УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ КАЗАНСКОГО УНИВЕРСИТЕТА. СЕРИЯ ЕСТЕСТВЕННЫЕ НАУКИ

2020, Т. 162, кн. 1 С. 69–79 ISSN 2542-064X (Print) ISSN 2500-218X (Online)

doi: 10.26907/2542-064X.2020.1.69-79

УДК 543.253:541.128.13

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАЦЕТАМОЛА В ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВАХ НА ЭЛЕКТРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ ПЛЕНКОЙ ИЗ ПОЛИ-3,4-ЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕНА С ВКЛЮЧЕННЫМ ОСАДКОМ ЗОЛОТА

Л.Г. Шайдарова, А.В. Гедмина, И.Е. Рогожин, И.А. Челнокова, Г.К. Будников

Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, 420008, Россия

Аннотация

Композитная пленка из поли-3,4-этилендиокситиофена (ПЭДОТ) с осадком золота (Au-ПЭДОТ) на поверхности стеклоуглеродного электрода (СУ) проявляет электрокаталитическую активность при окислении парацетамола. Определены рабочие условия иммобилизации композита Au-ПЭДОТ на СУ. Предложен способ вольтамперометрического определения парацетамола на СУ с композитом Au-ПЭДОТ (Au-ПЭДОТ-СУ). Аналитический сигнал тока окисления парацетамола линеен в диапазоне от $1\cdot10^{-7}$ до $1\cdot10^{-3}$ моль π^{-1} . Способ вольтамперометрического определения парацетамола на Au-ПЭДОТ-СУ был использован для его определения в лекарственных средствах.

Ключевые слова: композит на основе поли-3,4-этилендиокситиофена с иммобилизованным осадком золота, электрокатализ, вольтамперометрическое определение парацетамола

Введение

Поиск и создание химически модифицированных электродов (ХМЭ), обладающих медиаторными свойствами для вольтамперометрического определения и амперометрического детектирования широкого круга органических соединений, является актуальным направлением современных электроаналитических исследований [1, 2]. Одним из наиболее распространенных способов получения ХМЭ является нанесение проводящих полимерных пленок на поверхность трансдьюсера [3]. Среди проводящих полимерных пленок, используемых в качестве модификаторов, на сегодняшний день уделяется внимание перспективному проводящему материалу из поли-3,4-этилендиокситиофена (ПЭДОТ), который по сравнению с другими электронпроводящими полимерными пленками (такими как полианилин, полипиррол и политиофен) характеризуется долговременной электрохимической стабильностью и способностью сохранять электрохимическую и каталитическую активность в широком диапазоне рН [4—6].

Пористость структуры пленки из поли-3,4-этилендиокситиофена позволила использовать ПЭДОТ как матрицу для иммобилизации осадков металлов из растворов их солей, приводя к созданию новых металл-композитных материалов.

Варьируя способы осаждения частиц металлов на такие полимерные пленки, можно менять их размеры и характер распределения в матрице полимера. Это приводит к интенсивному развитию направлений по созданию нанокомпозитных материалов с новыми каталитическими свойствами [7, 8].

Парацетамол (ПЦ), или (N-(4-гидроксифенил)ацетамид), является одним из наиболее широко используемым обезболивающим и жаропонижающим препаратом. ПЦ не оказывает вредного воздействия на человека, однако его длительное использование в больших дозах может приводить к нефротоксии, гепатоксии и аллергическим реакциям, вызывая астму и экзему. Широкое использование лекарственных средств, содержащих в своем составе ПЦ, привело к поиску новых чувствительных и экспрессных способов его определения. Существует множество аналитических методов для определения ПЦ, таких как титриметрия, жидкостная хроматография, спектрофотомерия, хроматография, вольтамперометрия, хемилюминесцентные и проточные методы [9-11]. Вольтамперометрия имеет ряд преимуществ благодаря доступной стоимости оборудования, простой процедуре выполнения эксперимента, быстрому, чувствительному, селективному и точному отклику электрода особенно при использовании ХМЭ с электрокаталитическими свойствами [1, 12]. В качестве модификаторов используют различные материалы, например композиты, состоящие из наночастиц оксида цинка и углеродных нанотрубок [13], композиты на основе углеродной черни, оксида графена, наночастиц меди и ПЭДОТ [14], а также композиты с наночастицами золота и оксида графена [15]. Применение таких композитов позволило проводить селективное детектирование ПЦ в присутствии дофамина, кофеина, фолиевой кислоты и других сопутствующих компонентов.

В настоящей работе изучена электрокаталитическая активность композита с иммобилизованной пленкой из поли-3,4-этилендиокситиофена с осадком золота, нанесенного на поверхность электрода из СУ, при электроокислении ПЦ для разработки методики вольтамперометрического определения его в некоторых лекарственных средствах.

1. Экспериментальная часть

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) регистрировали с помощью вольтамперометрического анализатора Экотест-ВА (ООО «ЭКОНИК-ЭКСПЕРТ», Россия). Рабочими электродами служили СУ и модифицированный СУ. В роли модификатора выступали осадок золота и композит Аu-ПЭДОТ. Хлоридсеребрянный электрод использовали как электрод сравнения, а платиновый контакт – как вспомогательный.

Частицы золота иммобилизировали на СУ или на СУ с ПЭДОТ-пленкой из 5 мМ раствора золотоводородной кислоты в 10 мМ растворе серной кислоты проводили с помощью потенциостатического электролиза при контролируемом потенциале.

Объектом настоящего исследования был парацетамол со структурной формулой:

$$HO \longrightarrow NH \longrightarrow C \longrightarrow CH_3$$

Раствор ПЦ с концентрацией $5 \cdot 10^{-3}$ М готовили растворением точной навески ПЦ классификации «ч.» фирмы Aldrich. Фоновым электролитом использовался фосфатный буферный раствор с рН 6.86.

В качестве полимера использовали поли-3,4-этилендиокситиофен (ПЭДОТ), имеющий структурную формулу

Пленку из ПЭДОТ получали электрохимической полимеризации из ацетонитрильного раствора мономера, который готовили растворением навески исходного 3,4-этилендиокситиофена (ЭДОТ) классификации «ч.» фирмы Aldrich в ацетонитриле, содержащем 0.1 моль· π^{-1} LiClO₄.

2. Результаты и их обсуждение

Поли-(3,4-этилендиокситиофен) представляет собой электронпроводящий полимер. В отличие от других пленок (полипиррольных, полианилиновы) эта полимерная пленка в проводящем состоянии является оптически прозрачной, обладает низким окислительно-восстановительным потенциалом, долговременной электрохимической стабильностью в широкой области рН [5, 7, 16].

Получение полимерной пленки ПЭДОТ. Пленки из ПЭДОТ получали путем электрохимической полимеризации: в результате многократного циклирования в диапазоне потенциалов (-0.9...+1.1 В) из раствора мономера в ацетонитриле в присутствии 0.1 моль· π^{-1} перхлората лития. Процесс электрополимеризации ЭДОТа состоит из нескольких стадий, на первой при электрохимическом окислении происходит образования катион-радикала:

На следующем этапе катион-радикала реагируют друг с другом с образованием полимерной пленки [17]:

$$\begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array}$$

Схему электрополимеризации можно представить следующим образом:

$$(n+2) = (2n+2)H^{\bullet} + (2n+2)e$$
(3)

На ЦВА, регистрируемой в ацетонитрильном растворе мономера, с каждым новым циклом сканирования потенциала высота пиков на анодной и катодной ветви увеличивается, что связано с ростом толщины полимерной пленки (рис. 1).

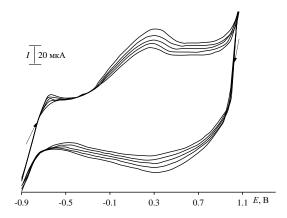


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы, полученные из раствора ЭДОТ в CH_3CN , содержащего $0.1~M~LiClO_4$ при многократном циклировании потенциала со скоростью развертки потенциала 70~MB/c

Электрокаталитическое окисление парацетамола на ПЭДОТ-СУ. Установлено, что пленка ПЭДОТ проявляет медиаторную активность при окислении ПЦ. О каталитической природе тока свидетельствует уменьшение потенциала пика ($E_{\rm n}$) окисления ПЦ на 100 мВ, увеличение тока пика ($I_{\rm n}$) его окисления на ХМЭ ($E_{\rm n}=0.60$ В, $I_{\rm n}=130$ мкА) по сравнению с немодифицированным СУ ($E_{\rm n}=0.70$ В, $I_{\rm n}=60$ мкА) (рис. 2, a), а также линейная зависимость тока от концентрации субстрата (рис. 2, a). Электроокисление ПЦ на электроде с пленкой ПЭДОТ происходит при E 0.60 В.

Электрохимические характеристики окисления ПЦ (ток и потенциал пика окисления) зависят от условий электрополимеризации пленки ПЭДОТ: области (ΔE) и продолжительности сканирования потенциала (числа циклов N) (рис. 3, a). После электрополимеризации для активизации иммобилизованной пленки из ПЭДОТ проводили циклирование в области потенциалов электрополимеризации в ацетонитрильном 0.1 моль \cdot π^{-1} растворе LiClO₄. Было установлено, что величина тока окисления ПЦ на электроде ПЭДОТ-СУ зависит от числа циклов активизации ($N_{\text{акт}}$) (рис. 3, δ). Лучшие вольтамперные характеристики окисления ПЦ были получены при электрополимеризации ПЭДОТ из раствора его мономера в области потенциалов от -0.9 до 1.2 В в течение двух циклов (рис. 3, a) и двух циклов активизации (рис. 3, δ).

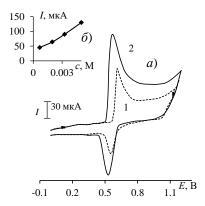


Рис. 2. ЦВА на СУ (кривая 1) и ПЭДОТ-СУ (кривая 2) в присутствии ПЦ на фоне фосфатного буферного раствора с рН 6.86 (a), зависимость тока окисления от концентрации ПЦ (δ)

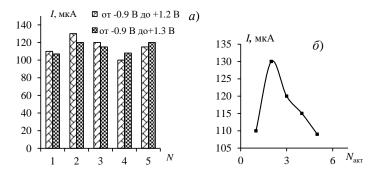


Рис. 3. Зависимости тока пика окисления ПЦ на электроде ПЭДОТ-СУ от условий электрополимеризации ПЭДОТ (области циклирования потенциала, числа циклов) (a) и от количества циклов активации пленки (δ)

Электрокаталитическое окисления парацетамола на композитном электроде Au-ПЭДОТ-СУ. Пористая структура ПЭДОТ может быть использована как проводящая матрица для включения частиц металлов, проявляющих каталитические свойства при окислении органических субстратов. Варьирируя условия иммобилизации металла на ПЭДОТ, можно контролировать величину электрокаталитического эффекта такого композита.

Как видно из рис. 4, окисление ПЦ на СУ с электроосажденным осадком золота (Au-CУ) на фоне фосфатного буферного раствора с рН 6.86 происходит при E 0.55 B (рис. 4, кривая 2) в области потенциалов окисления модификатора (рис. 4, кривая 1).

Осаждение частиц золота на пленку из ПЭДОТ привело к увеличению значений каталитического тока и каталитического эффекта по сравнению с его окислением на электродах Au-CУ и ПЭДОТ-СУ (табл. 1), причем окисление ПЦ протекает при одних и тех же потенциалах на электродах Au-CУ и Au-ПЭДОТ-СУ.

Условия иммобилизации осадка золота на электрод ПЭДОТ-СУ влияют на величину электрокаталитического эффекта окисления ПЦ. Установлено, что максимальное значение тока окисления ПЦ достигается при электростатическом осаждении металла из раствора 5 ммоль· π^{-1} HAuCl₄ методом потенциостатического электролиза при E 0.20 В в течение 60 с (рис. 5).

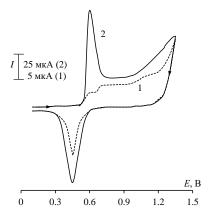


Рис. 4. ЦВА на электроде Au-CУ в отсутствие (кривая 1) и в присутствии (кривая 2) ПЦ на фоне фосфатного буферного раствора с рН 6.86

Табл. 1 Вольтамперные характеристики электроокисления ПЦ на XMЭ

Электрод	$I_{\text{мод}}$, мкА	$E_{\text{мод}}$, В	$E_{\text{\tiny KAT}}$, B	$I_{\text{кат}}$, мкА	$I_{ m \scriptscriptstyle KAT}/\ I_{ m \scriptscriptstyle MOД}$
Au-СУ	5.0	0.55	0.55	105.0	21.0
Аи-ПЭДОТ-СУ	3.5	0.55	0.55	160.0	46.0

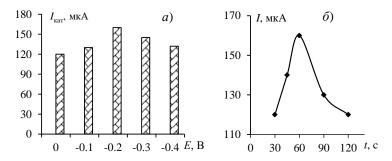


Рис. 5. Зависимость тока окисления парацетамола от времени (a) и потенциала (δ) осаждения частиц золота на электроде ПЭДОТ-СУ

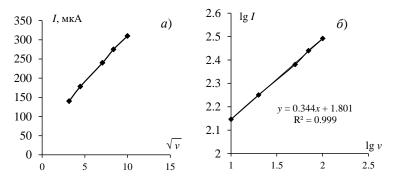


Рис. 6 Зависимость величины тока окисления парацетамола на Au-ПЭДОТ-СУ от квадратного корня из скорости наложения потенциала (a); от скорости наложения потенциала в логарифмических координатах (δ)

Для оценки природы тока электроокисления ПЦ на электроде Au-ПЭДОТ-СУ представлены графические зависимости величины тока (I) окисления ПЦ от скорости приложенного потенциала (v) (рис. 6). Линейная зависимость I от v (рис. 6, a) и значение tg (lg I/lg v), равное 0.34 (рис. 6, δ), указывают на то, что лимитирующей стадией является кинетика химической реакции.

Вольтамперометрическое определение парацетамола на Аu-ПЭДОТ-СУ. Разработан способ вольтамперометрического определения ПЦ на СУ, модифицированном композитом — Au-ПЭДОТ.

Mетодика. В электрохимическую ячейку вносили навеску парацетамола и растворяли фосфатным буферным раствором с рН 6.86. Затем исследуемый раствор опускали индикаторный электрод — Au-ПЭДОТ-СУ, вспомогательный и хлоридсеребряный электроды. Ток пика окисления ПЦ регистрировали при E 0.55 В и измеряли его величину.

Уравнение логарифмической зависимости величины тока пика окисления ПЩ от его концентрации линейно в интервале от $1\cdot 10^{-7}$ до $5\cdot 10^{-3}$ моль \cdot л⁻¹ и имеет следующий вид:

$$\lg I = (2.85 \pm 0.02) + (0.29 \pm 0.04) \cdot \lg c$$
; (I, мкА; c, моль \cdot л⁻¹); $R = 0.999$.

Правильность вольтамперометрического способа определения Π Ц на Аи- Π ЭДОТ-СУ подтверждали методом «введено – найдено». Величины относительного стандартного отклонения (s_r) не превосходят 0.05 при различных концентрациях аналита в модельном растворе (табл. 2).

Разработанный вольтамперометрический способ определения ПЦ на XMЭ был апробирован при анализе образцов лекарственных средств (табл. 3).

Табл. 2 Метрологические характеристики определения парацетамола на электроде Au-ПЭДОТ-СУ; $n=6, P=0.95, t_{\text{табл}}=2.57$

		Содержани		
Аналит	Электрод	Введено,	Найдено,	S_r
		мкмоль \cdot л $^{-1}$	$(x \pm \Delta x)$, мкмоль·л ⁻¹	
Парацетамол	ПЭДОТ-Au-СУ	5.0	4.6 ± 0.2	0.05
		10.0	9.6 ± 0.3	0.03
		100	101 ± 2	0.02

Табл. 3 Рассчитанные значения парацетамола методом вольамперометрии на электроде Аи-ПЭДОТ-СУ в лекарственных средствах; $n=6, P=0.95, t_{\text{табл}}=2.57$

Лекарственное	Аналит	Аттестованное	Найдено, мг	$s_{\rm r}$	$t_{ m pac ext{ iny q}}$
средство		значение, г			
Цитрамон	Парацетамол	0.180	0.176 ± 0.007	0.04	1.40
Панадол	Парацетамол	0.50	0.49 ± 0.02	0.03	1.63

В табл. 3 приведены результаты вольтамперометрического определения ПЦ на электроде Au-ПЭДОТ-СУ в лекарственных средствах. Как видно из табл. 3, содержание соответствует аттестованному значению.

Сопоставление величин $t_{\text{расч}}$ и $t_{\text{табл}}$ (табл. 3) свидетельствует об отсутствии значимой систематической погрешности. Преимуществом разработанного способа является возможность определения ПЦ на Au-ПЭДОТ-СУ в растворах с нейтральными значениями рН с низкой границей определяемых содержаний исследуемого аналита.

Благодарности. Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

Литература

- 1. Будников Г.К., Евтюгин Г.А., Майстренко В.Н. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. 416 с.
- Шайдарова Л.Г., Будников Г.К. Химически модифицированные электроды на основе благородных металлов, полимерных пленок или их композитов в органической вольтамперометрии // Журн. аналит. химии. – 2008. – Т. 63, № 10. – С. 1014–1036.
- Подловченко Б.И., Андреев В.Н. Электрокатализ на модифицированных полимерах // Усп. химии. – 2002. – Т. 71, № 10. – С. 950–965.
- 4. *Naarmann H.* Polymers, electrically conducting // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH, 2002. doi: 10.1002/14356007.a21_429.
- 5. *Тарасевич М.Р.*, *Орлов С.Б.*, *Школьников Е.И.* Электрохимия полимеров. М.: Наука, 1990. 238 с.
- 6. *Yoon H.*, *Chang M.*, *Jang J.* Formation of 1D poly (3,4-ethylenedioxythiophene) nanomaterials in reverse microemulsions and their application to chemical sensors // Adv. Funct. Mater. 2007. V. 17, No 3. P.431–436. doi: 10.1002/adfm.200600106.
- 7. *Hui Y., Bian C., Xia Sh., Tong J., Wang J.* Synthesis and electrochemical sensing application of poly-(3,4- ethylenedioxythiophene)-based materials: A review // Anal. Chim. Acta. 2018. V. 1022. P. 1–19. doi: 10.1016/j.aca.2018.02.080.
- 8. Yang L., Zhang J., Zhao F., Zeng B. Electrodeposition of self-assembled poly(3,4-ethylenedioxythiophene) @gold nanoparticles on stainless steel wires for the headspace solid-phase microextraction and gas chromatographic determination of several polycyclic aromatic hydrocarbons //J. Chromatogr. A. 2016. V. 1471. P. 80–86. doi: 10.1016/j.chroma.2016.10.041.
- Doğan B., Elik A., Altunay N. Determination of paracetamol in synthetic urea and pharmaceutical samples by shaker-assisted deep eutectic solvent microextraction and spectro-photometry // Microchem. J. 2020. V. 154, Art. 104645, P. 1–8. doi: 10.1016/j.microc.2020.104645.
- Gadallah M.I., Ali H.R.H., Askal H.F., Saleh G.A. Facile HPTLC-densitometric determination of ertapenem and paracetamol in pharmaceuticals and rabbit plasma with pharmacokinetic insights // Microchem. J. 2019. V. 150. Art. 104093, P. 1–12. doi: 10.1016/j.microc.2019.104093.
- 11. *Iranifam M., Khodaei S., Saadati M.* Chemiluminescence reaction of graphene oxide luminol dissolved oxygen and its application for determination of isoniazid and paracetamol // Microchem. J. 2019. V. 146. P. 850–855. doi: 10.1016/j.microc.2019.02.022.
- 12. *Будников* Г.К., Лабуда Я. Химически модифицированные электроды как амперометрические сенсоры в электроанализе // Усп. химии. -1992. T. 61, № 6. -C. 1491-1514.

- 13. *Kumar M., Swamy B.E.K., Reddy S., Zhao W., Chetana S., Kumar V.G.* ZnO/functionalized MWCNT and Ag/functionalized MWCNT modified carbon paste electrodes for the determination of dopamine, paracetamol and folic acid // J. Electroanal. Chem. 2019. V. 835. P. 96–105. doi: 10.1016/j.jelechem.2019.01.019.
- 14. Wong A., Santos A.M., Silva T.A., Fatibello-Filho O. Simultaneous determination of isoproterenol, acetaminophen, folic acid, propranolol and caffeine using a sensor platform based on carbon black, graphene oxide, copper nanoparticles and PEDOT:PSS // Talanta. 2018. V. 183. P. 329–338. doi: 10.1016/j.talanta.2018.02.066.
- 15. *Li M.*, *Wang W.*, *Chen Zh.*, *Song Zh.*, *Luo X*. Electrochemical determination of paracetamol based on Au@graphene core-shell nanoparticles doped conducting polymer PEDOT nanocomposite / Sensors and Actuators B. 2018. V. 260. P. 778–785. doi: 10.1016/j.snb.2018.01.093.
- 16. *Brown R.M.*, *Hillman A.R.* Electrochromic enhancement of latent fingerprints by poly(3,4-ethylenedioxythiophene) // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14, No 24. P. 8653–8661. doi: 10.1039/C2CP40733G.
- 17. Cosnier S., Karyakin A. Electropolymerization: Concepts, Materials and Applications. Wiley-VCH, 2010. 296 p. doi: 10.1002/9783527630592.

Поступила в редакцию 27.01.2020

Шайдарова Лариса Геннадиевна, доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии

Казанский (Приволжский) федеральный университет

ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия

E-mail: LarisaShaidarova@mail.ru

Гедмина Анна Владимировна, кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии

Казанский (Приволжский) федеральный университет

ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия

E-mail: Anna. Gedmina@kpfu.ru

Рогожин Иван Евгеньевич, аспирант кафедры аналитической химии

Казанский (Приволжский) федеральный университет

ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия

E-mail: rogozhin.09@mail.ru

Челнокова Ирина Александровна, кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии

Казанский (Приволжский) федеральный университет

ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия

E-mail: Irina.Chelnokova@kpfu.ru

Будников Герман Константинович, доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии

Казанский (Приволжский) федеральный университет

ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия

E-mail: Herman.Budnikov@kpfu.ru

ISSN 2542-064X (Print) ISSN 2500-218X (Online)

UCHENYE ZAPISKI KAZANSKOGO UNIVERSITETA. SERIYA ESTESTVENNYE NAUKI

(Proceedings of Kazan University. Natural Sciences Series)

2020, vol. 162, no. 1, pp. 69-79

doi: 10.26907/2542-064X.2020.1.69-79

Voltammetric Determination of Paracetamol in Drugs Using an Electrode Modified by Poly(3,4-Ethylendioxythiophene) Film with a Gold Deposit

L.G. Shaidarova*, A.V. Gedmina**, I.E. Rogozhin***, I.A. Chelnokova****, H.C. Budnikov*****

Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia

E-mail: *LarisaShaidarova@mail.ru, **Anna.Gedmina@kpfu.ru, ***rogozhin.09@mail.ru, *****Irina.Chelnokova@kpfu.ru, ******Herman.Budnikov@kpfu.ru

Received January 27, 2020

Abstract

A composite film of poly-3,4-ethylenedioxythiophene (PEDOT) with a gold deposit (Au-PEDOT-GCE) on the surface of a glassy carbon electrode (GCE) shows electrocatalytic activity in the oxidation of paracetamol. Working conditions for the immobilization of the Au-PEDOT composite on the GCE were determined. A method for the voltammetric determination of paracetamol on Au-PEDOT-GCE was proposed. It was revealed that the dependence of the oxidation current of paracetamol on its concentration is linear in the range from $1 \cdot 10^{-7}$ to $1 \cdot 10^{-3}$ mol·L⁻¹. The developed voltammetric method was tested to determine paracetamol in drugs.

Keywords: composite film of poly-3,4-ethylenedioxythiophene with gold deposit, electrocatalysis, voltammetric determination of paracetamol

Acknowledgments. The study is performed according to the Russian Government Program of Competitive Growth of Kazan Federal University.

Figure Captions

- Fig. 1. Cyclic voltammetrograms obtained from the EDOT solution in CH₃CN containing 0.1 M LiClO₄ with multiple potential cycling at the potential sweep rate of 70 mV/sec.
- Fig. 2. Cyclic voltammetry on the GCE (curve 1) and PEDOT-GCE (curve 2) with paracetamol in a pH 6.86 phosphate buffer background (*a*), dependence of the oxidation current of paracetamol on its concentration (*b*).
- Fig. 3. Dependence of the oxidation current of paracetamol on the PEDOT-GCE electrode on the conditions of PEDOT electropolymerization (potential cycling areas, number of cycles) (*a*) and on the number of film activation cycles (*b*).
- Fig. 4. Cyclic voltammetry on the Au-GCE electrode without (curve 1) and with (curve 2) of paracetamol in a pH 6.86 phosphate buffer background.
- Fig. 5. Dependence of the oxidation current of paracetamol on time (a) and potential (b) of deposition of gold particles on the PEDOT-GCE electrode.
- Fig. 6. Dependence of the oxidation current of paracetamol on the PEDOT-GCE on the square root of potential superposition rate (*a*), on the potential superposition rate in logarithmic coordinates (*b*).

References

- Budnikov H.C., Evtyugin G.A., Maistrenko B.N. Modifitsirovannye elektrody dlya vol'tamerometrii v khimii, biologii i meditsine [Modified Electrodes for Voltammetry in Chemistry, Biology, and Medicine]. Moscow, BINOM. Lab. Znanii, 2010. 416 p. (In Russian)
- Shaidarova L.G., Budnikov G.K. Chemically modified electrodes based on noble metals, polymer films, or their composites in organic voltammetry. *J. Anal. Chem.*, 2008, vol. 63, no. 10, pp. 922–942. doi: 10.1134/S106193480810002X.

- Podlovchenko B.I., Andreev V.N. Electrocatalysis on polymer-modified electrodes. Russ. Chem. Rev., 2002, vol. 71, pp. 837–851. doi: 10.1070/RC2002v071n10ABEH000672.
- Naarmann H. Polymers, electrically conducting. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim, Wiley-VCH, 2002. doi: 10.1002/14356007.a21_429.
- Tarasevich M.R., Orlov S.B., Shkol'nikov E.I. *Elektrokhimiya polimerov* [Electrochemistry of Polymers]. Moscow, Nauka, 1990. 238 p. (In Russian)
- 6. Yoon H., Chang M., Jang J. Formation of 1D poly (3,4-ethylenedioxythiophene) nanomaterials in reverse microemulsions and their application to chemical sensors. *Adv. Funct. Mater.*, 2007, vol. 17, no. 3, pp. 431–436. doi: 10.1002/adfm.200600106.
- Hui Y., Bian C., Xia Sh., Tong J., Wang J. Synthesis and electrochemical sensing application of poly-(3,4- ethylenedioxythiophene)-based materials: A review. *Anal. Chim. Acta*, 2018, vol. 1022, pp. 1–19. doi: 10.1016/j.aca.2018.02.080.
- 8. Yang L., Zhang J., Zhao F., Zeng B. Electrodeposition of self-assembled poly(3,4-ethylenedioxythiophene) @gold nanoparticles on stainless steel wires for the headspace solid-phase microextraction and gas chromatographic determination of several polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Chromatogr. A.*, 2016, vol. 1471, pp. 80–86. doi: 10.1016/j.chroma.2016.10.041.
- Doğan B., Elik A., Altunay N. Determination of paracetamol in synthetic urea and pharmaceutical samples by shaker-assisted deep eutectic solvent microextraction and spectrophotometry. *Microchem. J.*, 2020, vol. 154, art. 104645, pp. 1–8. doi: 10.1016/j.microc.2020.104645.
- 10. Gadallah M.I., Ali H.R.H., Askal H.F., Saleh G.A. Facile HPTLC-densitometric determination of ertapenem and paracetamol in pharmaceuticals and rabbit plasma with pharmacokinetic insights. *Microchem. J.*, 2019, vol. 150, art. 104093, pp. 1–12. doi: 10.1016/j.microc.2019.104093.
- 11. Iranifam M., Khodaei S., Saadati M. Chemiluminescence reaction of graphene oxide luminol dissolved oxygen and its application for determination of isoniazid and paracetamol. *Microchem. J.*, 2019, vol. 146, pp. 850–855. doi: 10.1016/j.microc.2019.02.022.
- 12. Budnikov H.C., Labuda J. Chemically modified electrodes as amperometric sensors in electroanalysis. *Russ. Chem. Rev.*, 1992, vol. 61, no. 8, pp. 816–829. doi: 10.1070/RC1992v061n08ABEH001000.
- 13. Kumar M., Swamy B.E.K., Reddy S., Zhao W., Chetana S., Kumar V.G. ZnO/functionalized MWCNT and Ag/functionalized MWCNT modified carbon paste electrodes for the determination of dopamine, paracetamol and folic acid. *J. Electroanal. Chem.*, 2019, vol. 835, pp. 96–105. doi: 10.1016/j.jelechem.2019.01.019.
- Wong A., Santos A.M., Silva T.A., Fatibello-Filho O. Simultaneous determination of isoproterenol, acetaminophen, folic acid, propranolol and caffeine using a sensor platform based on carbon black, graphene oxide, copper nanoparticles and PEDOT:PSS. *Talanta*, 2018, vol. 183, pp. 329–338. doi: 10.1016/j.talanta.2018.02.066.
- 15. Li M., Wang W., Chen Zh., Song Zh., Luo X. Electrochemical determination of paracetamol based on Au@graphene core-shell nanoparticles doped conducting polymer PEDOT nanocomposite. *Sens. Actuators, B,* 2018, vol. 260, pp. 778–785. doi: 10.1016/j.snb.2018.01.093.
- Brown R.M., Hillman A.R. Electrochromic enhancement of latent fingerprints by poly-(3,4-ethylenedioxythiophene). *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, vol. 14, no. 24, pp. 8653–8661. doi: 10.1039/C2CP40733G.
- 17. Cosnier S., Karyakin A. *Electropolymerization: Concepts, Materials and Applications*. Wiley-VCH, 2010. 296 p. doi: 10.1002/9783527630592.

Для цитирования: Шайдарова Л.Г., Гедмина А.В., Рогожин И.Е., Челнокова И.А., Будников Г.К. Вольтамперометрическое определение парацетамола в лекарственных средствах на электроде, модифицированном пленкой из поли-3,4-этилендиокситиофена с включенным осадком золота // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. — 2020. — Т. 162, кн. 1. — С. 69—79. — doi: 10.26907/2542-064X.2020.1.69-79.

For citation: Shaidarova L.G., Gedmina A.V., Rogozhin I.E., Chelnokova I.A., Budnikov H.C. Voltammetric determination of paracetamol in drugs using an electrode modified by poly(3,4-ethylendioxythiophene) film with a gold deposit. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2020, vol. 162, no. 1, pp. 69–79. doi: 10.26907/2542-064X.2020.1.69-79. (In Russian)