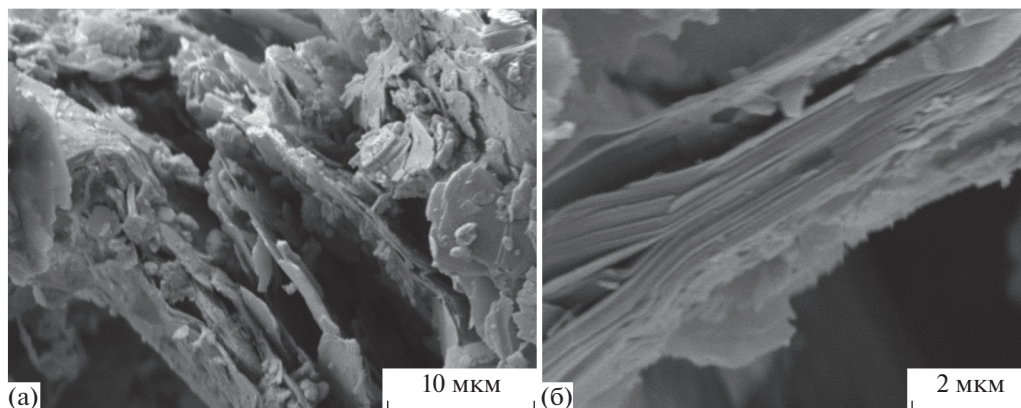


Рис. 2. СЭМ-изображения микроструктуры образцов, прокаленных при 1400°C (время прокаливания – 20 мин) до обработки в HF.

окисления или восстановления в исследованном окне потенциалов. В присутствии пропранолола на немодифицированном электроде появляется широкий слабый пик при потенциале около 0.94 В, связанный с окислением пропранолола, тогда как на угольном пастовом электроде, модифицированном Мхепе-соединением, имеется

сильный пик при 0.83 В. Появление сильного пика окисления при меньшем потенциале связано с более легким окислением пропранолола на поверхности модифицированного электрода. Оче-

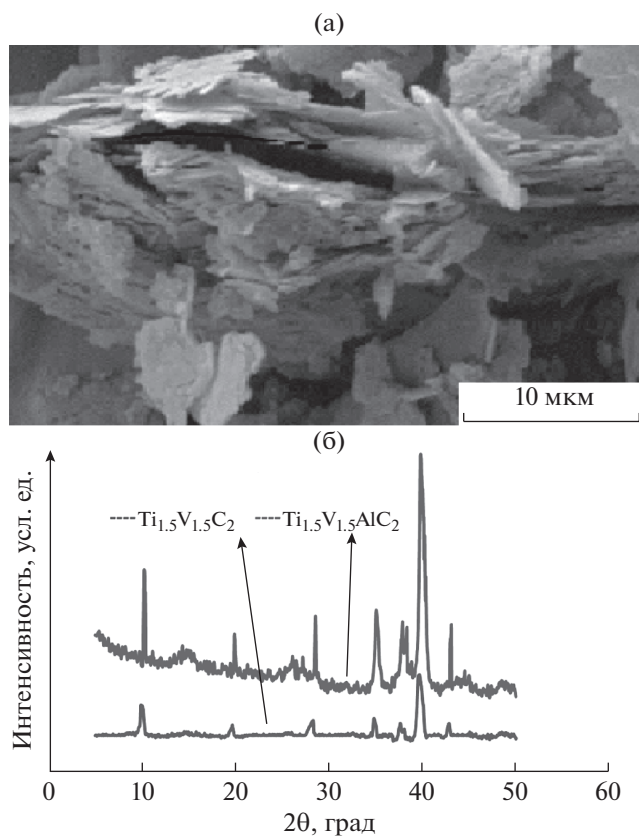


Рис. 3. СЭМ-изображение образца, прокаленного при 1400°C (время прокаливания 20 мин) после обработки в HF в течение 20 ч (а). Дифрактограммы образцов $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ и $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{C}_2$ (б).

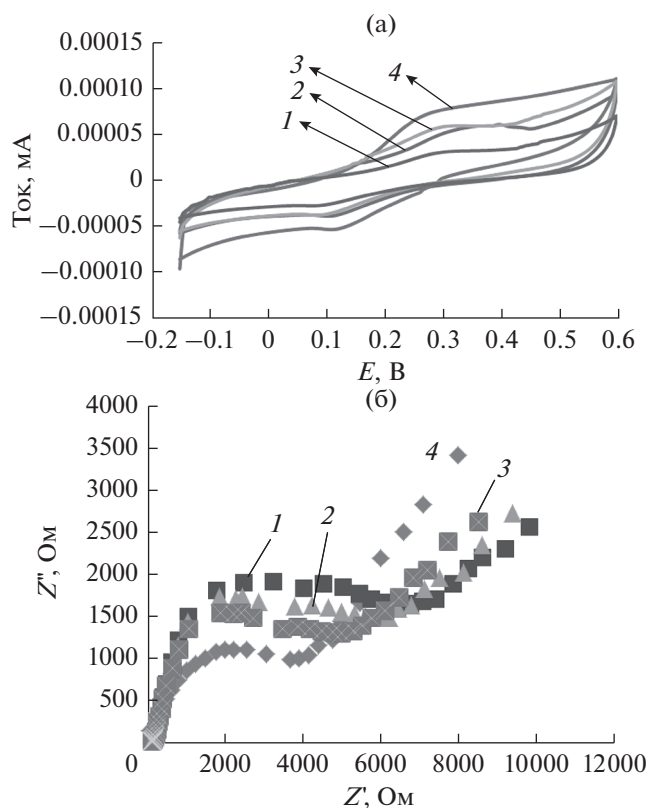


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы (а) чистого угольного пастового электрода (1) и модифицированного электрода с различным весовым содержанием $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{C}_2$: 5% (2), 10% (3) и 15% (4) в растворе 5.0 мМ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ + 0.5 М КСl при скорости развертки 0.05 В с^{-1} . Соответствующие годографы импеданса в том же растворе при +0.15 В (б).

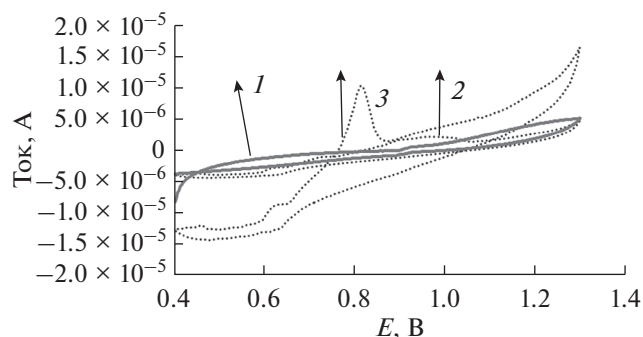


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы электрода, модифицированного МХеке, в фоновом растворе Бриттона–Робинсона (1), чистом угольном пастовом электроде (2) и электрода, модифицированного Мхеке (3), в буферном растворе Бриттона–Робинсона (рН 7.0) с добавкой 5×10^{-6} М пропранолола в диапазоне 0.4–1.3 В. Скорость развертки 0.05 В/с.

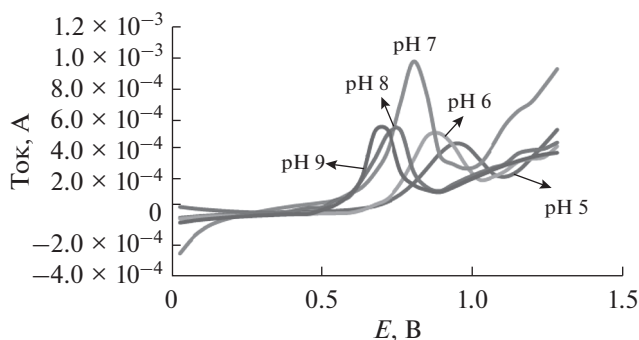
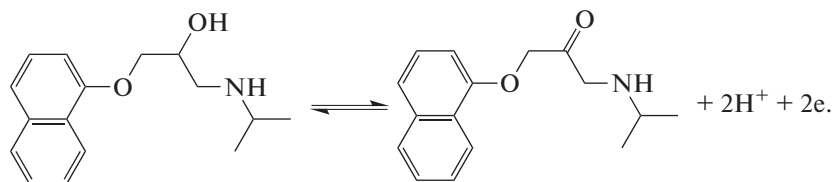


Рис. 6. Данные DPV в буферном растворе Бриттона–Робинсона с добавкой 5×10^{-6} М пропранолола и рН 5–9 в диапазоне потенциалов 0.0–1.3 В.

видно, реакцию электроокисления пропранолола на поверхности модифицированного электрода в значительной мере катализирует (Ti_{0.5}V_{0.5})₃C₂.

Можно считать, что на поверхности электрода окисляются обе функциональные группы ОН- и NH-пропранолола. Однако, как следует из механизма, описанного в литературе, представляется, что более вероятная реакция, связанная с ОН-группой, следующая [24, 27]:



Для изучения влияния рН были проведены измерения DPV в буферном растворе Бриттона–Робинсона в диапазоне 0.0–1.3 В для 5×10^{-6} М пропранолола при варьировании рН от 5 до 9. Максимальный пик тока зафиксирован при рН 7.0 (рис. 6). Потенциал пика окисления группы ОН при возрастании рН сдвигается к меньшим значениям, что обусловлено образованием протонов в реакции окисления пропранолола. На рис. 7 приведена кривая зависимости E_p от рН. Пик окисления линейно снижается с ростом рН с наклоном -0.051 ; это означает, что число участвующих в электрохимической реакции окисления электронов и протонов одинаково.

амперограммы и аналитическая кривая образцов с различной концентрацией пропранолола в буферном растворе Бриттона–Робинсона с рН 7. Ток в пике окисления пропранолола на модифицированном электроде ($E_p = +0.83$ В) линейно изменяется с концентрацией в интервале 0.5–5 мкМ пропранолола (уравнение (1)):

$$I_p = 6.0 \times 10^{-6} [\text{пропранолол}] - 4.0 \times 10^{-7}, \quad (1)$$

$$r^2 = 0.996.$$

На рис. 8 показано влияние весового содержания (Ti_{0.5}V_{0.5})₃C₂ (5–20%) на ток пика окисления. Ток пика окисления 5×10^{-6} М пропранолола быстро возрастает при увеличении содержания (Ti_{0.5}V_{0.5})₃C₂ в композитном электроде от 5 до 15%, после чего рост тока пика замедляется, что может быть обусловлено уменьшением числа активных участков на композитном электроде, доступных электроактивным молекулам аналита.

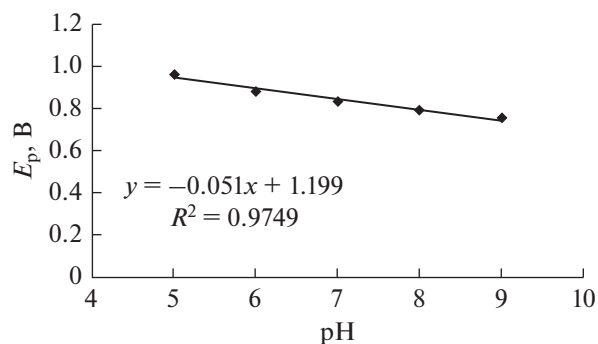


Рис. 7. Зависимость E_p окисления пропранолола от рН.

Для определения концентрации пропранолола использовали пик окисления, полученный в экспериментах DPV. На рис. 9 и 10 показаны вольт-

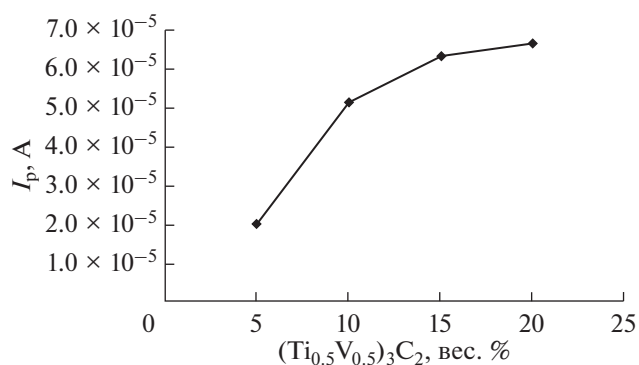


Рис. 8. Влияние концентрации $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{C}_2$ (5–2 вес. %) на ток пика окисления. Токи пиков окисления были получены в измерениях методом DPV (амплитуда импульса 50 мВ, скорость развертки 25 мВ/с) в буферном растворе Бриттона–Робинсона с pH 7.0 с добавкой 5×10^{-6} М пропранолола.

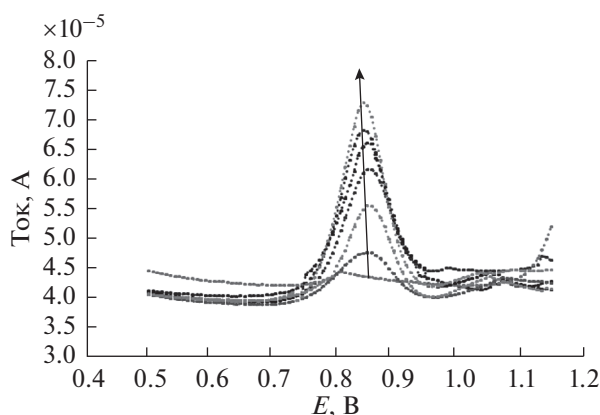


Рис. 9. Вольтамперограмма образцов с различной концентрацией пропранолола в буферном растворе Бриттона–Робинсона при pH 7.0. Снизу вверх концентрации пропранолола: 0.0, 0.5, 2.0, 3.0, 3.5, 4.0 и 5.0 мкМ. Стрелки указывают на увеличение тока, отвечающего росту концентрации аналита. Амплитуда импульса 50 мВ; скорость развертки 25 мВ/с.

Предел обнаружения и относительное стандартное отклонение для $n = 5$ составляли 0.16 мкМ и 4% соответственно. Для проверки точности предлагаемого метода в случае реальных образцов использовали таблетку с дозировкой 20 мг пропранолола. Определенное количество

пропранолола растворяли в буферном растворе Бриттона–Робинсона с pH 7 для изготовления 2 мкМ раствора пропранолола. Результаты анализа дали концентрацию 18.8 мг в каждой таблетке, что хорошо согласуется с фактической концентрацией (20 мг в таблетке).

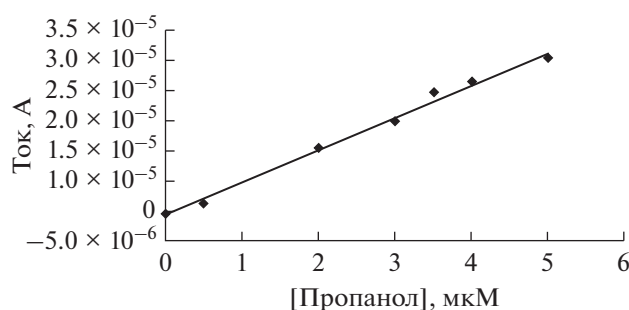


Рис. 10. Аналитическая кривая образцов с различной концентрацией пропранолола в буферном растворе Бриттона–Робинсона при pH 7.0.

Таблица 1. Сравнение некоторых литературных данных по определению пропранолола, полученных ранее утвержденными методами, с результатами настоящей работы*

| Электрод | Модификатор | Использованный метод | Среда для измерения | Предел обнаружения, мкМ | Линейный динамический диапазон, мкМ | Ссылка |
|--------------------------|---|---------------------------|---|-------------------------|-------------------------------------|------------------|
| CPE | — | DPV | Буферный раствор BR, pH 2.0 | 0.2 | 0.6–50 | [25] |
| Допированный бором алмаз | — | SWV | H ₂ SO ₄ , 0.1 моль/л | 0.18 | 0.2–9 | [23] |
| GCE | — | DPV | Буферный раствор BR, pH 3.0 | 1.37 | 4.32–135 | [28] |
| CPE | CuO NP | DPV | Буферный раствор BR, pH 10.0 | 2.91 | 10–104 | [22] |
| CPE | МСУНТ–циклодекстрин | DPAdSV | Буферный раствор BR, pH 1.5 | 0.04 | 0.14–47.6 | [27] |
| Силиконовая резина | МСУНТ | SWV | Буферный раствор BR, pH 7.0 | 0.078 | 0.3–5.4 | [24] |
| GCE | МСУНТ/8-гидрокси-8-пропоксиаликс [8]арен | DPV | PBS, pH 7.0 | 0.14 | 0.34–54.1 | [26] |
| — | — | SPE LC/MS | Метанол/вода (80 : 20) | 50 пг/мл | 0.2–135 нг/мл | [21] |
| — | — | Фосфорометрический анализ | 0.1 М сульфит натрия | 14.14 нг/мл | 0.0–500 нг/мл | [30] |
| CPE | (Ti _{0.5} V _{0.5}) ₃ C ₂ | DPV | Буферный раствор BR, pH 7.0 | 0.16 | 0.5–5.0 | Настоящая работа |

*CPE: угольный пастовый электрод, DPV: дифференциальная импульсная вольтамперометрия, GCE: стеклоуглеродный электрод, SWV: квадратно-волновая вольтамперометрия, SPE: твердофазная экстракция, LC/MS: жидкостная хроматография/масс-спектрометрия, BR: буферный раствор Бриттона–Робинсона, DPAdSV: дифференциально-импульсная адсорбционная инверсионная вольтамперометрия, NP: наночастицы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе был успешно синтезирован материал (Ti_{0.5}V_{0.5})₃AlC₂ путем отжига при 1400°C порошка из смеси компонентов с последующим протравливанием фазы MAX в растворе 40% HF для получения соответствующего MXene-соединения. Фазы MAX и MXene были охарактеризованы методами СЭМ и рентгенодифракционного анализа. С использованием полученного MXene-соединения был разработан высокочувствительный модифицированный (Ti_{0.5}V_{0.5})₃C₂ угольный пастовый электрод для определения

пропранолола в фармацевтическом препарате в нейтральном растворе. Несколько модифицированных и немодифицированных электродов было использовано для измерения содержания пропранолола в сильноокислом и сильнощелочном растворе [31]. Хотя и в этих средах возможно обеспечить низкий предел обнаружения, применимость сенсора для анализа реальных образцов ограничена, поскольку пропранолол нестабилен в кислом растворе и недостаточно протонирован для формирования катионов при более высоких значениях pH [31]. Таким образом, для электрохимического определения пропранолола предпо-

чительными являются нейтральные растворы. Модифицированный электрод позволяет определять пропранолол при концентрации вплоть до 1.6×10^{-7} М, что меньше или сравнимо со многими опубликованными ранее результатами (табл. 1).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны за финансовую поддержку Отделения в Язде Исламского университета Азада.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Barsoum, M.W., The $M_{n+1}AX_n$ Phases: A New Class of Solids; Thermodynamically Stable Nanolaminates. *Prog. Solid State Chem.*, 2000, vol. 28, p. 201; Naguib, M., Mochalin, V.N., Barsoum, M.W., and Gogotsi, Y., MXenes: A New Family of Two-Dimensional Materials. *Adv. Mat.*, 2014, vol. 26, p. 992.
- Eklund, P., Beckers, M., Jansson, U., Högberg, H., and Hultman L., The $M_{n+1}AX_n$ phases: Materials science and thin-film processing. *Thin Solid Films*, 2010, vol. 518, p. 1851.
- Khazaei, M., Arai, M., and Sasaki, T., Novel Electronic and Magnetic Properties of Two-Dimensional Transition Metal Carbides and Nitrides. *Adv. Funct. Mater.*, 2012, vol. 23, p. 2185.
- Lei, J.C., Zhang, X., and Zhou, Z., Recent advances in MXene: Preparation, properties, and applications. *Front. Phys.*, 2015, vol. 10, p. 107303:1.
- Naguib, M., Bentzel, G.W., and Shah, J., New Solid Solution MAX Phases: $(Ti_{0.5}V_{0.5})_3AlC_2$, $(Nb_{0.5}V_{0.5})_2AlC$, $(Nb_{0.5}V_{0.5})_4AlC_3$ and $(Nb_{0.8}Zr_{0.2})_2AlC$. *Mater. Res. Lett.*, 2014, p. 1.
- Naguib, M., Mashtalir, O., and Carle, J., Two-Dimensional Transition Metal Carbides. *ACS Nano*, 2012, vol. 6, p. 1322.
- Kuchida, S., Muranaka, T., and Kawashima, K., Superconductivity in Lu_2SnC . *Physica C*, 2013, vol. 494, p. 77.
- Naguib, M., Dyatkin, B., Gogotsi, Y., and Barsoum, M.W., Kinetics of aluminum extraction from Ti_3AlC_2 in hydrofluoric acid. *Mater. Chem. Phys.*, 2013, vol. 139, p. 147.
- Come, J., Naguib, M., and Rozier, P., A non-aqueous asymmetric cell with a Ti_2C -based two-dimensional negative electrode, *J. Electrochem. Soc.*, 2012, vol. 159, p. A1368.
- Hu, J., Xu, B., and Ouyang, C., Investigations on V_2C and V_2CX_2 ($X = F, OH$) monolayer as a promising anode material for Li ion batteries from first principles calculations. *J. Phys. Chem. C*, 2014, vol. 118, p. 24274.
- Xie, X., Chen, S., and Ding, W., An extraordinarily stable catalyst: Pt NPs supported on two-dimensional $Ti_3C_2X_2$ ($X = OH, F$) nanosheets for oxygen reduction reaction. *Chem. Commun.* 2013, vol. 49, p. 10112.
- Wang, F., Yang, C.H., and Duan, C.Y., An organ-like titanium carbide material (MXene) with multilayer structure encapsulating hemoglobin for a mediator-free biosensor. *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, p. B16; Liu, H., Duan, C., and Yang, C., A novel nitrite biosensor based on the direct electrochemistry of hemoglobin immobilized on MXene- Ti_3C_2 . *Sens. Actuat. B*, 2015, vol. 218, p. 60.
- Xu, B., Zhu, M., and Zhang, W., Ultrathin MXene micropattern-Based Field-Effect Transistor for Probing Neural Activity. *Adv Mater.*, 2016, vol. 28, p. 3333.
- El-Ries, M.A., AbouAttia, F.M., and Ibrahim, S.A., AAS and spectrophotometric determination of propranolol HCl and metoprolol tartrate. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2000, vol. 24, p. 179.
- Vignaduzzo, S.E., Maggio, R.M., Castellano, P.M., and Kaufman, T.S., PLS and first derivative of ratio spectra methods for determination of hydrochlorothiazide and propranolol hydrochloride in tablets. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2006, vol. 386, p. 2239.
- Aminot, Y., Litrico, X., and Chambolle, M., Development and application of a multi-residue method for the determination of 53 pharmaceuticals in water, sediment, and suspended solids using liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2015, vol. 407, p. 8585.
- Boonjob, W., Sklenářová, H., and Lara, F.J., Retention and selectivity of basic drugs on solid-phase extraction sorbents: Application to direct determination of β -blockers in urine. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2014, vol. 406, p. 4207.
- Junior, J.M.M., Muller, A.L.H., and Foletto, E.L., Determination of Propranolol Hydrochloride in Pharmaceutical Preparations Using Near Infrared Spectrometry with Fiber Optic Probe and Multivariate Calibration Methods. *J. Anal. Methods Chem.*, 2015, vol. 2015, p. 1.
- He, Y., Chai, X.J., and Zeng, S., Reversed-phase high-performance liquid chromatographic analysis of seven pairs of chiral drug enantiomers in transport medium after chiral derivatization. *J. Chin. Pharm. Sci.*, 2010, vol. 19, p. 104.
- Marques, K.L., Santos, J.L.M., and Lima, J.L.F.C., Chemiluminometric determination of propranolol in an automated multicommutated flow system. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2005, vol. 39, p. 886.
- Partani, P., Modhave, Y., and Gurule, S., Simultaneous determination of propranolol and 4-hydroxy propranolol in human plasma by solid phase extraction and liquid chromatography/electrospray tandem mass spectrometry. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2009, vol. 50, p. 966.
- Shadjou, N., Hasanzadeh, M., and Saghatforoush, L., Electrochemical behavior of atenolol, carvedilol and propranolol on copper-oxide nanoparticles. *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 58, p. 336.
- Sartori, E.R., Medeiros, R.A., Rocha-Filho, R.C., and Fatibello-Filho, O., Square wave voltammetric determination of propranolol and atenolol in pharmaceuticals using boron doped diamond electrode. *Talanta*, 2010, vol. 81, p. 1418.
- Santos, S.X., Cavalheiro, E.T.G., and Brett, C.M.A., Analytical Potentialities of Carbon Nanotube/Silicone Rubber Composite Electrodes: Determination of Propranolol. *Electroanalysis*, 2010, vol. 22, p. 2776.
- Radi, A., Wassel, A.A., and El Ries, M.A., Adsorptive behavior and voltammetric analysis of propranolol at

- carbon paste electrode. *Chem. Anal. (Warsaw)*, 2004, vol. 49, p. 51.
26. Kun, Z., Shuai, Y., Dongmei, T., and Yuyang, Z., Electrochemical behavior of propranolol hydrochloride in neutral solution on calixarene/multi-walled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode. *J. Electroanal. Chem.*, 2013, vol. 709, p. 99.
27. Gaichore, R.R. and Srivastava, A.K., Electrocatalytic determination of propranolol hydrochloride at carbon paste electrode based on multiwalled carbon-nanotubes and α -cyclodextrin. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 2014, vol. 78, p. 195.
28. Baranowska, I. and Koper, M., Electrochemical behavior of propranolol and its major metabolites, 40-hydroxypropranolol and 40-hydroxypropranolol sulfate, on glassy carbon electrode. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2011, vol. 22, p. 1601.
29. Gurtova, O., Ye, L., and Chmilenko, F., Potentiometric propranolol-selective sensor based on molecularly imprinted polymer. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2013, vol. 405, p. 287.
30. Canabate Diaz, B., Cruces Blanco, C., Segura Carrettero, A., and Fernandez Gutierrez, A., Simple determination of propranolol in pharmaceutical preparations by heavy atom induced room temperature phosphorescence. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2002, vol. 30, p. 987.
31. Kun, Z., Yi, H., Chengyun, Z., Yue, Y., Shuliang, Z., and Yuyang, Z., Electrochemical behavior of propranolol hydrochloride in neutral solution on platinum nanoparticles doped multi-walled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode. *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 80, p. 405.