

УДК 543.253:541.128.13

СЕЛЕКТИВНОЕ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ И ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННОЕ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЦИКЛОВИРА И ВАЛАЦИКЛОВИРА НА ЭЛЕКТРОДЕ С КОМПОЗИТОМ ВОССТАНОВЛЕННЫЙ ОКСИД ГРАФЕНА-ПОЛИГЛИЦИНОВАЯ ПЛЕНКА

© 2022 г. Л. Г. Шайдарова^а*, А. В. Гедмина^а, А. А. Поздняк^а, И. А. Челнокова^а, Г. К. Будников^а

^аКазанский федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова
ул. Кремлевская, 18, Казань, 420008 Россия

*e-mail: LarisaShaidarova@mail.ru

Поступила в редакцию 21.06.2021 г.

После доработки 29.09.2021 г.

Принята к публикации 29.09.2021 г.

Ацикловир и валацикловир окисляются на электроде из стеклоуглерода (СУ) с иммобилизованным восстановленным оксидом графена, покрытым полиглициновой пленкой. Подобраны условия получения полимерной пленки и восстановления оксида графена на СУ, а также регистрации максимального каталитического тока на композитной поверхности. Разработан способ селективного вольтамперометрического определения ацикловира и валацикловира на электроде с композитом восстановленный оксид графена–полиглициновая пленка. Предложен способ амперометрического детектирования противовирусных препаратов на основе гуанина на этом электроде в условиях проточно-инжекционного анализа. Зависимость аналитического сигнала от концентрации ацикловира и валацикловира линейна до 5×10^{-6} М в стационарном режиме и до 1×10^{-7} М в проточной системе. Разработанный вольтамперометрический способ определения ацикловира и валацикловира апробирован при анализе лекарственных средств.

Ключевые слова: химически модифицированные электроды, оксид графена, полиглициновая пленка, ацикловир, валацикловир, электрокатализ, электроанализ, проточно-инжекционный анализ.

DOI: 10.31857/S0044450222060172

Композитные электроды на основе полимерных пленок, полученных электрополимеризацией, привлекают к себе внимание благодаря высокой селективности и чувствительности их отклика при определении широкого круга низкомолекулярных органических соединений. Такие полимерные пленки отличаются гомогенностью, сильной адгезией к поверхности СУ и химической устойчивостью.

Полимерные пленки из полиглицина (**поли-Гли**), как и большинство электропроводящих полимерных пленок, наносят на поверхность электрода осаждением из раствора соответствующего мономера с последующей его полимеризацией. При электрополимеризации глицина на поверхности углеродной подложки формируется полиглицин типа II со спиральной конформацией [1]. Анодное окисление первичного амина происходит по радикальному катионному механизму, который объясняет однородность полученного тонкого покрытия. Полиглицин нерастворим в воде и в обычных органических растворителях.

В настоящее время получение композитов из проводящих полимерных пленок с восстановленным оксидом графена особенно привлекательно благодаря аддитивности, а в некоторых случаях синергизму электрокаталитических эффектов обоих компонентов [2–6].

Один из способов получения оксида графена (ГО) с хорошим выходом – химическое окисление графита по методу Хаммера [7]. Для уменьшения количества оксидных форм графена обычно проводят химическое восстановление, однако для этого требуется высокотемпературная обработка, многократное повторение процесса восстановления и значительное время. Кроме того, используемый в качестве восстановителя моногидрат гидразина является токсичным реагентом и приводит к появлению в структуре графена гетероатомных примесей азота [8, 9]. По сравнению с химическим и термическим способами электрохимическое восстановление ГО является более экспрессным, технологичным и безопасным [10, 11].

Электропроводность электрохимически восстановленного оксида графена ($GO_{вос}$) выше, чем

химически полученного $\text{ГО}_{\text{вос}}$. Это возможно из-за остаточных дефектов в химически полученном $\text{ГО}_{\text{вос}}$, которые могут быть сведены к минимуму в случае электрохимического восстановления ГО [12]. Восстановленный ГО обычно является неполной приведенной формой оксида графена и находится в промежуточном состоянии между оксидом графена и самим графеном. В этом состоянии число кислородсодержащих функциональных групп в материале мало, но имеются дефекты, которые могут удерживать химически активные участки для использования в каталитических реакциях и взаимодействовать со сложными полимерами [8].

В настоящей работе рассмотрена возможность вольтамперометрического определения в стационарных условиях и амперометрического детектирования в проточно-инжекционной системе ацикловира и валацикловира на химически модифицированном электроде (ХМЭ) на основе стеклоуглеродного электрода с иммобилизованным композитом восстановленный оксид графена–полиглициновая пленка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) регистрировали с помощью вольтамперометрического анализатора Экотест-ВА (ООО “Эконикс-Эксперт”, Россия). Использовали трехэлектродную ячейку, в которой в качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод, в качестве вспомогательного – платиновую проволоку, в качестве рабочего применяли электроды из СУ с видимой поверхностью 0.10 см^2 , покрытые полимерной пленкой полиглицина (поли-Гли-СУ) и композитом из $\text{ГО}_{\text{вос}}$ и полимерной пленки полиглицина (поли-Гли- $\text{ГО}_{\text{вос}}$ -СУ).

Иммобилизацию пленки из поли-Гли проводили в условиях потенциодинамического осаждения. ЦВА регистрировали при скорости наложения потенциала 20 мВ/с . При получении полимерной пленки скорость циклирования потенциала составляла 100 мВ/с , а при восстановлении иммобилизованного на поверхность СУ оксида графена – 50 мВ/с . Поверхностную концентрацию модификатора на СУ определяли по площади катодного пика на ЦВА ферроцианид-иона [13].

Композитный электрод получали в две стадии: сначала на поверхность СУ наносили слой оксида графена, который получали методом капельного испарения под ИК-лампой из суспензии оксида графена с хитозаном, после чего проводили электрохимическое восстановление ГО до $\text{ГО}_{\text{вос}}$ на поверхности полученного электрода. Затем на поверхность СУ с $\text{ГО}_{\text{вос}}$ ($\text{ГО}_{\text{вос}}$ -СУ) наносили полимерную пленку, электрохимически осажден-

ную из 5 мМ раствора глицина в фосфатном буферном растворе с pH 6.86.

Для измерений в условиях проточно-инжекционного анализа (ПИА) применяли установку, включающую перистальтический насос, инжектор, проточную электрохимическую ячейку и регистрирующее устройство [14]. Подачу и слив растворов осуществляли по проточным коммуникациям, изготовленным из силиконовых трубок внутренним диаметром 2.0 мм . Инжекцию осуществляли микрошприцем через уплотнительную мембрану.

В качестве аналитов в модельных системах использовали ацикловир и валацикловир (Aldrich, США). Стандартные растворы исследуемого объекта с концентрацией $5 \times 10^{-3} \text{ М}$ готовили путем растворения их точных навесок. Для построения градуировочной зависимости готовили растворы с меньшими концентрациями аналитов последовательным разбавлением исходных растворов непосредственно перед измерениями. В качестве фонового электролита использовали раствор серной кислоты с pH 2.0, ацетатный буферный раствор с pH 4.0 и фосфатный буферный раствор с pH 6.86. Контроль pH растворов осуществляли с помощью pH -метра типа pH-150 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электроосаждение полиглициновой пленки на поверхности стеклоуглеродного электрода и восстановленном оксиде графена. Полиглициновую пленку осаждали на поверхности СУ с помощью электрополимеризации при многократном циклировании потенциала (E) в выбранной области его значений от -0.8 до $+1.8 \text{ В}$. Предварительно рассматривали медиаторные свойства пленки из полиглицина по отношению к окислению иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. ЦВА ферроцианид-иона, регистрируемые на немодифицированном СУ и на СУ с иммобилизованной пленкой из полиглицина, представлены на рис. 1. На ЦВА ферроцианид-иона, полученной на поли-Гли-СУ (кривая 2), по сравнению с СУ (кривая 1) отношение величин катодного тока ($I_{\text{к}}$) к анодному ($I_{\text{а}}$) близко к единице, а разность потенциалов катодного ($E_{\text{к}}$) и анодного ($E_{\text{а}}$) пиков составляет 60 мВ . Эти факты указывают на медиаторные свойства электропроводящей полимерной пленки поли-Гли в обратимой редокс-системе.

Изучено влияние условий электрополимеризации пленки, таких как область циклического изменения потенциала и pH фонового электролита, на электрохимические характеристики ферроцианид-иона. Наилучшие вольт-амперные характеристики окисления ферроцианид-иона, такие как отношение величин катодного тока к анодному ($I_{\text{к}}/I_{\text{а}}$) (рис. 2а) и разность потенциалов

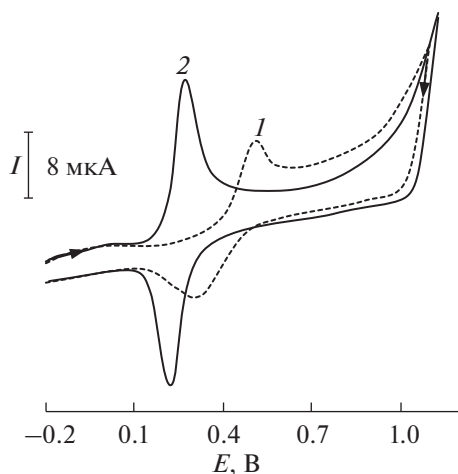


Рис. 1. Электрохимическое поведение 2.5 мМ $K_4[Fe(CN)_6]$ в 0.1 М серной кислоте на СУ (1) и на поли-Гли-СУ (2).

катодного и анодного пиков ($\Delta E = E_k - E_a$) (рис. 2б), наблюдаются при получении полиглициновой пленки в потенциодинамическом режиме в области потенциалов от -0.8 до 1.8 В из раствора глицина в фосфатном буферном растворе с рН 6.86. Этот режим близок к условиям обратимого окисления ферроцианид-иона ($I_k/I_a = 1$ и $\Delta E = 60$ мВ).

Для улучшения свойств пленки поли-Гли в качестве подложки для ее иммобилизации использовали восстановленный оксид графена, нанесенный на СУ методом капельного испарения из суспензии оксида графена с хитозаном.

Поверхностную концентрацию медиатора (Γ) на поверхности СУ определяли по площади пика на катодной ветви ЦВА ферроцианид-иона, регистрируемой со скоростью наложения потенциа-

ла, равной 10 мВ/с. Размерность поверхностной концентрации представляли как отношение количества молей редокс-центров металлокомплекса, относящееся к площади поверхности электрода. Величину Γ рассчитывали по формулам [15]:

$$\Gamma = Q/nFA, \tag{1}$$

где Q – заряд, Кл или $A \cdot s$; n – число электронов; A – площадь поверхности рабочего электрода, cm^2 ; F – число Фарадея, равное 96500 Кл/моль; Γ – поверхностная концентрация медиатора, моль/ cm^2 .

$$Q = S/v \tag{2}$$

или $Q = 1/v \int I d\phi$, где S – площадь под катодным пиком, $\mu A \cdot mV$; v – скорость наложения потенциала, мВ/с; I – значение тока, μA ; ϕ – потенциал, мВ.

Значение поверхностной концентрации модификатора увеличивается при переходе от пленки поли-Гли, нанесенной на СУ, к пленке, нанесенной на $GO_{вос}-СУ$, от 2.2×10^{-8} до 2.5×10^{-8} моль/ cm^2 , что связано с увеличением поверхности матрицы из $GO_{вос}$, на поверхность которого проводили электрополимеризацию пленки поли-Гли.

Электроокисление ацикловира и валацикловира на стеклоглереде, модифицированном композитом из поли-Гли- $GO_{вос}$. На немодифицированном СУ окисление ацикловира протекает необратимо и с большим перенапряжением. При окислении ацикловира на поли-Гли- $GO_{вос}-СУ$ на анодной ветви ЦВА при $E = 1.10$ В регистрируется пик, многократно превышающий величины токов окисления модификатора на фоновой кривой (рис. 3, кривые 1, 2) и окисления ацикловира на немодифицированном СУ (табл. 1). Ток, регистрируемый на этом электроде, линейно зависит от концентрации ацикловира. Окисление вала-

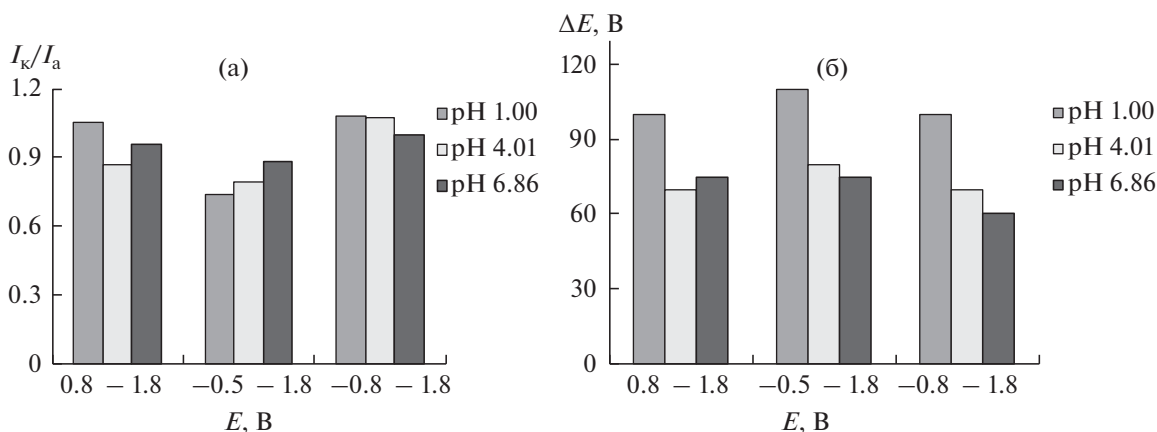


Рис. 2. Диаграммы зависимости электрохимических характеристик (отношение величин катодного к анодного токов (а) и разность потенциалов катодного и анодного пиков (б)) окисления ферроцианид-иона от области потенциалов электрополимеризации глицина и рН фонового электролита.

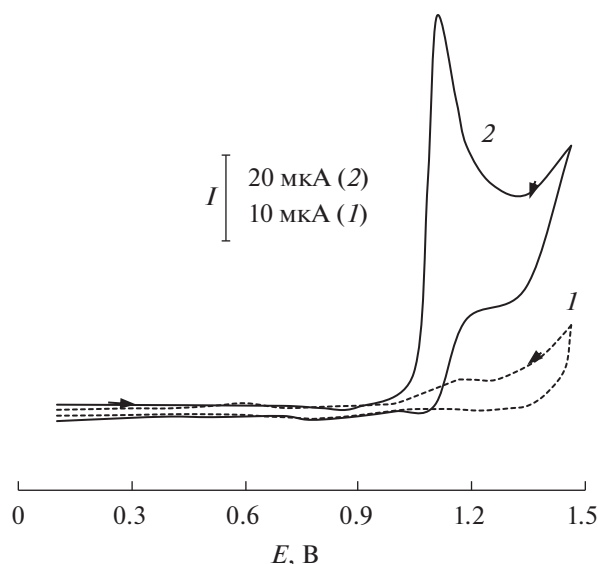


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы, полученные на поли-Гли-ГО_{вос}-СУ в отсутствие (1) и в присутствии ацикловира (5×10^{-3} М) (2) на фоне фосфатного буферного раствора с рН 6.86.

цикловира происходит при тех же потенциалах, что и окисление ацикловира. Многократный прирост тока, линейная зависимость величины тока пика от концентрации субстрата позволяют отнести ток электродной реакции к каталитическому. Наибольшее значение величины электрокаталитического эффекта, выраженного отношением величин каталитического тока окисления субстрата на ХМЭ ($I_{\text{кат}}$) и тока окисления модификатора ($I_{\text{мод}}$) — $I_{\text{кат}}/I_{\text{мод}}$, наблюдается при окислении ацикловира и валацикловира на поли-Гли-ГО_{вос}-СУ (табл. 1).

Для выяснения особенностей электроокисления ацикловира на композитном электроде изучена зависимость тока (I) и потенциала пика (E) от скорости наложения потенциала (ν), которую варьировали в диапазоне от 10 до 100 мВ/с. Полученное из линейной зависимости ($\lg I = 0.77 + 0.81 \lg \nu$) значение критерия Семерано, равное 0.81, свидетельствует об адсорбционной природе

тока. Из зависимости величины потенциала пика от логарифма скорости наложения потенциала ($E = 0.89 + 0.11 \lg \nu$) рассчитаны кинетические параметры окисления ацикловира — величина наклона Тафеля (b), коэффициент переноса электрона (α) и константа скорости электрокаталитической реакции (k_s) [16, 17]. Для электрокаталитического окисления ацикловира на немодифицированном стеклоуглеродном электроде с композитом поли-Гли-ГО_{вос} найдены следующие кинетические характеристики: $b = 110.2$ мВ, $\alpha = 0.732$ и $k_s = 0.53 \times 10^2$ с⁻¹. Полученное значение k_s характеризует высокую скорость электронного переноса.

Установлено, что продолжительность циклирования потенциала (N — количество циклов) и величина рН фонового электрода влияют на каталитический ток электроокисления ацикловира и валацикловира. Так, максимальный каталитический эффект наблюдается при восстановлении ГО путем циклического изменения потенциала в области от 0.60 до -1.50 В в течение 20 циклов (рис. 4а) и полимеризации глицина в области потенциалов от -0.80 до 1.80 В в течение 40 циклов (рис. 4б), а также при регистрации ЦВА ацикловира и валацикловира на фоне фосфатного буферного раствора с рН 6.86 (рис. 4в).

Вольтамперометрическое определение в стационарном режиме ацикловира и валацикловира на электроде, модифицированном композитом из поли-Гли-ГО_{вос}. В мерную колбу емк. 10 мл вводили фиксированный объем раствора аналита (ацикловира или валанцикловира), в который добавляли фосфатный буферный раствор с рН 6.86 до метки. Полученный раствор количественно переносили в электрохимическую ячейку, в которую погружали электрод из СУ с композитом поли-Гли-ГО_{вос}, хлоридсеребряный и вспомогательный электроды. Регистрировали ЦВА в интервале от -0.0 до +1.30 В и измеряли величину I_p окисления ацикловира при E_p 1.10 В.

Аналитические характеристики, демонстрирующие высокую чувствительность отклика, представлены в табл. 2. Нижняя граница определяемых содержаний составляет 5×10^{-6} М, правильность предлагаемых способов определения оценена мето-

Таблица 1. Вольт-амперные характеристики окисления ацикловира и валацикловирана на модифицированных электродах

Субстрат	E_s^* , В	I_s^* , мкА	Модификатор	$E_{\text{мод}}$, В	$E_{\text{кат}}$, В	$I_{\text{кат}}$, мкА	$I_{\text{кат}}/I_{\text{мод}}$
Ацикловир	1.15	18.0	поли-Гли	1.10	1.10	58.0	18.2
			поли-Гли-ГО _{вос}	1.10	1.10	104.3	26.1
Валацикловир	1.15	15.0	поли-Гли	1.10	1.10	53.2	16.6
			поли-Гли-ГО _{вос}	1.10	1.10	96.5	24.1

Примечание. E_s^* и I_s^* — потенциал и ток окисления ацикловира и валацикловира на СУ.

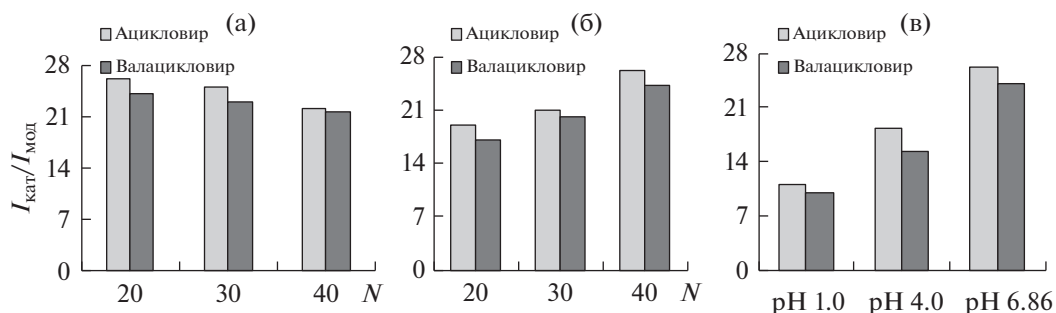


Рис. 4. Зависимость величины каталитического эффекта при окислении ацикловира и валацикловира от количества циклов при восстановлении ГО (а), от количества циклов при электрополимеризации глицина (б) и от pH фонового электролита (в).

дом введено—найден. Относительное стандартное отклонение (S_r) не превышает 0.05 во всем рабочем диапазоне концентраций (табл. 3).

Проведен анализ лекарственных средств (в таблетках) на содержание ацикловира и валацикловира. Для этих целей использовали разработанные способы вольтамперометрического определения этих органических соединений на электроде поли-Гли-ГО_{вос}-СУ. Результаты определения представлены в табл. 4. Статистическая оценка результатов с использованием величины t -критерия свидетельствует об отсутствии значимой систематической погрешности ($t_{расч} < t_{табл}$) (табл. 4).

Показана возможность использования электрода поли-Гли-ГО_{вос}-СУ для определения рассматриваемых биологически активных соединений в условиях ПИА. В качестве потока-носителя использовали фосфатный буферный раствор с pH 6.86.

Графические зависимости аналитического сигнала от электрохимических (накладываемый потенциал ($E_{пл}$)) и гидродинамических (объем инжектируемой пробы (V) и скорость потока жидкости (u)) параметров проточной системы приведены для ацикловира (рис. 5). Максимум на зависимостях величины ПИА-сигнала ацикловира от

накладываемого потенциала (рис. 5а) наблюдается при $E_{пл}$ 1.15 В, от объема инжектируемой пробы — при V 0.90 мл (рис. 5б), от скорости потока — при u 27.5 мл/мин (рис. 5в).

На основе полученных зависимостей выбрали рабочие условия регистрации ПИА-сигнала ацикловира и валацикловира на электроде поли-Гли-ГО_{вос}-СУ. Для ацикловира наилучшими условиями регистрации тока являются: $E_{пл}$ +1.15 В, V 0.90 мл и $u = 27.5$ мл/мин. Аналогичные характеристики амперометрического детектирования в проточных условиях получены и для валацикловира.

Для каждого аналита разработана методика амперометрического детектирования в условиях ПИА. Аналитические характеристики определения ацикловира и валацикловира представлены в табл. 2. Использование амперометрического сигнала в ПИА по сравнению со стационарными вольтамперометрическими условиями регистрации аналитического сигнала приводит к снижению нижней границы определяемых содержаний аналита до 1×10^{-7} М.

Метрологические характеристики определения ацикловира и валацикловира на электроде с композитом поли-Гли-ГО_{вос} в условиях ПИА представлены в табл. 3. Нижняя граница опреде-

Таблица 2. Аналитические характеристики определения ацикловира и валацикловира на электроде поли-Гли-ГО_{вос}-СУ ($n = 6$, $P = 0.95$, $t_{табл} = 2.57$)

Субстрат	Способ регистрации	Диапазон концентраций, М	Уравнение регрессии $\lg(I) = a + b \lg(c)$ ($I_{пл}$, мкА; c , М)		R
			$a \pm \Delta a$	$b \pm \Delta b$	
Ацикловир	Циклическая вольтамперометрия	$5 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-6}$	2.8 ± 0.3	0.41 ± 0.02	0.996
Валацикловир		$5 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-6}$	2.7 ± 0.4	0.40 ± 0.03	0.996
Ацикловир	Амперометрия в ПИА	$1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-7}$	2.3 ± 0.5	0.44 ± 0.03	0.998
Валацикловир		$1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-7}$	2.3 ± 0.4	0.42 ± 0.02	0.999

Таблица 3. Метрологические характеристики определения ацикловира и валацикловира на электроде поли-Гли-ГО_{вос}-СУ ($n = 6$, $P = 0.95$, $t_{\text{табл}} = 2.57$)

Аналит	Введено, мкМ	Найдено, ($x \pm \Delta x$), мкМ	s_{r}
Циклическая вольтамперометрия			
Ацикловир	5.0	4.8 ± 0.3	0.05
	10.0	9.9 ± 0.4	0.04
	100	101 ± 2	0.02
Валацикловир	5.0	4.6 ± 0.3	0.07
	10.0	9.6 ± 0.8	0.08
	100	101 ± 8	0.07
Амперометрия в ПИА			
Ацикловир	4.5	4.3 ± 0.1	0.03
	45	46 ± 1	0.02
	90	88 ± 1	0.01
Валацикловир	4.0	4.1 ± 0.1	0.03
	40	39 ± 1	0.02
	80	77 ± 2	0.02

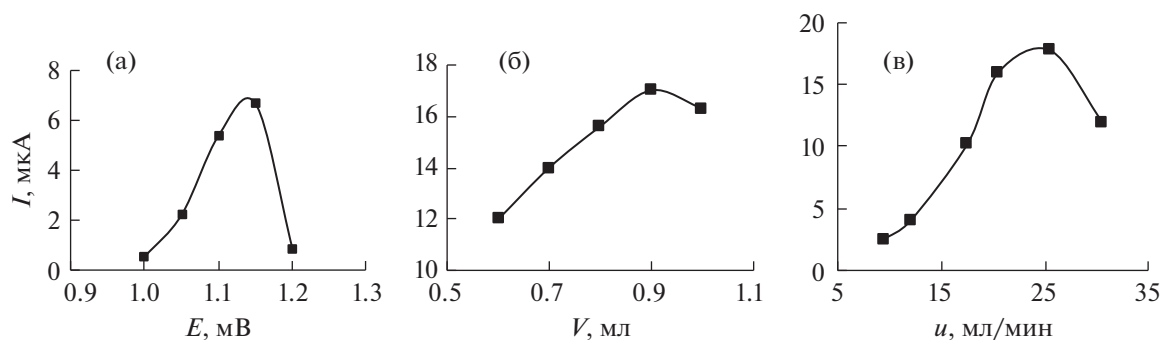
Таблица 4. Результаты определения ацикловира и валацикловира в лекарственных средствах методом вольтамперометрии на поли-Гли-ГО_{вос}-СУ ($n = 6$, $P = 0.95$, $t_{\text{табл}} = 2.57$, $F_{\text{табл}} = 5.79$)

Объект анализа	Аналит	Заявленное содержание в препарате, г	Найдено, г	s_{r}	$t_{\text{расч}}$
“Ацикловир-Акри”	Ацикловир	0.40	0.38 ± 0.02	0.05	2.45
“Валвир”	Валацикловир	0.50	0.49 ± 0.02	0.04	2.44

ляемых содержаний составляет 1×10^{-7} М для проточных условий регистрации аналитического сигнала. При оценке этих характеристик сопоставили сходимость результатов анализа в стационарных и проточных системах. В условиях ПИА достигнута лучшая воспроизводимость результатов определения исследуемых аналитов по сравнению со стационарными условиями (табл. 3). Во

всех случаях регистрации аналитического сигнала в проточных условиях относительное стандартное отклонение не превышало 3%.

Повышение воспроизводимости и стабильности каталитического отклика ХМЭ в ПИА-условиях связано с обновлением поверхности электрода потоком фонового электролита, с ограничением по времени сорбции исследуемых

**Рис. 5.** Зависимость ПИА-сигнала при окислении ацикловира (5×10^{-3} М) на поли-Гли-ГО_{вос}-СУ от накладываемого потенциала (а), объема инжестируемой пробы (б) и скорости подачи потока-носителя (в).

соединений или продуктов электрохимических реакций на поверхности электрода в потоке, что, в свою очередь, уменьшает риски отравления модификатора.

* * *

Таким образом, использование ПИА способствует автоматизации анализа, сочетание ПИА с амперометрическим способом определения ацикловира и валацикловира на ХМЭ позволяет улучшить воспроизводимость электрокаталитического отклика ХМЭ, повысить чувствительность и производительность метода по сравнению со статическим вольтамперометрическим способом определения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Herlem G., Zeggari R., Rauch J.Y., Monney S., Anzola F.T., Guillaume Y., Andre C., Gharbi T.* One-pot electrosynthesis of polyglycine-like thin film on platinum electrodes as transducer for solid state pH measurements // *Talanta*. 2010. V. 82. № 1. P. 417.
2. *Han L. Zhao Y., Chang C., Li F.* A novel electrochemical sensor based on poly(p-aminobenzene sulfonic acid)-reduced graphene oxide composite film for the sensitive and selective detection of levofloxacin in human urine // *J. Electroanal. Chem.* 2018. V. 817. P. 141.
3. *Das T.K., Prusty S.* Graphene-based polymer composites and their applications // *Polymer-Plastics Technol. Eng.* 2013. V. 52. № 4. P. 319.
4. *Eda G., Chhowalla M.* Graphene-based composite thin films for electronics // *Nano Letters*. 2009. V. 9. № 2. P. 814.
5. *Terrones M., Martín O., González M., Pozuelo J., Serrano B., Cabanelas J.C., Vega-Díaz S.M., Baselga J.* Interphases in graphene polymer-based nanocomposites: achievements and challenges // *Adv. Mater.* 2011. V. 23. № 44. P. 5302.
6. *Liu H., Zhang G., Zhou Y., Gao M., Yang F.* One-step potentiodynamic synthesis of poly(1,5-diaminoanthraquinone)/reduced graphene oxide nanohybrid with improved electrocatalytic activity // *J. Mater. Chem. A*. 2013. V. 1. № 44. P. 13902.
7. *William S., Hummers J.R., Richard E.O.* Preparation of graphitic oxide // *J. Am. Chem. Soc.* 1958. V. 80. № 6. P. 1339.
8. *Palakollu V.N., Thapliyal N., Chiwunze T.E., Karpoor-math R., Karunanidhi S., Cherukupalli S.* Electrochemically reduced graphene oxide/poly-glycine composite modified electrode for sensitive determination of L-dopa // *Mater. Sci. Eng. C*. 2017. V. 77. P. 394.
9. *Shin H.-J., Kim K.K., Benayad A., Yoon S.-M., Park H.K., Jung I.-S., Jin M.H., Jeong H.-K., Kim J.M., Choi J.-Y., Lee Y.H.* Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance // *Adv. Funct. Mater.* 2009. V. 19. № 12. P. 1987.
10. *Kumar D.R., Kesavan S., Baynosa M.L., Shim J.J.* 3,5-Diamino-1,2,4-triazole electrochemically reduced graphene oxide film modified electrode for the electrochemical determination of 4-nitrophenol // *Electrochim. Acta*. 2017. V. 246. P. 1131.
11. *Guo H.-L. Wang X.-F., Qian Q.-Y., Wang F.-B., Xia X.-H.* A green approach to the synthesis of graphene nanosheets // *ACS Nano*. 2009. V. 3. № 9. P. 2653.
12. *Kuila T., Mishra A.K., Khanra P., Kim N.H., Lee J.H.* Recent advances in the efficient reduction of graphene oxide and its application as energy storage electrode materials // *Nanoscale*. 2013. V. 5. № 1. P. 52.
13. *Каплун М.М., Смирнов Ю.Е., Микли В., Малеев В.В.* Структурное исследование пленок гексацианоферрата кобальта, синтезированных из комплексного электролита // *Электрохимия*. 2001. Т. 37. № 9. С. 1065.
14. *Шайдарова Л.Г., Зиганшина С.А., Тихонова Л.Н., Будников Г.К.* Электро-каталитическое окисление и проточно-инжекционное определение серосодержащих аминокислот на графитовых электродах, модифицированных пленкой из гексацианоферрата рутения // *Журн. аналит. химии*. 2003. Т. 58. № 12. С. 1277.
15. *Дамаскин Б.Б.* Практикум по электрохимии: учеб. пособие для хим. спец. вузов / Под ред. Дамаскина Б.Б. М.: Высшая школа, 1991. 288 с.
16. *Будников Г.К., Улахович Н.А., Медянцева Э.П.* Основы электроаналитической химии. Казань: Изд-во КГУ, 1986. 288 с.
17. *Будников Г.К.* Принципы и применение вольтамперной осциллографической полярографии. Казань: Изд-во КГУ, 1975. 197 с.