

УДК 543.253:541.128.13

doi: 10.26907/2542-064X.2019.1.20-30

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДА, МОДИФИЦИРОВАННОГО
ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНОВОЙ ПЛЕНКОЙ
С ВКЛЮЧЕННЫМ ОСАДКОМ ЗОЛОТА,
ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ТЕТРАЦИКЛИНА В МОЛОКЕ**

*Л.Г. Шайдарова, А.В. Гедмина, В.Н. Сюткина,
И.А. Челнокова, Г.К. Будников*

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

Аннотация

Осадок золота, иммобилизованный на поверхности электрода из стеклоуглерода (СУ) и включенный в полимерную анионообменную пленку из поливинилпирролидона (ПВПр), проявляет электрокаталитические свойства при окислении тетрациклина. Каталитический эффект, наблюдаемый на СУ с осадком золота (Au-СУ), выражается в многократном увеличении тока окисления рассматриваемого антибиотика и в уменьшении потенциала его окисления на 250 мВ по сравнению со стеклоуглеродным электродом. На электроде из СУ, покрытом ПВПр-пленкой с включенным осадком золота (Au-ПВПр-СУ), фиксируется двукратное увеличение тока окисления тетрациклина по сравнению с его окислением на электроде Au-СУ. Определены рабочие условия иммобилизации композита Au-ПВПр на СУ. Предложен способ вольтамперометрического определения тетрациклина на электроде Au-ПВПр-СУ. Зависимость величины тока окисления тетрациклина на этом электроде от его концентрации линейна в интервале от $1 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹. Разработанный вольтамперометрический способ был апробирован при определении тетрациклина в молоке.

Ключевые слова: химически модифицированные электроды, пленка из поливинилпирролидона с осадком золота, электрокатализ, вольтамперометрическое определение тетрациклина

Введение

Тетрациклин относится к классу поликетидов и является антимикробным препаратом широкого спектра действия. Он может находиться в мясных и молочных продуктах. Длительное использование таких продуктов с остаточными количествами антибиотиков может привести к неблагоприятным последствиям для здоровья человека, например к аллергическим реакциям, дисбактериозу. Кроме того, возможно образование резистентных форм микроорганизмов, которое может привести к отсутствию терапевтического эффекта при лечении заболеваний тетрациклином. В связи с увеличением случаев использования тетрациклина и его производных разработана совершенных и экспрессных методов контроля содержания антибиотиков тетрациклинового ряда в лекарственных

средствах является актуальной задачей. Для разделения, идентификации и определения тетрациклинов в продуктах питания, кормах и объектах окружающей среды применяют обращенно-фазовую высокоэффективную жидкостную хроматографию [1, 2], жидкостную хроматографию [3, 4], электрохемилюминесценцию [5, 6], флуориметрию [7], капиллярный электрофорез [8] и различные варианты иммунохимических методов [9, 10], основанных на высокоспецифичных реакциях антиген-антитело. Иммунохимические методы обычно относят к скрининговым методам анализа, которые характеризуются простотой выполнения анализа, высокой чувствительностью, селективностью и экспрессностью. Однако высокая стоимость используемых в иммуноанализе антигенов и антител, а также невысокая воспроизводимость полученных результатов в ряде случаев уменьшает их привлекательность. Применение спектроскопических методов анализа [11–13] по спектрам поглощения тетрациклина ограничено в силу их низкой селективности, поэтому этот метод применяют только в анализе относительно простых по составу объектов, содержащих тетрациклин. Одним из способов количественного определения тетрациклина является использование проточного анализа со спектрофотометрическим детектированием [14]. Этот способ основан на реакции диазосоединения между тетрациклином и диазотированной сульфаниловой кислотой в основной среде с образованием оранжевого азосоединения, которое обеспечивает максимальное поглощение при длине волны 434 нм. В работе [15] для обнаружения тетрациклина был использован флуоресцентный датчик. Совместная координация тетрациклина и цитрата, используемого в качестве вспомогательного лиганда, на поверхности самоорганизующегося полимера из аденозин монофосфата и иона европия (III) приводит к образованию тройного комплекса, который дает сильную флуоресценцию.

Электрохимическое определение тетрациклинов основано на их сравнительно легкой окисляемости на углеродных электродах, в том числе и с различными иммобилизованными модификаторами [16–18]. В качестве модификаторов используют восстановленный оксид графена, покрытый пленкой из полимеламина [19], пленки из полиаминотиофенола, полученные по технике «молекулярных отпечатков» [20], неорганические пленки из гексацианорутената(II) рутения(III) [21]. При определении тетрациклина в пищевых продуктах методом инверсионной катодной вольтамперометрии в дифференциально-импульсном режиме в качестве модификатора был выбран композит на основе полиаминофенола с включенными частицами свинца [22].

В настоящей работе изучено электроокисление тетрациклина на электроде Au-ПВП-СУ, каталитический отклик которого использован для вольтамперометрического определения тетрациклина в молоке.

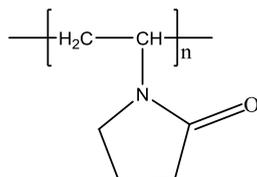
1. Экспериментальная часть

Регистрацию циклических вольтамперограмм (ЦВА) проводили с помощью вольтамперометрического анализатора Экотест-ВА (ООО «ЭКОНИК-ЭКСПЕРТ», Россия) с использованием трехэлектродной ячейки. Индикаторным электродом служили электрод из СУ с рабочей поверхностью 0.1 см^2 , а также СУ с иммобилизованным на ее поверхности осадком золота или композитом Au-ПВП.

В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод, а вспомогательного – платиновую проволоку. ЦВА регистрировали при скорости наложения потенциала (v) 20 мВ/с.

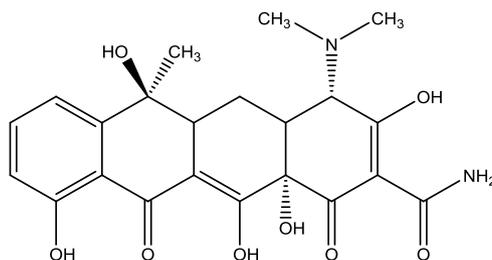
Осаждение частиц золота на СУ или полимерную пленку проводили из 0.005 М раствора HAuCl_4 методом потенциостатического электролиза по методике, описанной в [23].

В качестве анионообменного полимера использовали поливинилпирролидон (ПВПр), имеющий следующую структурную формулу:



Нанесение на поверхность СУ пленки из ПВПр проводили «методом погружения» из ацетонитрильного раствора полимера ПВПр, который готовили растворением навески исходного коммерческого полимера марки «ч.» фирмы Aldrich в ацетонитриле, содержащем 0.1 М LiClO_4 .

Объектом исследования был антибиотик – тетрациклин со структурной формулой:



Раствор тетрациклина с концентрацией 5×10^{-3} М готовили растворением точной навески тетрациклина марки «ч.» фирмы Aldrich. В качестве фонового электролита применяли 0.01 М раствор H_2SO_4 . Контроль величины pH растворов проводили на pH-метре типа pH-150.

2. Результаты и их обсуждение

Электрокаталитическое окисления тетрациклина на электроде Au-CU. Электроокисление тетрациклина на немодифицированном СУ на фоне 0.1 М H_2SO_4 происходит необратимо при $E \sim 1.25$ В (рис. 1, а). При этом ЦВА окисления тетрациклина плохо воспроизводится. Это затрудняет использование стеклоуглеродного электрода для вольтамперометрического определения исследуемого антибиотика.

Ранее было установлено [23], что на анодной ветви ЦВА, полученной на электроде Au-CU на фоне 0.01 М H_2SO_4 , регистрируется пик при $E +1.00$ В (рис. 1, б, кривая 1), соответствующий окислению модификатора с образованием поверхностного оксида (MO_x). При окислении тетрациклина на электроде Au-CU на ЦВА наблюдается анодный пик при этом же потенциале, но больший по высоте (рис. 1, б, кривая 2).

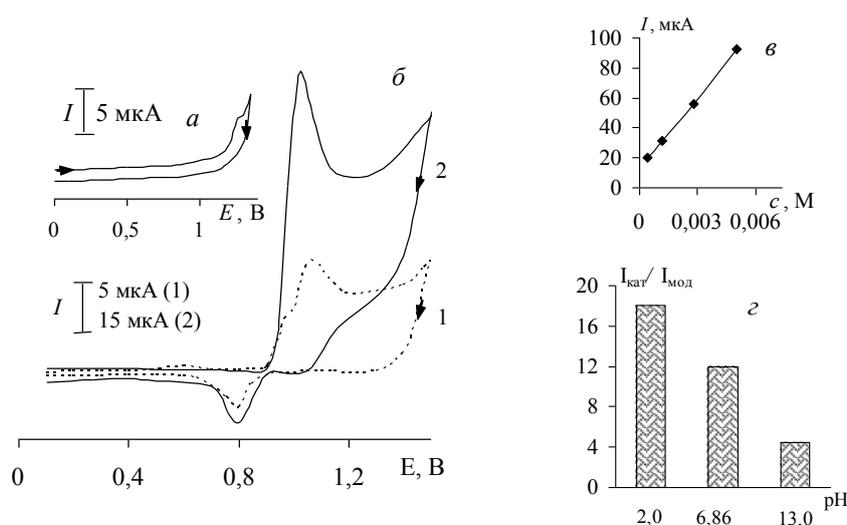


Рис. 1. ЦВА, полученные на электроде СУ (а) и Au-СУ (б) в отсутствие (1) и в присутствии (2) тетрациклина ($c = 1 \cdot 10^{-3}$ М) на фоне 0.1 М H₂SO₄, зависимость тока пика окисления тетрациклина от его концентрации (в); диаграмма зависимости каталитического эффекта (г) при окислении тетрациклина от рН фонового электролита

Наблюдаемое многократное увеличение тока окисления модификатора в присутствии тетрациклина (рис. 1, б) и линейная зависимость тока окисления антибиотика от его концентрации (рис. 1, в) являются критериями электрокаталитического процесса. Предположено, что каталитически активными частицами при окислении тетрациклина являются поверхностные оксиды золота. Уменьшение перенапряжения окисления тетрациклина на электроде Au-СУ ($E_{\text{кат}}$) по сравнению с его окисления на СУ (E_s) ($\Delta E = E_{\text{кат}} - E_s$) составляет 250 мВ. Каталитический эффект рассчитывали как отношение величины тока в присутствии тетрациклина ($I_{\text{кат}}$) к току окисления модификатора в его отсутствии ($I_{\text{мод}}$). Величина электрокаталитического эффекта зависит от рН фонового электролита. Установлено, что максимальная величина электрокаталитического эффекта ($I_{\text{кат}}/I_{\text{мод}}$), равная 18.0, наблюдается на ЦВА окисления исследуемого антибиотика при рН 2.0 (рис. 1, г).

Электрокаталитическое окисление тетрациклина на композитном электроде Au-ПВПР-СУ. Известно [24], что ионообменные пленки, используемые как матрицы для иммобилизации осадков металлов, позволяют улучшить их каталитические свойства благодаря образованию высокодисперсных осадков в порах полимера. Действительно, осаждение частиц золота на ПВПР-пленку приводит к улучшению каталитических свойств металла при окислении тетрациклина. Как видно из табл. 1, величина электрокаталитического эффекта на композитном электроде увеличивается: отношение $I_{\text{кат}}/I_{\text{мод}}$ на электроде Au-ПВПР-СУ равно 41.4, что более чем в 2 раза больше, чем на электроде Au-СУ.

Кроме того, величина каталитического тока и электрокаталитического эффекта зависит от условий осаждения композита, в частности, от массы полимера ($m_{\text{ПВПР}}$), содержащегося в «растворе погружения», и от времени потенциостатического осаждения частиц золота (t) на пленку из ПВПР, нанесенную на стеклоглеродную подложку (рис. 2). Так, наибольшая величина каталитического эффекта наблюдается при следующих условиях: $m_{\text{ПВПР}} = 0.005$ г и $t = 60$ с.

Табл. 1

Вольтамперные характеристики окисления тетрациклина на электродах Au-CU и Au-ПВПр-CU

| Электрод | $I_{\text{мод}}$, мкА | $E_{\text{мод}}$, В | $E_{\text{кат}}$, В | $I_{\text{кат}}$, мкА | $I_{\text{кат}}/I_{\text{мод}}$ |
|------------|------------------------|----------------------|----------------------|------------------------|---------------------------------|
| Au-CU | 5.0 | 1.00 | 1.00 | 90.0 | 18.0 |
| Au-ПВПр-CU | 3.5 | 1.00 | 1.00 | 145.0 | 41.4 |

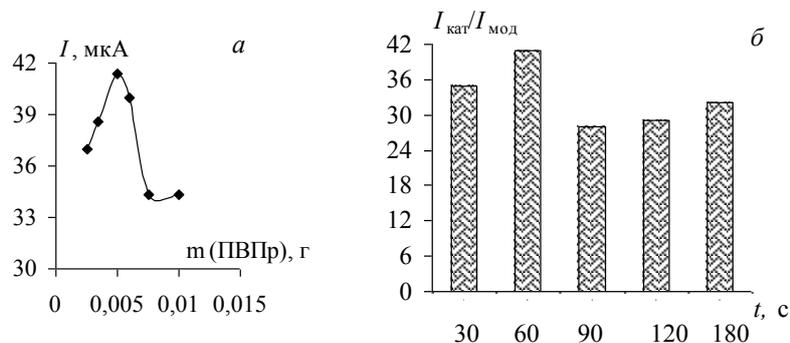


Рис. 2. Зависимость каталитического эффекта при окислении тетрациклина от массы полимера, содержащегося в «растворе погружения» (а), и от времени осаждения частиц золота на электроде ПВПр-CU (б)

Вольтамперометрическое определение тетрациклина на электроде, модифицированном ПВПр-пленкой с включенным осадком золота. Разработан способ вольтамперометрического определения тетрациклина на электроде Au-ПВПр-CU.

Методика. В мерную колбу на 10 мл поместили 5 мл 0.02 М раствора H_2SO_4 , в который добавляли определенный объем исследуемого раствора и доводили до метки дистиллированной водой. Раствор из мерной колбы переносили в электрохимическую ячейку, в которую опускали электрод Au-ПВПр-CU, вспомогательный и хлоридсеребряный электроды. ЦВА регистрировали в области потенциалов от 0.0 до 1.3 В и измеряли величину тока пика окисления тетрациклина при E 1.00 В.

Концентрацию тетрациклина рассчитывали по градуировочной зависимости. Величина аналитического сигнала пропорциональна концентрации тетрациклина в логарифмических единицах в широком интервале: от $1 \cdot 10^{-7}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ моль·л $^{-1}$. Эта зависимость описывается уравнением:

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

Для оценки правильности разработанного способа применяли метод «введено-найдено». Как видно из табл. 2, рассчитанные значения относительного стандартного отклонения (S_r) не превышают 0.05 в рассматриваемом диапазоне концентраций аналита.

Таким образом, использование электрода Au-ПВПр-CU по сравнению с немодифицированным CU позволяет повысить чувствительность способа и уменьшить нижнюю границу определяемых содержаний тетрациклина на несколько порядков, а также повысить стабильность и воспроизводимость каталитического отклика модифицированного электрода.

Табл. 2

Метрологические характеристики определения тетрациклина на электроде Au-ПВПPr-CU, $n = 6$, $P = 0.95$

| Субстрат | Электрод | Содержание субстрата, мкМ | | S_r |
|-------------|-------------|---------------------------|-----------------------------------|-------|
| | | Введено, мкМ | Найдено, $(x \pm \Delta x)$, мкМ | |
| Тетрациклин | Au-ПВПPr-CU | 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 тетрациклина в молочной продукции

| Объект исследования | Электрод | I , мкА | C , мкМ | Найдено (мкг/л) | ПДК (мкг/л) |
|------------------------|-------------|-----------|-----------|-----------------|-------------|
| Сырое коровье молоко | Au-ПВПPr-CU | 7.4 | 0.22 | 97 | 100 |
| | | 7.3 | 0.21 | 95 | |
| Пастеризованное молоко | | 6.7 | 0.16 | 71 | |
| | | 6.6 | 0.15 | 70 | |

Разработанный вольтамперометрический способ определения тетрациклина на ХМЭ был апробирован в анализе образцов молока. Пробоподготовка образцов молока заключалась в следующем: анализируемую пробу центрифугировали в течение 15 мин при 4000 об./мин, затем раствор фильтровали. После добавления в фильтрат фонового электролита регистрировали ЦВА на ХМЭ. Измеренные значения токов пиков окисления тетрациклина в исследуемых объектах были введены в уравнение градуировочной зависимости, по которой была рассчитана концентрация аналита в пробе сырого и пастеризованного молока. Молярная концентрация была пересчитана на мкг/л и сопоставлена с допустимыми значениями санитарно-гигиенических норм питьевого молока (табл. 3). Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов, принятые в Российской Федерации, в соответствии с СанПиН 2.3.2.1078-01 «Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов» и № 88-ФЗ в редакции Федерального закона от 22 июля 2010 г № 163-ФЗ «Технический регламент на молоко и молочную продукцию» ограничивают уровень тетрациклинов в молоке величиной 0.01 ед./г (100 мкг/л).

В табл. 3 приведены результаты определения тетрациклина в молочной продукции методом вольтамперометрии на электроде Au-ПВПPr-CU. Как видно из данных таблицы, содержание антибиотика, найденное в сыром и пастеризованном молоке, не превышает допустимое санитарно-гигиеническими нормами значения содержания тетрациклина. В то же время следует отметить, что концентрация тетрациклина в сыром молоке больше, чем в пастеризованном.

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. Wang L., Peng J., Liu L. A reversed-phase high performance liquid chromatography coupled with resonance Rayleigh scattering detection for the determination of four tetracycline antibiotics // *Anal. Chim. Acta.* – 2008. – V. 630, No 1. – P. 101–106. – doi: 10.1016/j.aca.2008.09.066.
2. Ding X., Fu C. Determination of Fe(III), Al(III), Mo(VI) and W(VI) with tetracycline by reversed-phase high-performance liquid chromatography // *Talanta.* – 1993. – V. 40, No 5. – P. 641–644.
3. Tolgyesi A., Tolgyesi L., Bekesi K., Sharma V.K., Fekete J. Determination of tetracyclines in pig and other meat samples using liquid chromatography coupled with diode array and tandem mass spectrometric detectors // *Meat Sci.* – 2014. – V. 96, No 3. – P. 1332–1339. – doi: 10.1016/j.meatsci.2013.11.011.
4. Zhou Q., Zhang Y.Y., Wang N., Zhu L.H., Tang H.Q. Analysis of tetracyclines in chicken tissues and dung using LC–MS coupled with ultrasound-assisted enzymatic hydrolysis // *Food Control.* – 2014. – V. 46. – P. 324–331. – doi: 10.1016/j.foodcont.2014.05.015.
5. Kuong C.L., Yu T.J., Chen Y.C. Microwave-assisted sensing of tetracycline using europium-sensitized luminescence fibers as probes // *Anal. Bioanal Chem.* – 2009. – V. 395, No 5. – P. 1433–1439. – doi: 10.1007/s00216-009-3106-0.
6. Liu L.S., Chen G.Y., Fishman M.L. A single sorbent for tetracycline enrichment and subsequent solid-matrix time-resolved luminescence // *Anal. Chim. Acta.* – 2005. – V. 528, No 2. – P. 261–268. – doi: 10.1016/j.aca.2004.10.053.
7. Salinas F., Muñoz de la Peña A., Durán-Merás I., Soledad Durán M. Determination of salicylic acid and its metabolites in urine by derivative synchronous spectrofluorimetry // *Analyst.* – 1990. – V. 115, No 7. – P. 1007–1011.
8. Mamani M.C.V., Farfan J.A., Reyes F.G.R., Rath S. Simultaneous determination of tetracyclines in pharmaceuticals by CZE using experimental design // *Talanta.* – 2006. – V. 70, No 2. – P. 236–243. – doi: 10.1016/j.talanta.2006.02.048.
9. Dzantiev B.B., Byzova N.A., Urusov A.E., Zherdev A.V. Immunochromatographic methods in food analysis // *Trends Anal. Chem.* – 2014. – V. 55. – P. 81–93. – doi: 10.1016/j.trac.2013.11.007.
10. Cháfer-Pericás C., Maquieira A., Puchades R. Immunochemical determination of oxytetracycline in fish: Comparison between enzymatic and time-resolved fluorometric assays // *Anal. Chim. Acta.* – 2010. – V. 662, No 2. – P. 177–185. – doi: 10.1016/j.aca.2009.12.044.
11. Emara K.M., Askal H.F., Saleh G.A. Spectrophotometric determination of tetracycline and oxytetracycline in pharmaceutical preparations // *Talanta.* – 1991. – V. 38, No 11. – P. 1219–1222. – doi: 10.1016/0039-9140(91)80095-H.
12. Bi S., Song D., Tian Y., Zhou X. Molecular spectroscopic study on the interaction of tetracyclines with serum albumins // *Spectrochim. Acta, Part A* – 2005. – V. 61, No 4. – P. 629–636. – doi: 10.1016/j.saa.2004.05.028.
13. Thanasarakhan W., Kruanetr S., Deming R.L., Liawruangrath B. Sequential injection spectrophotometric determination of tetracycline antibiotics in pharmaceutical preparations and their residues in honey and milk samples using yttrium (III) and cationic surfactant // *Talanta.* – 2011. – V. 84, No 5. – P. 1401–1409. – doi: 10.1016/j.talanta.2011.03.087.
14. Rodríguez M., Pezza H.R., Pezza L. Simple and clean determination of tetracyclines by flow injection analysis // *Spectrochim. Acta, Part A*. – 2016. – V. 153. – P. 386–392. – doi: 10.1016/j.saa.2015.08.048.
15. Tan H., Ma C., Song Y., Xu F., Chen S., Wang L. Determination of tetracycline in milk by using nucleotide/lanthanide coordination polymer-based ternary complex // *Biosens. Bioelectron.* – 2013. – V. 50. – P. 447–452. – doi: 10.1016/j.bios.2013.07.011.
16. Belkheiri D., Fourcade F., Geneste F. Combined process for removal of tetracycline antibiotic – Coupling pre-treatment with a nickel-modified graphite felt electrode and a bio-

- logical treatment // *Int. Biodeterior. Biodegrad.* – 2015. – V. 103. – P. 147–153. – doi: 10.1016/j.ibiod.2015.02.032.
17. *Wong A., Scontri M., Materon E.* Development and application of an electrochemical sensor modified with multi-walled carbon nanotubes and graphene oxide for the sensitive and selective detection of tetracycline // *J. Electroanal. Chem.* – 2015. – V. 757. – P. 250–257. – doi: 10.1016/j.jelechem.2015.10.001.
18. *Шайдарова Л.Г., Будников Г.К.* Химически модифицированные электроды на основе благородных металлов, полимерных пленок или их композитов в органической вольтамперометрии (Обзор) // *Журн. аналит. химии.* – 2008. – Т. 63, № 10. – С. 1014–1037.
19. *Kesavan S., Kumar D., Lee Y., Shim J.-J.* Determination of tetracycline in the presence of major interference in human urine samples using polymelamine/electrochemically reduced graphene oxide modified electrode // *Sens. Actuators, B.* – 2017. – V. 241. – P. 455–465. – doi: 10.1016/j.snb.2016.10.091.
20. *Bougrini M., Florea A., Cristea C., Sandulescu R., Vocanson F., Errachid A., Bouchikhi B., El Bari N., Jaffrezic-Renault N.* Development of a novel sensitive molecularly imprinted polymer sensor based on electropolymerization of a microporous-metalorganic framework for tetracycline detection in honey // *Food Control.* – 2016. – V. 59. – P. 424–429. – doi: 10.1016/j.foodcont.2015.06.002.
21. *Шайдарова Л.Г., Гедмина А.В., Челнокова И.А., Будников Г.К.* Электрокаталитическое окисление и проточно-инжекционное определение антибиотиков тетрациклинового ряда на электроде, модифицированном пленкой из гетеровалентного оксида-цианида рутения // *Хим.-фарм. журн.* – 2008. – Т. 42, Вып. 9. – С. 49–53.
22. *Dizavandi Z.R., Alikbar A., Sheykhani M.* A novel Pb-poly aminophenol glassy carbon electrode for determination of tetracycline by adsorptive differential pulse cathodic stripping voltammetry // *Electrochim. Acta.* – 2017. – V. 227. – P. 345–356. – doi: 10.1016/j.electacta.2016.12.167.
23. *Шайдарова Л.Г., Гедмина А.В., Демина В.Д.* Вольтамперометрическое определение и амперометрическое детектирование гуанина на электроде, модифицированном осадком золота и пленкой из нафтона // *Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки.* – 2016. – Т. 158, кн. 3. – С. 369–380.
24. *Подловченко, Б.И., Андреев В.Н.* Электрокатализ на модифицированных полимерах // *Усп. химии.* – 2002. – Т. 71, № 10. – С. 950–966.
25. *Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р.* Основы современного электрохимического анализа. – М.: Мир: Бином ЛЗ, 2003. – 592 с.
26. *Laviron E.* General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems // *J. Electroanal. Chem.* – 1979. – V. 101, No 1. – P. 19–28. – doi: 10.1016/S0022-0728(79)80075-3.
27. *Andrieux C.P., Saveant J.M.* Heterogeneous (chemically modified electrodes, polymer electrodes) vs. homogeneous catalysis of electrochemical reactions // *J. Electroanal. Chem.* – 1978. – V. 93, No. 2. – P. 163–168. – doi: 10.1016/S0022-0728(78)80230-7.

Поступила в редакцию
26.12.17

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@mail.ru*

Сюткина Вероника Николаевна, студент Химического института им. А.М. Бутлерова
Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: *vika_syutkina@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@mail.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)

2019, vol. 161, no. 1, pp. 20–30

doi: 10.26907/2542-064X.2019.1.20-30

**The Use of an Electrode Modified by Polyvinylpyrrolidone
Film with a Gold Deposit for Voltammetric Determination of Tetracycline in Milk**

L.G. Shaidarova^{*}, *A.V. Gedmina*^{**}, *V.N. Syutkina*^{***},
I.A. Chelnokova^{****}, *H.C. Budnikov*^{*****}

Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia

E-mail: ^{*}*LarisaShaidarova@mail.ru*, ^{**}*Anna.Gedmina@mail.ru*,

^{***}*vika_syutkina@mail.ru*, ^{****}*Irina.Chelnokova@mail.ru*, ^{*****}*Herman.Budnikov@kpfu.ru*

Received December 26, 2017

Abstract

Gold deposit immobilized on the surface of glassy carbon electrodes (GCE) and included in the polymer film of polyvinylpyrrolidone (Au-PVPr) shows electrocatalytic properties toward tetracycline oxidation. The catalytic effect observed at the GCE modified by gold deposit is expressed in a multiple increase of the current of antibiotic oxidation and in a decrease of the potential on 250 mV in comparison with the GCE. A two-fold increase in the oxidation current of tetracycline has been recorded on the GCE coated by the PVPr film with gold deposit (Au-PVPr-GCE) in comparison with its oxidation at the Au-GCE. The working conditions for the immobilization of the Au-PVPr composite on the GCE have been found. A method for voltammetric determination of tetracycline on the Au-PVPr-GCE has been proposed. Linear dependence of the current at this electrode on the tetracycline concentration has been observed in the range from $1 \cdot 10^{-7}$ to $1 \cdot 10^{-3}$ mol·L⁻¹. The developed voltammetric method has been tested in determination of the tetracycline content in milk.

Keywords: chemically modified electrodes, polyvinylpyrrolidone film with gold deposit, electrocatalysis, voltammetric determination of tetracycline

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

Figure Captions

Fig. 1. CVs on the GCE (a) and Au-GCE (b) in the presence (1) and absence (2) of tetracycline ($c = 1 \cdot 10^{-3}$ M) in 0.1 M H₂SO₄, the dependence of the oxidation current peak of tetracycline on its concentration (c); dependence of catalytic effect (d) on the pH of the background electrolyte during the tetracycline oxidation.

Fig. 2. The dependence of the catalytic effect during the tetracycline oxidation on the polymer mass in the immersion solution (a) and on the time of the deposition of gold particles on the PVPr-GCE (b).

References

1. Wang L., Peng J., Liu L. A reversed-phase high performance liquid chromatography coupled with resonance Rayleigh scattering detection for the determination of four tetracycline antibiotics. *Anal. Chim. Acta*, 2008, vol. 630, no. 1, pp. 101–106. doi: 10.1016/j.aca.2008.09.066.
2. Ding X., Fu C. Determination of Fe(III), Al(III), Mo(VI) and W(VI) with tetracycline by reversed-phase high-performance liquid chromatography. *Talanta*, 1993, vol. 40, no. 5, pp. 641–644.
3. Tolgyesi A., Tolgyesi L., Bekesi K., Sharma V.K., Fekete J. Determination of tetracyclines in pig and other meat samples using liquid chromatography coupled with diode array and tandem mass spectrometric detectors. *Meat Sci.*, 2014, vol. 96, no. 3, pp. 1332–1339. doi: 10.1016/j.meatsci.2013.11.011.
4. Zhou Q., Zhang Y.Y., Wang N., Zhu L.H., Tang H.Q. Analysis of tetracyclines in chicken tissues and dung using LC–MS coupled with ultrasound-assisted enzymatic hydrolysis. *Food Control*, 2014, vol. 46, pp. 324–331. doi: 10.1016/j.foodcont.2014.05.015.
5. Kuong C.L., Yu T.J., Chen Y.C. Microwave-assisted sensing of tetracycline using europium-sensitized luminescence fibers as probes. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2009, vol. 395, no. 5, pp. 1433–1439. doi: 10.1007/s00216-009-3106-0.
6. Liu L.S., Chen G.Y., Fishman M.L. A single sorbent for tetracycline enrichment and subsequent solid-matrix time-resolved luminescence. *Anal. Chim. Acta*, 2005, vol. 528, no. 2, pp. 261–268. doi: 10.1016/j.aca.2004.10.053.
7. Salinas F., Muñoz de la Peña A., Durán-Merás I., Soledad Durán M. Determination of salicylic acid and its metabolites in urine by derivative synchronous spectrofluorimetry. *Analyst*, 1990, vol. 115, no. 7, pp. 1007–1011.
8. Mamani M.C.V., Farfan J.A., Reyes F.G.R., Rath S. Simultaneous determination of tetracyclines in pharmaceuticals by CZE using experimental design. *Talanta*, 2006, vol. 70, no. 2, pp. 236–243. doi: 10.1016/j.talanta.2006.02.048.
9. Dzantiev B.B., Byzova N.A., Urusov A.E., Zherdev A.V. Immunochromatographic methods in food analysis. *Trends Anal. Chem.*, 2014, vol. 55, pp. 81–93. doi: 10.1016/j.trac.2013.11.007.
10. Cháfer-Pericás C., Maquieira A., Puchades R. Immunochemical determination of oxytetracycline in fish: Comparison between enzymatic and time-resolved fluorometric assays. *Anal. Chim. Acta*, 2010, vol. 662, no. 2, pp. 177–185. doi: 10.1016/j.aca.2009.12.044.
11. Emara K.M., Askal H.F., Saleh G.A. Spectrophotometric determination of tetracycline and oxytetracycline in pharmaceutical preparations. *Talanta*, 1991, vol. 38, no. 11, pp. 1219–1222. doi: 10.1016/0039-9140(91)80095-H.
12. Bi S., Song D., Tian Y., Zhou X. Molecular spectroscopic study on the interaction of tetracyclines with serum albumins. *Spectrochim. Acta, Part A*, 2005, vol. 61, no. 4, pp. 629–636. doi: 10.1016/j.saa.2004.05.028.
13. Thanasarakhan W., Kruanetr S., Deming R.L., Liawruangrath B. Sequential injection spectrophotometric determination of tetracycline antibiotics in pharmaceutical preparations and their residues in honey and milk samples using yttrium (III) and cationic surfactant. *Talanta*, 2011, vol. 84, no. 5, pp. 1401–1409. doi: 10.1016/j.talanta.2011.03.087.
14. Rodríguez M., Pezza H.R., Pezza L. Simple and clean determination of tetracyclines by flow injection analysis. *Spectrochim. Acta, Part A*, 2016, vol. 153, pp. 386–392. doi: 10.1016/j.saa.2015.08.048.

15. Tan H., Ma C., Song Y., Xu F., Chen S., Wang L. Determination of tetracycline in milk by using nucleotide/lanthanide coordination polymer-based ternary complex. *Biosens. Bioelectron.*, 2013, vol. 50, pp. 447–452. doi: 10.1016/j.bios.2013.07.011.
16. Belkheiri D., Fourcade F., Geneste F. Combined process for removal of tetracycline antibiotic – Coupling pre-treatment with a nickel-modified graphite felt electrode and a biological treatment. *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, 2015, vol. 103, pp. 147–153. doi: 10.1016/j.ibiod.2015.02.032.
17. Wong A., Scontri M., Materon E. Development and application of an electrochemical sensor modified with multi-walled carbon nanotubes and graphene oxide for the sensitive and selective detection of tetracycline. *J. Electroanal. Chem.*, 2015, vol. 757, pp. 250–257. doi: 10.1016/j.jelechem.2015.10.001.
18. 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.
19. Kesavan S., Kumar D., Lee Y., Shim J.-J. Determination of tetracycline in the presence of major interference in human urine samples using polymelamine/electrochemically reduced graphene oxide modified electrode. *Sens. Actuators, B*, 2017, vol. 241, pp. 455–465. doi: 10.1016/j.snb.2016.10.091.
20. Bougrini M., Florea A., Cristea C., Sandulescu R., Vocanson F., Errachid A., Bouchikhi B., El Bari N., Jaffrezic-Renault N. Development of a novel sensitive molecularly imprinted polymer sensor based on electropolymerization of a microporous-metalorganic framework for tetracycline detection in honey. *Food Control*, 2016, vol. 59, pp. 424–429. doi: 10.1016/j.foodcont.2015.06.002.
21. Shaidarova L.G., Gedmina A.V., Chelnokova I.A., Budnikov G.K. Determination of tetracycline antibiotics using the electrocatalytic response of an electrode modified by a mixed-valence ruthenium oxide-ruthenium cyanide film. *Pharm. Chem. J.*, 2008, vol. 42, no. 9, pp. 545–549. doi: 10.1007/s11094-009-0165-7.
22. Dizavandi Z.R., Alikbar A., Sheykhan M. A novel Pb-poly aminophenol glassy carbon electrode for determination of tetracycline by adsorptive differential pulse cathodic stripping voltammetry. *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 227, pp. 345–356. doi: 10.1016/j.electacta.2016.12.167
23. Shaidarova L.G., Gedmina A.V., Demina V.D. Voltammetric determination of guanine on the electrode modified by gold deposit and nafion film. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennyye Nauki*, 2016, vol. 158, no. 3, pp. 369–380. (In Russian)
24. Podlovchenko B.I., Andreev V.N. Electrocatalysis on polymer-modified electrodes. *Russ. Chem. Rev.*, 2002, vol. 71, no. 10, pp. 837–851. doi: 10.1070/RC2002v071n10ABEH000672.
25. Budnikov G.K., Maistrenko V.N., Vyaselev M.R. *Osnovy sovremennogo elektrokhimicheskogo analiza* [Fundamentals of Modern Electrochemical Analysis]. Moscow, Mir, Binom LZ, 2003. 592 p. (In Russian)
26. Laviron E. General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems. *J. Electroanal. Chem.*, 1979, vol. 101, no. 1, pp. 19–28. doi: 10.1016/S0022-0728(79)80075-3.
27. Andrieux C.P., Saveant J.M. Heterogeneous (chemically modified electrodes, polymer electrodes) vs. homogeneous catalysis of electrochemical reactions. *J. Electroanal. Chem.*, 1978, vol. 93, no. 2, pp. 163–168. doi: 10.1016/S0022-0728(78)80230-7.

Для цитирования: Шайдарова Л.Г., Гедмина А.В., Сюткина В.Н., Челнокова И.А., Будников Г.К. Использование электрода, модифицированного поливинилпирролидоновой пленкой с включенным осадком золота, для вольтамперометрического определения тетрациклина в молоке // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2019. – Т. 161, кн. 1. – С. 20–30. – doi: 10.26907/2542-064X.2019.1.20-30.

For citation: Shaidarova L.G., Gedmina A.V., Syutkina V.N., Chelnokova I.A., Budnikov G.K. The use of an electrode modified by polyvinylpyrrolidone film with a gold deposit for voltammetric determination of tetracycline in milk. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennyye Nauki*, 2019, vol. 161, no. 1, pp. 20–30. doi: 10.26907/2542-064X.2019.1.20-30. (In Russian)