

УДК 544.654.076.324.4

*Олександр ШЕВЧЕНКО<sup>1</sup>, Олена ЛУТ<sup>1</sup>, Олена АКСИМЕНТЬЄВА<sup>2</sup>*

## **ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ВІДНОВЛЕННЯ ВІТАМІНУ В<sub>1</sub> НА НАНОСТРУКТУРОВАНІЙ ПОВЕРХНІ НІКЕЛЮ**

<sup>1</sup>*Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,  
бульвар Шевченка, 81, 18031 м. Черкаси, Україна  
тел./факс (0472) 372142, e-mail: lutlen@ukr.net*

<sup>2</sup>*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 м. Львів, Україна  
тел./факс (0322) 600397, e-mail: aksimen@ukr.net*

*Вольтамперометричним методом досліджено процес електрохімічного відновлення вітаміну В<sub>1</sub> (тіамін броміду) на поверхні наноструктурованого нікелевого електрода. З'ясовано, що інтенсивність розряду тіамін броміду на нано-структурованому електроді значно вища, ніж на гладкому. На підставі отриманих результатів розраховано кінетичні константи процесу електровідновлення та запропоновано співвідношення, які допоможуть кількісно визначити вміст тіамін броміду в розчинах.*

*Ключові слова: наноструктурований електрод, тіамін бромід, вольтамперометрія .*

Вітамін В<sub>1</sub> (тіамін бромід) є складовою частиною ферментів, які беруть участь в обміні вуглеводів, жирів, білків та води. Вітамін широко застосовують у медичній практиці під час лікування різноманітних нервових хвороб (неврозів, радикулітів, психічних розладів тощо) [1, 2]. Дослідження хімічних та електрохімічних властивостей цього вітаміну дає підстави розширити уявлення про механізми обмінних процесів, які відбуваються в живих організмах.

Для дослідження вітамінів використовують широкий спектр інструментальних методів: електрохімічні, оптичні, хроматографічні та ін. Одержані дані [3] використовують здебільшого в електроаналізі розчинів вітамінів. Оптичні методи потребують для аналізу значної витрати часу та досить дорогих реактивів, хроматографічні методи вимагають складного та коштовного обладнання. Кількісне визначення вітаміну В<sub>1</sub> найчастіше проводять титриметричними методами [4, 5]. Значна кількість праць минулих років присвячена полярографічним дослідженням водних розчинів цієї речовини [6]. Електрохімічну поведінку тіамін броміду на наноструктурованих електродах не вивчали. Результати наших досліджень засвідчили перспективність використання в електрохімічних дослідженнях електродів з наноструктурними поверхнями [7].

Вольтамперометрія є одним із найбільш універсальних електрохімічних методів дослідження та кількісного визначення органічних речовин. Відомі вольтамп-

рометричні методи визначення вітамінів мають багато переваг порівняно з іншими методами [4, 8, 9]. Вони мають високу чутливість, мінімальну витрату реактивів, низьку величину вартості приладів і устаткування та можуть бути рекомендовані для розробки методик кількісного хімічного аналізу вітамінів у харчових продуктах, біооб'єктах, технологічному аналізі стічних і природних вод, у виробництві лікарських препаратів тощо. Проте дослідженню електрохімічної поведінки тіамін броміду вольтамперометричними методами [8] присвячено недостатньо уваги. В теоретичному аспекті потребують вивчення кінетичні закономірності, механізм і характер електродних процесів відновлення тіамін броміду.

Мета нашої праці – вольтамперометричне дослідження процесу електровідновлення тіамін броміду на наноструктурованих електродах і визначення можливості його кількісного визначення з використанням таких систем.

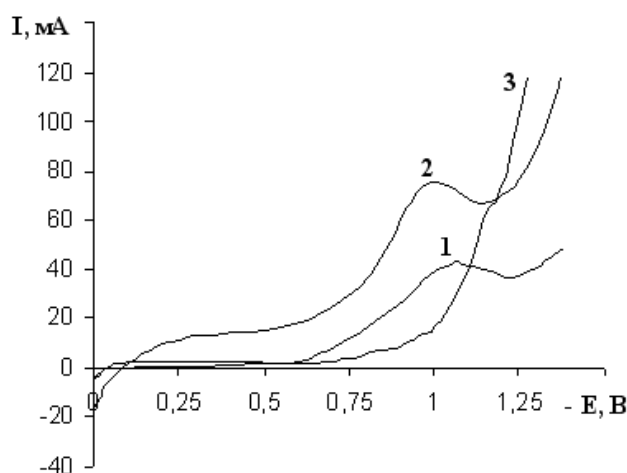
### Експериментальні результати та обговорення

Для дослідження процесів електровідновлення тіамін броміду використали метод вольтамперометрії з лінійною та циклічною розгорткою потенціалу. Досліди проводили у трьох електродній електролітичній чарунці, перед кожним дослідом для видалення з розчину кисню через чарунку барботували впродовж 15 хв аргон. Силу струму і потенціал електрода реєстрували за допомогою спеціально розробленої комп'ютерної програми Science Plotter. Розгортку потенціалу в бік негативних значень задавали в межах від 0.0 до -1.4 В. Як індикаторні застосували наноструктуровані та гладкі нікелеві електрооди. Площа робочої видимої поверхні електродів становила  $0.2375 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$ . Наноструктурований нікелевий електрод типу кластер-глобула-поверхня [10] виготовили в Інституті фізичної хімії НАН України у вигляді нікелевої пластинки, з одного боку якої рівномірно розміщені наноструктуровані елементи у вигляді конусів з висотою і радіусом закруглення біля вершини 50 нм. Поверхнева концентрація елементів масивів становила  $10^9 \text{ м}^{-2}$ . Як допоміжний електрод використали платинову платиновану пластинку з видимою поверхнею  $7 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$ . Електродом порівняння слугував насичений аргент-хлоридний електрод. Фоновим електролітом був літій перхлорат. Розчини тіамін броміду готували на бідистилляті.

Під час дослідження електрохімічної поведінки органічних речовин з'ясували, [11], що важливим чинником, який впливає не тільки на швидкість електродного процесу, а й на його механізм, є рН середовища. Залежно від значення рН тіамін може існувати у вигляді молекулярної, катіонної та аніонної форм. При рН < 6 тіамін є в розчині переважно у вигляді стійкої солі четвертинної основи [12]. Зі збільшенням концентрації гідроксид-іонів (рН 6.8) відбувається розмикання тіазолового циклу молекули з утворенням відкритої тіольної форми RSH. З'ясували, що при рН > 8 можливе утворення аніонної форми тіаміну  $\text{RS}^-$ , а в інтервалі рН від 8.1 до 8.6 є стан протолітичної рівноваги:  $\text{RSH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{RS}^-$ . Із збільшенням рН потенціал піка струму відновлення зміщується в катодну область [13], тобто зростає перенапруга відновлення вітаміну. Ми виявили, що залежність струму електровідновлення тіаміну від рН середовища проходить через максимум. Зі збільшенням рН від 6.0 до 9.0 струм відновлення росте і досягає максимального значення при рН 7.5 – 8.5, а при подальшому збільшенні концентрації гідроксид-іонів він зменшується, що можна пояснити утворенням малорозчинної сполуки на поверхні електрода, яка сповільнює процес відновлення досліджуваної речовини. Враховуючи аналіз про-

ведених досліджень, робочим фоновим електролітом обрано розчин 0.5 М перхлорату літію, який має значення рН близьке до 6.

Отримані в цій праці потенціодинамічні криві (рис. 1) свідчать про те, що тіамін бромід електрохімічно відновлюється на гладких і на нікелевих наноструктурованих електродах. На катодних кривих (1–2), на відміну від фонові кривої (3), спостерігаються чітко виражені максимуми (шпиль) струму, які зумовлені відновленням наявного в електролітичному розчині деполаризатора – тіамін броміду.



**Рис. 1.** Потенціодинамічні криві відновлення тіамін броміду ( $C_{\text{тіамін-броміду}} = 4 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>;  $\nu = 5 \cdot 10^{-2}$  В/с;  $T = 298$  К): 1 – гладкий нікелевий електрод; 2 – наноструктурований нікелевий електрод; 3 – крива у фоновому розчині.

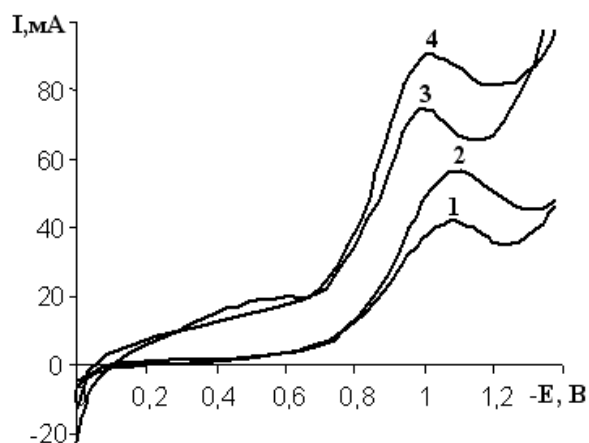
З'ясовано, що процес відновлення тіамін броміду на електроді з нано-структурованою поверхнею значно полегшується, про що свідчить зсув потенціалу катодного максимуму на 0.1 В у позитивний бік порівняно з гладким електродом за однакової концентрації розчину (рис. 2), що можна пояснити електрокаталітичною дією наноструктурованого електрода внаслідок особливостей будови його поверхні.

Залежність величини максимумів струму від концентрації тіамін броміду є лінійною для гладкого та наноструктурованого нікелевого електрода. Одержані прямі проходять практично через початок координат (рис. 3). Змінні величини  $y$  (струм максимуму,  $I_p$ , А) та  $x$  (концентрація тіамін броміду,  $C$ , моль/дм<sup>3</sup>) пов'язані лінійним співвідношенням  $y = k \cdot x$ , де  $k$  - коефіцієнт пропорційності. Цей коефіцієнт визначали за тангенсом кута нахилу прямих (рис. 3). За підрахунками  $k$  для гладкого електрода набуває значення 0.94, для наноструктурованого 1.86. Отже, рівняння, яке зв'язує величину максимуму струму з концентрацією деполаризатора, має такий вигляд:

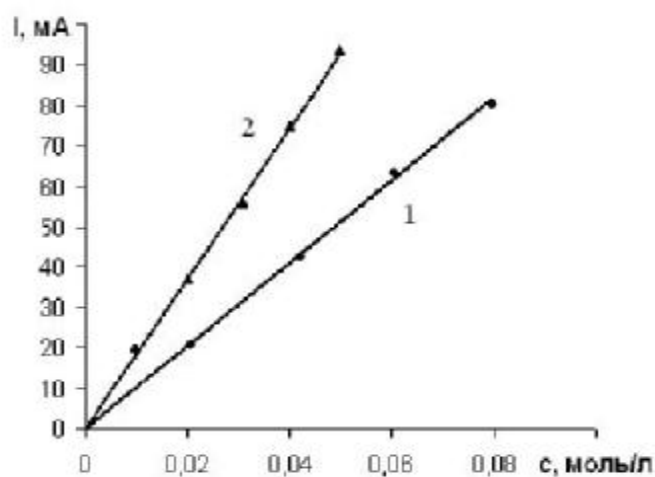
$$\text{для гладкого електрода: } I_p = 0.94 \cdot C;$$

$$\text{для наноструктурованого: } I_p = 1.86 \cdot C.$$

Ці співвідношення дають змогу проводити кількісні визначення концентрації деполаризатора в розчині.



**Рис. 2.** Потенціодинамічні криві відновлення тіамін-броміду ( $\nu = 5 \cdot 10^{-2}$  В/с;  $T=298$  К): 1 – гладкий нікелевий електрод,  $C_{(\text{тіамін-броміду})} = 0.04$  моль/дм<sup>3</sup>; 2 – гладкий нікелевий електрод,  $C_{(\text{тіамін-броміду})} = 0.05$  моль/дм<sup>3</sup>; 3 – наноструктурований нікелевий електрод,  $C_{(\text{тіамін-броміду})} = 0.04$  моль/дм<sup>3</sup>; 4 – наноструктурований нікелевий електрод,  $C_{(\text{тіамін-броміду})} = 0.05$  моль/дм<sup>3</sup>.

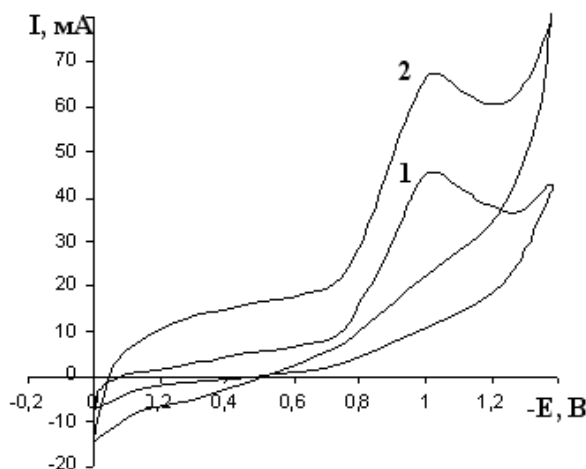


**Рис. 3.** Залежність величини струмів катодного піка від концентрації тіамін броміду ( $\nu = 5 \cdot 10^{-2}$  В/с;  $T=298$  К):

1 – гладкий нікелевий електрод; 2 – наноструктурований нікелевий електрод.

Порівняння значень струму шпиль  $I_p$  для потенціалів відновлення на наноструктурованих і гладких нікелевих електродах свідчить про те, що інтенсивність розряду тіамін броміду на першому електроді приблизно у двічі вища. Зміщення

потенціалів максимумів струму в бік негативніших значень за збільшенням концентрації тіамін броміду засвідчує зростання перенапруги електрохімічної реакції. Така залежність простежується для обох електродів. Це пов'язано, ймовірно, з тим, що продукт відновлення тіамін броміду досить інтенсивно адсорбується поверхнею електродів, пасивуючи її. На анодних ділянках циклічних вольтамперограм немає ознак електрохімічної активності тіамін броміду чи продуктів його відновлення, що свідчить про необоротність процесу (рис. 4.). Про необоротність процесу свідчить і розрахований кутовий коефіцієнт прямої в координатах  $\lg I_p - \lg C$ , який виявився меншим за одиницю. Наявність одного чіткого максимуму на катодних гілках потенціодинамічних кривих може свідчити про одностадійність процесу відновлення і дає підстави припустити його одноелектронний характер.

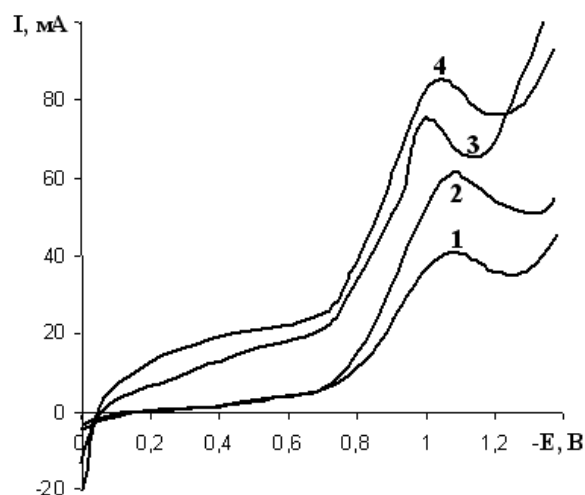


**Рис. 4.** Циклічні потенціодинамічні криві відновлення тіамін броміду  
( $C = 4 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>;  $\nu = 5 \cdot 10^{-2}$  В/с;  $T = 298$  К):

1 – гладкий нікелевий електрод; 2 – наноструктурований нікелевий електрод.

Проведені методом самоузгодженого поля Хартрі-Фока в наближенні MNDO квантово-хімічні обчислення засвідчують те, що при окисненні тіамін броміду електрон буде видалятися з піримідинового фрагмента, а у разі відновлення – приєднуватися до тіазолієвого циклу, тобто окиснювальний і відновлювальний процеси стосуються різних частин молекули, які майже строго ізольовані метиленовою містковою групою. Крім того, ці процеси стосуються лише  $\pi$ -системи, що є типовими для більшості органічних молекул. Обчислення відображають одноелектронний механізм відновлення тіамін броміду.

Значною мірою інтенсивність відновлення тіамін броміду залежить від швидкості розгортки потенціалу ( $\nu$ ), який накладається на робочий електрод (рис. 5). Підвищення швидкості зміни потенціалу супроводжується зростанням струмів відновлення та зміщенням потенціалів максимумів струму в бік негативніших значень, що свідчить про посилення необоротності процесу.



**Рис. 5.** Потенціодинамічні криві відновлення тіамін броміду за різної швидкості накладання потенціалу ( $C = 0.04$  моль/дм<sup>3</sup>;  $T = 298$  К): 1 – гладкий нікелевий електрод,  $v = 5 \cdot 10^{-2}$  В/с; 2 – гладкий нікелевий електрод,  $v = 1 \cdot 10^{-1}$  В/с; 3 – наноструктурований нікелевий електрод,  $v = 5 \cdot 10^{-2}$  В/с; 4 – наноструктурований нікелевий електрод,  $v = 1 \cdot 10^{-1}$  В/с.

На підставі вольтамперометричних досліджень згідно з [11] розраховано кінетичні параметри процесу електровідновлення тіамін броміду, зокрема, ефективні константи швидкості ( $k$ ) та кількість ефектронів ( $n$ ), які беруть участь у процесі відновлення. Отримані дані наведено в табл.

Визначені значення ефективних констант перенесення заряду  $(1,2 - 3,9) \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup> характерні для необоротних електрохімічних процесів [11]. Порівняння їхніх числових значень свідчить про суттєво вищу електрохімічну активність наноструктурованих нікелевих електродів порівняно з гладкими.

**Кінетичні параметри процесу електровідновлення тіамін броміду**

| Нікелевий електрод | Константа швидкості, $k \cdot 10^5$ (см <sup>2</sup> ·с <sup>-1</sup> ) | Кількість електронів, $n$ |
|--------------------|---|---------------------------|
| Наноструктурований | $3,90 \pm 0,12$   | 1                         |
| Гладкий            | $1,23 \pm 0,06$   | 1                         |

### Висновки

Аналіз отриманих експериментальних даних засвідчив, що процес електровідновлення тіамін броміду на нікелевих електродах необоротний і одноелектронний, у цьому разі інтенсивність відновлення тіамін броміду на нікелевих наноструктурованих електродах значно вища, ніж на гладких. Знайдені коефіцієнти пропорційності між струмом максимумів відновлення тф концентрацією електроактивної речовини дають змогу кількісно розрахувати за вольтамперометричними даними концентрацію тіамін броміду в розчині.

## ЛІТЕРАТУРА

1. *Арзамасцев А.П.* Анализ лекарственных смесей / А.П. Арзамасцев, В.М. Печенников, Г.М. Родионова. – М.: Компания Спутник, 2000. – 275 с.
2. *Кучеренко Н.Е.* Биохимия / Н.Е. Кучеренко, Ю.Д. Бабенюк, А.Н. Васильев. – К.: Вища шк., 1988. – 432 с.
3. *Зареченський М.А.* Методи аналізу водорозчинних вітамінів та їх аналогів / М.А. Зареченський, І.Ю. Петухов, О.М. Гайдукевич // Вісник фармації. – 1995. – №1-2. – С. 53 - 57.
4. *Глызина Т.С.* Аналитические возможности метода инверсионной вольтамперометрии при определении тиамин гидрохлорида и унитиола в инъекционных растворах / Т.С. Глызина, Н.А. Колпакова // Материалы региональной научно-практической конференции “Технология органических веществ и высокомолекулярных соединений” – Томск, 2003. – С. 29 - 33.
5. *Петухов И.Ю.* Потенциометрическое определение тиамин бромида в фармацевтических препаратах с использованием ионселективного электрода / И.Ю. Петухов, М.А.Зареченский, А.Н.Гайдукевич // Журнал аналитической химии. – 1996. – Т. 51. – №9. – С. 1018 - 1020.
6. *Мискиджьян С.П.* Полярография лекарственных препаратов / С.П. Мискиджьян, Л.П. Кравченко. – 1976. – 232с.
7. *Шевченко О.П.* Електрохімічне відновлення бензойної кислоти на наноструктурованих нікелевих електродах / О.П. Шевченко, О.В. Білий // Український Хімічний журнал. – Т. 74. – №5. – 2008. – С. 55 - 59.
8. *Михеева Е.В.* Вольтамперометрическое определение водорастворимых витаминов В<sub>1</sub> и В<sub>2</sub> в витаминизированных подкормках и кормах / Е.В. Михеева, Л.С. Анисимова // Материалы симпозиума “Теория электроаналитической химии и метод ИВ – 2000”. – Томск, 2000. – С. 244 – 247.
9. *Анисимова Л.С.* Определение водорастворимых витаминов В<sub>1</sub> и В<sub>2</sub> в пищевых продуктах и кормах / Л.С. Анисимова, Е.В. Михеева // Материалы VI конференции “Аналитика Сибири и Дальнего Востока – 2000”. – Новосибирск, 2000. – С. 367.
10. *Лаврентович Я.И.* Массивы острийних структур на металічеській поверхності / Я.И. Лаврентович, Ю.Н. Коноплев, В.Г. Зайцев // Поверхность. – 1991. – Т.9. – С. 63 - 67.
11. *Органическая электрохимия* / [М. Бейзер, Х. Лунд.], пер. с англ. В.А. Петросяна и Л.Г. Феоктистова. – М. : Химия, 1988. – 456 с. (В 2 кн., кн. 1).
12. *Ленинджер А.* Основы биохимии / А. Ленинджер – М. : Мир, 1985. – Т. 1. – С. 107 - 136.
13. *Михеева Е.В.* Вольтамперометрический контроль витамина В<sub>1</sub> в фармпрепаратах, биологических и других объектах. / Е.В. Михеева, Л.С. Анисимова, Г.Б. Слеченко // Материалы VII конференции “Аналитика Сибири и Дальнего Востока – 2004”. – Новосибирск, 2000 г. – С. 130.

## SUMMARY

Oleksandr SHEVCHENKO<sup>1</sup>, Olena LUT<sup>1</sup>, Olena AKSIMENTYIEVA<sup>2</sup>ELECTROCHEMICAL REDUCING OF VITAMIN B<sub>1</sub>  
ON THE NANOSTRUCTURAL SURFACE OF NICKEL

*Bogdan Chmelnytskyi Cherkasy National University  
Shevchenko Sq., 81, 18031 Cherkassy, Ukraine  
e-mail: lutlen@ukr.net*

<sup>2</sup>*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla & Mefodia Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: aksimen@org.lviv.net*

Vitamin B<sub>1</sub> (thiamine bromide) is a component of the ferments, which take part in the exchange of substances flowing in live organisms and has a wide application in medical practices for medical treatment of different nerve illnesses. Voltammetry is one of the most universal electrochemical methods for investigation and detection of organic substances. As known voltammetry is characterized by simplicity, sensitivity, cost – efficiency, precision, accuracy and may be recommended for development a chemosensors for qualification analysis of vitamins and proteins in food products, biosystems, technological analysis of the run-off waters and in the medicine industry. Many investigations of the last year is devoted to polarograph investigations of the vitamin water solution by means of toxic mercury or expensive platinum electrodes, while electrochemical behavior of thiamine bromide on the nanostructured electrode does not study. In the present paper the electrochemical process of the vitamin B<sub>1</sub> reduction on the nickel nanostructured electrode was investigated by voltammetric method. As indicator electrodes the smooth and nanostructured nickel electrodes by similar work area have been used. Nanostructured nickel electrode of the type “cluster – globule – surface” was fabricated in the shape of nickel plate with deposited from one side of plate uniform nanostructured elements in the vive of cones with height and radius of curvature near the peak of 50 nm. An area of the visible work electrode surfaces was  $0.2375 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ . A surface concentration of elements in massive achieves  $109 \text{ m}^2$ . As a counter electrode a platinum wire with visible surface of  $7 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$  was used. A saturated silver-chloride electrode Ag/AgCl was used as a reference. Obtained in cyclic and linear voltammograms indicate that vitamin B<sub>1</sub> (thiamine bromide) electrochemically reduces on both smooth and nanostructured nickel electrodes. The electrochemical reduction of vitamin B<sub>1</sub> on the nickel nanostructural electrode starts at the potential  $E > 0,5 \text{ V}$  and achieves a maximum in the interval of  $E = - (0,92...0,97) \text{ V}$ .

Process of thiamine bromide electroreduction on the electrode with nanostructured surface is significantly lighting, potential of the cathode maximum shifts on 0.1 V in positive direction as compared with smooth nickel electrode at the same concentration of thiamine bromide in solution, which may be explained by electrocatalytic action of nanostructured electrode surface. Existence of a single clear maximum on the cathode branch line of potentiodynamic curves may be evidence to one step of electroreduction and suggested its one electron character. Increasing a rate of potential sweeping is accompanied by rising of reduction current and shifting of peak potential to the negative side which causes amplification of irreversibility of the process. As optimal sweep rate a value of  $5 \cdot 10^{-2} \text{ V/s}$  was chosen.

It claims that thiamine bromide has significantly higher discharge intensity on the nanostructural nickel electrode than on the smooth one. On the basis of obtained results the kinetic parameters of thiamine bromide reducing process were calculated. It proposed the linear equations which make it possible to quantify identification the thiamine bromide concentration in the solution. As alternative to polarograph detection of vitamin, we propose a voltamperometric chemosensor where nanostructured surface of nickel is used as indicator electrode it claims that thiamine bromide has significantly higher discharge intensity on the nanostructural nickel electrode than on the smooth one in 2-3 times and increases in the factor of tens as compared with mercury electrode. This significantly increases a sensitivity of sensor and make it application more safe.

Key words: nanostructural electrode, thiamine bromide, voltammetry.



РЕЗЮМЕ

Александр ШЕВЧЕНКО<sup>1</sup>, Елена ЛУТ<sup>1</sup>, Елена АКСИМЕНТЬЕВА<sup>2</sup>

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ВИТАМИНА В<sub>1</sub> НА  
НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛЯ

<sup>1</sup>*Черкасский национальный университет имени Богдана Хмельницкого,  
бульвар Шевченко, 81, 18031 г. Черкассы, Украина;  
e-mail: lutlen@ukr.net*

<sup>2</sup>*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,  
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 г. Львов, Украина;  
e-mail: aksimen@ukr.net*

Вольтамперометрическим методом исследован процесс электрохимического восстановления витамина В<sub>1</sub> (тиамин бромид) на поверхности наноструктурированного никелевого электрода. Установлено, что интенсивность разряда тиамин бромид на нано-структурированном электроде значительно выше, чем на гладком. На основе полученных результатов рассчитаны кинетические константы процесса электровосстановления и предложены соотношения, позволяющие количественно определять содержание тиамин бромид в растворах.

Ключевые слова: наноструктурированный электрод, тиамин бромид, вольтамперометрия.

Стаття надійшла 09.11.2009.  
Після доопрацювання 10.12.2009.  
Прийнята до друку 12.02.2010.