

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ ГИБРИДНОГО МАТЕРИАЛА МАГНИТНЫЙ Fe₃O₄–ВОССТАНОВЛЕННЫЙ ОКСИД ГРАФЕНА ДЛЯ ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ БИНАФТОЛА

© 2021 г. Э. Ватандост^а, А. Горбани-Хасан Сараэй^а, Ф. Чекин^а, * ,
Ш. Нагизадэ Раэйси^а, С.-А. Шахиди^а

^аИсламский университет Азад, Амол, Иран

*e-mail: fchekin@yahoo.com

Поступила в редакцию 12.06.2020 г.

После доработки 26.08.2020 г.

Принята к публикации 07.09.2020 г.

Нафтол – высокотоксичный, вызывающий коррозию загрязнитель окружающей среды. Он может легко поглощаться организмом сквозь кожу и наносить существенный вред почкам и роговице и даже вызывать рак. Поэтому очень важно иметь устройство легкое в эксплуатации, надежное, недорогое и быстрое для определения нафтола. В настоящей работе восстановленный оксид графена, синтезированный в водном растворе в мягких условиях с использованием экстракта зеленого чая в качестве природного восстановителя и стабилизатора, декорирован наночастицами Fe₃O₄ диаметром около 25 нм. На основе гибрида Fe₃O₄–восстановленный оксид графена на угольно-пастовом электроде создан сенсор для высокочувствительного и избирательного определения бинафтола. Показано, что при окислении бинафтола в сенсоре Fe₃O₄–восстановленный оксид графена/угольно-пастовый электрод наблюдается синергетический эффект, если сравнивать с обычным угольно-пастовым электродом или с этим электродом, модифицированным восстановленным оксидом графена. Определение бинафтола методом дифференциальной импульсной вольтамперометрии дало наименьшую определяемую концентрацию 78 нМ и область линейности электродной функции от 0.1 до 100 мкМ. Сенсор обладает высокой чувствительностью (160 мкА мМ⁻¹), стабильностью и хорошей воспроизводимостью. Более того, сенсор недорог и имеет хорошие перспективы для определения бинафтола в реальных образцах.

Ключевые слова: бинафтол, восстановленный оксид графена, наночастицы Fe₃O₄, электрохимический сенсор

DOI: 10.31857/S0424857021050133

ВВЕДЕНИЕ

Нафтолы – загрязнители окружающей среды, содержащие функциональную гидроксильную группу. Они широко применяются для получения красок для волос, красителей, косметики, полупродуктов, антибактериальных препаратов, строительных материалов, тканей, кож, сельскохозяйственных продуктов и продуктов питания [1]. Но эти реактивы даже в минимальных концентрациях могут оказывать сильное воздействие на кожу, глаза, почки и роговицу. Кроме того, они могут даже вызывать рак. Аналитические методы для определения нафтолов включают хроматографию, электрофорез, спектрофотометрию, флуориметрию и колориметрию [2]. Бинафтол – наиболее изученный представитель аксиально хиральных молекул, которые широко используются

в качестве лигандов или хиральных вспомогательных реагентов в реакциях стереоселективного окисления или восстановления. Существует два оптических изомера бинафтола, который выступает в качестве прекурсора другого хирального лиганда. Бинафтол применяют в производстве различных типов лекарственных препаратов из-за его биоактивного каркаса [3]. Бинафтол также присутствует в антибактериальных соединениях, таких как хиральные бициклические макроциклы, дикаationные макроциклы на основе имидазола, хиральные дендримеры, соли имидазолия и диоксоциклоалкены [4–8]. До настоящего времени существуют считанные аналитические методы количественного определения бинафтола. Поэтому количественное определение бинафтола в следовых концентрациях – важная аналитическая задача, в частности вследствие необходимо-

сти избавить возможных потребителей от передозировки.

Электрохимические сенсоры обладают такими преимуществами, как простота, хорошая воспроизводимость, быстрое срабатывание и дешевизна. Они часто ассоциируются с низкой наименьшей определяемой концентрацией, что повышает интерес к электрохимическим методам [9, 10]. Непосредственное электрохимическое окисление бинафтола на большинстве обычных электродов протекает медленно и обычно требует относительно высоких потенциалов. По этой причине очень важно разработать быстрый, надежный и избирательный электрохимический метод определения бинафтола.

Недавно гибридные материалы на основе графена нашли “зеленые” применения в очистке воды, такие как адсорбция органических [11–13] и неорганических [14, 15] загрязнителей, технология мембран [16, 17] и катализ [18, 19]. Для полномасштабного производства предпочтительнее однореакторный синтез магнитного оксида графена и его композитов. Восстановленный оксид графена (rGO) был разработан как “доставщик” лекарств, обладающий рядом преимуществ, включая высокую электропроводность, активную поверхность, большое отношение площади поверхности к объему и прекрасные электрокаталитические свойства [20]. Гибридные материалы на основе наночастиц оксида графена получили применения, связанные с переносом электрона по причине синергетического эффекта, позволяющего получить больший результат, чем позволяют индивидуальные компоненты [21]. Наноккомпозит $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-rGO}$ позволяет создать практически осуществимую биосовместимую микросреду, перспективную в качестве управляемого магнитным полем материала для электрохимических сенсоров [22]. В самое последнее время показано, что электрохимические сенсоры на основе наноккомпозитов с магнитным графеном хорошо пригодны для высокочувствительных определений и что область линейности их электродной функции распространяется на несколько порядков величины концентрации [23–25]. Модифицирование поверхности электрода наноккомпозитом на основе магнитного графена, прочно привязанным к поверхности, может сильно улучшить кинетику непосредственного переноса электрона и электрокаталитического поведения аналитов [26–28]. Для синтеза различных частиц магнитного графена разработаны различные подходы, основанные на гидротермальных реакциях, прямом пиролизе и соосаждении. В этих методах происходит *in situ* кристаллизация магнитных наночастиц на слоях углеродистых материалов; полученный оксид графена легко превратить в rGO [29].

В настоящей работе разработан электрохимический сенсор на бинафтол (рис. 1). Выбран способ модифицирования поверхности угольно-пастового электрода – нанесение капли наноккомпозита $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-rGO}$. Предложенный сенсор позволяет просто и быстро определять бинафтол за короткое время и, таким образом, представляет интересную концепцию. С наименьшей определяемой концентрацией 78 нМ и областью линейности до 100 мкМ этот сенсор хорошо подходит для измерения концентрации бинафтола в реальных образцах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и приборы

Использованный в настоящей работе зеленый чай был приобретен на местном рынке (Рашт, Иран). Порошок оксида графена был приобретен у компании Iranian Nanomaterials Pioneers. Бинафтол ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2$), ферроцианид(II) калия ($[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$), фосфорная кислота (H_3PO_4), дигидрофосфат натрия (NaH_2PO_4), гидрофосфат натрия (Na_2HPO_4), фосфат натрия (Na_3PO_4), порошок графита и гептагидрат сульфата железа(II) ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) были приобретены у компании Sigma–Aldrich и использовались без дополнительной очистки. Инсектицид (Common) был приобретен на местном рынке (Амол, Иран). Образцы плазмы крови человека были любезно предоставлены клинической лабораторией города Амол. Их хранили при температуре 4°C.

SEM-микротографии были получены на автоэлектронном сканирующем микроскопе MIRATESCAN-XMU (Чешская республика), сопряженном с прибором для рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии, укомплектованным эмиттером для термополевой эмиссии и тремя различными детекторами. В автоэлектронном сканирующем микроскопе электроны высвобождаются из источника полевой эмиссии и ускоряются в сильном электрическом поле. Эти первичные электроны фокусируются и отклоняются электронными линзами, образуя узкий луч, сканирующий облучаемый объект. В результате этого из каждого участка объекта излучаются вторичные электроны. Детектор поглощает вторичные электроны и выдает электронный сигнал. Этот сигнал усиливается и создает просканированное изображение. Электрохимические измерения выполняли на потенциостате/гальваностате Sama 500-с (Electrochemical Analysis system, Сама, Иран) в стандартной трехэлектродной ячейке с $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}$ -электродом сравнения, платиновой проволокой в качестве вспомогательного электрода и угольно-пастовым электродом с чи-

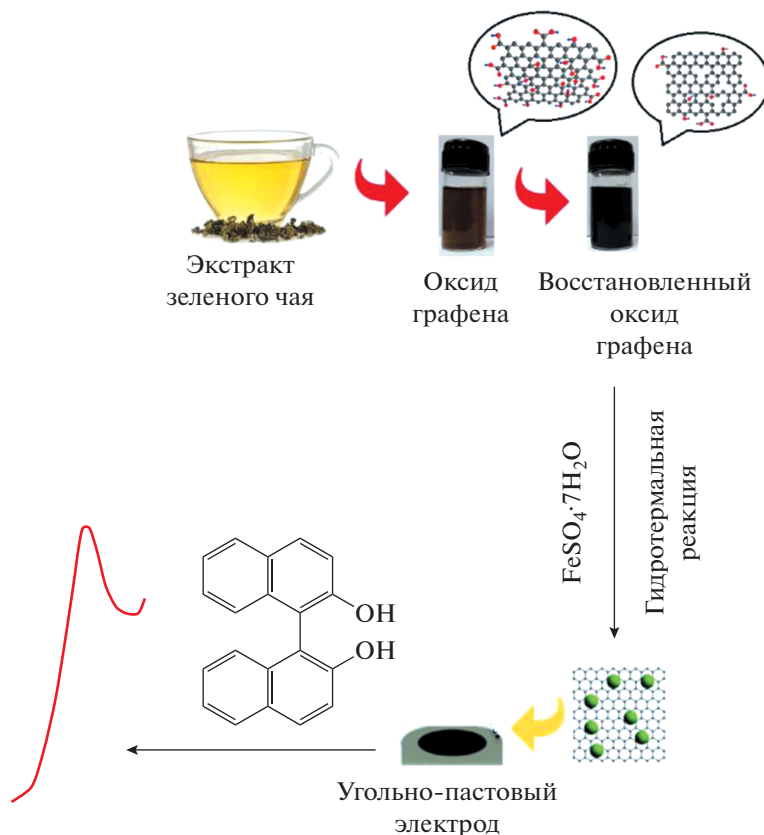


Рис. 1. Схема изготовления угльно-пастового электрода, модифицированного $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-rGO}$, для определения бинафтола.

стой поверхностью или модифицированным нанокомпозитом $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-rGO}$ в качестве рабочего электрода. Рамановский анализ проводили на спектрометре комбинационного рассеяния Takram P50C0R10 (Тексан, Иран), используя лазер с длиной волны 532 нм и детектор с матрицей на приборах с зарядовой связью. Рентгено-дифракционный анализ проводили на рентгеновском дифрактометре Bruker D8-Advance (Германия).

Экологичный синтез восстановленного оксида графена

5 г зеленого чая смешивали с 30 мл дистиллированной воды в ультразвуковой бане (60 кГц) при 50°C в течение 40 мин. Образец фильтровали для того, чтобы отделить экстракт. 20 мг оксида графена обрабатывали ультразвуком в дистиллированной воде в течение 60 мин, к раствору дисперсного оксида графена прибавляли 20 мл экстракта зеленого чая. Смесь кипятили с дефлегматором в течение 6 ч при 50°C . Полученный продукт (rGO) несколько раз центрифугировали с водой и сушили в печи при 50°C в течение ночи. 10 мг rGO выдерживали в 20 мл дистиллирован-

ной воды в ультразвуковом поле в течение 40 мин, затем добавляли 10 мл 0.5 М раствора $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при помешивании. Значение pH раствора устанавливали равным 10 и нагревали в автоклаве из нержавеющей стали, выстеленном тефлоном, при 180°C в течение 8 ч. Полученный продукт ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-rGO}$) промывали водой и сушили при 50°C в течение ночи.

Изготовление электрохимического сенсора на основе угльно-пастового электрода, модифицированного $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-rGO}$

Угльно-пастовый электрод готовили, как описано ранее [30, 31]. 0.5 г порошка графита (70% по весу) и 30% парафина смешивали вручную до тех пор, пока не получалась однородная по влажности паста. Угльную пасту вмазывали в стеклянную трубку (диаметром 3 мм). Электрическим контактом служила медная проволочка. Поверхность электрода обновляли, полируя ее на бумаге для взвешивания (не обладающей адсорбирующими свойствами). 1 мг нанокомпозита $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-rGO}$ добавляли к 1 мл воды и помещали в ультразвуковое поле на 45 мин. 5 мл этого раство-

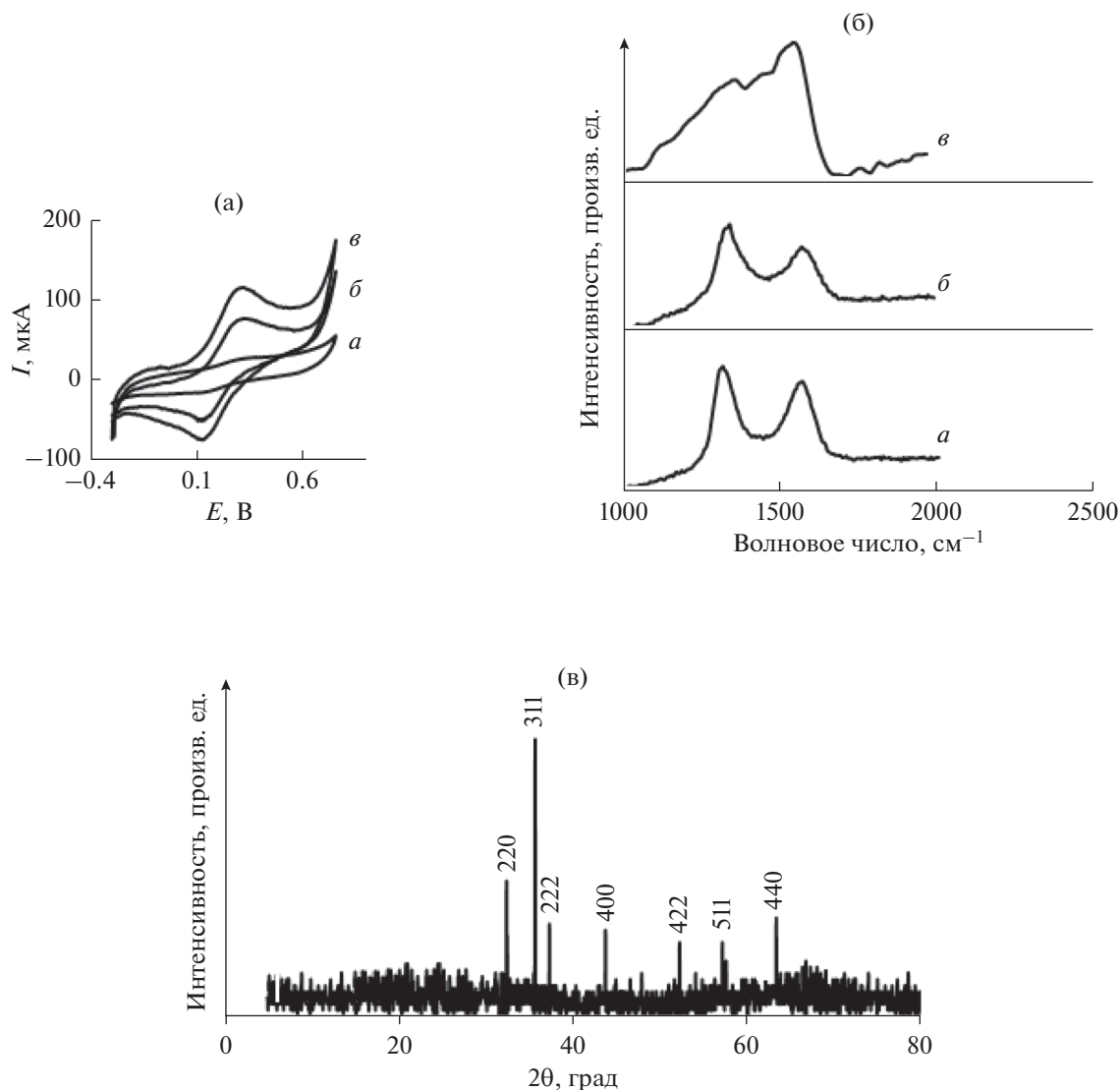


Рис. 2. (а) Циклические вольтамперограммы, записанные на угольно-пастовом электроде с чистой поверхностью (а), модифицированном rGO (б) и модифицированном Fe_3O_4 -rGO (в) в растворе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (5 мМ) в фосфатном буферном растворе (0.1 М); (б) Рамановские спектры оксида графена (а), rGO (б) и Fe_3O_4 -rGO (в). (в) Рентгеновская дифрактограмма Fe_3O_4 -rGO.

ра наносили капельным способом на угольно-пастовый электрод и сушили в печи при 60°C в течение 1 ч.

Анализ реальных образцов

500 мкл плазмы крови человека или инсектицида (Common) переносили в электрохимическую ячейку, содержащую 10 мл 0.1 М фосфатного буферного раствора (pH 7.0), и измеряли ток окисления методом дифференциальной импульсной вольтамперометрии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики электрода

Электрохимическое поведение угольно-пастового электрода с чистой поверхностью и модифицированного восстановленным оксидом графена или наноккомпозитом Fe_3O_4 -rGO исследовали в окислительно-восстановительной системе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ методом циклической вольтамперометрии. Как показано на рис. 2а, окислительно-восстановительный ток заметно возрастает в присутствии Fe_3O_4 -rGO — он больше, чем на

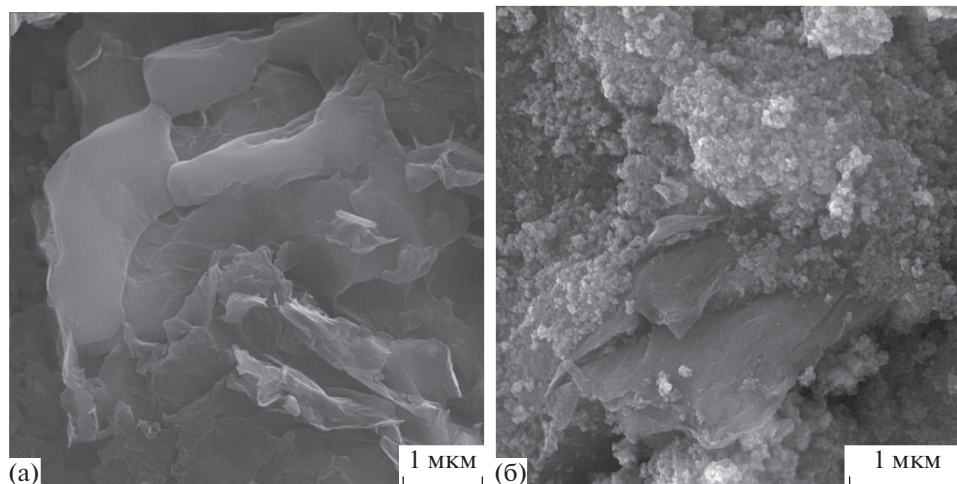


Рис. 3. SEM-микрофотографии rGO (а) и Fe₃O₄-rGO (б).

угольно-пастовом электроде с чистой поверхностью или модифицированном rGO. Гибрид Fe₃O₄-rGO не только увеличивает площадь поверхности электрода, но также облегчает перенос электрона между аналитом и поверхностью электрода. Более того, присутствие наночастиц Fe₃O₄ на восстановленном оксиде графена увеличивает число активных мест и повышает электропроводность. Реальную площадь поверхности угольно-пастового электрода с чистой поверхностью и модифицированного rGO и Fe₃O₄-rGO определяли по наклону графика зависимости пикового тока в 5 мМ растворе [Fe(CN)₆]⁴⁻ от корня квадратного из скорости развертки потенциала по формуле [32]

$$A = \text{наклон} / (268.6n^{3/2}D^{1/2}c), \quad (1)$$

где A – площадь электрохимически активной поверхности (см²), n – число переносимых электронов ($n = 1$), D – коэффициент диффузии [Fe(CN)₆]⁴⁻, c – концентрация [Fe(CN)₆]⁴⁻. В отличие от угольно-пастового электрода с чистой поверхностью (0.08 см²) и модифицированного rGO (0.14 см²), у модифицированного Fe₃O₄-rGO-электрода площадь поверхности больше (0.18 см²), что указывает на гибрид Fe₃O₄-rGO, как на эффективный электрокатализатор.

Для характеристики оксида графена, восстановленного оксида графена и композита Fe₃O₄-rGO применяли также рамановскую спектроскопию (рис. 2б). В спектрах оксида графена наблюдаются полосы D и G при 1334 и 1577 см⁻¹; отношение их интенсивностей (I_D/I_G) равняется 1.08. В то же время в спектрах восстановленного оксида графена полосы D и G сдвинулись к 1350 и 1582 см⁻¹, а отношение I_D/I_G выросло до 1.21

вследствие снижения числа кислородсодержащих функциональных групп. Композит же Fe₃O₄-rGO демонстрирует полосы D и G при 1381 и 1580 см⁻¹, а величина I_D/I_G равна 0.76, т.е. после декорирования нанолистов восстановленного оксида графена наночастицами Fe₃O₄ она снизилась. Это означает, что между наночастицами Fe₃O₄ и восстановленным оксидом графена существует не только физическая адсорбция, но устанавливаются и химические взаимодействия.

Рентгено-дифракционный анализ – эффективный метод исследования изменений во внутренних слоях и кристаллических свойств синтезированных образцов. На рис. 2в дана рентгеновская дифрактограмма композита Fe₃O₄-rGO. Видно, что дифракционные пики наночастиц Fe₃O₄ при 32°, 36°, 37°, 44°, 52°, 57° и 64° для плоскостей (220), (311), (222), (400), (422), (511) и (440) находятся в хорошем согласии с гранецентричной кубической структурой шпинели (JCPDS card no. 65-3107). Существенно, что другие пики, например примесей, отсутствуют, что указывает на высокую фазовую чистоту кубического Fe₃O₄.

Морфологию восстановленного оксида графена и композита Fe₃O₄-rGO исследовали методом автоэлектронной сканирующей электронной микроскопии. Как видно на рис. 3, поверхность восстановленного оксида графена волнистая, со сморщенными краями. Напротив, поверхность композита Fe₃O₄-rGO показывает листы восстановленного оксида графена, декорированные наночастицами Fe₃O₄ сферической формы диаметром около 25 нм. Метод энергорассеивающей рентгеновской спектроскопии обнаружил в восстановленном оксиде графена только элементы

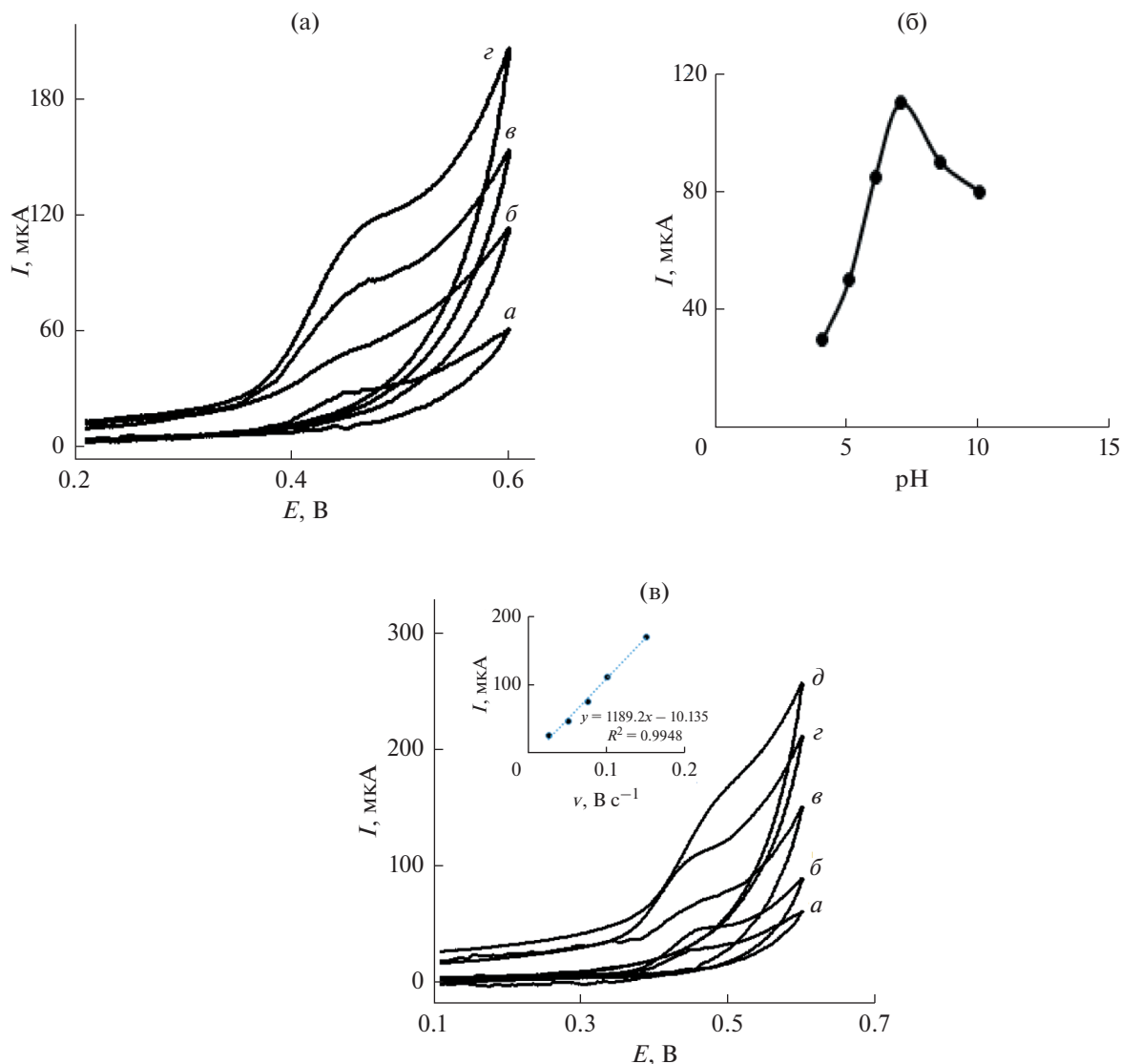


Рис. 4. (а) Циклические вольтамперограммы, записанные на угольно-пастовом электроде с чистой поверхностью (а), модифицированном Fe₃O₄ (б), модифицированном rGO (в) и модифицированном Fe₃O₄-rGO (г) в 0.1 М фосфатном буферном растворе (рН 7.0) и 0.1 М растворе КСl в присутствии 0.1 мМ бинафтола при скорости развертки потенциала 50 мВ с⁻¹. (б) Зависимость пикового тока от рН. (в) Циклические вольтамперограммы 0.01 мМ бинафтола в 0.1 М фосфатном буферном растворе (рН 7.0) и 0.1 М растворе КСl в качестве индифферентного электролита, снятые на угольно-пастовом электроде, модифицированном Fe₃O₄-rGO, при различной скорости развертки потенциала: (а) 25, (б) 50, (в) 75, (г) 100 и (д) 150 мВ с⁻¹. Врезка: зависимость пикового тока от скорости развертки потенциала.

С (68%) и О (28%), в то время, как наноккомпозит Fe₃O₄-rGO содержит С (22%), О (38%) и Fe (38%), подтверждая факт декорирования восстановленного оксида графена наночастицами Fe₃O₄.

Электрохимическое определение бинафтола

Электрохимическое поведение угольно-пастового электрода с чистой поверхностью и модифицированного восстановленным оксидом графена и наноккомпозитом Fe₃O₄-rGO исследовали

в отношении электрохимического окисления 0.1 мМ раствора бинафтола в 0.1 М фосфатном буферном растворе (рН 7.0) и 0.1 М растворе КСl, используя циклическую вольтамперометрию (рис. 4а). Видно, что пик тока окисления бинафтола выше всего на угольно-пастовом электроде с наноккомпозитом Fe₃O₄-rGO, т.е. комбинация наночастиц восстановленного оксида графена с наночастицами Fe₃O₄ существенно ускоряет окисление бинафтола. Это говорит о том, что π-π-стэкинг-взаимодействие (в спирали между

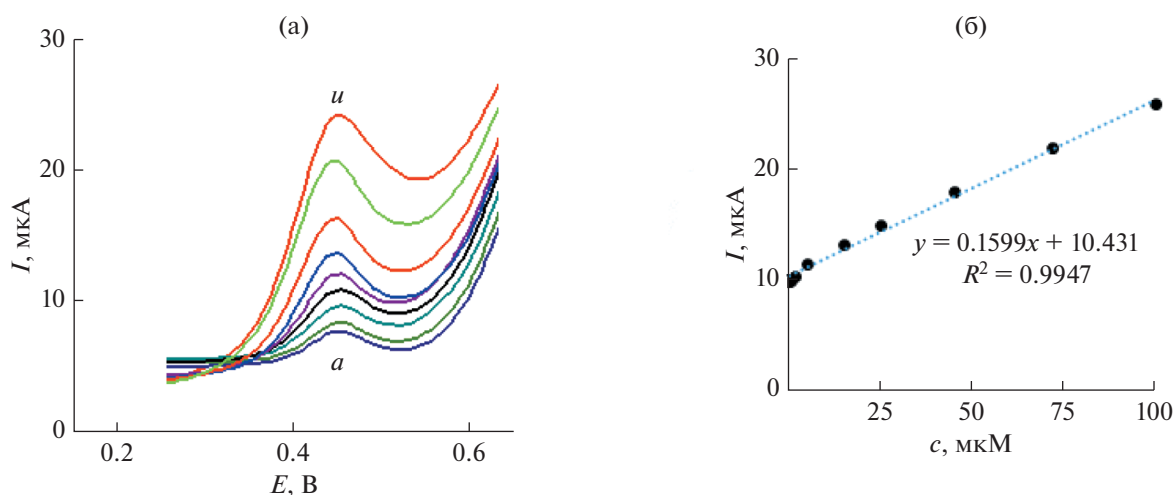


Рис. 5. (а) Дифференциальные импульсные вольтамперограммы, записанные на угольно-пастовом электроде, модифицированном $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-rGO}$, в 0.1 М фосфатном буферном растворе (рН 7.0) при добавлении порций раствора бинафтола, мкМ: (а) 0.1, (б) 0.5, (в) 1.5, (г) 5, (д) 15, (е) 25, (ж) 45, (з) 70 и (и) 100. (б) Зависимость пикового тока окисления бинафтола от его концентрации.

уложенными в стопку молекулами) между большой π -сопряженной структурой восстановленного оксида графена и бинафтолом и водородное связывание действуют эффективно.

Хорошо известно, что электрохимическое поведение бинафтола зависит от величины рН водного раствора. Поэтому мы исследовали влияние рН на электроокисление бинафтола на угольно-пастовом электроде с наноккомпозитом $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-rGO}$ в фосфатных буферных растворах с различными значениями рН (рис. 4б). Видно, что с ростом рН от 4.0 до 7.0 ток окисления бинафтола увеличивается, а при рН больше 7.0 он начинает снижаться. Поэтому величина рН 7.0 была выбрана как оптимальная, и дальнейшие исследования проводили именно при рН 7.0.

Было также исследовано влияние скорости развертки потенциала на ток окисления бинафтола. На рис. 4в представлен график соотношения между пиковым током и скоростью развертки потенциала в области от 25 до 150 mV s^{-1} . Видно, что между пиковым током окисления (I_{pa}) и скоростью развертки потенциала (ν) существует хорошее линейное соотношение (врезка на рис. 4в). Уравнение линейной регрессии таково: $I_{\text{pa}} (\mu\text{A}) = 1189.2\nu (\text{V s}^{-1}) - 10.1$ ($r^2 = 0.995$); оно указывает на протекание электрохимического процесса, контролируемого адсорбцией.

Подтверждение эффективности предложенного метода

Для определения бинафтола при возрастающей его концентрации был использован метод

дифференциальной импульсной вольтамперометрии в оптимальных условиях (0.1 М фосфатный буферный раствор, рН 7.0) (рис. 5а). Для области концентраций от 0.1 до 100 мкМ получено соотношение $I (\mu\text{A}) = 10.43 + 0.16 \times [\text{бинафтол}] (\mu\text{M})$ (рис. 5б) с коэффициентом корреляции 0.9947. Наименьшая определяемая концентрация (LOD) равняется 78 нМ с чувствительностью $160 \mu\text{A mM}^{-1}$, согласно следующему уравнению:

$$\text{LOD} = 2S_b/m, \tag{2}$$

где S_b – стандартное отклонение в холостом опыте, а m – наклон калибровочной кривой. Наименьшая определяемая концентрация бинафтола и ширина области линейности электродной функции сравнимы с таковыми для других электродов, разработанных для определения нафтолов (табл. 1) [33–40]. Легкость и простота процедуры изготовления сенсора на основе угольно-пастового электрода, модифицированного восстановленным оксидом графена, и его высокая чувствительность являются его преимуществом, когда речь идет об анализе реальных образцов.

Плазма содержит воду, электролиты (Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- и HCO_3^-), белки, растворенные газы, молекулы питательных элементов (глюкоза, аминокислоты) и отходы организма (мочевина и креатинин). По этой причине важно исследовать помехи определению бинафтола (10 мкМ) на угольно-пастовом электроде, модифицированном $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-rGO}$, в 0.1 М фосфатном буферном растворе (рН 7.0), такие как глюкоза (Glu, 5 мМ), мочевая кислота (UA, 200 мкМ), цистеин (Cys, 250 мкМ),

Таблица 1. Аналитические параметры вольтамперометрического определения бинафтола на различных модифицированных электродах

Электрод	Аналит	Область линейности, мкМ	LOD, нМ	Ссылка
TF/GCE ¹	2-нафтол	0.8–10	200	[33]
HIF SnO ₂ /GCE ²	1-нафтол	–	5	[34]
HS-β-CD/AuNPs/HNCMS/GCE ³	1-нафтол	2–150	1	[35]
HS-β-CD/AuNPs/HNCMS/GCE	2-нафтол	2–150	1.2	[35]
DNA/GCE ⁴	1-нафтол	0.01–1.1	5	[36]
Мезо-NiCo ₂ O ₄ /CPE ⁵	1-нафтол	0.02–20	7	[37]
Мезо-NiCo ₂ O ₄ /CPE	2-нафтол	0.02–300	7	[37]
CPT-BDDE ⁶	1-нафтол	0.2–3.85	50	[38]
CPT-BDDE	2-нафтол	0.2–3.85	100	[38]
NH ₂ -SBA15/CPE ⁷	1-нафтол	0.01–1	1	[39]
P3MT-нано-Au/GCE ⁸	1-нафтол	0.7–150	100	[40]
P3MT-нано-Au/GCE	2-нафтол	0.7–150	300	[40]
Fe ₃ O ₄ -rGO/CPE	бинафтол	0.1–100	78	Настоящая работа

Примечания:

¹Стеклоуглеродный электрод, модифицированный мембраной Tosflex.²Стеклоуглеродный электрод, модифицированный нанокластерами SnO₂ с высокими индексами {2,2,1}.³Стеклоуглеродный электрод, модифицированный наночастицами золота/полыми допированными азотом углеродными микросферами, функционализированными тиолированным β-циклодекстрином.⁴Стеклоуглеродный электрод, модифицированный денатурированной ДНК.⁵Угольно-пастовый электрод, модифицированный упорядоченными мезопористыми наносферами NiCO₂O₄.⁶ Катодно-восстановленный алмазный электрод, допированный бором.⁷Угольно-пастовый электрод, функционализированный мезопористым амино-силикагелем SBA-15.⁸Стеклоуглеродный электрод, модифицированный поли(3-метилтиофен)-нано-Au.**Таблица 2.** Определение бинафтола в нескольких образцах на угольно-пастовом электроде, модифицированном Fe₃O₄-rGO

Образец	Введено, мкМ	Найдено, мкМ	Средний % извлечения
Фосфатный буфер	10.00	9.87	98.7 ± 4.3
Плазма крови	10.00	10.47	104.7 ± 5.4
Инсектицид (Common)	10.00	9.28	92.8 ± 3.8

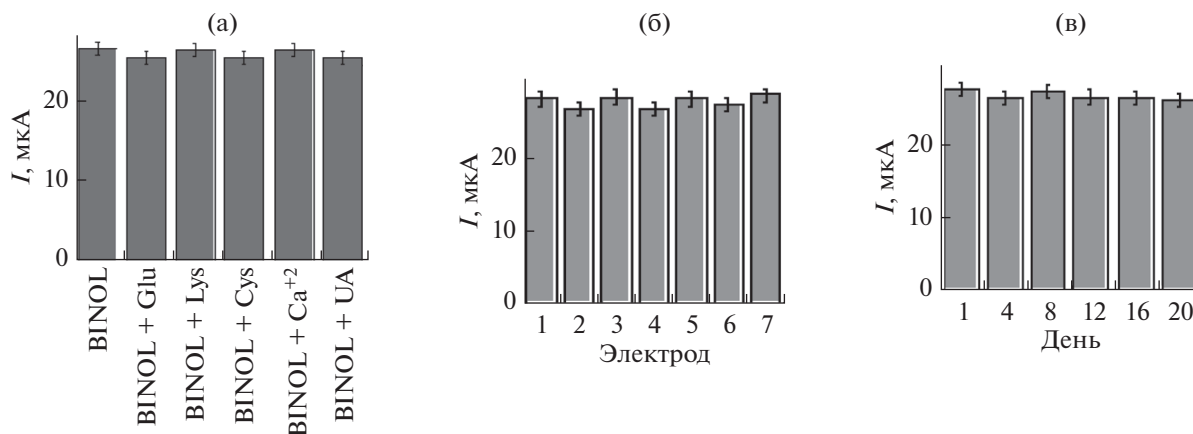


Рис. 6. (а) Определение тока окисления бинафтола (10 мкМ) в отсутствие и в присутствии различных потенциальных помех. (б) Воспроизводимость изготовления электрода для определения бинафтола в его 10 мкМ растворе. (в) Оценка стабильности сенсора при определении бинафтола (10 мкМ) за период 20 дней.

лизин (Lys, 1 мМ), Ca^{2+} (5 мМ), K^+ (5 мМ), Na^+ (130 мМ), Mg^{2+} (100 мкМ). Результаты (рис. 6а) показывают, что перечисленные соединения не мешают вольтамперометрическому определению бинафтола на угольно-пастовом электроде, модифицированном наноккомпозитом $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-rGO}$.

Воспроизводимость изготовления электрода для определения бинафтола можно выразить через относительное стандартное отклонение; оно равняется 4.3% при концентрации бинафтола 10 мкМ (рис. 6б). Долговременную стабильность сенсора оценивали после его хранения в течение 20 дней при температуре 4°C : снижение тока в 10 мкМ растворе бинафтола составило 6.9% (рис. 6в).

Точность предложенного метода оценивали, проводя эксперименты “введено–найдено” по извлечению введенного в раствор аналита (по методу стандартных добавок). К 0.1 М фосфатному буферному раствору, рН 7.0, добавляли известное количество чистого бинафтола, плазмы крови человека и инсектицида (Common). Были измерены средняя степень извлечения и ее относительное стандартное отклонение: соответственно, 92.8–104.7 и 3.8–5.4% (табл. 2). Эти результаты показывают, что предложенный метод способен точно определить любое малое изменение концентрации бинафтола в растворе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан легкий метод синтеза восстановленного оксида графена (rGO) и его наноккомпозита с наночастицами Fe_3O_4 . Поверхность электрода с нанесенным наноккомпозитом $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-rGO}$ демонстрирует интенсивное электрохимическое окисление бинафтола благодаря своей большой

удельной площади и высокой электропроводности, с наименьшей определяемой концентрацией 78 нМ и областью линейности электродной функции 0.1–100 мкМ. Этот электрохимический сенсор на основе $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-rGO}$ обладает высокими чувствительностью, стабильностью и воспроизводимостью. Более того, данный подход к определению бинафтола имеет следующие преимущества: простота оборудования, отсутствие необходимости хроматографического разделения, потребность лишь в дешевых и коммерчески доступных реактивах. Все это делает его весьма перспективным для определения бинафтола в реальных образцах.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Busca, G., Berardinelli, S., Resini, C., and Arrighi, L., Technologies for the removal of phenol from fluid streams, *J. Hazard. Mater.*, 2008, vol. 160, p. 265.
2. Ankireddy, A.R., Paidikondala, K., Gundla, R., Balaraju, T., Pagadala, R., and Banothu, V., Synthesis of new chiral @-бинафтол derivatives under microwave irradiation and evaluation of their antibacterial and α -glucosidase inhibitory activity, *Chem. Select*, 2019, vol. 4, p. 5563.
3. Rajakumar, P., Selvam, S., Shanmugaihb, V., and Mathivanan, N., Synthesis and antibacterial activity of some novel chiral fluorophoric bicyclic macrocycles, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2007, vol. 17, p. 5270.
4. Rajakumar, P., Raja, R., Selvam, S., Rengasamy, R., and Nagaraj, S., Synthesis and antibacterial activity of some novel imidazole-based dicationic quinolino-

- phanes, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2009, vol. 19, p. 3466.
5. Thirunarayanan, A., Raja, S., Mohanraj, G., and Rajakumar, P., Synthesis of chiral core based triazole dendrimers with *m*-terphenyl surface unit and their antibacterial studies, *RSC Adv.*, 2014, vol. 4, p. 41778.
 6. Jayanthi, M. and Rajakumar, P., Modulation of microbiota as treatment for intestinal inflammatory disorders, *Int. J. Eng. Sci.*, 2016, vol. 3, p. 127.
 7. Vidal, M., Elie, C.R., Campbell, S., Claing, A., and Schmitzer, A.R., Amphiphilic designer nano-carriers for controlled release: from drug delivery to diagnostics, *Med. Chem. Commun.*, 2014, vol. 5, p. 436.
 8. Ashok, D., Shrivani, D., Sarasija, M., and Sudershan, K., Synthesis of *Z*-di/tetra/hexa/ydrodinaphtho[2,1-*b*:1',2'-*d*][1,6]dioxacycloalkenes via microwave-accelerated ring closing metathesis and their antimicrobial activity, *Russ. J. Gen. Chem.*, 2015, vol. 85, p. 1152.
 9. Amirighadi, S., Raof, J.B., Chekin, F., and Ojani, R., A sensitive voltammetric detection of pramipexole based on 1,1,3,3-tetramethylsilazanecarbon nanotube modified electrode, *Mater. Sci. Eng. C*, 2017, vol. 75, p. 784.
 10. Hasanzadeh, M., Karimzadeh, A., Shadjiou, N., Mokhtarzadeh, A., Bagheri, L., Sadeghi, S., and Mahboob, S., Graphene quantum dots decorated with magnetic nanoparticles: synthesis, electrodeposition, characterization and application as an electrochemical sensor toward determination of some amino acids at physiological pH, *Mater. Sci. Eng. C*, 2016, vol. 68, p. 814.
 11. Wu, T., Cai, X., Tan, S., Li, H., Liu, J., and Yang, W., Adsorption characteristics of acrylonitrile, *p*-toluenesulfonic acid, 1-naphthalenesulfonic acid and methyl blue on graphene in aqueous solutions, *Chem. Eng. J.*, 2011, vol. 17, p. 144.
 12. Pavagadhi, S., Tang, A.L.L., Sathishkumar, M., Loh, K.P., and Balasubramanian, R., Removal of microcystin-LR and microcystin-RR by graphene oxide: adsorption and kinetic experiments, *Water Res.*, 2013, vol. 47, p. 4621.
 13. Cai, N. and Larese-Casanova, P., Sorption of carbamazepine by commercial graphene oxides: a comparative study with granular activated carbon and multi-walled carbon nanotubes, *J. Colloid Interf. Sci.*, 2014, vol. 426, p. 152.
 14. Zhao, G.X., Li, J.X., Ren, X.M., Chen, C.L., and Wang, X.K., Few-layered graphene oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management, *Environ. Sci. Technol.*, 2011, vol. 45, p. 10454.
 15. Fu, Y., Wang, J.Y., Liu Q.X., and Zeng H.B., Water-dispersible magnetic nanoparticle-graphene oxide composites for selenium removal, *Carbon*, 2014, vol. 77, p. 710.
 16. Cohen-Tanugi, D. and Grossman, J.C., Water desalination across nanoporous graphene, *Nano Lett.*, 2012, vol. 12, p. 3602.
 17. Hu, M. and Mi, B.X., Enabling graphene oxide nanosheets as water separation membranes, *Environ. Sci. Technol.*, 2013, vol. 47, p. 3715.
 18. Gupta, V.K., Atar, N., Yola, M.L., Ustundag, Z., and Uzun, L., A novel magnetic Fe@Au core-shell nanoparticles anchored graphene oxide recyclable nanocatalyst for the reduction of nitrophenol compounds, *Water Res.*, 2014, vol. 48, p. 210.
 19. Huang, X., Wang, L.Y., Zhou, J.Z., and Gao, N.Y., Photocatalytic decomposition of bromate ion by the UV/P25-graphene processes, *Water Res.*, 2014, vol. 57, p. 1.
 20. Robinson, J.T., Perkins, F.K., Snow, E.S., Wei, Z., and Sheehan, P.E., Reduced graphene oxide molecular sensors, *Nano Lett.*, 2008, vol. 8, p. 3137.
 21. Anh Thu, N.T., Van Duc, H., Hai Phong, N., Duc Cuong, N., Vuong Hoan, N.T., and Quang Khieu, D., Electrochemical determination of paracetamol using Fe₃O₄/reduced graphene-oxide-based electrode, *J. Nanomater.*, 2018, vol. 2018, p. 1.
 22. Yu, L., Wu, H., and Wuetal, B., Magnetic Fe₃O₄-reduced graphene oxide nanocomposites-based electrochemical biosensing, *Nano-Micro Lett.*, 2014, vol. 6, p. 258.
 23. Fu, R. and Zhu, M., Synthesis and characterization of structure of Fe₃O₄@graphene oxide nanocomposites, *Adv. Compos. Lett.*, 2016, vol. 25, p. 143.
 24. Thangamuthu, M., Yu Hsieh, K., Kumar, P.V., and Chen, G.Y., Graphene and graphene-oxide-based nanocomposite platforms for electrochemical biosensing applications, *Int. J. Mol. Sci.*, 2019, vol. 20, p. 2975.
 25. Suhanto, R.N., Rahmawati, R., Setyorini, D.A., Noviantri, I., and Yuliart, B., Modified working electrode by magnetite nanocomposite for electrochemical sensor application, *Mater. Sci. Eng.*, 2018, vol. 367, p. 012054.
 26. Rani, G.J., Babu, K.J., and Rajan, M.J., *Watsonia meriana* flower like Fe₃O₄/reduced graphene oxide nanocomposite for the highly sensitive and selective electrochemical sensing of dopamine, *J. Alloys Compd.*, 2016, vol. 688, p. 500.
 27. Li, L., Gao, P., Gai, S., He, F., Chen, Y., Zhang, M., and Yang, P., Ultra small and highly dispersed Fe₃O₄ nanoparticles anchored on reduced graphene for supercapacitor application, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 190, p. 566.
 28. Sun, Y., Zhang, W., Yu, H., Hou, C., Li, D., Zhang, Y., and Liu, Y., Controlled synthesis various shapes Fe₃O₄ decorated reduced graphene oxide applied in the electrochemical detection. *J. Alloys Compd.*, 2015, vol. 638, p. 182.
 29. Zhang, X., Jiang, B., Xie, Y., and Du, F., One-pot hydrothermal synthesis of Fe₃O₄/reduced graphene oxide nanocomposite for enhanced lithium storage, *Indian J. Chem.*, 2014, vol. 53A, p. 265.
 30. Nikkiah, Sh., Tahermansouri, H., and Chekin F., Synthesis, characterization, and electrochemical properties of the modified graphene oxide with 4,4'-methylenedianiline, *Mater. Lett.*, 2018, vol. 211, p. 323.
 31. Zareyy, B., Chekin, F., and Fathi, Sh., NiO/porous reduced graphene oxide as active hybrid electrocatalyst

- for oxygen evolution reaction, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 333.
32. Hazhir, N., Chekin, F., Raoof, J.B., and Fathi, Sh., Porous reduced graphene oxide/chitosan-based nano-carrier for delivery system of doxorubicin, *RSC Adv.*, 2019, vol. 9, p. 30729.
33. Tsai, M.Ch., Electrochemical detection of 2-naphthol at a glassy carbon electrode modified with Tosflex film, *Electroanal.*, 2007, vol. 19, p. 1315.
34. Zhao, G., Liu, M., Li, F., Qiao, J., and Zhao, S., Highly sensitive electrochemical determination of 1-naphthol based on high-index facet SnO₂ modified electrode, *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 83, p. 478.
35. Zhu, G., Gai, P., Yang, Y., Zhang, X., and Chen, J., Electrochemical sensor for naphthols based on gold nanoparticles/hollow nitrogen-doped carbon microsphere hybrids functionalized with SH- β -cyclodextrin, *Anal. Chim. Acta*, 2012, vol. 723, p. 33.
36. Zhao, J., Hu, G.Z., Yang, Z.S., and Zhou, Y.Y., Determination of 1-naphthol with denatured DNA-modified pretreated glassy carbon electrode, *Anal. Lett.*, 2007, vol. 40, p. 459.
37. Zhang, J., Mei, Q., Ding, Y., Guo, K., Yang, X., and Zhao, J., Ordered mesoporous NiCo₂O₄ nanospheres as a novel electrocatalyst platform for 1-naphthol and 2-naphthol individual sensing application, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, vol. 9, p. 29771.
38. Brocenschi, R.F., Silva, T.A., Lourencao, B.C., Fati-bello-Filho, O., and Rocha-Filho, R.C., Use of a boron-doped diamond electrode to assess the electrochemical response of the naphthol isomers and to attain their truly simultaneous electroanalytical determination, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 243, p. 374.
39. Zheng, X., Duan, Sh., Liu, Sh., Wei, M., Xia, F., Tian, D., and Zhou, Ch., Sensitive and simultaneous method for the determination of naphthol isomers by an amino-functionalized, SBA-15-modified carbon paste electrode, *Anal. Methods*, 2015, vol. 7, p. 1.
40. Li, L., Liu, E., Wang, X., Chen, J., and Zhang, X., Simultaneous determination of naphthol isomers at poly(3-methylthiophene)-nano-Au modified electrode with the enhancement of surfactant, *Mater. Sci. Eng. C*, 2015, vol. 53, p. 36.