

УДК 544.65

ПРЕДПОСЫЛКИ К СОЗДАНИЮ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПЛАНАРНОГО ДАТЧИКА НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТА RGO–PPD–SiW ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ИЗОНИАЗИДА В БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ¹

© 2023 г. Е. Ю. Писаревская^{а, *}, А. Л. Ключев^а, О. Н. Ефимов^б, А. В. Шапагин^а, В. Н. Андреев^а

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

^бФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
Черноголовка, Россия

*e-mail: elena_pisarevska@bk.ru

Поступила в редакцию 09.07.2022 г.

После доработки 08.09.2022 г.

Принята к публикации 30.09.2022 г.

Изучался новый редокс-активный композиционный материал на основе восстановленного оксида графена (RGO), поли-о-фенилендиамина (PPD) и кремневольфрамовой кислоты (SiW). Методом СЭМ показано резкое снижение содержания атомов кислорода в композите по сравнению с чистым оксидом графена (GO), что связано с его восстановлением до RGO в процессе синтеза RGO–PPD–SiW. Сочетание проводимости RGO и редокс-катализа за счет электроактивных компонентов (PPD и SiW) делают возможным создание различных датчиков при нанесении RGO–PPD–SiW на планарные электроды (SPCE). В настоящей работе изучалась возможность создания датчика на содержание противотуберкулезного антибиотика изониазида (гидразида изоникотиновой кислоты $C_6H_7N_3O$ – ГИНК). Методом ЦВА показано, что зависимость тока окисления изониазида от его концентрации представляет собой линейную зависимость. Электрокаталитический характер поведения композита при окислении изониазида также доказан методом импедансной спектроскопии.

Ключевые слова: восстановленный оксид графена, поли-о-фенилендиамин, электрокатализ, кремневольфрамовая кислота, изониазид

DOI: 10.31857/S0424857023030106, EDN: HWZDME

ВВЕДЕНИЕ

Созданию электрохимических датчиков посвящены десятки миллионов работ, достаточно только ввести в поисковую строку в Интернете словосочетание “electrochemical sensors”, чтобы убедиться в этом. Среди всех датчиков именно электрохимические составляют больше половины. Электрохимические датчики применяются в самых разных областях, например в сфере охраны природы, в промышленности, в медицине [1, 2]. В 2019 г. было опубликовано более 500 обзорных статей по электрохимическим сенсорам. Высокое разнообразие подобных устройств обусловлено неограниченной вариативностью многокомпонентных наноматериалов различной формы, размера, химического состава и поверхностных функциональных групп [2]. Среди наноматериа-

лов, используемых в электрохимических датчиках, огромную роль играют композиты на основе оксида графена. Подобные датчики изготавливают с использованием различных модифицирующих наночастиц, которые эффективно удерживаются на поверхности или в объеме электрода. В качестве таких частиц используют широкий спектр как неорганических, так и органических материалов. Среди наиболее распространенных можно назвать оксиды и комплексы металлов, наночастицы металлов, редокс-активные полимеры [3, 4]. Часто подобные датчики используются для обнаружения и определения различных электроактивных частиц в образцах. В отличие от нанотрубок, графен и GO являются нетоксичным материалом, что существенно увеличивает его применимость, особенно в медицине.

Среди задач, которые приходится решать с помощью электрохимических сенсоров, одной из значимых является определение наличия и содер-

¹ По материалам доклада на 16-м Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела”, Черноголовка, 27.06.–03.07.2022.

жания различных препаратов в биологических жидкостях человека. Такая необходимость возникает, например, для определения правильной дозировки, мониторинга усвоения препарата, распределения его в организме и т.д. Одним из таких лекарственных средств, для которого разработка методов анализа до сих пор актуальна, является противотуберкулезный препарат изониазид (гидразид изоникотиновой кислоты $C_6H_7N_3O$ — ГИНК). Поскольку связанные с его применением побочные эффекты могут быть весьма чувствительными для здоровья, требуется тщательный контроль концентрации лекарственного средства в организме человека. Несмотря на наличие разнообразных сенсоров для этого препарата, изучение новых возможностей не прекращается, так как в каждом случае есть свои плюсы и минусы. Электрохимические методы определения изониазида имеют ряд преимуществ благодаря своей простоте, скорости, стоимости, компактности приборов: большинство работ построено на электрохимическом окислении [5–8], либо восстановлении [9, 10] ГИНК. Однако, окисление изониазида на многих подложках, в частности на стеклоуглеродном электроде (СУЭ), происходит при значительном перенапряжении (порядка 900 мВ), что приводит к снижению чувствительности и селективности. Поэтому для преодоления этой проблемы учеными разрабатываются новые материалы, среди которых видное место занимают наноматериалы на основе GO [11, 12]. С одной стороны, снижение содержания кислородных групп (т.е., восстановление GO) значительно способствует электрохимическому окислению изониазида, с другой — кислородные функциональные группы GO и карбоксамидные функциональные группы изониазида проявляют силы отталкивания, что снижает энергию адсорбции [11]. Поэтому важными задачами являются как можно более полное восстановление GO и модифицирование GO различными частицами, способствующими адсорбции изониазида или каталитически влияющими на его окисление.

На начальном этапе изучается поведение изониазида на новых электродных материалах в буферных растворах или в физрастворе, как в среде, приближенной к биологической среде.

Ранее нами были получены новые композиты на основе RGO и PPD [13–15] и RGO–PPD–SiW, причём было установлено, что в процессе взаимодействия GO и о-фенилендиамина (OPD) происходит восстановление GO и окисление OPD, инициирующее его полимеризацию, а в процессе последующего электрохимического воздействия она продолжается с образованием композита RGO–PPD. Аналогичный процесс происходит и в присутствии различных гетерополиокислот

(ГПК), при этом GO также восстанавливается, а анион ГПК встраивается в композит в качестве противоиона к PPD, также являясь дополнительной редокс-частицей. Примечательно, что некоторые из подобных композитов, например RGO–PPD–SiW и RGO–PPD–PW (P-фосфор), проявляют электроактивность как в кислой среде, так и в физрастворе. Нами также было показано, что для RGO–PPD–SiW введение в физраствор местного анестетика амидного ряда (лидокаин, наропин или хирокаин) приводит к моментальному изменению вида ЦВА [16].

Если придерживаться концепции о том, что наличие кислородных групп мешает адсорбции изониазида на GO [11], то введение азотсодержащего полимера PPD при одновременном восстановлении GO возможно увеличит адсорбцию изониазида за счет неподеленной электронной пары при азоте. Как известно, гетерополиокислоты используются в электрокатализе [17–19], поэтому ожидалось, что наличие гетерополианиона должно добавить каталитической активности композиту и снизить перенапряжение окисления изониазида.

Использование планарных электродов для создания электрохимических датчиков, в частности для определения изониазида, имеет широкое распространение. Такие электроды, как правило, представляют собой напечатанные трехэлектродные электрохимические ячейки, что также делает их применимыми в исследовательских целях [9, 20, 21]

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приборы и материалы. Электрохимические измерения проводились на планарных электродах SPCE (Screen-printed carbon electrode), представляющих собой плоские трехэлектродные ячейки с рабочим и вспомогательным электродами из СУ и электродом сравнения Ag/AgCl. Измерения проводились в капле раствора (примерно 30–50 мкл) на поверхности электрода.

Для получения покрытия из GO на SPCE, водную дисперсию GO (5 г/л)², разбавленную в соотношении 1 : 3, в течение 30 мин подвергали обработке в ультразвуковой ванне УЗВ-1/100-ТН (выходная мощность генератора 75 Вт), а потом наносили на подложку микропипеткой и высушивали на воздухе.

Мономер о-фенилендиамина (OPD), как и SiW производства фирмы Aldrich, использовали в неизменном виде.

² www.graphenox-ru.com.

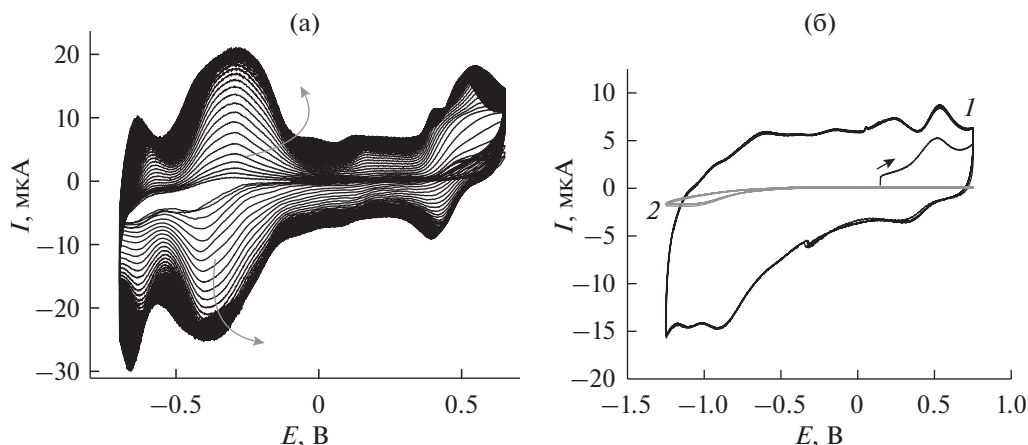
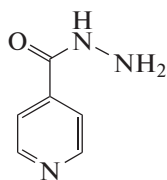


Рис. 1. Синтез композита RGO–PPD–SiW в 1 М H_2SO_4 на SPCE (а), ЦВА композита (1) и чистого SPCE (2) в физрастворе (б).

Для получения композита RGO–PPD–SiW, на SPCE–GO наносили 50 мкл раствора 10^{-2} М OPD + 10^{-3} М SiW в 1 М H_2SO_4 и в режиме ЦВА проводили электрохимическое соосаждение PPD–SiW (50 циклов ЦВА в диапазоне от 650 до -700 мВ в 10^{-3} М). После промывки электрода в деионизированной воде проводили изучение поведения изониазида в физрастворе.

В качестве растворителя для изониазида использовали физиологический раствор для инъекций (0.9%), производитель – Публичное акционерное общество “Биосинтез”, г. Пенза, ул. 4, <https://www.biosintez.com/>.

Изониазид – белые таблетки 0.3 г производства ОАО “Биосинтез”, Россия. От таблетки откалывали кусок, взвешивали и растворяли в физрастворе.



Электрохимические исследования проводили на потенциостатах-гальваностатах IPC-compact.

Спектры импеданса снимали с помощью потенциостата/гальваностата Р-45Х с модулем анализатора частотного отклика FRA-24М³. Импедансные измерения проводили в потенциостатическом режиме при потенциалах $+0.4$ и -0.7 В, в диапазоне 0.1 МГц– 0.1 Гц, амплитуда возмущающего сигнала 10 мВ.

³ Производитель – “Electrochemical Instruments”, г. Черноголовка Московской области. <http://potentiostat.ru>.

Исследование морфологии поверхности и элементного состава образцов SPCE–RGO–PPD–SiW и SPCE–GO проводили на электронном сканирующем микроскопе с рентгеноспектральным энергодисперсионным микроанализатором Jeol JSM 6060A (Япония) при ускоряющем напряжении 15 кВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез композита RGO–PPD–SiW

Получение SPCE–RGO–PPD–SiW и электроокисление изониазида в физрастворе. На рис. 1а приведены циклические вольтамперограммы (ЦВА) соосаждения PPD и SiW на SPCE–GO в 1 М H_2SO_4 . Видно, что для композита характерно наличие нескольких редокс-переходов в кислой среде. На рис. 1б представлена ЦВА полученного композита (1) и фоновая кривая (2) в физрастворе. Видно, что в физрастворе изониазид сохраняет редоксактивность, хотя пиков на ЦВА меньше и часть из них менее выражена.

На рис. 2 представлены ЦВА SPCE–RGO–PPD–SiW в растворах изониазида различных концентраций (от 0.25 до 2.5 мМ) в физрастворе. Из ЦВА заметно увеличение токов окисления с ростом концентрации. На врезке показана ЦВА на чистом SPCE для концентрации изониазида 1.68 мМ. Видно, что в случае использования модифицированного электрода токи окисления изониазида существенно выше.

Были получены зависимости тока от концентрации изониазида для трех различных значений потенциалов (рис. 3). Все три зависимости хорошо аппроксимируют прямыми линиями.

Ниже представлена предполагаемая схема окисления изониазида на композиционном электроде, играющего роль медиаторного катализатора:

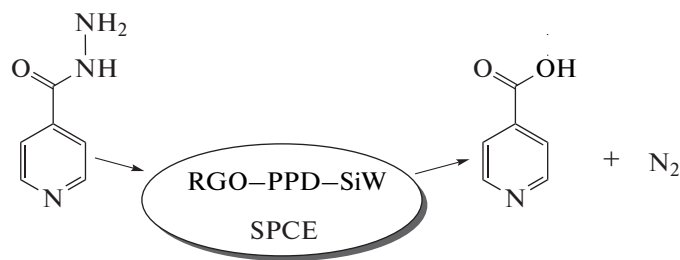


Схема 1.

Изучение морфологии поверхности и элементного состава. На рис. 4 показаны SEM-изображения поверхностей модифицированных электродов — SPCE-GO (а) и SPCE-RGO-PPD-SiW (б). Сравнение их поверхностей свидетельствует о том, что пластинчатая морфология, характерная для GO [22], после модифицирования PPD-SiW преобразуется в более мелкие структуры, что, возможно, связано с образованием на поверхностях пластин GO тонких оболочек из PPD-SiW.

При сопоставлении элементного состава для чистого GO и RGO-PPD-SiW можно обнаружить резкое снижение содержания атомов кислорода по отношению к количеству углерода (C : O, ат. %): 76.94 : 21.71 для GO и 87.82 : 8.96 для RGO-PPD-SiW. Это связано с восстановлением GO как при его контакте с раствором OPD, так и при циклировании потенциала в процессе синтеза. Как и следовало ожидать, в образце (б) обнаружено присутствие вольфрама и кремния. Следы кремния в образце (а) с чистым GO связано с его

незначительным вымыванием из стеклянной лабораторной посуды.

Изучение окисления изониазида на SPCE-RGO-PPD-SiW методом электрохимического импеданса. Поскольку кинетические свойства композита (скорость переноса заряда между межфазной границей пленка/электролит, проводимость пленки) могут маскироваться на ЦВА процессами массопереноса в растворе, то для уточнения механизма электрокатализа нами была применена спектроскопия электрохимического импеданса. Этот метод довольно чувствителен, позволяет изучать сложные электрохимические системы, внося в них при этом минимальные искажения.

Судя по рис. 2, на ЦВА можно выделить анодную область потенциалов между +0.25 и +0.75 В, в которой проявляется влияние концентрации изониазида: с ростом концентрации наблюдается рост анодного тока окисления. Напротив, в катодной области потенциалов от -1.25 до +0.25 В разница практически не заметна. Поскольку часть исследователей указывают [9, 10] на возможность вольтамперометрического титрования в области восстановления изониазида, представляло интерес сравнить спектры импеданса в обе-

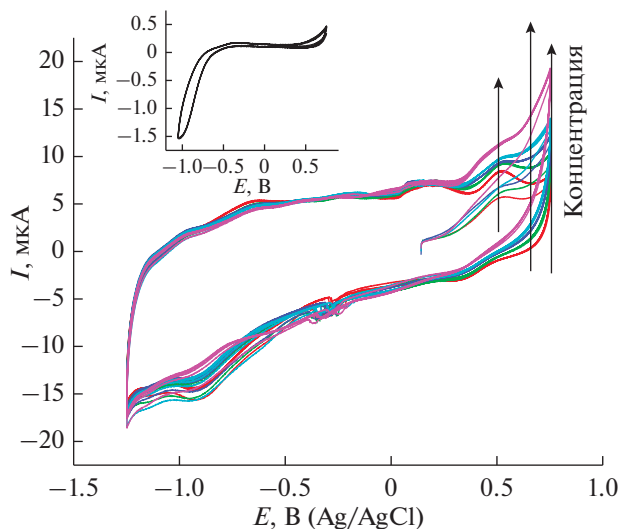


Рис. 2. ЦВА SPCE-RGO-PPD-SiW в физрастворе + изониазид (от 0.25 до 2.5 мМ) в физрастворе. На врезке — ЦВА на чистом SPCE для 1.68 мМ раствора изониазида в физрастворе.

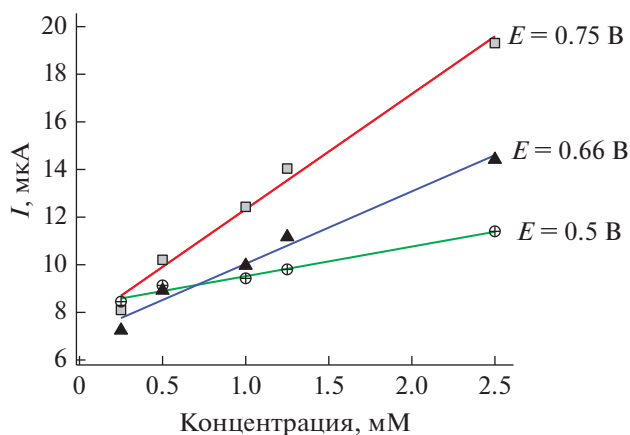


Рис. 3. Зависимости I от концентрации изониазида для трех различных значений потенциалов.

(a)

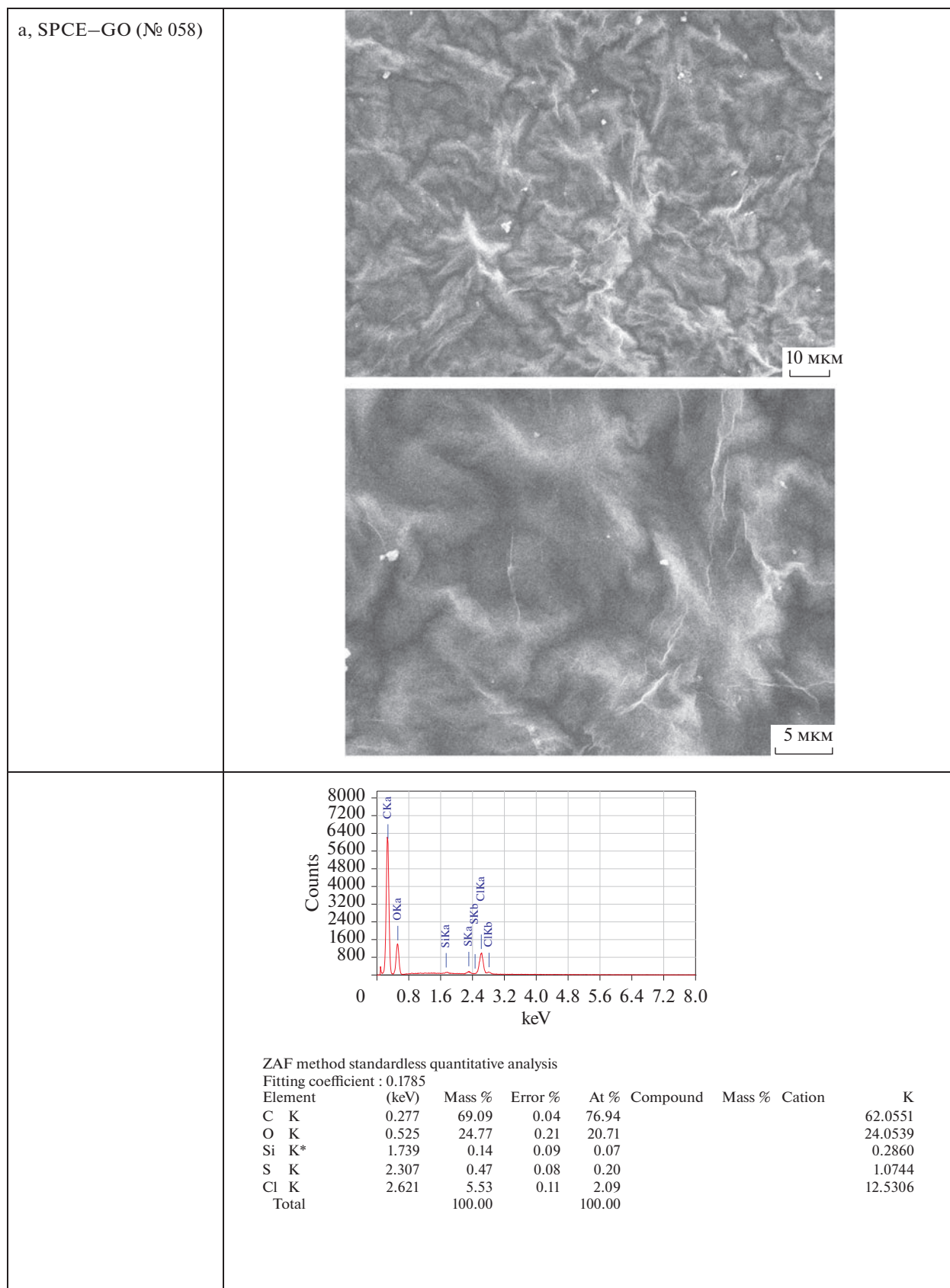


Рис. 4. СЭМ-изображения поверхностей GO (a) и RGO–PPD–SiW (б).

(6)

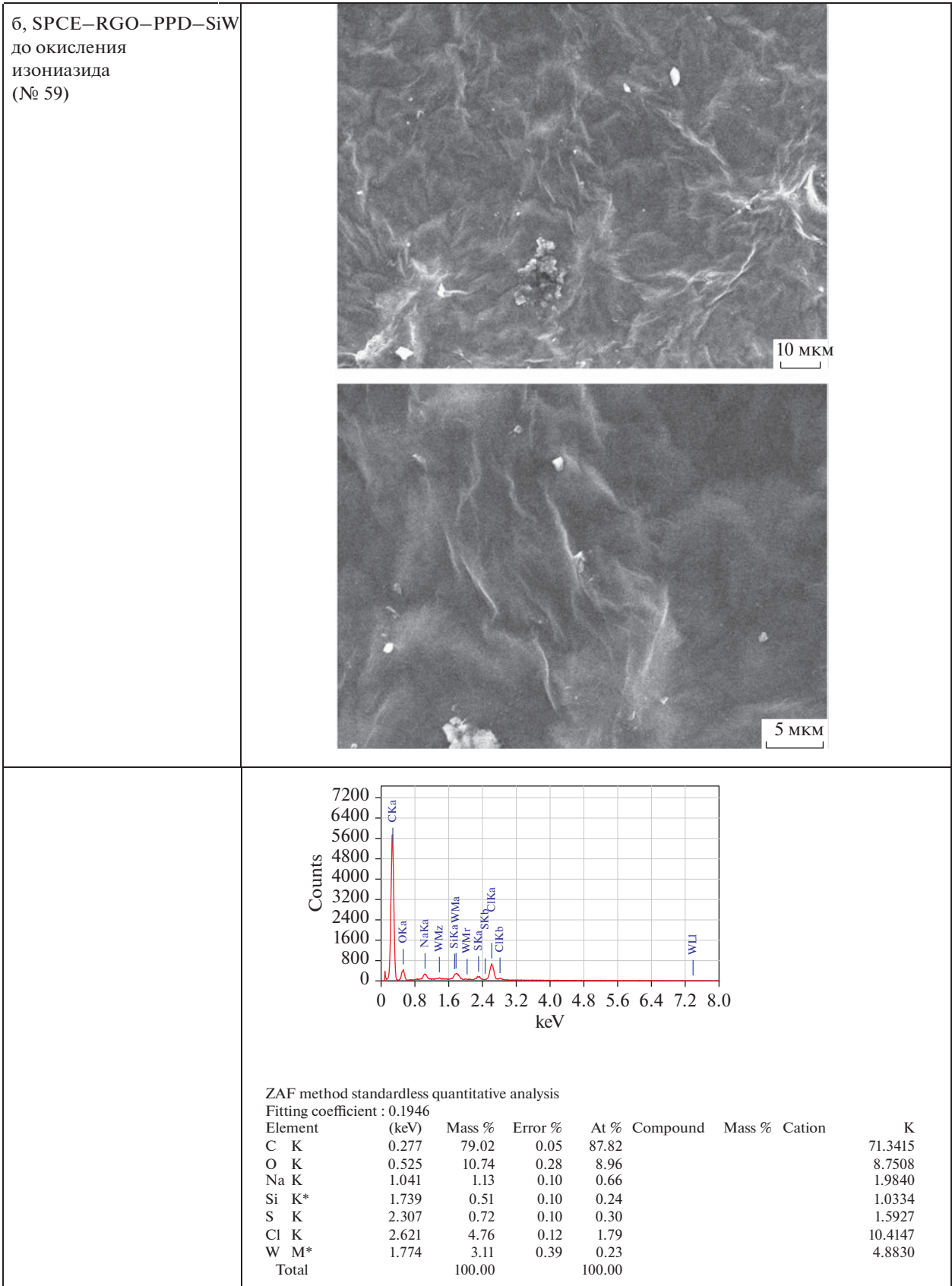


Рис. 4. Окончание.

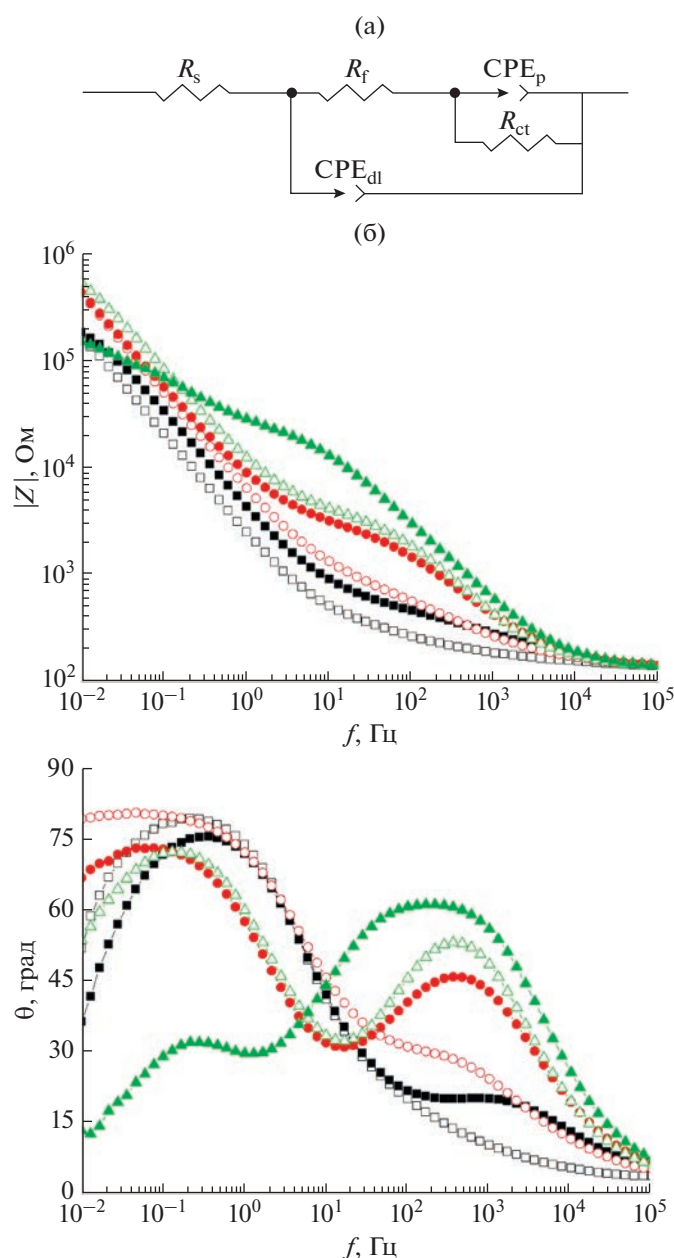


Рис. 5. Эквивалентная схема (а) и диаграммы Бode (б) для SPCE–RGO–PPD–SiW в чистом физрастворе (Blank, пустые) и в присутствии изониазида (Sample, заштрихованы) при потенциалах -0.4 В (квадраты), $+0.1$ В (круги) и $+0.7$ В (треугольники).

их областях. Для этого в потенциостатическом режиме были сняты импедансные спектры при значениях потенциала -0.4 В – катодная область и $+0.7$ В – анодная, а также выбрали одну промежуточную точку $+0.1$ В.

Полученные спектры представлены на диаграммах Бode на рис. 5. Судя по ним, в низкочастотной области при потенциале -0.4 В практически нет разницы между чистым физраствором и физраствором с изониазидом, тогда как в высокочастотной области наблюдаются незначительные

различия, особенно на фазовой диаграмме. При потенциале $+0.7$ В, наоборот, наблюдаются значительные различия в низкочастотной области и незначительные изменения в области высоких частот.

Предложенная нами эквивалентная схема (рис. 5а) была выбрана на основании наличия двух релаксационных времен, соответствующих двум максимумам на фазовой диаграмме Бode (рис. 5б), что также подтвердилось в наших предыдущих исследованиях [15, 23].

Таблица 1. Blank – без изониазида; Sample – в присутствии изониазида

$E, \text{В}$	Электролит	R_s, Ω	$R_f \times 10^{-2}, \Omega$	$\text{CPE}_p \cdot T \times 10^5, S \times s^P$	$\text{CPE}_p \cdot P$	$R_{ct} \times 10^{-5}, \Omega$	$\text{CPE}_{dl} \cdot T \times 10^6, S \times s^P$	$\text{CPE}_{dl} \cdot P$
–0.4	Blank	160	2.7	4.9	0.95	3.5	17.8	0.84
	Sample	148	4.6	3.2	0.91	3.1	8.8	0.72
0.1	Blank	157	8.5	1.9	0.92	∞	8.0	0.76
	Sample	141	41.2	1.8	0.90	29.9	5.9	0.70
0.7	Blank	140	49.8	1.3	0.89	12.5	3.2	0.77
	Sample	139	289.1	1.8	0.74	1.2	2.2	0.77

Высокочастотное сопротивление R_s включает в себя сопротивление проводников, контактов и электролита.

Высокочастотное релаксационное время моделирует пленку композиционного материала (R_f – сопротивление пленки, CPE_{dl} – емкость двойного электрического слоя на межфазной границе пленка/раствор, из-за неоднородности поверхности используется элемент постоянной фазы Constant Phase Element).

Низкочастотное релаксационное время моделирует протекание на поверхности пленки фарадеевской реакции окисления изониазида (R_{ct} – сопротивлением переноса заряда, и псевдоемкостью CPE_p , обусловленной протеканием фарадеевского процесса, также используется элемент постоянной фазы).

Высокочастотное сопротивление R_s включает в себя сопротивление проводников, контактов и электролита. Были сопоставлены значения R_f (сопротивление пленки) и R_{ct} (сопротивление переноса заряда) для чистого физраствора и физраствора с изониазидом при –0.4 и 0.7 В. Показано, что при –0.4 В, где не наблюдается восстановление изониазида, практически нет отличия между случаями чистого физраствора и раствора изониазида. Сопротивление пленки R_f в присутствии изониазида в 2 раза выше, чем в отсутствие, а сопротивление реакции R_{ct} не отличается.

При +0.1 В сопротивление композитной пленки в присутствии изониазида возрастает в 5 раз. Сопротивление реакции R_{ct} в фоновом растворе стремится к бесконечности, что характеризует электрод как идеально поляризуемый.

При $E = +0.7 \text{ В}$, т.е. там, где наблюдается рост тока, в случае Sample, фарадеевское сопротивление пленки R_f почти в 6 раз выше, а сопротивление реакции R_{ct} на 1 порядок ниже – за счет протекающего тока окисления изониазида. Очевидно, что снижение R_{ct} может быть связано с электрокаталитическим поведением композита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Была изучена возможность создания датчика на основе нового композита RGO–PPD–SiW, нанесенного на планарный электрод, для определения содержания противотуберкулезного препарата изониазида. В качестве начального этапа проводили его электрохимическое окисление на SPCE–RGO–PPD–SiW в физрастворе. С помощью СЭМ изучали поверхностную морфологию и элементный состав композита. При сопоставлении элементного состава пленок GO и RGO–PPD–SiW, нанесенных на планарный электрод, подтверждено значительное снижение содержания кислорода, т.е. восстановление GO до RGO в процессе синтеза композита. Показано, что при трех произвольно выбранных потенциалах в области окисления изониазида зависимость тока от концентрации представляет собой линейную зависимость. Методом электрохимического импеданса подтверждены каталитические свойства композита при электроокислении изониазида.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Государственных программ ИПХЭ РАН и ИПХФ РАН (номера государственной регистрации AAAA-A19-119041890032-6 и AAAA-A19-119071190044-3).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Simões, F.R. and Xavier, M.G., Electrochemical Sensors, In: *Nanoscience and its Applications*, 2017, ISBN 978-0-323-49780-0.
2. Bobacka, J., Electrochemical sensors for real-world applications, *J.Solid State Electrochem.*, 2020, vol. 24, p. 2039.
<https://doi.org/10.1007/s10008-020-04700-4>
3. Murthy, H.C.A., Kelele, K.G., Ravikumar, C.R., Nagaswarupa, H.P., Tadesse, A., and Desalegn, T.,

- Graphene-supported nanomaterials as electrochemical sensors: A mini review, *Results in Chem.*, 2021, vol. 3, p. 100131.
<https://doi.org/10.1016/j.rechem.2021.100131>
4. Roy, S., Soin, N., Bajpai, R., Misra, D.S., McLaughlin, J.A., and Roy, S.S., Graphene oxide for electrochemical sensing applications, *J. Mater. Chem.*, 2011, vol. 21, p. 14725.
<https://doi.org/10.1039/C1JM12028J>
 5. Shiri, S., Pajouheshpoor, N., Khoshshafar, H., Amidi, S., and Bagheri, H., An electrochemical sensor for the simultaneous determination of rifampicin and isoniazid using a C-dots@CuFe₂O₄ nanocomposite modified carbon paste electrode, *New J. Chem.*, 2017, vol. 41, p. 15564.
<https://doi.org/10.1039/C7NJ03029K>
 6. Tajik, S., Dourandish, Z., Nejad, F.G., Afshar, A.A., and Beitollahi, H., Voltammetric Determination of Isoniazid in the Presence of Acetaminophen Utilizing MoS₂-Nanosheet-Modified Screen-Printed Electrode, *Micromachines*, 2022, vol. 13, p. 369.
<https://doi.org/10.3390/mi13030369>
 7. Zargar, B., Ghanavatzadeh, Z., and Hatamie, A., Electrochemical Study and Sensing of Isoniazid in Pharmaceutical with Modified Carbon Paste Electrode with Nanoceria Particles as an Effective Catalytic Amplifier, *Anal. Bioanal. Electrochem.*, 2019, vol. 11, p. 727.
 8. Botelho, C.N., Pavão, D.P., Damos, F.S., and Luz Rde C., Photoelectrochemical Sensor for Isoniazid: Application in Drugs Used in the Treatment of Tuberculosis, *Electroanalysis*, 2021, vol. 33, p. 1936.
<https://doi.org/10.1002/elan.202100023>
 9. Bergamini, M.F., Santos, D.P., and Zanoni, M.V.B., Determination of isoniazid in human urine using screen-printed carbon electrode modified with poly-L-histidine, *Bioelectrochemistry*, 2010, vol. 77, p. 133.
<https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2009.07.010>
 10. Si, X., Jiang, L., Wang X., et al., Determination of Isoniazid on Cysteic acid/Graphene Modified Glassy Carbon Electrode, *Anal. Methods*, 2015, vol. 7, p. 793.
<https://doi.org/10.1039/C4AY02013H>
 11. Qian, L., Thirupathi, A.R., Zalm, J., and Chen, A., Graphene Oxide-Based Nanomaterials for the Electrochemical Sensing of Isoniazid, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2021, vol. 4, p. 3696.
<https://doi.org/10.1021/acsanm.1c00178>
 12. Lima, K.C.M.S., Santos, A.C.F., Fernandes, R.N., Damos, F.S., and Luz, R. de C.S., Development of a novel sensor for isoniazid based on 2,3-dichloro-5,6-dicyano-p-benzoquinone and graphene: Application in drug samples utilized in the treatment of tuberculosis, *Microchem. J.*, 2016, vol. 128, p. 226.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.04.024>
 13. Pisarevskaya, E.Yu. and Efimov, O.N., Graphene Oxide as a Basis for Molecular Design, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2019, vol. 55, p. 468.
<https://doi.org/10.1134%2FS2070205119030213>
 14. Pisarevskaya, E.Yu., Klyuev, A.L., Averin, A.A., Gorbunov, A.M., and Efimov, O.N., One-pot electrosynthesis and physicochemical properties of multifunctional material based on graphene oxide, poly-o-phenylenediamine, and silicotungstic acid, *J. Solid. State Electrochem.*, 2020, vol. 25, p. 859.
<https://doi.org/10.1007/s10008-020-04859-w>
 15. Pisarevskaya, E.Yu., Klyuev, A.L., and Efimov, O.N., Comparison of electrochemical behavior of composites based on graphene oxide, poly-o-phenylenediamine, and heteropolyacids, *Polym. Adv. Technol.*, 2022, vol. 34, p. 1137.
<https://doi.org/10.1002/pat.5587>
 16. Pisarevskaya, E.Yu., Kolesnichenko, I.I., Averin, A.A., Gorbunov, A.M., and Efimov, O.N., A novel multifunctional composite based on reduced graphene oxide, poly-o-phenylenediamine and silicotungstic acid, *Synth. Metals*, 2020, vol. 270, p. 116596.
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116596>
 17. Lv, Ye., Kong, A., Zhang, H., Yang, W., Chen, Y., Liu, M., Fu, Y., Zhang, J., and Li, W., Electrocatalytic oxidation of toluene into benzaldehyde based on molecular oxygen activation over oxygen vacancy of heteropoly acid, *Appl. Surface Sci.*, 2022, vol. 599, p. 153916.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153916>
 18. Zakrzewska, B., Jakubów-Piotrowska, K., Gralec, B., et al, Multifunctional Material Composed of Cesium Salt of Keggin-Type Heteropolytungstate and PtRh/Vulcan Nanoparticles for Electrochemical Oxidation of 2-Propanol in Acidic Medium, *Electrocatalysis*, 2020, vol. 11, p. 454.
<https://doi.org/10.1007/s12678-020-00606-x>
 19. Yu, S., Zhao, X., Su, G., et al., Synthesis and electrocatalytic performance of a P-Mo-V Keggin heteropolyacid modified Ag@Pt/MWCNTs catalyst for oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cell, *Ionics*, 2019, vol. 25, p. 5141.
<https://doi.org/10.1007/s11581-019-03090-6>
 20. Oliveira, P.R., Oliveira, M.M., Zarbin, A.J.G., Marcolino-Junior, L.H., and Bergamini, M.F., Flow injection amperometric determination of isoniazid using a screen-printed carbon electrode modified with silver hexacyanoferrates nanoparticles, *Sensors and Actuators B: Chem.*, 2012, vol. 171–172, p. 795.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.05.073>
 21. Couto, R.A.S., Lima, J.L.F.C., and Quinaz, M.B., Screen-printed Electrode Based Electrochemical Sensor for the Detection of Isoniazid in Pharmaceutical Formulations and Biological Fluids, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2015, vol. 10, p. 8738.
 22. Hung, Y.F., Cheng, C., Huang, C.K., et al, Investigation of electrochemical reduction effects on graphene oxide powders for high-performance supercapacitors, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, 2021, vol. 113, p. 1203.
<https://doi.org/10.1007/s00170-020-06578-y>
 23. Писаревская, Е.Ю., Ключев, А.Л., Ефимов, О.Н., Андреев, В.Н. Электрохимическое поведение нового композита на основе восстановленного оксида графена, поли-о-фенилендиамина и кремневольтфрамовой кислоты. *Электрохимия*. 2021. Т. 57. С. 519. [Pisarevskaya, E.Yu., Klyuev, A.L., Efimov, O.N., and Andreev, V.N., Electrochemical Behavior of Novel Composite Based on Reduced Graphene Oxide, Poly-o-Phenylenediamine, and Silicotungstic Acid, *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, p. 921.
<https://doi.org/10.1134/s1023193521090044>
<https://doi.org/10.31857/S0424857021090048>