

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРЕПТОМИЦИНА НА ЭЛЕКТРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ КОМПОЗИТОМ ИЗ ОКСИДА ГРАФЕНА И БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ ЗОЛОТО–НИКЕЛЬ

© Л. Г. Шайдарова, А. А. Поздняк, А. В. Гедмина, И. А. Челнокова,
Д. А. Мурдасова, Г. К. Будников

Казанский федеральный университет, Химический институт им. А. М. Бутлерова,
420008, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18
E-mail: LarisaShaidarova@mail.ru

Поступила в Редакцию 14 февраля 2023 г.

После доработки 13 апреля 2023 г.

Принята к публикации 22 мая 2023 г.

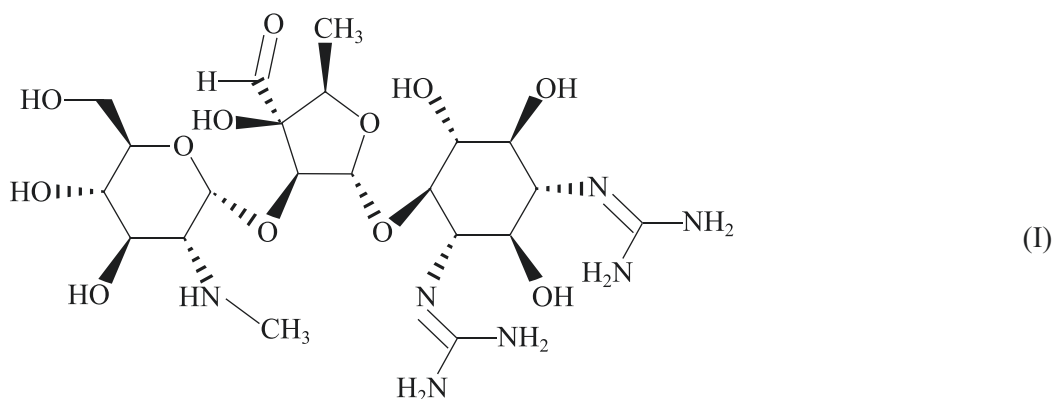
Предложен способ вольтамперометрического определения стрептомицина по каталитическому току на электроде из стеклоуглерода с композитом на основе восстановленного оксида графена и бинарной системы золото–никель. Определены рабочие условия модификации электрода (объем суспензии оксида графена и хитозана, длительность электровосстановления иммобилизованного оксида графена и электроосаждения бинарной системы золото–никель) и условия регистрации каталитического тока в проточно-инжекционной системе. Показано, что способ определения стрептомицина в потоке отличается высокой чувствительностью, воспроизводимостью и экспрессностью по сравнению с определением в стационарных условиях. Предел обнаружения стрептомицина составил 0.45 нмоль, производительность анализа — 60 проб в час. Разработанная методика определения стрептомицина апробирована при анализе коровьего молока.

Ключевые слова: проточно-инжекционный анализ; амперометрическое детектирование; модифицированный электрод; восстановленный оксид графена; бинарная система золото–никель; электроокисление; стрептомицин; определение стрептомицина

DOI: 10.31857/S004446182301005X; EDN: HUODEG

Стрептомицин является антибиотиком группы аминогликозидов (I). Используемый для лечения и профилактики инфекционных заболеваний у животных, стрептомицин имеет свойство накапливаться по трофической цепи. Попадая в организм человека,

например, через молоко и молочную продукцию, стрептомицин оказывает нефро-, ото- и вестибулотоксичное действие [1]. Поэтому контроль качества продуктов питания по содержанию стрептомицина является актуальной задачей.



Допустимая норма остаточных количеств антибиотиков в молоке и молочных продуктах в соответствии с медико-биологическими требованиями и санитарными нормами не должна превышать $0.5 \text{ мкг} \cdot \text{г}^{-1}$.^{*} Среди методов определения антибиотиков вольтамперометрия отличается высокой чувствительностью, экспрессностью и невысокой себестоимостью [2]. В работе [3] для быстрой и количественной оценки содержания стрептомицина на микромолярном уровне использовали вольтамперометрию с графитовым электродом, модифицированным RuO_2 . Для селективного определения стрептомицина в присутствии окситетрациклина в образцах молока использован графитовый электрод, модифицированный антрахиноновым синим красителем, наночастицами серебра и оксидом графена [4]. Стеклоуглеродный электрод с иммобилизованным композитом на основе восстановленного оксида графена и пленки из поли(пиррол-3-карбоновой кислоты) был использован для определения стрептомицина в пищевых продуктах [5].

Использование графитовых электродов с иммобилизованными модификаторами, проявляющими каталитические свойства, позволяет повысить не только чувствительность, но и селективность вольтамперометрического определения широкого круга соединений. Среди модификаторов используют композиты на основе проводящих углеродных материалов (углеродная чернь, нанотрубки, оксид графена) и металлических или биметаллических систем [6]. Использование восстановленного оксида графена в качестве матрицы для иммобилизации металлов и биметаллических систем способствует увеличению площади поверхности электродного материала. Кроме того, восстановленный оксид графена имеет ряд преимуществ: выполняет функцию стабилизатора металлических наночастиц для получения

воспроизводимого аналитического сигнала, а также приводит к повышению электрокаталитической активности за счет синергизма медиаторных свойств углеродного материала и металла. При разработке сенсоров для определения органических соединений широко используют композиты из биметаллических наноструктур и углеродных материалов. Например, использование стеклоуглеродного электрода с восстановленным оксидом графена, покрытым биметаллической системой из золота и палладия, позволяет значительно снизить предел обнаружения рутина [7]. Композит Au-Pd -восстановленный оксид графена, нанесенный на угольно-пастовый электрод, был использован для высокочувствительного и селективного определения аскорбиновой кислоты, ацетаминофена и тирозина при совместном присутствии методами дифференциальной импульсной вольтамперометрии и циклической вольтамперометрии [8].

Цель исследования — разработка методики определения стрептомицина методом циклической вольтамперометрии в стационарных условиях и амперометрии в условиях проточно-инжекционного анализа на стеклоуглеродном электроде, модифицированном композитом из восстановленного оксида графена и бинарной системы золото-никель.

Экспериментальная часть

Циклические вольтамперограммы регистрировали с помощью вольтамперометрического анализатора Экотест-ВА (ООО «Эконикс-Эксперт»). В работе использовали трехэлектродную ячейку: в качестве рабочих применяли электроды из стеклоуглерода (КТЖГ.414324.002, ООО «Эконикс-Эксперт») с видимой поверхностью 0.10 см^2 , модифицированные Ni, бинарной системой Au-Ni и композитом Au-Ni-восстановленный оксид графена. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод (ЭВЛ-1МЗ.1, ОАО «Гомельский завод измерительных

^{*} СанПиН 2.3.4.551-96. Производство молока и молочных продуктов.

приборов»), в качестве вспомогательного — платиновый электрод (ЭПЛ-02, ОАО «Гомельский завод измерительных приборов»).

Модифицированные электроды изготавливали путем нанесения на поверхность стеклоуглеродного электрода Ni, бинарной системы Au–Ni и композита Au–Ni–восстановленный оксид графена. Имобилизацию на поверхности стеклоуглеродного электрода Ni и бинарной системы Au–Ni проводили в две стадии, включающие потенциостатический электролиз при контролируемом потенциале –0.40 В в течение 300 с и анодное циклическое изменение потенциала в области от 0.0 до 0.9 В в течение 15 циклов со скоростью изменения потенциала $100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ в растворе 0.1 М NaOH (стандарт-титр, ЗАО «Уралхиминвест») для формирования каталитически активных окисленных форм никеля.

Модифицированию электрода предшествовала стадия предварительной подготовки поверхности рабочего электрода: электрод из стеклоуглерода шлифовали на фильтровальной бумаге (обеззоленная марки ФМ «Синяя лента», размер пор 2–3 мкм, масса $85 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2}$), промывали дистиллированной водой (аквадистиллятор автоматический LD-104, АО «ЛЮИП») и активировали циклическим сканированием потенциала в интервале 0.0–0.9 В в течение 10 циклов в 0.1 М растворе NaOH. При регистрации циклической вольтамперограммы скорость изменения потенциала составила $20 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. Восстановление оксида графена проводили при скорости изменения потенциала $50 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$.

Для нанесения оксида графена на поверхность стеклоуглерода использовали метод капельного испарения суспензии оксида графена (Sigma-Aldrich, кат. № 763705) с хитозаном (Sigma-Aldrich, кат. № 448877) под инфракрасной лампой с последующим электрохимическим восстановлением оксида графена. Были выбраны следующие условия для нанесения восстановленного оксида графена на поверхность стеклоуглерода: объем суспензии 3 мкл, число циклов восстановления оксида графена 15.

Для приготовления растворов осаждения металлов и бинарной системы точные навески $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, кат. № 654507, 99.9%) и HAuCl_4 (Sigma-Aldrich, кат. № 254169, 99.995%) растворяли в 0.1 М растворе HCl (стандарт-титр, ЗАО «Уралхиминвест»). Для оценки электрохимических характеристик восстановленного оксида графена использовали 2.5 мМ раствор $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (Sigma-Aldrich, кат. № 31253, $\geq 99\%$).

Проточно-инжекционный анализ проводили по схеме, содержащей перистальтический насос типа

PP 2B-15 (Zalimp), инжектор, проточную электрохимическую ячейку и регистрирующее устройство. Подачу и слив растворов осуществляли по проточным коммуникациям, изготовленным из силиконовых трубок внутренним диаметром 2.0 мм. Инъекцию осуществляли микрошприцем через уплотнительную мембрану. Регистрацию проточно-инжекционного сигнала проводили в потенциостатическом режиме.

В качестве субстрата использовали стрептомицин (Sigma-Aldrich, кат. № S6501). Серии растворов меньших концентраций стрептомицина, используемых для построения градуировочных зависимостей, готовили последовательным разбавлением 5 мМ раствора аналита раствором 0.1 М NaOH непосредственно перед измерениями. В качестве фонового электролита использовали и фосфатный буферный раствор с рН 6.86 (стандарт-титр, ЗАО «Уралхиминвест»). В условиях проточно-инжекционного анализа потоком носителя служил 0.01 М раствор NaOH. Контроль рН растворов осуществляли с помощью рН-метра типа рН-150МИ (ООО «Измерительная техника»).

В качестве проб молока использовали образцы пастеризованного молока (образец № 1) и сырого молока (образец № 2). Образец № 1 — домашнее молоко питьевое пастеризованное, приобретенное в Высокогорском районе Республики Татарстан. Образец № 2 — сырое молоко, не подвергшееся пастеризации, приобретенное в Высокогорском районе Республики Татарстан. Консистенция образцов молока — жидкая, однородная, без хлопьев, осадка и комочков жира. Наибольшее мешающее влияние на аналитический сигнал при анализе проб коровьего молока оказывает основной молочный белок — казеин, поскольку составные компоненты растворимого белка адсорбируются на поверхности рабочего электрода и могут участвовать в редокс-превращениях [9]. Поэтому белок предварительно отделяли от аналита. Пробоподготовка образца молока заключалась в следующем: в эпиндорф объемом 1.0 мл помещали исследуемый образец и 0.1 М HCl в соотношении 1:1, далее проводили центрифугирование (центрифуга Т-51.1, «MLW») анализируемой пробы в течение 15 мин при $4000 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ и фильтрование полученного раствора. Отфильтрованный раствор вводили в инжектор и регистрировали аналитический сигнал.

Обсуждение результатов

На анодной ветви циклической вольтамперограммы, регистрируемой на стеклоуглеродном электроде, модифицированном осадком Ni (рис. 1, кривая 1) или бинарной системой Au–Ni (кривая 2), наблюдается

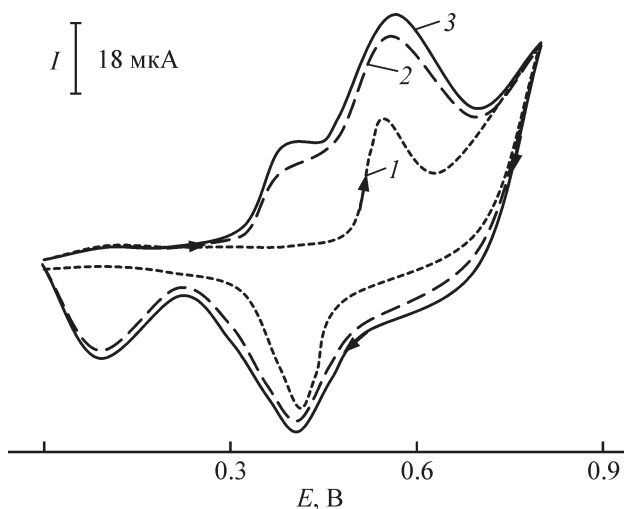
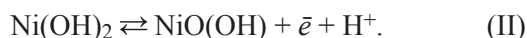


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы, зарегистрированные в растворе 0.1 М NaOH на стеклоуглеродном электроде, модифицированном Ni (1), бинарной системой Au–Ni (2), композитом Au–Ni–восстановленный оксид графена (3).

пик при потенциале +0.55 В, связанный с окислением Ni(II) до Ni(III) согласно литературным данным [10] [уравнение (II)].



Волна при потенциале полуволны +0.45 В связана с окислением Au(I) [11]. Два пика на катодной ветви при потенциале +0.40 и +0.10 В, вероятно, относятся к восстановлению окисленных форм никеля и золота соответственно.

В качестве матрицы для иммобилизации бинарной системы Au–Ni использовали восстановленный оксид графена. При получении электрода, модифицированного восстановленным оксидом графена, варьировали объем суспензии оксида графена с хитозаном и продолжительность циклирования потенциала в области от +0.60 до –1.50 В (число циклов). Для определения рабочих условий изготовления модифицированного электрода проводили сопоставление электрохимических характеристик процесса окисления–восстановления $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (разность потенциалов пика окисления и восстановления, отношение величины катодного тока к анодному). Окисление $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ на немодифицированном стеклоуглеродном электроде протекает необратимо с разницей потенциалов пиков на анодной и катодной ветвях циклической вольтамперограммы, равной 250 мВ (рис. 2, кривая 1).

На циклической вольтамперограмме, регистрируемой в растворе, содержащем $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, на стеклоуглеродном электроде, модифицированном восстановленным оксидом графена (рис. 2, кривая 2),

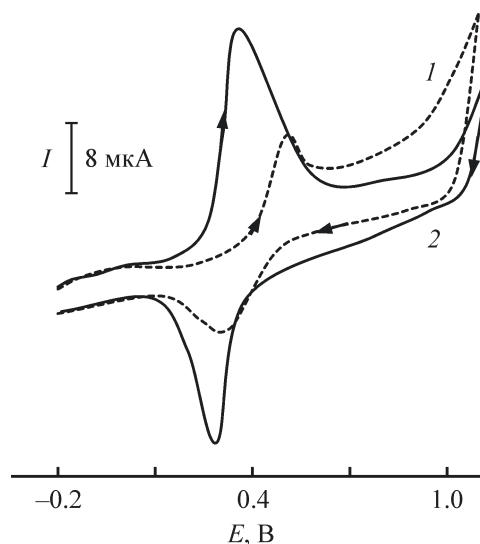


Рис. 2. Циклическая вольтамперограмма, зарегистрированная на немодифицированном стеклоуглеродном электроде (1), модифицированном восстановленным оксидом графена в фосфатном буферном растворе с рН 6.86, содержащем 2.5 мМ $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (2).

наблюдается увеличение тока катодного и анодного пиков, изменение отношения катодного тока к анодному до 1.0 и уменьшение разности потенциалов этих пиков до 60 мВ (табл. 1). Эти характеристики свидетельствуют об обратимом переносе электрона.

На циклической вольтамперограмме, полученной на стеклоуглеродном электроде, модифицированном бинарной системой Au–Ni, нанесенной на восстановленный оксид графена, наблюдается увеличение токов анодных и катодных пиков (рис. 1, кривая 3), что, вероятно, связано с изменением площади рабочей поверхности электрода после иммобилизации восстановленного оксида графена.

Стрептомицин не проявляет электрохимическую активность на немодифицированном электроде в растворе 0.1 М NaOH. При окислении стрептомицина на электроде, модифицированном Ni, на циклической вольтамперограмме наблюдается пик при потенциале +0.55 В (рис. 3, а). Величина тока при потенциале +0.55 В многократно превышает ток окисления модификатора, зарегистрированный в растворе фонового электролита в отсутствие стрептомицина. Анодный ток линейно зависит от концентрации стрептомицина. Многократный прирост тока окисления модификатора в присутствии субстрата, линейная зависимость тока от концентрации исследуемого антибиотика (рис. 3, б) позволяют отнести процесс электроокисления стрептомицина к каталитическому. Каталитический эффект, выраженный как отношение

Таблица 1

Влияние условий восстановления оксида графена на вольт-амперные характеристики процесса окисления–восстановления $K_4[Fe(CN)_6]$ на фоне фосфатного буферного раствора с pH 6.86

Характеристика	Объем суспензии оксида графена с хитозаном, мкл				Число циклов			
	2	3	4	5	5	10	15	20
I_K/I_a	0.95	1.00	1.10	1.15	1.05	1.03	1.00	1.10
E_a-E_K , мВ	58	60	70	73	67	69	60	71

Примечание. I_K — катодный ток, I_a — анодный ток, E_a — потенциал анодного пика, E_K — потенциал катодного пика.

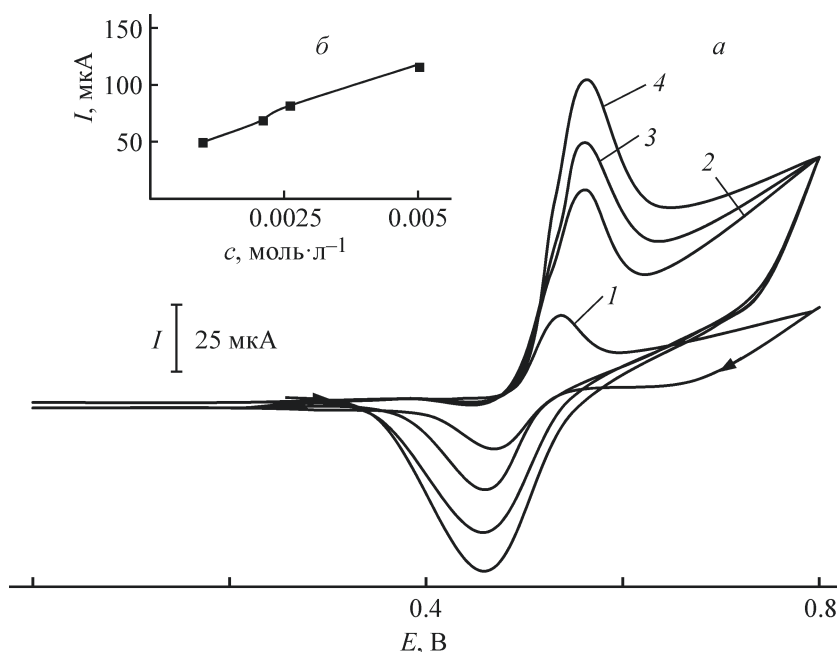


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы, зарегистрированные на стеклоуглеродном электроде, модифицированном Ni, в присутствии стрептомицина (ммоль⁻¹): 1 — 0, 2 — 2, 3 — 2.5, 4 — 5 (а), зависимость тока в пике от концентрации стрептомицина (б) в растворе 0.1 М NaOH.

тока окисления субстрата к току окисления модификатора, имеет значение, равное 3.9 (табл. 2).

Окисление стрептомицина на стеклоуглеродном электроде, модифицированном бинарной системой Au–Ni и композитом Au–Ni–восстановленный оксид графена, протекает при тех же потенциалах, что и на электроде, модифицированном Ni. Можно предположить, что в обоих случаях в качестве катализатора электрохимического процесса выступает NiO(OH). При переходе к бинарной системе каталитический эффект растет (табл. 2).

Условия электрохимической иммобилизации бинарной системы на электрод, модифицированный восстановленным оксидом графена, влияют на характеристики электроокисления стрептомицина. Наибольшее значение каталитического эффекта наблюдается при потенциостатическом осаждении ме-

таллов в течение 180 с и при циклическом изменении потенциала для формирования Ni(OH)₂ в течение 15 циклов в растворе 0.1 М NaOH (рис. 4).

Для выяснения особенностей электроокисления стрептомицина на электроде Au–Ni–восстановленный оксид графена зарегистрирована зависимость тока и потенциала пика от скорости наложения потенциала. Значение критерия Семерано (коэффициента скорости электродного процесса), регистрируемого на электроде Au–Ni–восстановленный оксид графена, равное 0.44 (рис. 5, а), свидетельствует о кинетическом вкладе в процесс окисления стрептомицина на этом электроде.*

* Будников Г. К., Майстренко В. Н., Вяселев М. Р. Основы современного электрохимического анализа. М.: Мир; Бинум ЛЗ, 2003. С. 446.

Таблица 2

Вольт-амперные характеристики окисления стрептомицина на фоне 0.1 М NaOH

Модификатор, нанесенный на стеклоуглеродный электрод	Потенциал окисления модификатора, В	Потенциал окисления субстрата, В	Ток окисления субстрата, мкА	$I_{кат}/I_{мод}$
Ni	0.55	0.55	118	3.9
Au–Ni	0.55	0.55	236	7.1
Au–Ni–восстановленный оксид графена	0.55	0.55	244	7.6

Примечание. $I_{кат}$ — ток окисления субстрата, $I_{мод}$ — ток окисления модификатора.

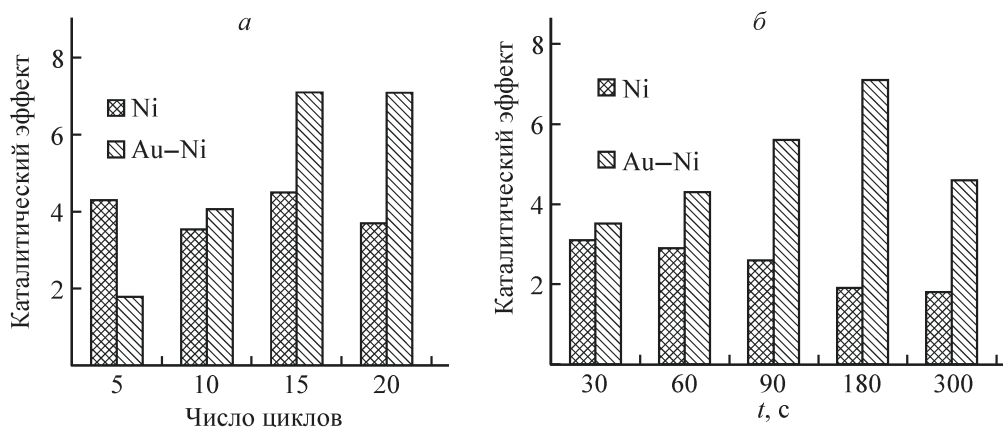


Рис. 4. Зависимость каталитического эффекта при электроокислении стрептомицина от числа циклов изменения потенциала в области от 0.0 до 0.9 В в растворе 0.1 М NaOH (а), от времени электролиза при потенциале –0.40 В в растворе осаждения металла или бинарной системы в 0.1 М растворе HCl (б).

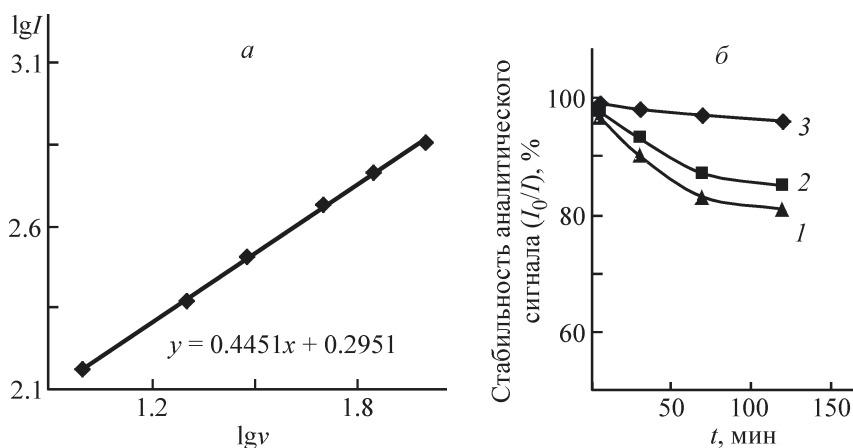


Рис. 5. Зависимость величины тока пика от скорости наложения потенциала (а), стабильности аналитического сигнала (I_0/I , I_0 — величина тока при первом измерении, I — величина тока через временной промежуток), зарегистрированного на электродах, модифицированных Ni (1), бинарной системой Au–Ni (2), композитом Au–Ni–восстановленный оксид графена (3), при электроокислении стрептомицина от времени (б).

Установлено, что стабильность аналитического сигнала улучшается на композитном электроде Au–Ni–восстановленный оксид графена по сравнению с электродами, модифицированными Ni и бинарной системой Au–Ni (рис. 5, б).

Стеклоуглеродный электрод, модифицированный композитом Au–Ni–восстановленный оксид графена, использовали для вольтамперометрического определения стрептомицина. Циклическую вольтамперограмму регистрировали в интервале потенциалов 0.0–0.9 В, величину тока пика окисления стрептомицина измеряли при потенциале пика +0.55 В.

Зависимость величины каталитического тока от концентрации стрептомицина линейна в интервале $5 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-7}$ М. Уравнение регрессии имеет вид

$$\lg I_{\text{п}} = (2.81 \pm 0.03) + (0.186 \pm 0.003) \lg c, R = 0.998. \quad (1)$$

где $I_{\text{п}}$ — ток пика (мкА), c — концентрация стрептомицина (М), R — коэффициент корреляции градуировочной зависимости.

Стеклоуглеродный электрод, модифицированный композитом Au–Ni–восстановленный оксид графена, применили для детектирования стрептомицина в проточно-инжекционной системе. Выбор потенциала детектирования оказывает влияние на величину регистрируемого амперометрического сигнала в условиях проточно-инжекционного анализа. На величину регистрируемого тока также влияют гидродинамические параметры проточной системы, а именно скорость потока носителя и объем инжектируемой пробы. Были выбраны условия регистрации проточно-инжекционного сигнала: налагаемый потенциал 0.60 В, объем инжектируемой пробы 0.90 мл, скорость потока носителя $20 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$ (рис. 6).

При этих условиях зависимость величины тока от концентрации стрептомицина линейна в интервале 4.5–0.45 нмоль. Уравнение регрессии имеет следующий вид:

$$\lg I_{\text{п}} = (2.87 \pm 0.03) + (0.41 \pm 0.04) \lg n, R = 0.997, \quad (2)$$

где $I_{\text{п}}$ — ток пика (мкА), n — количество стрептомицина (мкмоль), R — коэффициент корреляции градуировочной зависимости.

Аналитический сигнал, зарегистрированный на электроде Au–Ni–восстановленный оксид графена, лучше воспроизводится в проточно-инжекционных условиях по сравнению с регистрацией аналитического сигнала методом циклической вольтамперометрии в стационарных условиях (табл. 3). Повышение стабильности и воспроизводимости аналитического сигнала композитного электрода в условиях проточно-инжекционного анализа связано с обновлением поверхности электрода потоком фонового электролита, с ограничением сорбции аналита или продуктов электрохимических превращений на электроде в потоке, что в свою очередь уменьшает риски отравления активных центров модификатора.

Регистрация аналитического сигнала в условиях проточно-инжекционного анализа позволяет автоматизировать процесс, увеличить его производительность и экспрессность. Производительность проводимого анализа оставляет 60 проб в час.

Разработанная методика амперометрического детектирования стрептомицина на электроде Au–Ni–восстановленный оксид графена в проточно-инжекционной системе была апробирована при анализе проб фермерского коровьего молока. Найденные значения стрептомицина в двух исследуемых образ-

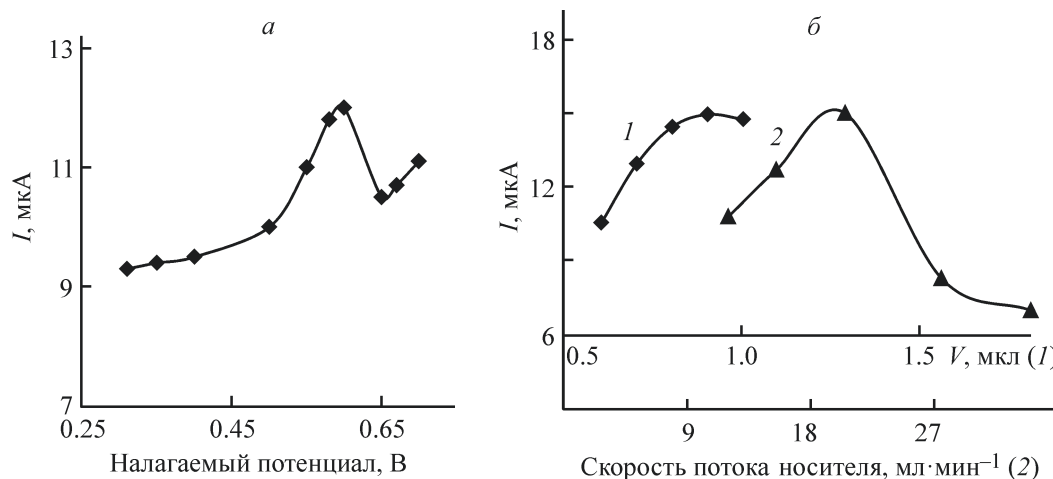


Рис. 6. Зависимость тока окисления стрептомицина от налагаемого потенциала (а), от объема инжектируемой пробы стрептомицина (1), от скорости потока носителя (2) (б) в растворе 0.01 М NaOH.

Таблица 3

Метрологические характеристики определения стрептомицина на электроде Au–Ni–восстановленный оксид графена (число измерений 6; доверительная вероятность 0.95 при числе измерений, равном 6; коэффициент Стьюдента 2.57)

Условия детектирования	Введено, мкМ	Найдено, среднее найденное количество ± доверительный интервал, мкМ	Относительное стандартное отклонение	Показатель правильности, %
Циклическая вольтамперометрия	5.0	4.7 ± 0.3	0.05	94
	10.0	10.2 ± 0.4	0.04	102
	100	99 ± 2	0.02	99
Проточно-инжекционная амперометрия	5.0	4.8 ± 0.2	0.03	96
	10.0	10.1 ± 0.2	0.02	101
	100	98 ± 1	0.01	98

цах молока составляют 59.7 и 91.7 мкг·л⁻¹, что не превышает допустимое санитарно-гигиеническими нормами значение.*

Выводы

Композит на основе восстановленного оксида графена и бинарной системы Au–Ni, иммобилизованный на поверхности стеклоуглеродного электрода, проявляет электрокаталитическую активность при окислении стрептомицина.

Амперометрическое детектирование стрептомицина на стеклоуглеродном электроде, модифицированном композитом Au–Ni–восстановленный оксид графена, в проточно-инжекционной системе позволяет на порядок снизить предел обнаружения, повысить воспроизводимость аналитического сигнала и увеличить производительность анализа до 60 проб в час по сравнению со стационарными условиями.

Установленная возможность проточно-инжекционного амперометрического определения стрептомицина в молоке создает перспективы для дальнейшей валидации методики с целью применения ее при анализе молокосодержащих продуктов.

Финансирование работы

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета.

* СанПиН 2.3.2.1078–01. Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. № 88 — ФЗ в редакции Федерального закона от 22.07.2010, № 163 — ФЗ «Технический регламент на молоко и молочную продукцию».

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

Л. Г. Шайдарова, Г. К. Будников определили цель и задачи исследования, объекты исследования, разработали методику проведения измерений; А. А. Поздняк, А. В. Гедмина провели выбор оптимальных условий иммобилизации композита Au–Ni–восстановленный оксид графена, изучение электрокаталитической активности этого композита при окислении стрептомицина, определили рабочие условия регистрации максимального каталитического эффекта; Л. Г. Шайдарова, А. А. Поздняк, А. В. Гедмина интерпретировали результаты вольтамперометрических измерений; Д. А. Мурдасова, И. А. Челнокова установили рабочие условия амперометрического детектирования стрептомицина на электроде Au–Ni–восстановленный оксид графена в проточно-инжекционной системе, интерпретировали результаты проточно-инжекционного амперометрического определения стрептомицина.

Информация об авторах

Шайдарова Лариса Геннадиевна, д.х.н., проф.
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9305-0474>

Поздняк Анна Александровна
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-4069-5498>

Гедмина Анна Владимировна, к.х.н., доцент
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3132-0950>

Челнокова Ирина Александровна, к.х.н., доцент
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8204-3156>

Мурдасова Дарья Андреевна

ORCID: <http://orcid.org/0009-0001-4077-9763>

Будников Герман Константинович, д.х.н., проф.

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4826-6177>

Список литературы

- [1] Навашин С. М., Фомина И. П., Сазыкин Ю. О. Антибиотики группы аминогликозидов. М.: Медицина, 1977. С. 103.
- [2] Кулапина Е. Г., Баринаова О. В., Кулапина О. И., Утц И. А., Снесарев С. В. Современные методы определения антибиотиков в биологических и лекарственных средах (обзор) // Антибиотики и химиотерапия. 2009. Т. 54. № 9–10. С. 53–60. EDN: RWZYIN
- [3] Leech D., Wang J., Smyth M. R. Electrocatalytic detection of streptomycin and related antibiotics at ruthenium dioxide modified graphite-epoxy composite electrodes // *Analyst*. 1990. V. 115. N 11. P. 1447–1450. <https://doi.org/10.1039/an9901501447>
- [4] Akbarzadeh S., Khajesharifi H., Thompson M. Simultaneous determination of streptomycin and oxytetracycline using a oracet-blue/silver-nanoparticle/graphene-oxide/modified screen-printed electrode // *Biosensors*. 2020. V. 10. N 3. ID 23. <https://doi.org/10.3390/bios10030023>
- [5] Wen Y., Liao X., Deng C., Liu G., Yan Q., Li L., Wang X. Imprinted voltammetric streptomycin sensor based on a glassy carbon electrode modified with electropolymerized poly (pyrrole-3-carboxy acid) and electrochemically reduced graphene oxide // *Microchim. Acta*. 2017. V. 184. N 3. P. 935–941. <https://doi.org/10.1007/s00604-017-2089-3>
- [6] Darabdhara G., Das M. R., Singh S. P., Rengan A. K., Szunerits S., Boukherroub R. Ag and Au nanoparticles/ reduced graphene oxide composite materials: Synthesis and application in diagnostics and therapeutics // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2019. V. 271. P. 101991. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.101991>
- [7] Zou C. E., Zhong J., Li S., Wang H., Wang J., Yan B., Du Y. Fabrication of reduced graphene oxide-bimetallic PdAu nanocomposites for the electrochemical determination of ascorbic acid, dopamine, uric acid and rutin. // *J. Electroanal. Chem.* 2017. V. 805. P. 110–119. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.10.020>
- [8] Tadayon F., Vahed S., Bagheri H. Au–Pd/reduced graphene oxide composite as a new sensing layer for electrochemical determination of ascorbic acid, acetaminophen and tyrosine // *Mater. Sci. Eng.* 2016. V. 68. P. 805–813. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.07.039>
- [9] Fedorchuk V. A., Puchkovskaya E. S., Anisimova L. S., Slepchenko G. B. Use of voltammetry for determining antibiotics streptomycin and azithromycin // *J. Anal. Chem.* 2005. V. 60. N 6. P. 518–522. <https://doi.org/10.1007/s10809-005-0132-8>
- [10] Sato K., Jin J. Y., Takeuchi T., Miwa T., Takekoshi Y., Kanno S., Kawase S. Nickel–titanium alloy electrodes for stable amperometric detection of underivatized amino acids in anion-exchange chromatography // *Talanta*. 2001. V. 53. N 5. P. 1037–1044. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(00\)00596-8](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(00)00596-8)
- [11] Burke L. D. The scope for new application for gold arising from the electrocatalytic behaviour of its metastable surface states // *Gold Bull.* 2004. V. 37. N 1–2. P. 125–135. <https://doi.org/10.1007/BF0321552>