

Колориметрическое определение 1-нафтола на полиметакрилатном сенсоре

Бато Митупов¹, Дарья Кузнецова², Никита Кожемякин¹, Олег Роор³, Александр Стукалов⁴, Михаил Гавриленко^{2*}

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Российская Федерация; bcm1@tpu.ru

²Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Российская Федерация; dce@mail.tsu.ru

³Сургутский государственный университет, Сургут, Российская Федерация; olg_roor@mail.ru

⁴Алтайский государственный университет, Барнаул, Российская Федерация; stukalov.62021@asu.ru

*Корреспонденция: dce@mail.ru

Цитирование: Митупов, Б., Кузнецова, Д., Кожемякин, Н., Роор, О., Стукалов, А., Гавриленко, М. (2026).

Колориметрическое определение 1-нафтола на полиметакрилатном сенсоре. Вестник ЕНУ имени Л.Н. Гумилева. Серия: Химия. География, 154(1), 60-74. <https://doi.org/10.32523/3107-278X-2026-154-1-60-74>

Академический редактор: Э.Е. Копишев

Поступила: 10.01.2026

Исправлена: 09.02.2026

Принята: 04.03.2026

Опубликована: 31.03.2026



Copyright: © 2026 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY NC) license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Аннотация. Разработан способ внелабораторного определения продукта деструкции карбаматных пестицидов с использованием колориметрического полиметакрилатного сенсора, что обеспечивает портативность и оперативность анализа. 1-нафтол экстрагируют в объем сенсора с последующим колориметрическим определением его количества по цифровому изображению. Цифровые изображения сенсора преобразуют в красные, зеленые и синие (RGB) каналы цветовых координат с помощью смартфона, затем используют алгоритм обработки цветного изображения, который вычисляет среднее значение ΔE цветовых координат RGB. Экспериментально подтверждена принципиальная возможность использования полиметакрилатной матрицы в качестве аналитической среды для тест-систем и цифровой колориметрии при определении 1-нафтола. Показано, что модифицированные полимерные прозрачные сенсоры размером 4,0×4,0 мм обеспечивают оптимальное сочетание экстракционной способности и оптических характеристик. Способ использования ПММ показал достаточную для большинства определений чувствительность с пределом обнаружения 0,1 мг/кг и линейным диапазоном 0,5–8,0 мг/кг для визуального определения и 0,2–16,0 мг/кг для цифрового колориметрического определения.

Ключевые слова: полиметакрилатная матрица; 1-нафтол; колориметрия; твердофазная экстракция; диазотирование

1. Введение

Использование пестицидов существенно расширяется одновременно с повышением качества сельскохозяйственной продукции; тем не менее, токсичность пестицидов и их остатков остается серьезной проблемой. Карбаматные пестициды (КП) широко используются для борьбы с вредителями в сельском хозяйстве, являются одними из самых токсичных пестицидов и относятся к I классу опасности для человека (Gupta, 2014; WHO, 2009). КП запрещены в Европейском союзе, США и Канаде, в России

действующее вещество разрешено только для обработки семян на специализированных предприятиях (Dias et al., 2015; Sahana et al., 2018). Однако, в ряде стран Центральной Азии и Юго-Восточной Азии которые являются экспортерами больших объемов сельскохозяйственной продукции, КП продолжают использовать. При невозможности отказа от них, актуальным является внелабораторный мониторинг остаточных концентраций пестицидов в продуктах питания. Исследования показали, что КП имеют умеренно длительный период полураспада в почве, их миграция в почве загрязняет грунтовые воды (Sharma et al., 2015). Кислотность почвы является одним из основных факторов, определяющих стойкость пестицидов, которые более стабильны в кислых почвах, чем в нейтральных или щелочных почвах (Kunpatee et al., 2022; Samsidar et al., 2018). Продукты деструкции могут загрязнять водные ресурсы, такие как пруды, озера, бассейны, реки, ручьи и питьевые грунтовые воды (Bazrafshan et al., 2017; ALOthman et al., 2022; Bordbar et al., 2020). Следовательно, поступление продуктов трансформации КП в организм человека может быть не только при их наличии в сельскохозяйственных продуктах (AlFaris et al., 2020; Rahmani et al., 2018; Chowdhury et al., 2013), но также и в почвах и водах.

Для обнаружения остатков КП, основным из которых является 1-нафтол, используют лабораторные методы, например, газовую хроматографию (Cavaliere et al., 2012; Deng et al., 2022), ВЭЖХ (Fiori et al., 2024; Habila et al., 2022) с тандемным масс-спектрометрическим детектором (Huang et al., 2019; Hashemi et al., 2019; Ahn et al., 2021). Хроматографические методы являются селективными и надежными, но с разработкой новых чувствительных сенсорных материалов также стали обширно применять электрохимические и оптические сенсорные системы (Kunpatee et al., 2023; Liu et al., 2012; Moraes et al., 2009; Khosropour et al., 2025).

Спектроскопические методы также применяют для определения 1-нафтола и включают в себя спектрофотометрию (Ahmadi et al., 2024; Peng et al., 2022), колориметрию (Lee et al., 2018; Jing et al., 2021; Lee et al., 2024), флуориметрию (Bordbar et al., 2020; Vvargavi et al., 2006; Shahdost-fard et al., 2021) и рамановскую спектроскопию (Adhikari et al., 2024; Joshi et al., 2023). Эти методы имеют ряд ограничений, включая сложную подготовку образцов, необходимость лабораторного оборудования и трудности внелабораторного использования (Armenta et al., 2008). Колориметрический сенсор является актуальным внелабораторным решением для преодоления этих ограничений, которое обладает простотой, портативностью и удобством использования. Аналиты могут быть обнаружены по изменению цвета сенсора, возникающему в результате химических реакций между специфическим реагентом и целевыми аналитами (Lee et al., 2024). Определение спектрофотометрическим методом зачастую проводят, связывая 1-нафтол в окрашенный комплекс. Например, в работе (Dhahir et al., 2015) использовали *p*-аминофенол в качестве реагента, который соединяется с 1-нафтолом в щелочной среде карбоната натрия для получения окрашенных в синий цвет комплексов с максимумом поглощения при 637 нм. Результаты также можно наблюдать невооруженным глазом, что облегчает внелабораторные измерения. Таким образом, этот метод становится интересным для скрининга остатков пестицидов в фруктах (Huang et al., 2019).

Основной проблемой является небольшая растворимость КП <1 % в воде и необходимость гидролиза для полного перевода аналита в анализируемый раствор. Вследствие этого существующие процедуры экстракции предполагают использование органических растворителей, таких как метанол (Khosropour et al., 2025), этанол (Soltani-Shahrivar et al., 2019), ацетонитрил (Soulis et al., 2020). Например, в работе (Suk-in et al., 2024) определение карбаматного пестицида по 1-нафтолу включало экстракцию из образцов сельскохозяйственных продуктов, оставляя сначала в хлороформе на сутки, после чего удаляли хлороформ роторным испарителем и добавляли этанол для повторной экстракции. Вследствие использования токсичных органических растворителей, реагентов и образования опасных отходов, эти методы не включены в направление «зеленой химии», поскольку это противоречит рекомендациям по экологически чистой аналитической химии (Chemat et al., 2019).

В настоящее время предложены альтернативные методы, в основном ориентированные на миниатюризацию экстракционной системы и твердофазную экстракцию (ТФЭ).

Способность полиметакрилатной матрицы (ПММ) как твердофазного экстрагента позволяет экстрагировать 1-нафтол в объем сенсора с последующим колориметрическим определением его количества по цифровому изображению. Такие колориметрические сенсоры, основанные на изменении цвета ПММ в результате специфичных химических реакций, ранее предложены для обнаружения тетрациклина (Saranchina et al., 2025), антиоксидантов (Gavrilenko et al., 2016) и микроэлементов (Gavrilenko et al., 2017) в образцах пищевых продуктов. Цифровые изображения сенсора преобразуют в красные, зеленые и синие (RGB) каналы цветовых координат с помощью смартфона, затем используют алгоритм обработки цветного изображения, который вычисляет среднее значение цветовых координат RGB (Rakkun et al., 2022; Supharoek et al., 2022; Raja et al., 2023).

Цель работы – изучение колориметрического аналитического сигнала колориметрического сенсора для определения 1-нафтола во фруктах с помощью смартфона.

2. Материалы и методы

2.1. Гидролиз карбаматных пестицидов до 1-нафтола

В качестве образцов карбаматного пестицида использованы карбарил и карбофуран, для гидролиза (рисунок 1а) 10 мг пестицида растворяют в 5 мл этанола, затем добавляют 2 мл 0,1 М NaOH. Полученную смесь нагревают до 65 °С в течение 15 минут для обеспечения гидролиза, затем охлаждают до комнатной температуры. После этого гидролизованный раствор нейтрализуют 0,1 М раствором HCl до pH 4–5, затем доводят объем до 50 мл. Аликвоту раствора 5 мл переносят в стакан объемом 50 мл, затем туда помещают бесцветную прозрачную пластинку ПММ на 40 мин при перемешивании. Пластинку сенсора с экстрагированным 1-нафтолом извлекают и переносят в слабокислый раствор диазотированной сульфаниловой кислоты, которая взаимодействует с 1-нафтолом с образованием продукта азосочетания п-(4-гидрокси-1-нафтилазо)бензолсульфоновой кислоты (4-ГНБС) (рисунок 1б) (Quintero et al., 1988). После реакции между диазотированной сульфаниловой кислотой (ДСК) и экстрагированным в ПММ 1-нафтолом наблюдают появление красно-оранжевой окраски колориметрического сенсора (Рисунок 1в, г). Спектрофотометрическое определение проводят при 475 нм в области максимума поглощения образующегося азосоединения. Общая схема определения представлена на рисунке 2.

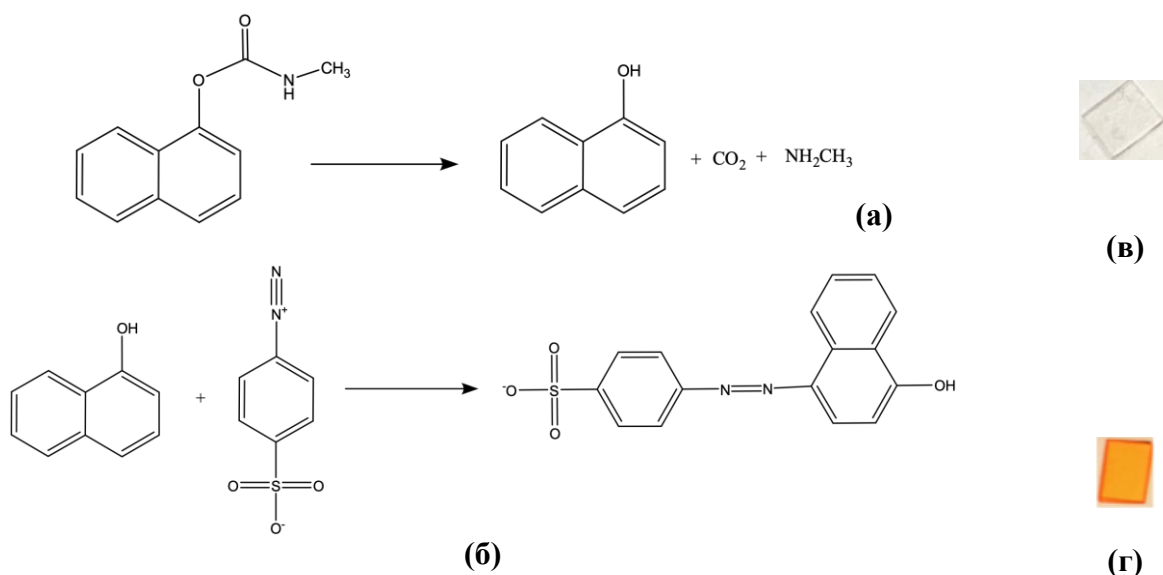


Рисунок 1. Схема гидролиза карбаматного пестицида карбарила (а) и диазотирования 1-нафтола (б) с соответствующим изображением ПММ сенсора (в, г)



Рисунок 2. Схема колориметрического определения карбарила по 1-нафтолу с использованием ПММ

Для подготовки образца в пробирку к 2 г кожуры апельсина или винограда добавляли 1,0 см³ этанола и встряхивали в течение 15 минут без нагревания. Затем добавляли 1,0 см³ 0,1 М NaOH и смесь нагревали при 65 °С в течение 15 мин для гидролиза КП в 1-нафтол. После этого стабилизировали рН 4,5–5,5 внесением 1,0 мл 0,1 М HCl. При использовании метода стандартных добавок растворы 1-нафтола с точной концентрацией вносили непосредственно в исходный образец. Исходную пластинку ПММ помещали в гидролизованный раствор на 30 минут при комнатной температуре 17–28 °С, затем извлекали, протирали фильтровальной бумагой и опускали в раствор диазотированной сульфаниловой кислоты до появления красно-оранжевой окраски.

Для обеспечения стандартных условий детектирования с использованием смартфона изображение ПММ сканировали камерой смартфона на поверхности фона белого цвета с расстояния 15–20 см. Интенсивность цвета колориметрической чувствительной области измеряли с помощью программного обеспечения для анализа цвета ColorGrab. Полученные результаты по содержанию 1-нафтола пересчитывали на исходное содержание пестицида согласно стехиометрии реакции гидролиза.

2.2. Реактивы

В работе использован порошок карбарила (1-нафтил-N-метилкарбамат, Wuxi Admas Technology Co. Ltd.), фосфатный буферный раствор, гидроксид натрия и соляная кислота (Химмедснаб, Россия); хлороформ и нитрит натрия (Sigma-Aldrich, Laborchemikalien GMBH). Все химические реагенты использованы в полученном виде без дополнительной очистки.

Для приготовления диазотированной сульфаниловой кислоты 50 мг сульфаниловой кислоты (Вектон, Россия) растворяли в 10 мл дистиллированной воды. Раствор переносили в мерную колбу 50 мл, затем добавляли по 3 мл 0,1 М соляной кислоты и 1 М раствора нитрита натрия. Полученный раствор хранили в холодильнике +6 °С.

2.3. Оборудование

Изучение оптических свойств ПММ проводили с использованием сканирующего спектрофотометра Shimadzu UV-1800 (Shimadzu, Япония). Пластинки ПММ с экстрагированным 1-нафтолом, полученные после контакта с раствором гидролизованного КП, сканировали на камеру смартфона iPhone XR, затем анализировали изменение цветовых каналов R, G, B и $\Delta E = \sqrt{\Delta R^2 + \Delta G^2 + \Delta B^2}$ цифрового изображения сенсора в программе ColorGrab V.9.3.2.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Оптимизация твердофазной экстракции 1-нафтола в ПММ

Оптимизация твердофазной экстракции 1-нафтола в ПММ проведена по параметрам pH и времени контакта сенсора с раствором. Поверхностные функциональные группы, включая C–O–C и C=O, в кислой среде протонируются, что создает локальный положительный заряд. В результате электростатического взаимодействия, локальный положительный заряд поверхности ПММ является центром связывания и индуцирует взаимодействие неподеленной электронной пары кислорода гидроксильной группы или избытка электронной плотности бензольного кольца. Такое электростатическое взаимодействие между функциональными группами ПММ и 1-нафтола зависит от σ^* - π связывания и приводят к усилению экстракции 1-нафтола на поверхности ПММ. Проведенные исследования выявили прямую зависимость между продолжительностью ТФЭ и количеством экстрагированного 1-нафтола.

На основе результатов однофакторных экспериментов, построена поверхность отклика для определения взаимного влияния различных условий экстракции с использованием ANOVA и оптимизации твердофазной экстракции 1-нафтола в ПММ с использованием метода Бокса-Бенкена (Sattler et al., 2025). Экспериментальные данные с базовой концентрацией 1-нафтола 1,0 мг/л обработаны с помощью уравнения полиномиальной регрессии, результирующая поверхность представлена на рисунке 3. Параметры pH 1–14, и время контакта 2–40 мин использованы в качестве регрессионных факторов, влияющих на оценку величины экстракции 1-нафтола. Чувствительность определения непрерывно возрастала до 25–30 минут, после чего колориметрический сигнал (A) стабилизировался. Величина pH пробы определяет полноту экстракции 1-нафтола и непосредственно влияет на экстракционную способность поверхности ПММ и дальнейшую диффузию в твердую полимерную фазу (Gavrilenko et al., 2018). На Рисунке 3 показано влияние pH на эффективность экстракции, где максимум достигнут в диапазоне pH 5–6.

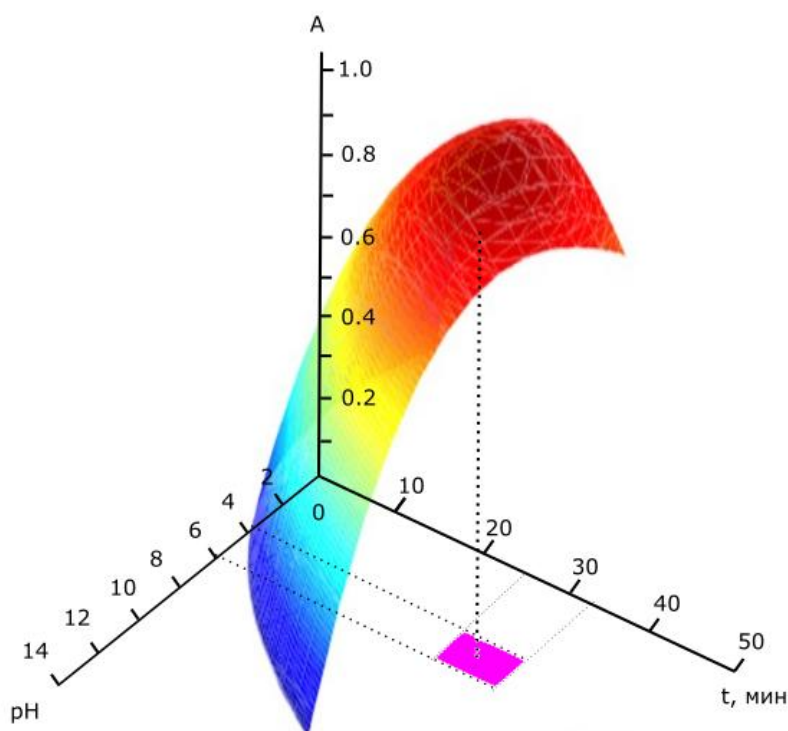


Рисунок 3. Поверхность Бокса-Бенкена для оптимизации твердофазной экстракции 1-нафтола в объем ПММ

Это свидетельствует о зависимости экстракции и концентрирования 1-нафтола в ПММ от величины протонирования поверхности ПММ в кислой среде и, соответственно, электростатических взаимодействий локального положительного заряда с отрицательно заряженными фрагментами 1-нафтола. С увеличением pH протонирование поверхности ПММ

уменьшилось, что снизило разность заряда между карбонильными группами поверхности ПММ и бензольным кольцом 1-нафтола, следовательно, увеличило аналитический отклик сенсора. Дальнейший сдвиг рН в щелочную среду привел к снижению сигнала сенсора, вероятно, за счет сдвига равновесия адсорбционной стадии накопления 1-нафтола на поверхности ПММ в сторону десорбции обратно в раствор.

Сравнение расчетного значения критерия Фишера с табличным показало адекватность регрессионной модели для определения 1-нафтола (т.к. $F_{\text{эсп}} < F_{\text{табл}}$) для линейного диапазона 0,2–16,0 мг/кг. Установлены основные метрологические характеристики колориметрической методики количественного определения содержания 1-нафтола в образцах винограда и апельсина (Таблица 1) в соответствие с действующим нормативным документом (Santana et al., 2022).

Таблица 1. Значения показателей точности (σ_r , %), повторяемости (σ_R , %), лабораторной ($\pm\Delta_c$, %) и внутрилабораторной ($\pm\Delta$, %) прецизионности при определении 1-нафтола ($P=0,95$, $n=3$, $L=12$)

C, мг/кг	σ_r , %	σ_R , %	$\pm\Delta_c$, %	$\pm\Delta$, %
0,2	8	9	17	30
1,0	7	7	6	15
5,0	3	3	5	8
10,0	3	3	5	8
15,0	6	6	6	13

Таким образом, при определении 1-нафтола колориметрическим методом показатель точности не превышает 15 % в области линейного диапазона. Указанные показатели качества результатов анализа являются установленными характеристиками погрешности для совокупности результатов анализа, полученных при соблюдении требований методики при ее реализации в отдельной лаборатории.

3.2. Исследование мешающего влияния компонентов реальных объектов

Разработанный ПММ сенсор использовали для количественного определения 1-нафтола в фруктах, матрица которых содержит другие компоненты, в основном, витамины, органические соединения и микроэлементы. Для оценки мешающего влияния исследованы интерферирующие вещества растительной матрицы (органические компоненты: глюкоза, аскорбиновая кислота, пектин и яблочная кислоты; катионы: Na^+ , Zn^{2+} , Cu^{2+} и K^+), которые могут повлиять на обнаружение 1-нафтола в образцах реальных фруктов, для оценки селективности этой системы. Мешающие компоненты вводили в соотношении 100:1 для органических веществ и 10:1 для катионов металлов. Результаты влияния мешающих веществ на аналитический сигнал 1-нафтола, представленные на рисунке 4, не демонстрируют существенного различия в изменении интенсивности сигнала для компонентов матрицы объекта.

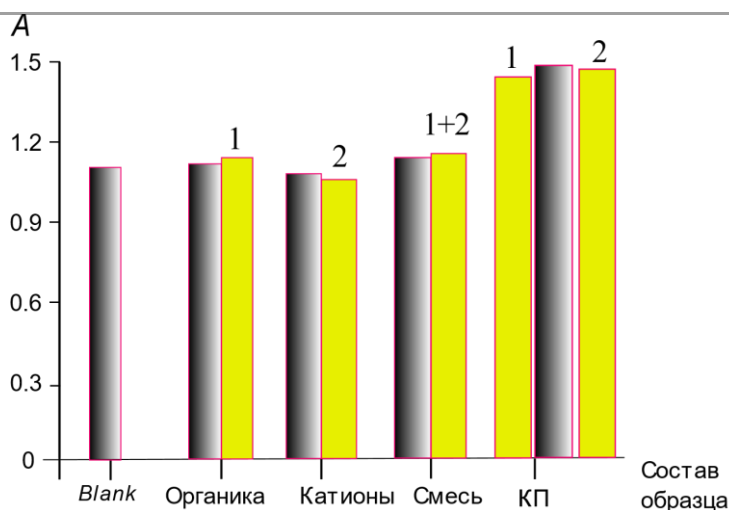


Рисунок 4. Влияние присутствия органических веществ (1), катионов (2) и присутствия второго карбаматного пестицида на определение 1-нафтола

Полученные данные подтверждают селективность разработанного метода по отношению к 1-нафтолу. Однако, поскольку 1-нафтол образуется из карбаматных пестицидов, их совместное присутствие вносит суммарный вклад в определяемое количество 1-нафтола. Цветовая диаграмма для колориметрического определения 1-нафтола с использованием ПММ в кожуре апельсина представлена на рисунке 5.



Рисунок 5. Цветовая шкала для колориметрического определения 1-нафтола с использованием ПММ

Разработанный ПММ применен в качестве колориметрического сенсора для скрининга 1-нафтола. Воспроизводимость сенсорной системы исследовали путем анализа изменения интенсивности цвета (ΔE) в колориметрической чувствительной области. Цветовая диаграмма и линейная зависимость между интенсивностью окраски и концентрацией 1-нафтола показали линейное увеличение интенсивности цвета с возрастанием концентрации, а линейность наблюдали в диапазоне 0,02–16 мг/кг с коэффициентом R^2 0,987 (рисунок 6). Таким образом, сенсор показал себя достаточно чувствительным и эффективным для обнаружения 1-нафтола в образцах фруктов, для которых требуется пороговый уровень 0,1 мг/кг в пересчете на общую массу образца.

Изменение интенсивности каждого канала цвета R, G, B при различных концентрациях 1-нафтола линейное в более узком диапазоне видимой области спектра от 0,5 до 8 мг/кг (Рисунок 7). Вероятно, это связано с использованием в качестве добавки карбарила, который гидролизует до 1-нафтола с появлением дополнительных погрешностей, связанных с эффективностью твердофазной экстракции.

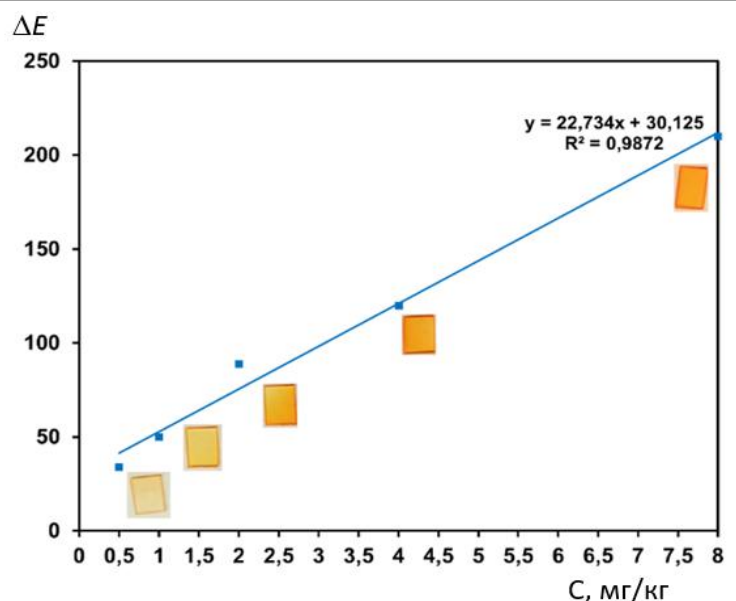


Рисунок 6. Градуировочный график для спектрофотометрического определения 1-нафтола в сравнении с изменением интенсивности цвета ΔE с использованием сенсора ПММ

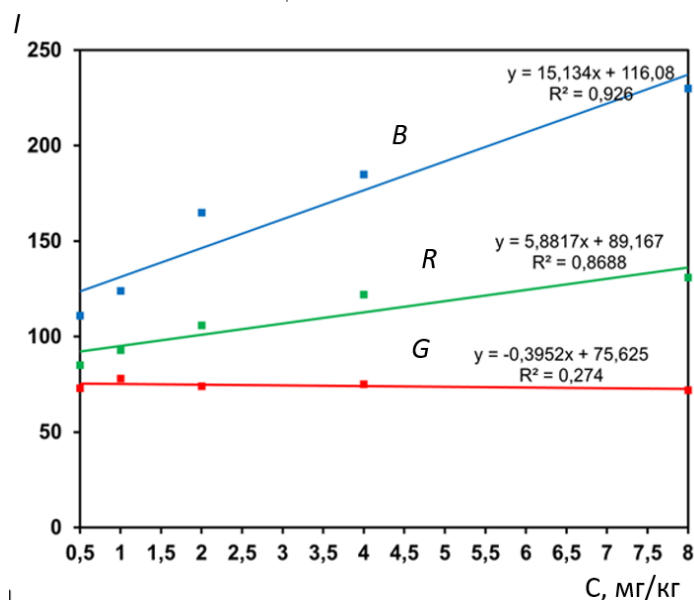


Рисунок 7. Градуировочный график для определения карбарила методом цифровой колориметрии с использованием интенсивности R,G,B каналов

3.3. Колориметрическое определение карбарила

Предложен способ колориметрического определения пестицидов, основанный на изменении цвета ПММ после реакции диазотирования экстрагированного 1-нафтола. Процент извлечения определяли методом добавок (Таблица 2). Аналитические характеристики предлагаемого ПММ сенсора сопоставлены с подобными сенсорами для обнаружения 1-нафтола (Таблица 3). Результаты, полученные с помощью ПММ, показали сопоставимые аналитические характеристики, достаточно чувствительные для определения максимально допустимых остаточных количеств 1-нафтола в образцах. Разработанная схема определения с использованием ПММ обеспечивает колориметрическую информацию, которую можно считывать с помощью смартфона, что приводило к получению точных результатов скрининга 1-нафтола непосредственно на месте отбора.

Таблица 2. Результаты определения 1-нафтола колориметрическим и хроматографическим методами, ($P=0,95$, $n=4-5$, $t_{\text{табл}}=2,78$)

Объект анализа	Введено, мг/кг	Колориметрия	ВЭЖХ	S _r , %	F-критерий
		Найдено, мг/кг	Найдено, мг/кг		
Виноград	0	<0.1	<0.02	–	–
	0,05	0,07±0,02	0,05±0,01	11.5	1,4
	0,10	0,13±0,03	0,12±0,02	9.3	
	0,50	0,48±0,14	0,52±0,08	11.7	
Апельсин	0	<0.1	<0.02	–	–
	0,05	0,06±0,02	0,05±0,01	13.4	1,9
	0,10	0,09±0,02	0,11±0,02	9.0	
	0,50	0,54±0,10	0,52±0,07	7.5	

Таблица 3. Сравнение аналитических характеристик колориметрических систем для обнаружения КП и 1-нафтола

Сенсор	Объекты	Время, мин	Диапазон, мг/кг	PrO, мг/кг	Источник
НЧ Ag на микрофлюидной бумаге	фрукты	60	12,0–60,0	7,0	(Sukin et al., 2024)
Ацетилхолинэстераза на полиэфире	овоци	5	1,0–50,0	0,3	(Rakkhun et al., 2022)
Колориметрия в растворе	злаковые	80	0,03–30,00	0,01	(Gunasekara et al., 2008)
НЧ Ag на оксиде графена	Смесь катионов и пестицидов	120	0,2–10,0	0,04	(Minh et al., 2020)
ПММ	фрукты	45	0,2–16,0	0,1	Эта работа

Сочетание избирательной твердофазной экстракции 1-нафтола в прозрачную ПММ и цифровой колориметрии с использованием смартфона позволило создать простой в использовании и экологически чистый способ контроля КП. В сравнении с ВЭЖХ, ПММ представляет собой аналитическую колориметрическую систему с быстрым получением результата для контроля непосредственно на месте отбора пробы.

4. Заключение

Проведенное исследование продемонстрировало эффективность разработанного способа цифровой колориметрии с использованием полиметакрилатной матрицы в качестве сенсора для определения 1-нафтола как продукта щелочного гидролиза карбаматных пестицидов. Оптимизированы условия определения в слабокислой среде, время определения <1 минуты и твердофазной экстракции – 25–30 минут. Способ использования ПММ показал достаточную для большинства определений чувствительность с пределом обнаружения 0,1 мг/кг и линейным диапазоном 0,5–8,0 мг/кг для визуального определения и 0,2–16,0 мг/кг для цифрового колориметрического определения.

5. Вспомогательный материал: нет вспомогательного материала.

6. Вклады авторов

Концептуализация – Б.М., Д.К.; методология – Б.М., Н.К.; валидация – О.Р., А.С., Б.М.; исследование – О.Р., А.С.; курирование данных – М.Г.; написание - подготовка оригинального черновика – Б.М.; написание - рецензирование и редактирование – М.Г.; руководство – М.Г., Б.М.; администрирование проекта – Д.К.; получение финансирования – М.Г. Все авторы прочитали и согласились с опубликованной версией рукописи.

7. Информация об авторах

Митупов, Бато – аспирант отделения химической инженерии, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Российская Федерация, 634050; bcml@tpu.ru, <https://orcid.org/0009-0008-0075-8053>

Кузнецова, Дарья – аспирант кафедры аналитической химии, химический факультет, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Российская Федерация, 634050; dce@mail.tsu.ru, <https://orcid.org/0009-0004-4977-8849>

Кожемякин, Никита – аспирант отделения химической инженерии, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Российская Федерация, 634050; nak60@tpu.ru, <https://orcid.org/0009-0003-0912-1345>

Роор, Олег – аспирант Института естественных и технических наук, Сургутский государственный университет, Сургут, Российская Федерация, 628408; olg_roor@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0006-7940-5415>

Стукалов, Александр – студент Института химии и химико-фармацевтических технологий, Алтайский государственный университет, Барнаул, Российская Федерация, 656049; stukalov.62021@asu.ru, <https://orcid.org/0009-0003-0869-5580>

Гавриленко, Михаил – доктор химических наук, профессор кафедры органической химии, химический факультет, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Российская Федерация, 634050; dce@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1111-0016>

9. Финансирование: данное исследование выполнено при поддержке Министерством образования и науки Российской Федерации, соглашение FSWN-2025-0013.

10. Благодарности: нет.

11. Конфликты интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

12. Список литературы

1. Gupta, R. C. (2014). Carbamate pesticides. In P. Wexler (Ed.), *Encyclopedia of toxicology* (3rd ed., pp. 661–664). Academic Press.
2. World Health Organization. (2010). WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification 2009. World Health Organization.
3. Dias, E., Garcia e Costa, F., Morais, S., & De Lourdes Pereira, M. (2015). A review on the assessment of the potential adverse health impacts of carbamate pesticides. In *Topics in public health*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/59613>
4. Sahana, A., & Agarwal, S. (2018). Carbaryl and human health: a review. *Journal of Science*, 2(5), 12–22. <https://doi.org/10.47944/jos2.5.2018.12>
5. Sharma, K. D., Dharmani, T., & Sharma, N. (2015). Extractive spectrophotometric method for the determination of carbaryl in environmental samples. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 29(2), 173–180. <https://doi.org/10.4314/bcse.v29i2.2>
6. Kunpatee, K., Kaewdorn, K., Duangtong, J., Chaiyo, S., Chailapakul, O., Kalcher, K., Kerr, M., & Samphao, A. (2022). A new disposable electrochemical sensor for the individual and simultaneous determination of carbamate pesticides using a nanocomposite modified screen-

- printed electrode. *Microchemical Journal*, 177, 107318. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107318>
7. Samsidar, A., Siddiquee, S., & Shaarani, S. M. (2018). A review of extraction, analytical and advanced methods for determination of pesticides in environment and foodstuffs. *Trends in Food Science & Technology*, 71, 188–201. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.11.011>
 8. Bazrafshan, A. A., Ghaedi, M., Rafiee, Z., Hajati, S., & Ostovan, A. (2017). Nano-sized molecularly imprinted polymer for selective ultrasound-assisted microextraction of pesticide carbaryl from water samples: Spectrophotometric determination. *Journal of Colloid and Interface Science*, 498, 313–322. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.03.076>
 9. ALOthman, Z. A., Yilmaz, E., Habila, M. A., Alhenaki, B., Soylak, M., Ahmed, A. Y. B. H., & Alabdulkarem, E. A. (2022). Development of combined-supramolecular microextraction with ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry procedures for ultra-trace analysis of carbaryl in water, fruits and vegetables. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 102(7), 1491–1501. <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1738419>
 10. Bordbar, M. M., Nguyen, T. A., Arduini, F., & Bagheri, H. (2020). A paper-based colorimetric sensor array for discrimination and simultaneous determination of organophosphate and carbamate pesticides in tap water, apple juice, and rice. *Microchimica Acta*, 187(11), 621. <https://doi.org/10.1007/s00604-020-04596-x>
 11. AlFaris, A. N., ALTamimi, Z. J., ALOthman, Z. A., Wabaidur, S. M., Ghafar, A. A., & Aldayel, S. T. (2020). Development of a sensitive liquid-liquid extraction and ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for the analysis of carbaryl residues in fresh vegetables sold in Riyadh. *Journal of King Saud University - Science*, 32(4), 2414–2418. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2020.03.030>
 12. Rahmani, T., Bagheri, H., Behbahani, M., Hajian, A., & Afkhami, A. (2018). Modified 3D graphene-Au as a novel sensing layer for direct and sensitive electrochemical determination of carbaryl pesticide in fruit, vegetable, and water samples. *Food Analytical Methods*, 11(11), 3005–3014. <https://doi.org/10.1007/s12161-018-1280-4>
 13. Chowdhury A. Z. M., Fakhruddin, A. N. M., Nazrul I. Md., Moniruzzaman, M., Gan, S. H., & Khorshed A. Md. (2013). Detection of the residues of nineteen pesticides in fresh vegetable samples using gas chromatography–mass spectrometry. *Food Control*, 34(2), 457–465. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2013.05.006>
 14. Cavaliere, B., Monteleone, M., Naccarato, A., Sindona, G., & Tagarelli, A. (2012). A solid-phase microextraction-gas chromatographic approach combined with triple quadrupole mass spectrometry for the assay of carbamate pesticides in water samples. *Journal of Chromatography A*, 1257, 149–157. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.08.011>
 15. Deng, G., Wang, S., Chen, H., Ren, L., Liang, K., Wei, L., Long, W., Yang, J., Guo, L., Han, X., She, Y., & Fu, H. (2022). Digital image colorimetry in combination with chemometrics for the detection of carbaryl based on the peroxidase-like activity of nanoporphyrins and the etching process of gold nanoparticles. *Food Chemistry*, 394, 133495. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.133495>
 16. Fiori, S., Scroccarello, A., Della Pelle, F., Del Carlo, M., & Compagnone, D. (2024). Integrated paper/graphene 3D pop-up device for the quantitative sensing of carbaryl. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 399, 134768. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.134768>
 17. Habila, M. A., Alhenaki, B., El-Marghany, A., Sheikh, M., Ghfar, A. A., ALOthman, Z. A., & Soylak, M. (2022). Metal organic framework-based dispersive solid-phase microextraction of carbaryl from food and water prior to detection by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Separations*, 9(2), 32. <https://doi.org/10.3390/separations9020032>
 18. Hashemi, P., Karimian, N., Khoshshafar, H., Arduini, F., Mesri, M., Afkhami, A., & Bagheri, H. (2019). Reduced graphene oxide decorated on Cu/CuO-Ag nanocomposite as a high-performance material for the construction of a non-enzymatic sensor: Application to the

- determination of carbaryl and fenamiphos pesticides. *Materials Science and Engineering: C*, 102, 764–772. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.05.010>
19. Huang, Y., Shi, T., Luo, X., Xiong, H., Min, F., Chen, Y., Nie, S., & Xie, M. (2019). Determination of multi-pesticide residues in green tea with a modified QuEChERS protocol coupled to HPLC-MS/MS. *Food Chemistry*, 275, 255–264. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.09.094>
20. Ahn, S., Lee, J.-Y., & Kim, B. (2021). Accurate determination of carbaryl, carbofuran and carbendazim in vegetables by isotope dilution liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Chromatographia*, 84(1), 27–35. <https://doi.org/10.1007/s10337-020-03976-y>
21. Kunpatee, K., Kalcher, K., Chailapakul, O., Chaiyo, S., & Samphao, A. (2023). A paper chromatographic-based electrochemical analytical device for the separation and simultaneous detection of carbofuran and carbaryl pesticides. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 377, 133116. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.133116>
22. Liu, D., Chen, W., Wei, J., Li, X., Wang, Z., & Jiang, X. (2012). A highly sensitive, dual-readout assay based on gold nanoparticles for organophosphorus and carbamate pesticides. *Analytical Chemistry*, 84(9), 4185–4191. <https://doi.org/10.1021/ac300545p>
23. Moraes, F. C., Mascaro, L. H., Machado, S. A. S., & Brett, C. M. A. (2009). Direct electrochemical determination of carbaryl using a multi-walled carbon nanotube/cobalt phthalocyanine modified electrode. *Talanta*, 79(5), 1406–1411. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.06.013>
24. Khosropour, H., Keramat, M., Primpray, V., Karuwan, C., Tasca, F., & Laiwattanapaisal, W. (2025). An electrochemical aptamer-based biosensor for rapid and ultrasensitive detection of carbaryl by red blood cell-like MOFs. *Alexandria Engineering Journal*, 124, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2025.03.058>
25. Ahmadi, S., Khazaei, S., & Mehri, F. (2024). Determination of pesticide residues in fruits: A systematic review and meta-analyses. *Journal of Food Composition and Analysis*, 128, 106012. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2024.106012>
26. Peng, L., Zhu, J., Yang, B., Hao, H., & Lou, S. (2022). A green photocatalytic-biosensor for colorimetric detection of pesticide (carbaryl) based on inhibition of acetylcholinesterase. *Talanta*, 246, 123525. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123525>
27. Lee, M.-G., Patil, V., Na, Y.-C., Lee, D. S., Lim, S. H., & Yi, G.-R. (2018). Highly stable, rapid colorimetric detection of carbaryl pesticides by azo coupling reaction with chemical pre-treatment. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 261, 489–496. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.01.151>
28. Jing, X., Wang, H., Huang, X., Chen, Z., Zhu, J., & Wang, X. (2021). Digital image colorimetry detection of carbaryl in food samples based on liquid phase microextraction coupled with a microfluidic thread-based analytical device. *Food Chemistry*, 337, 127971. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127971>
29. Lee, C. Y., Jeong, S. Y., Kim, D.-H., Kim, M. J., Heo, J. H., & Lee, J. H. (2024). Facile and rapid colorimetric detection of carbaryl using nitrite-conjugated gold nanoparticles to ensure environmental and consumer safety. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 419, 136358. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.136358>
30. Bordbar, M. M., Nguyen, T. A., Arduini, F., & Bagheri, H. (2020). A paper-based colorimetric sensor array for discrimination and simultaneous determination of organophosphate and carbamate pesticides in tap water, apple juice, and rice. *Microchimica Acta*, 187, 621. <https://doi.org/10.1007/s00604-020-04596-x>
31. Bhargavi, O., Kiran, K., Suvadhan, K., Rekha, D., Janardhanam, K., & Chiranjeevi, P. (2006). A sensitive determination of carbofuran by spectrophotometer using 4,4-azo-bis-3,3',5,5'-tetra bromoaniline in various environmental samples. *E-Journal of Chemistry*, 3 (2), 68–77.

32. Shahdost-fard, F., Fahimi-Kashani, N., & Hormozi-nezhad, M. R. (2021). A ratiometric fluorescence nanoprobe using CdTe QDs for fast detection of carbaryl insecticide in apple. *Talanta*, 221, 121467. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121467>
33. Adhikari, S., Joshi, R., Joshi, R., Kim, M., Jang, Y., Tufa, L. T., Gicha, B. B., Lee, J., Lee, D., & Cho, B.-K. (2024). Rapid and ultrasensitive detection of thiram and carbaryl pesticide residues in fruit juices using SERS coupled with the chemometrics technique. *Food Chemistry*, 457, 140486. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.140486>
34. Joshi, R., Adhikari, S., Pil Son, J., Jang, Y., Lee, D., & Cho, B.-K. (2023). Au nanogap SERS substrate for the carbaryl pesticide determination in juice and milk using chemometrics. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 297, 122734. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2023.122734>
35. Armenta, S., Garrigues, S., & de la Guardia, M. (2008). Green analytical chemistry. *Trends in Analytical Chemistry*, 27(6), 497–511. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2008.05.003>
36. Dhahir, S. A., Mohammed, N. J., & Khalaf, K. D. (2015). Spectrophotometric determination of carbofuran by using p-amino phenol as a reagent. *International Journal of Chemical Sciences*, 13(1), 213–229.
37. Soltani-Shahrivar, M., Karimian, N., Fakhri, H., Hajian, A., Afkhani, A., & Bagheri, H. (2019). Design and application of a non-enzymatic sensor based on metal-organic frameworks for the simultaneous determination of carbofuran and carbaryl in fruits and vegetables. *Electroanalysis*, 31(12), 2455–2465. <https://doi.org/10.1002/elan.201900301>
38. Soulis, D., Trigazi, M., Tsekenis, G., Chandrinou, C., Klinakis, A., & Zergioti, I. (2020). Facile and low-cost SPE modification towards ultra-sensitive organophosphorus and carbamate pesticide detection in olive oil. *Molecules*, 25(21), 4988. <https://doi.org/10.3390/molecules25214988>
39. Suk-in, N., Thongpim, K., Phamonpon, W., Yukird, J., Ummartyotin, S., & Rodthongkum, N. (2024). A dual colorimetric/electrochemical sensor of carbaryl in fruits on microfluidic paper-based analytical device connected with a smartphone readout. *Journal of Food Composition and Analysis*, 133, 106445. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2024.106445>
40. Chemat, F., Garrigues, S., & de la Guardia, M. (2019). Portability in analytical chemistry: A green and democratic way for sustainability. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 19, 94–98. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2019.07.007>
41. Saranchina, N. V., Kuznetsova, D. E., Gavrilenko, N. A., & Gavrilenko, M. A. (2025). Solid phase extraction and determination of tetracycline using gold nanoparticles stabilized in a polymethacrylate matrix. *Molecules*, 30(22), 4458. <https://doi.org/10.3390/molecules30224458>
42. Gavrilenko, N. A., Saranchina, N. V., & Gavrilenko, M. A. (2016). Novel colorimetric sensor for cupric reducing antioxidant capacity (CUPRAC) measurement. *Procedia Engineering*, 168, 355–358. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.11.120>
43. Gavrilenko, N. A., Saranchina, N. V., Fedan, D. A., & Gavrilenko, M. A. (2017). Solid-phase spectrophotometric iodometric determination of nitrite and selenium(IV) using a polymethacrylate matrix. *Journal of Analytical Chemistry*, 72(6), 546–550. <https://doi.org/10.1134/S1061934817030054>
44. Rakkhun, W., Jantra, J., Cheubong, C., & Teepoo, S. (2022). Colorimetric test strip cassette readout with a smartphone for on-site and rapid screening test of carbamate pesticides in vegetables. *Microchemical Journal*, 181, 107837. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107837>
45. Supharoek, S., Siriangkawut, W., Grudpan, K., & Ponghong, K. (2022). A simple and reliable dispersive liquid-liquid microextraction with smartphone-based digital images for determination of carbaryl residues in *Andrographis Paniculata* herbal medicines using simple peroxidase extract from *Senna Siamea* Lam. Bark. *Molecules*, 27(10), 3261. <https://doi.org/10.3390/molecules27103261>

46. Raja, D. A., Rahim, S., Shah, M. R., Bhangar, M. I., & Malik, M. I. (2023). Silver nanoparticle based efficient colorimetric assay for carbaryl – an insecticide. *Journal of Molecular Liquids*, 372, 121200. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121200>
47. Quintero, M. C., Silva, M., & Perez-Bendito, D. (1988). Stopped-flow determination of carbaryl and its hydrolysis product in mixtures in environmental samples. *Talanta*, 35(12), 943–948. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(88\)80225-X](https://doi.org/10.1016/0039-9140(88)80225-X)
48. Sattler, P., & Rosenbaum, M. (2025). Choice of the hypothesis matrix for using the anova-type-statistic. *Statistics & Probability Letters*, 219, 110356.
49. Gavrilenko, N. A., Saranchina, N. V., Sukhanov, A. V., & Fedan, D. A. (2018). Reversible pH-sensitive element based on bromocresol purple immobilized into the polymethacrylate matrix. *Mendeleev Communications*, 28(4), 450–452. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.07.038>
50. Santana, M. K. A., & Loureiro, G. (2022). Risk management approach for testing and calibration laboratories. *Accreditation and Quality Assurance*, 27(6), 313–318. <https://doi.org/10.1007/s00769-022-01521-y>
51. Gunasekara, A. S., Rubin, A. L., Goh, K. S., Spurlock, F. C., & Tjeerdema, R. S. (2008). Environmental fate and toxicology of carbaryl. In *Reviews of environmental contamination and toxicology* (Vol. 196, pp. 95–121). Springer. https://doi.org/10.1007/978-0-387-78444-1_4
52. Minh, P. N., Hoang, V.-T., Dinh, N. X., Van Hoang, O., Van Cuong, N., Thi Bich Hop, D., Tuan, T. Q., Khi, N. T., Huy, T. Q., & Le, A.-T. (2020). Reduced graphene oxide-wrapped silver nanoparticles for applications in ultrasensitive colorimetric detection of Cr(VI) ions and the carbaryl pesticide. *New Journal of Chemistry*, 44(18), 7611–7620. <https://doi.org/10.1039/D0NJ00947D>

Полиметакрилатты сенсормен 1-нафтолды колориметриялық анықтау

Бато Митупов, Дарья Кузнецова, Никита Кожемякин, Олег Роор, Александр Стукалов, Михаил Гавриленко

Аңдатпа. Полиметакрилат сенсорын қолдана отырып колориметриялық, карбаматты пестицидтерді жою өнімін зертханадан тыс анықтау әдісі әзірленді, бұл талдаудың тасымалдануы мен жеделдігін қамтамасыз етеді. 1-нафтол сенсордың көлеміне шығарылады, содан кейін сандық кескін бойынша оның мөлшерін колориметриялық анықтайды. Сенсордың сандық кескіндері смартфон көмегімен қызыл, жасыл және көк (RGB) түс координаттарының арналарына түрлендіріледі, содан кейін RGB түс координаттарының орташа мәнін есептейтін түсті кескінді өңдеу алгоритмін пайдаланады. 1-нафтолды анықтауда полиметакрилат матрицасын сынақ жүйелері мен цифрлық колориметрия үшін аналитикалық орта ретінде пайдаланудың принциптік мүмкіндігі тәжірибе жүзінде расталды. 4,0×4,0 мм модификацияланған полимерлі мөлдір сенсорлар экстракция қабілеті мен оптикалық өнімділіктің оңтайлы үйлесімін қамтамасыз ететіні көрсетілген. РММ қолдану тәсілі көптеген анықтамалар үшін жеткілікті сезімталдықты көрсетті, анықтау шегі 0,1 мг/кг және сызықтық диапазоны 0,5–8,0 мг/кг визуалды анықтау үшін және 0,2–16,0 мг/кг сандық колориметриялық анықтау үшін.

Түйін сөздер: полиметакрилат матрицасы, 1-нафтол, колориметрия, қатты фазалы экстракция, диазоттау реакциясы

Colorimetric determination of 1-naphthol on a polymethacrylate sensor

Bato Mitupov, Dar'ya Kuznetsova, Nikita Kozhemyakin, Oleg Roor, Alexander Stukalov, Mikhail Gavrilenko

Abstract. A method for the in-laboratory determination of the degradation product of carbamate pesticides using a colorimetric polymethacrylate sensor has been developed, which ensures the portability and efficiency of the analysis. 1-Naphthol is extracted into the sensor volume, followed by colorimetric determination of its amount from a digital image. The digital images of the sensor are converted into red, green, and blue (RGB) channels of color coordinates using a smartphone, then a color image processing algorithm is used, which calculates the average value of the RGB color coordinates. The fundamental possibility of using a polymethacrylate matrix as an analytical medium for test systems and digital colorimetry in the determination of 1-naphthol has been experimentally confirmed. It is shown that modified polymer transparent sensors measuring 4.0×4.0 mm provide an optimal combination of extraction ability and optical characteristics. The method of using PMM showed sufficient sensitivity for most definitions with a detection limit of 0.1 mg/kg and a linear range of 0.5-8.0 mg/kg for visual detection and 0.2-16.0 mg/kg for digital colorimetric detection.

Keywords: polymethacrylate matrix, 1-naphthol, colorimetry, solid phase extraction, diazotization