

ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ГЕНЕРАЦИЯ И АККУМУЛИРОВАНИЕ
ЭНЕРГИИ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

УДК 543.552

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИТАМИНА В₆
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННОГО ЗОЛОТОГО
ЭЛЕКТРОДА

© 2024 г. М. А. Кованова*, А. С. Постнов, А. С. Вашурин

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*e-mail: mariia.a.kovanova@gmail.com

Поступила в редакцию 29.08.2023 г.

После доработки 29.08.2023 г.

Принята к публикации 15.12.2023 г.

Исследованы электрохимические свойства витамина В₆ и получен его аналитический сигнал, используя модифицированный тетра-4-сульфоталлоцианином кобальта(II) золотой электрод. Определены оптимальные условия эксперимента. Предложена методика иммобилизации модификатора на поверхности золотого электрода. Сделано предположение о механизме окисления витамина В₆ на электроде.

Ключевые слова: циклическая вольтамперометрия, модифицированный золотой электрод, тетрасульфоталлоцианинаты d-металлов, витамин В₆, определение

DOI: 10.31857/S0044453724070167, EDN: PUDEKR

ВВЕДЕНИЕ

Из всех витаминов, относящихся к группе В, водорастворимому витамину В₆ отводится особая роль [1–3]. Он активно участвует в клеточном метаболизме, помогает снять стресс и усталость, облегчает состояние при заболеваниях суставов и сердца. Однако получить его можно лишь с пищей, так как организмом человека этот витамин практически не синтезируется. Рекомендуемая ВОЗ суточная доза витамина В₆ для взрослых составляет 1.3–1.7 мг в день [4].

Витамин В₆ относится к группе из шести сходных по строению химических соединений (рис. 1). Кроме пиридоксина (PN), витамин В₆ может существовать в виде пиридоксаля (PL), пиридоксамина (PM) и соответствующих форм 5'-фосфатных производных, образующихся в организме в процессе метаболизма [5].

В настоящее время в аналитической химии существует проблема экспрессного, селективного и чувствительного определения витамина В₆. В литературе имеются сведения об использовании для этой цели высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) [6–9]. Методы ВЭЖХ обычно сочетаются с ультрафиолетовыми (УФ), флуоресцентными, масс-спектрофотометрическими (МС) или УФ/МС детекторами, однако являются дорогостоящими и зачастую требуют дериватизации аналита.

В этой связи большой интерес представляют электрохимические методы определения витаминов в различных объектах с использованием модифицированных электродов [10–13]. При этом модификация поверхности токопроводящих материалов может быть осуществлена как с помощью органических, так и неорганических веществ [14], среди которых особое место занимают координационные соединения фталоцианинов (Pcs) [15–21]. Основными особенностями, выгодно отличающими фталоцианиновые комплексы от большинства аналогов, являются их высокая термическая и фотохимическая стабильность, наличие интенсивного поглощения в широком диапазоне длин волн (200–2500 нм), высокие значения коэффициентов экстинкции ($> 100000 \text{ см}^{-1} \times \text{M}^{-1}$), а также квантовых выходов флуоресценции и синглетного кислорода.

В наших предыдущих работах [22–24] мы кратко резюмировали каталитические свойства ряда сульфированных производных фталоцианинов кобальта, которые имеют периферические заместители, регулярно меняющиеся по структуре. Сульфонокислотные фрагменты, входящие в состав фталоцианинового макроцикла, придают растворимость в водных и водно-щелочных средах в широком диапазоне концентраций, что является положительным с точки зрения каталитического применения. Переменная валентность переходных металлов способствует многообразию окислительно-восстановительных превращений их комплексов.

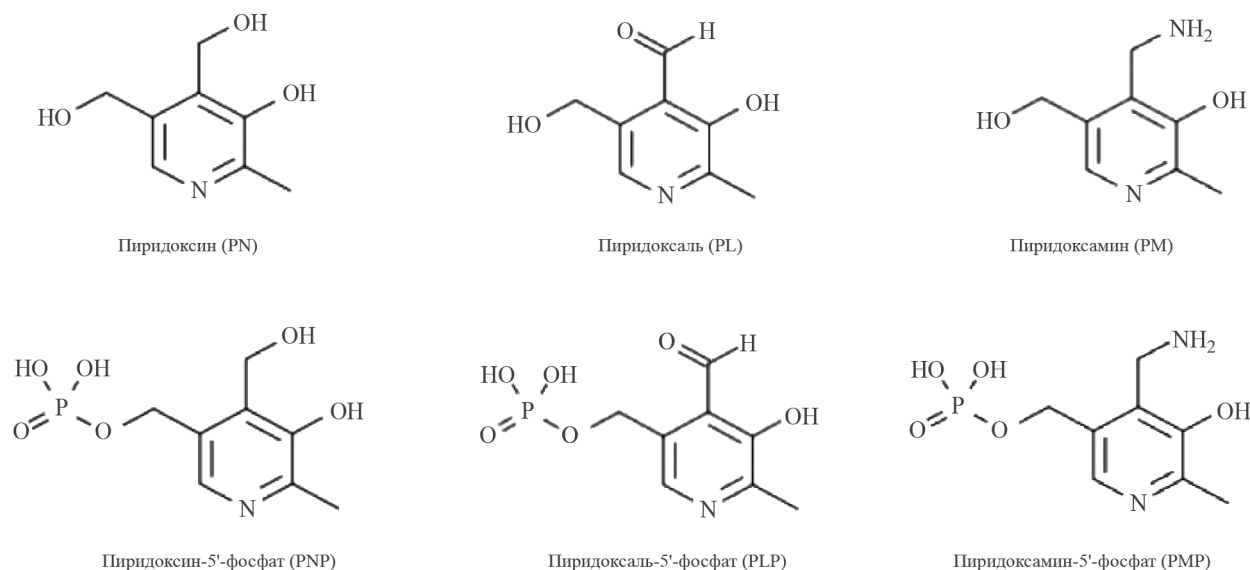


Рис. 1. Структурные формулы метаболитов витамина В₆.

Целью настоящей работы является оценка возможности применения химически модифицированного золотого электрода (ХМЭ) для количественного определения витамина В₆ в лекарственных препаратах. С этой целью была подобрана и оптимизирована методика модификации поверхности токопроводящего материала тетра-4-сульфоталлоцианинатом кобальта(II) (CoTSPc, рис. 2) для получения устойчивых аналитических сигналов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3(4),10(11),17(18),24(25)-тетрасульфоталлоцианинат кобальта(II) — коммерчески доступный реактив Sigma-Aldrich. Витамин В₆ в виде пиридоксина марки “ч.д.а.” (ООО “ГАЛА-ТРЕЙД”), а также кислоты, соли и основания марки “х.ч.” (ООО “Сигма Тек”) использовали без дополнительной очистки. Растворы витамина В₆ заданной концентрации готовились путем растворения их необходимого количества в фосфатном буфере (NaH₂PO₄/Na₂HPO₄ pH 7.2), который готовился каждый раз перед проведением эксперимента. Все растворы готовились на основе бидистиллированной воды.

Циклические вольтамперограммы (ЦВА-кривые) регистрировали в диапазоне от 0 до 1400 мВ при скорости линейной развертки потенциала 50 мВ × с⁻¹ при включении электрохимической ячейки по трехэлектродной схеме при использовании потенциостата “Экотест ВА” (Россия). Индикаторный золотой электрод представлял собой белый тефлоновый стержень длиной 36 мм с площадью торцевой рабочей поверхности 1.33 мм².

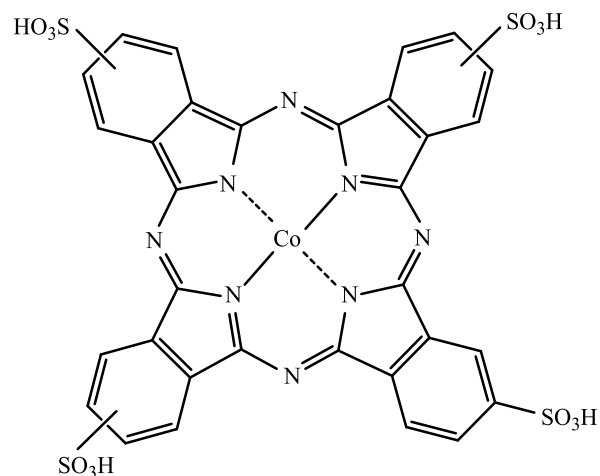


Рис. 2. Структурная формула CoTSPc.

Электродом сравнения служила система Ag/AgCl в 3.5 М KCl (здесь и далее — все потенциалы приведены относительно этого электрода сравнения). В качестве вспомогательного электрода использовали Pt-проволоку диаметром 1 мм и длиной 20 мм. Деаэрирование и перемешивание анализируемых растворов в ячейке на стадии электролитического накопления осуществляли пропусканием газообразного аргона (ГОСТ 10157–79) с содержанием кислорода <0.001%. Электрохимические измерения проводили в термостатируемой (25.0 ± 0.1 °C) ячейке в инертной атмосфере (аргон). При проведении экспериментов объем рабочего раствора был равен 20 мл, а концентрация субстрата (витамина В₆) составляла 1, 2 и 3 × 10⁻³ М, соответственно.

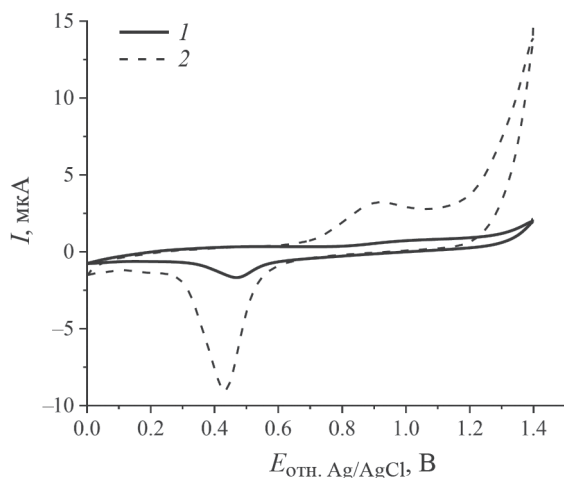


Рис. 3. ЦВА-кривые, записанные на: 1 – немодифицированном золотом электроде; 2 – модифицированном с помощью CoTSPc золотом электроде в среде фосфатного буфера (pH 7.2) в присутствии витамина B₆. Скорость линейной развертки потенциала $50 \text{ мВ} \times \text{с}^{-1}$.

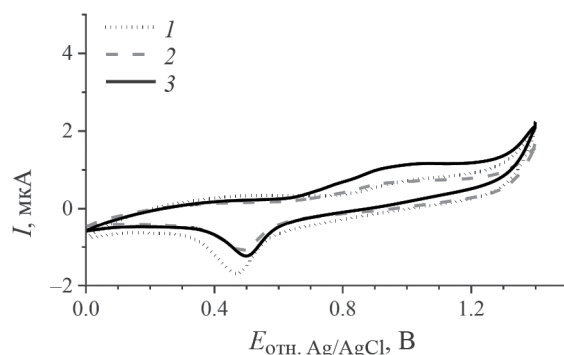


Рис. 4. ЦВА-кривые, записанные на немодифицированном золотом электроде в среде фосфатного буфера (pH 7.2), в присутствии витамина B₆: 1 – $1 \times 10^{-3} \text{ М}$; 2 – $2 \times 10^{-3} \text{ М}$; 3 – $3 \times 10^{-3} \text{ М}$. Скорость линейной развертки потенциала $50 \text{ мВ} \times \text{с}^{-1}$.

Способ обработки рабочей поверхности индикаторного электрода включал в себя несколько стадий. Сначала поверхность электрода подвергалась последовательной полировке на полировальной салфетке, покрытой порошком оксида алюминия (“Buehler”) с размером частиц 1, 0.3 и 0.05 мкм в течение 5, 10 и 20 мин соответственно. Для удаления прилипших частиц Al_2O_3 поверхность электрода тщательно промывали водой и очищали в ультразвуковой ванне в течение 5 мин. Далее фталоцианин металла наносился на электрод посредством сил адсорбции из насыщенного раствора металлокомплекса в серной кислоте, после чего электрод сушился до полного высыхания

в термостатируемом шкафу при температуре $100 \pm 2^\circ\text{C}$. Визуально и снятием емкостных кривых было установлено, что модификация рабочей поверхности электрода из сернокислого раствора металлофталоцианина прошла успешно, поскольку модификатор не переходил в раствор, а устойчиво закреплялся посредством сил адсорбции на поверхности рабочего электрода. ХМЭ показывал стабильные характеристики при воспроизводимости фоновых кривых и низкий фоновый ток.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 3 приведены усредненные циклические вольтамперные кривые немодифицированного золотого электрода, а также электрода, модифицированного CoTSPc, в фосфатном буферном растворе (pH 7.2) при скорости сканирования $50 \text{ мВ} \times \text{с}^{-1}$. Наличие хорошо выраженной волны окисления при +0.9 В можно объяснить окислением поверхности золота, а пик восстановления в области +0.45 В – восстановлением образующихся при этом оксидов золота и регенерацией исходной поверхности электрода [25].

Далее исследовали буферные растворы в присутствии витамина B₆ с различными концентрациями аналита при тех же экспериментальных условиях. Как видно из рис. 4, все ЦВА-кривые, записанные в растворах витамина различной концентрации на немодифицированном золотом электроде, мало отличаются от циклической вольтамперограммы, записанной на Au-электроде в отсутствии аналита (рис. 3, кривая 1), что свидетельствует о низкой чувствительности немодифицированного электрода к определяемому аналиту.

Совершенно иная картина предстает на химически модифицированном электроде. Так, на рис. 5 приведены ЦВА-кривые, записанные на модифицированном с помощью CoTSPc золотом электроде в среде фосфатного буфера (pH 7.2) в присутствии пиридоксина ($1, 2 \text{ и } 3 \times 10^{-3} \text{ М}$). Установлено, что с ростом концентрации витамина на анодной ветви наблюдается значительное увеличение волны его окисления в области +0.9 В (рис. 5) в отличие от немодифицированного электрода (рис. 4). Заметное увеличение аналитического сигнала дает возможность предположить, что электродный процесс сопровождается химической реакцией образования промежуточного комплекса между модификатором и витамином (предположительно, электрохимическая реакция протекает с отдачей двух ионов водорода и двух электронов, с образованием продукта реакции – пиридоксаля) [13].

Установлено, что наряду с обозначенными выше процессами, с ростом концентрации витамина в растворе происходит увеличение волны восстановления оксидов золота на поверхности электрода.

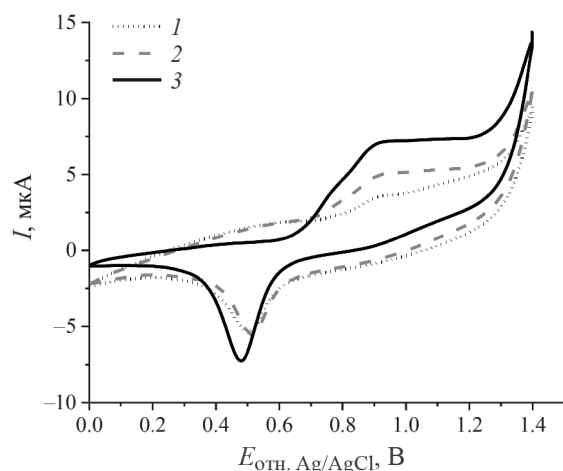


Рис. 5. ЦВА-кривые, записанные на золотом электроде, модифицированном с помощью CoTSPc, в среде фосфатного буфера (pH 7.2), в присутствии витамина В₆: 1 – 1×10^{-3} М; 2 – 2×10^{-3} М; 3 – 3×10^{-3} М. Скорость линейной развертки потенциала $50 \text{ мВ} \times \text{с}^{-1}$.

Можно предположить, что этому способствует протекающий процесс электроокисления золота с образованием AuO , Au_2O_3 , $\text{Au}(\text{OH})_3$ [25, 26].

Установлено, что токи окисления витамина значительно возрастают даже при малых концентрациях аналита: в рассматриваемых условиях аналитический сигнал линейно зависит от концентрации в диапазоне от 1×10^{-4} М до 5×10^{-3} М ($r = 0.998$). Это, в свою очередь, может найти применение при разработке сенсоров на биологически активные вещества данного класса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (проект МК-4839.2022.1.3). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stach K., Stach W., Augoff K. // *Nutrients*. 2021. V. 13. P. 3229. <https://doi.org/10.3390/nu13093229>
2. Da Silva V.R., Gregory J.F. // *Present Knowledge in Nutrition (Eleventh Edition)*. V. 1: Basic Nutrition and Metabolism. Academic Press, 2020. P. 225. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-66162-1.00013-5>
3. Combs G.F. (Jr.), McClung J.P. // *The Vitamins (Sixth Edition)*. Academic Press, 2022. P. 387. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90473-5.00003-3>
4. World Health Organization et al. Vitamin and mineral requirements in human nutrition: report of a joint FAO/WHO expert consultation, Bangkok, Thailand, 21–30 September 1998. // *World Health Organization*, 2004. ISBN92 4 154612 3
5. Hellmann H., Mooney S. // *Molecules*. 2010. V. 15. № 1. P. 442. <https://doi.org/10.3390/molecules15010442>
6. Kall M.A. // *Food Chemistry*. 2003. V. 82. № 2. P. 315. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(02\)00568-X](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(02)00568-X)
7. Bartzatt R., Gajmer P. // *J. Sci. Res. Rep.* 2016. V. 12. № 3. P. 1. <https://doi.org/10.9734/JSRR/2016/28991>
8. Midttuna Ø., Hustad S., Solheim E., Schneede J. // *Clinical Chemistry*. 2005. V. 51. № 7. P. 1206. <https://doi.org/10.1373/clinchem.2005.051169>
9. Раменская Г.А., Шохин И.Е., Комаров Т.Н. и др. Определение пиридоксина в плазме крови человека методом ВЭЖХ с УФ-детектированием // <https://www.agilent.com/cs/library/applications/5991-5929RURU.pdf>
10. Huang L., Tian S., Zhao W., Liu K., Guo J. // *Talanta*. 2021. V. 222. P. 121645. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121645>
11. Антал И.П., Базель Я.Р., Кормош Ж.А. // *Журн. аналитич. химии*. 2013. Т. 68. № 7. С. 628. <https://doi.org/10.7868/S0044450213070037>
12. Аронбаев С.Д., Нармаева Г.З., Абдуллаева Н.У., Аронбаев Д.М. // *Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн.* 2017. № 11(41).
13. Боев А.С., Короткова Е.И., Бакибаев А.А. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2008. Т. 51. № 5. С. 21.
14. Будников Г.К., Евтюгин Г.А., Майстренко В.Н. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии, медицине. М.: Лаборатория знаний, 2020.
15. Басова Т.В., Белых Д.В., Ващурин А.С., и др. // *Журн. структур. химии*. 2023. Т. 64. № 5. С. https://doi.org/110058.10.26902/JSC_id110058
16. Ващурин А.С., Бобров А.В., Ботнарь А.А., и др. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. № 7. С. 76. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20236607.6840j>
17. Kovanova M.A., Derbeneva P.D., Postnov A.S., et al. // *Macroheterocycles*. 2022. V. 15. № 1. P. 34. <https://doi.org/10.6060/mhc224233k>
18. Кованова М.А., Тухомирова Т.В., Саханов И.Ф., и др. // *Электрохимия*. 2023. Т. 59. № 9. С. 495. <https://doi.org/10.31857/S0424857023090074>
19. Cruz-Navarro J.A., Hernández-García F., Mendoza-Huizar L.H., et al. // *Solids*. 2021. V. 2. P. 212. <https://doi.org/10.3390/solids2020014>
20. Demir E., Silah H., Uslu B. // *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2022. V. 52. № 2. P. 425. <https://doi.org/10.1080/10408347.2020.1806702>

21. *Singh D.K., Ganesan V., Yadav D.K., Yadav M.* // *Langmuir*. 2020. V. 36. № 41. P. 12202.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c01822>
22. *Vashurin A., Kuzmin I., Titov V., et al.* // *Macroheterocycles*. 2015. V. 8. № 4. P. 351.
<https://doi.org/10.6060/mhc150248v>
23. *Vashurin A., Kuzmin I., Razumov M., et al* // *Ibid.* 2018. V. 11. № 1. P. 11.
<https://doi.org/10.6060/mhc180168v>
24. *Вашури́н А.С., Бадаукайт́е Р.А., Футерман Н.А., и др.* // *Нефтехимия*. 2013. Т. 53. № 3. С. 221.
<https://doi.org/10.7868/S0028242113030131>
25. *Peeters K., De Wael K., Bogaert D., Adriaens A.* // *Sens. Actuators B Chem.* 2008. V. 128. N2. P. 494.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.07.039>
26. *Burke L.D., McRann M.* // *J. Electroanal. Chem.* 1981. V. 125. P. 387.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(81\)80356-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(81)80356-7)