



УДК 544.654.076.324.2

DOI <https://doi.org/10.32782/naturaljournal.8.2024.18>

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОКИСНЕННЯ ПІРИДОКСИНУ ГІДРОХЛОРИДУ НА МАСИВАХ ГОСТРИЙНИХ СТРУКТУР, МОДИФІКОВАНИХ ПЛАТИНОЮ

О. П. Шевченко¹, О. А. Лут², Ю. А. Шафорост³, О. С. Погребняк⁴

Проведені вольтамперометричні дослідження процесу електроокиснення піридоксину з використанням наноструктурованої поверхні платини в якості електродного матеріалу. Процес окиснення піридоксину гідрохлориду проводили в кислому та лужному середовищі на фоні натрій перхлорату. Інтенсивність роботи виготовленого електроду порівнювали із процесом, що проходив на гладкому платиновому електроді. При проведенні експериментальних досліджень використали вольтамперометрію з лінійною та циклічною розгорткою потенціалу.

Порівнюючи потенціодинамічні криві електроокиснення піридоксину гідрохлориду на гладкому та наноструктурованому платиновому електроді було встановлено, що величина потенціалів для граничного струму при еквімолярних концентраціях вітаміну В₆ для електроду з розвиненою поверхнею має менш позитивне значення потенціалу розряду. Число електронів, що приймають участь в електродному процесі склали 2,18.

Хід одержаних кривих та зростання перенапруги в першу чергу обумовлюється пониженням адсорбуючої здатності піридоксину гідрохлориду при зростанні температури, що підпорядкову-

¹ кандидат хімічних наук,
доцент кафедри хімії та наноматеріалознавства
(Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, м. Черкаси)
e-mail: pogrebniak_oleg@ukr.net
ORCID: 0009-0007-5769-1884

² кандидат хімічних наук,
доцент кафедри хімії та наноматеріалознавства
(Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, м. Черкаси)
e-mail: Lutlen@ukr.net
ORCID: 0000-0002-0288-4255

³ кандидат хімічних наук,
доцент кафедри хімії та наноматеріалознавства
(Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, м. Черкаси)
e-mail: zdoryulia@vu.cdu.edu.ua
ORCID: 0000-0002-0002-2803

⁴ кандидат хімічних наук,
доцент кафедри хімії та наноматеріалознавства
(Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, м. Черкаси)
e-mail: pogrebniak-oleg@vu.cdu.edu.ua
ORCID: 0009-0000-2289-0487

ється теорії адсорбційних процесів. За результатами аналізу одержаних вольтамперометричних кривих провели розрахунок константи швидкості та коефіцієнта дифузії процесу окиснення деполаризатора на наноструктурованому платиновому електроді. Використаний вольтамперометричний метод з лінійною та циклічною розгорткою потенціалу на наноструктурованих поверхнях платини є хорошою альтернативою для аналітичного визначення B_6 , оскільки він простий, дешевий і має низьку межу виявлення, а також має достатню точність і чутливість. Межа виявлення становить $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

Ключові слова: наноструктурована поверхня, деполаризатор, модифікована платина, вольтамперометрія, електроокиснення.

VOLTAMMETRIC STUDIES OF PYRIDOXINE HYDROCHLORIDE OXIDATION ON ARRAYS OF SHARP STRUCTURES MODIFIED WITH PLATINUM

O. P. Shevchenko, O. A. Lut, Ju. A. Shaforost, O. S. Poghrebnyak

Voltammetry studies of the process of electrooxidation of pyridoxine using the nanostructured surface of platinum as an electrode material were carried out. The oxidation process of pyridoxine hydrochloride was carried out in an acidic and alkaline environment against the background of sodium perchlorate.

The intensity of the manufactured electrode was compared with the process on a smooth platinum electrode. In experimental studies, voltammetry with linear and cyclic potential sweep was used.

Comparing the potentiodynamic electrooxidation curves of pyridoxine hydrochloride on a smooth and nanostructured platinum electrode, it can be noted that the value of current maximum potentials at the same depolarizer concentration for an electrode with a nanostructured surface has a lower positive value. The number of electrons participating in the electrode process was calculated according to the well-known Levic limiting current equation of 2.18.

The course of the obtained curves and the increase in overvoltage is primarily due to a decrease in the adsorption capacity of pyridoxine hydrochloride with an increase in temperature, which is subject to the theory of adsorption processes. Based on the results of the analysis of the obtained voltammetry curves, the calculation of the rate constant and the diffusion coefficient of the depolarizer oxidation process on a nanostructured platinum electrode was calculated.

The voltammetry method used with linear and cyclic potential sweep on nanostructured platinum surfaces is a good alternative for the analytical determination of B_6 because it is simple, cheap and has a low detection limit, as well as having sufficient accuracy and sensitivity. The detection limit is $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³.

Key words: nanostructured surface, depolarizer, modified platinum, voltammetry, electrooxidation.

Вступ

Вітаміни входять до групи речовин, які суттєво впливають на ріст та фізіологічні процеси, що відбуваються в людському організмі. Деякі з них можуть бути отримані тільки з їжею або фармацевтичними препаратами у зв'язку з неможливістю синтезу їх в організмі. Першим виділеним вітаміном групи В був піридоксин, який є найбільш важливим для нормалізації обміну речовин у живих організмах (Шевченко і Сосюк, 2023).

Вітамін B_6 , також відомий як піридоксин, є важливим вітаміном, який допомагає у формуванні здорових еритроцитів і підтримує більше життєво важливих функцій організму, ніж будь-які інші вітаміни. Наприклад, вітамін B_6 необхідний для роботи більш ніж 100 ферментів, які беруть участь у білковому обміні. Він також необхідний для метаболізму еритроцитів. Нервова та

імунна системи потребують вітаміну B_6 для ефективного функціонування, а також для перетворення триптофану (амінокислоти) на ніацин (вітамін). Тому дуже важливим завданням є розробка чутливих та простих методів, які дозволяють проводити кількісні та якісні визначення піридоксину.

Вітамін B_6 є похідним 3-гідрокси-2-метилпіридину, який включає три метаболічно та функціонально пов'язані хімічні форми: групи піридоксолу, піридоксалу та піридоксаміну, які розташовані в четвертому положенні піридинового кільця. Кількісний аналіз вітаміну B_6 є дуже важливим для збереження здоров'я. Розроблено деякі методи його визначення, наприклад, іонообмінна хроматографія, рідинна хроматографія, високоефективна рідинна хроматографія, проточна інжекційна твердофазна спектрофотометрія, флуоресцентна спектрометрія, газова хромато-мас-спек-

трометрия (Шевченко та ін., 2023а). Проведено також розділення та визначення V_6 методами хроматографії та електрофору з амперометричним методом.

Протягом останніх десятиліть спостерігається залучення великої кількості різноманітних фізико-хімічних та електрохімічних методів аналізу для визначення вітамінів групи В у різних об'єктах (David et al., 2015; Мартинюк та ін., 2023). Для визначення вітамінів групи В досить широко використовують пряму потенціометрію або потенціометричне титрування із застосуванням іон-селективних електродів.

Досить часто при використанні електрохімічних методів аналізу застосовують вольтамперометричні методи, які дозволяють проводити як якісні, так і кількісні дослідження. Останні є дуже високочутливими та досить точні, не вимагають дорогої апаратури та є експресними. Найчастіше для визначення вітамінів групи В використовують циклічну, лінійну, інверсійну або диференціально-імпульсний вольтамперометрію на вуглецевих, скло-вуглецевих, модифікованих електродах (Mehdi Motaghi et al., 2016).

Седерхельм і Ліндквіст були першими, хто дослідив вольтамперометричне визначення вітаміну V_6 за допомогою електроду з вугільної пасти. Окиснення піридоксину та споріднених сполук в аміачному буфері оцінювали за допомогою циклічної вольтамперометрії. Проте спостерігалася серйозна проблема із впливом аскорбінової кислоти та заліза (II) на відгук електроду (Teixeira et al., 2004).

Електрохімічну поведінку електроду з вугільної пасти, модифікованого комплексом N,N -етилен-біс(саліциліденеімінато) оксованадію(IV) досліджували при електроокисненні піридоксину за допомогою циклічної вольтамперометрії (Teixeira et al., 2004). Лінійну концентраційну залежність для піридоксину було отримано в діапазоні концентрацій від $4,5 \cdot 10^{-4}$ до $3,3 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ з межею виявлення $3,7 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ за допомогою вольтамперометрії з лінійною розгорткою потенціалу. З кількох протестованих препаратів лише вітамін V_1 впливає на сигнал аналізу. Концентрації піридоксину у фармацевтичних препаратах з використанням запропонованого електроду та спектрофотометричного методу як методу порівняння, заснованого на реакції з N,N -діетил- n -фенілендіаміном, узгоджуються на рівні довірчого інтервалу 95% та в межах при-

йнятного діапазону похибок (Teixeira et al., 2004).

Описано одержання та застосування електроду з вугільної пасти, модифікованого комплексом ванадил (IV)–Сален для вольтамперометричного визначення піридоксину у фармацевтичних препаратах (Teixeira et al., 2004). Досліджено вплив рН, швидкості сканування робочого електроду та природи фонового електроліту. Вольтамперометрична поведінка модифікованого електроду була досліджена з використанням чотирьох різних фонових електролітів (фосфатний буфер, ацетатний буфер, KNO_3 і KCl). У фосфатному буферному розчині вольтамперометричний сигнал був відсутній і не спостерігалася окиснювально-відновного піку по відношенню до пари VO^{3+}/VO^{2+} як переносника електронів. Це пов'язано з тим, що катіон ванадилу (IV) осідає у вигляді фосфатної солі на поверхні електроду (Teixeira et al., 2004).

Для визначення піридоксину вперше було використано скло-вуглецевий електрод, модифікований тонкою одноштинною вуглецевою плівкою. Електрохімічна поведінка піридоксину свідчить про те, що модифікований електрод демонструє очевидну електрокаталітичну активність щодо окиснення піридоксину, оскільки він значно посилює піковий струм окиснення піридоксину, а також знижує його потенціал окиснення, зменшуючи величину поляризації. Після оптимізації експериментальних параметрів був розроблений вольтамперометричний метод для прямого визначення піридоксину. У порівнянні з іншими опублікованими методами, цей нещодавно запропонований метод має багато переваг, оскільки має дуже низьку межу виявлення, швидку реєстрацію, низьку вартість та простоту при використанні (Wanyun et al., 2004).

Для визначення вітаміну V_6 запропоновано простий і швидкий вольтамперометричний метод, заснований на використанні одноразових трафаретних електродів. Було проаналізовано вплив рН на вольтамперометричний сигнал. Оцінка лінійного діапазону концентраційної залежності ($2,0 \cdot 10^{-6}$ – $7,2 \cdot 10^{-5}$ M), функції калібрування, межі виявлення ($1,5 \cdot 10^{-6}$ M) та відтворюваності проводилася разом із визначенням можливих заважаючих сполук, присутніх у реальному зразку. Запропонована аналітична система була успішно застосована для визначення піридоксину в полівітамінних добавках, енергетичних напоях і сухих сні-

данках за допомогою стандартного методу добавок (Brunetti & Desimoni, 2014).

Під час окиснення піридоксину на вуглецево-керамічному електроді, модифікованому багатостінними вуглецевими нанотрубками отримали один необоротний анодний пік при $E_p = 716$ мВ. Електрохімічну поведінку піридоксину досліджували на отриманому електроді у фосфатному буферному розчині при рН=7,0. Циклічні вольтамперометричні дослідження показали, що процес окиснення є незворотним і контролюється дифузєю. На підставі аналізу вольтамперних кривих було розраховано кількість електронів, що беруть участь у процесі електроокиснення; одержані дані показали, що піридоксин окиснюється за допомогою двох одноелектронних стадій (Habibi et al., 2010).

Згідно з проведеними дослідженнями, піридоксин був виявлений у фармацевтичному препараті та зразках сечі людини за допомогою диференціальної імпульсної вольтамперометрії на немодифікованому електроді, легованому бором. У буферному розчині Бріттона-Робінсона при рН=6 V_6 забезпечує чітко виражений пік окиснення приблизно при +1,05 В в порівнянні з Ag/AgCl (3М KCl). Досліджено вплив інших речовин, присутніх у реальних зразках. Відтворюваність запропонованої методики, розрахована після 7 вимірювань при 9 і 30 мкМ V_6 , становила 3,6 і 2,4% відповідно. Запропонована аналітична методика є недорогою альтернативою до вже існуючих, яка була успішно застосована при визначенні V_6 в реальних препаратах (Kuzmanović et al., 2016).

Нещодавно було розроблено одночасний аналіз піридоксину та мелатоніну у складі таблеток за допомогою похідної ультрафіолетової спектроскопії, але проведений аналіз літератури не дає доказів вольтамперометричного визначення мелатоніну та вітаміну V_6 одночасно. У даній роботі описано просту аналітичну методику вибіркового визначення мелатоніну та вітаміну V_6 , поєднаних у таблетках. Визначення включає окиснення обох вітамінів методом диференціальної імпульсної вольтамперометрії на скло-вуглецевому електроді. Обидві речовини окиснюються, і для отримання необхідної селективності були потрібні два окремі прогони в різних фонових електролітах (Santander et al., 2001).

Мелатонін і вітамін V_6 можуть бути окиснені на скло-вуглецевому електроді;

одержано добре розділені анодні піки за допомогою диференціальної імпульсної вольтамперометрії. Вітамін V_6 демонструє піковий потенціал окиснення приблизно 650 мВ у порівнянні з аргент-хлоридним електродом в аміачному буферному розчині при рН=9, а мелатонін має піковий потенціал 840 мВ у порівнянні з аргент-хлоридним електродом в буферному розчині Бріттона-Робінсона при рН=2 (Santander et al., 2001).

Для електроаналітичного визначення піридоксину (вітаміну V_6) у фармацевтичних препаратах за допомогою циклічної вольтамперометрії використовувався електрод із вугільної пасти, модифікованої гексаціанофератом (III) ($CuHCF$). Були досліджені різні параметри для оптимізації реакції датчика, такі як склад електроду, фоновий розчин, вплив рН, швидкість сканування потенціалу та домішок. Оптиміальні умови були знайдені при електродному складі 20% $CuHCF$, 55% графіту та 25% мінерального масла в ацетатному буферному розчині (рН=5,5), що містить 0,05 моль/дм³ NaCl. Діапазон визначення вітаміну піридоксину був від $1,2 \cdot 10^{-6}$ до $6,9 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Методику було успішно застосовано для визначення вітаміну V_6 у фармацевтичних препаратах. Електрод із вугільної пасти, модифікований $CuHCF$, дав результати, які можна порівняти з результатами, отриманими за допомогою спектрофотометрії (Teixeira et al., 2003).

Розроблено просту та практичну методику визначення піридоксину на основі електрохімічно відновленого оксиду графену, модифікованого вуглецево-керамічним електродом. Завдяки унікальним електричним і структурним властивостям, цей електрод продемонстрував ефект посилення електрокаталітичного сигналу окиснення піридоксину. На основі цього дослідження було розроблено чутливий і простий вольтамперометричний метод для визначення піридоксину, що забезпечує широкий лінійний відгук у діапазоні концентрацій 1–70 мкМ з межею виявлення 0,3 мкМ. Розроблений електрод показав задовільні результати визначення піридоксину у фармацевтичних препаратах (Razmi et al., 2014).

Вольтамперометричне визначення піридоксину було успішно проведено диференціальною імпульсною вольтамперометрією із використанням $CoHCF$ модифікованого вуглецевого пастового електроду. Лінійний робочий діапазон був значно нижчим,

а межа виявлення була значно покращена, що дозволило більш чутливе виявлення піридоксину. Дуже низька межа виявлення та його висока чутливість дозволяють припустити, що модифікований електрод з вугільної пасти може діяти як електрохімічний датчик для визначення піридоксину в реальних зразках (Mekonnen et al., 2014).

Вперше проведено електрохімічний синтез наноструктури золота на поверхні електрода з вугільної пасти. Цей електрод використовувався як простий і чутливий електрохімічний датчик для визначення вітаміну В₆. Коефіцієнт дифузії (D) та кінетичні параметри, такі як коефіцієнт перенесення електронів (α) та каталітична константа швидкості (k) для В₆ були визначені за допомогою електрохімічних методів. Метод циклічної вольтамперометрії показав, що реакція окиснення вітаміну В₆ є необоротним процесом який контролюється дифузією при низьких швидкостях сканування. Використовуючи диференціальну імпульсну вольтамперометрію, піковий струм мав лінійну залежність від концентрації вітаміну В₆ в діапазонах 1,9–110,8 мкМ з межею виявлення 74,0 нМ відповідно. Результати показали, що інші вітаміни не впливають на окиснення В₆. Диференціальна імпульсна вольтамперометрія була використана для кількісного визначення В₆ у деяких реальних зразках методом стандартних добавок. Модифікований електрод показав хорошу чутливість і стабільність (Dokur et al., 2021).

На сьогодні наноструктуровані поверхні електродів які отримуються за рахунок їх модифікації широко використовуються при дослідженні різноманітних окисно-відновних електрохімічних процесів кисневмісних органічних сполук. Такі електродні поверхні дозволяють отримувати певні економічні ефекти, які пов'язані із проходженням процесу деполяризації за рахунок підвищення селективності та чутливості електроду (Moustafa et al., 2022). Зростання інтенсивності процесу окиснення органічних сполук на металевих поверхнях можливе не тільки за рахунок зміни зовнішніх геометричних характеристик електроду, але й надання поверхні особливого стану. Наявність наноструктурованих елементів на поверхні електродів, на відміну від звичайних і пористих електродів, в силу специфічності їх будови призводить до інтенсифікації електрохімічних окисно-відновних процесів.

Проведені попередні дослідження продемонстрували, що модифіковані наночастинками платини електроди є досить ефективними електродними матеріалами при дослідженні окисно-відновних процесів амінокислот та вітамінів групи В (Shevchenko et al., 2011). Завдяки своїм кластерним розмірам, хорошій електропровідності поверхні та високій каталітичній активності, платинові наноструктури потенційно можуть бути використані при створенні електрохімічних сенсорів і біосенсорів, в яких вони ефективно працюють як електронні емітери, що переносять електрони між електродом і електрохімічно активними частинками, сприяючи кращому перенесенню електронів між поверхнею електродів та електролітом, тобто на межі існування подвійного електричного шару.

Матеріал і методи

Одержані нами наноструктуровані поверхні платини використані в якості електродних матеріалів при дослідженні електрохімічних процесів окиснення та відновлення вітамінів групи В. У даній роботі в якості деполяризатора використали вітамін В₆. Окиснення піридоксину гідрохлориду проводили в кислому та лужному середовищі на фоні натрій перхлорату. Інтенсивність роботи виготовленого електроду порівнювали з процесом, що проходив на гладкому платиновому електроді. При проведенні експериментальних досліджень використали вольтамперометрію з лінійною та циклічною розгорткою потенціалу. Для одержання лінійних та циклічних вольтамперометричних кривих в роботі використовували вольтамперометричну установку на базі потенціостату ПИ-50-1 та програматора ПР-8. Методику проведення вольтамперометричних досліджень та характеристика електродів приведено в роботі (Шевченко та ін., 2023b).

Результати та обговорення

Електрохімічну поведінку нікелевого наноструктурованого електроду, модифікованого мікрокількостями платини, яку осаджували електрохімічним шляхом на вершини кластерних структур, вивчали в діапазоні рН від 2 до 9 у розчині, що містив $1 \cdot 10^{-3}$ М піридоксину гідрохлориду в 0,5 М фоновому розчині NaClO₄, при швидкості розгортки потенціалу $V = 0,05$ В/с. Кращу відтворюваність і форму вольтамперограм спостерігали при рН = 6,8. Графічна залежність анодного пікового струму як функції від різних значень

pH для досліджуваного деполяризатора на модифікованому платиновому електроді показано на рис. 1.

Анодний піковий струм зростає зі збільшенням pH від 2,0 до 7,0, а потім зменшувався при більш високих значеннях pH. При більш високих значеннях pH результати не були відтворюваними, вольтамперометричні криві за своєю формою наближалися до форми фонових кривих, особливо вище pH = 9,0.

Залежність вольтамперометричного пікового струму від прикладеного потенціалу як функції концентрації піридоксину зареєстровано в діапазоні від $1 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ М при оптимальних експериментальних умовах (рис. 2).

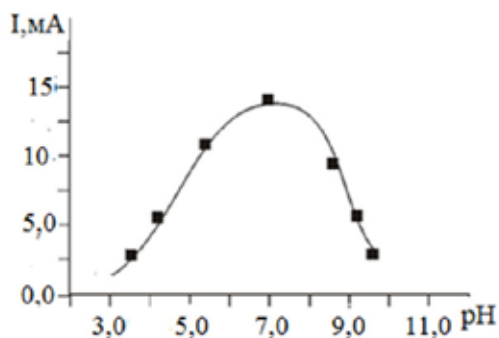


Рис. 1. Вплив зміни pH на анодний пік струму в розчині $1 \cdot 10^{-3}$ М піридоксину гідрохлориду на аноді із модифікованої платини ($V = 0,05$ В/с, фон – 0,5М, NaClO_4 , $T = 293$ К)

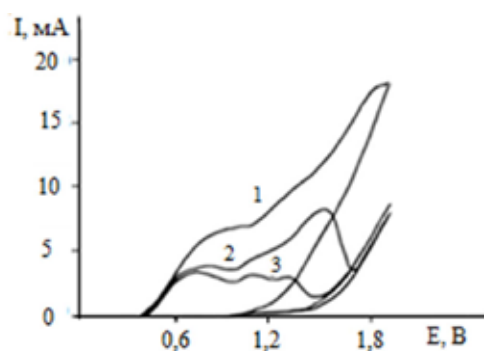


Рис. 2. Потенціодинамічні криві електрохімічного окиснення піридоксину гідрохлориду на фоні 0,5 М водного розчину NaClO_4 (pH=6,8, $V = 0,05$ В/с, $T=293$ К). Концентрація деполяризатора: 1. $1 \cdot 10^{-3}$ М; 2. $5 \cdot 10^{-4}$ М; 3. $1 \cdot 10^{-4}$ М.

На одержаних вольтамперометричних кривих спостерігається два анодних максимуми струму в області потенціалів 0,9 та 1,25 В по відношенню до аргент-хлоридного насиченого електроду порівняння. Потенціали напівхвилі відповідно склали 0,84 –1,06 В.

Порівнюючи потенціодинамічні криві електроокиснення піридоксину гідрохлориду на гладкому та наноструктурованому платиновому електроді, було встановлено, що величина потенціалів для граничного струму при еквімолярних концентраціях вітаміну B_6 для електроду з розвиненою поверхнею має менш позитивне значення потенціалу розряду. Різниця в значеннях потенціалів складає 0,1 В. Співвідношення між силами струму максимумів для наноструктурованого та гладкого платинових електродів, при однаковій концентрації деполяризатора складає 1,35, отже, інтенсивність процесу розряду піридоксину гідрохлориду на наноструктурованому платиновому електроді практично у півтора рази вища. Для другого максимуму струму спостерігалася лінійна залежність від концентрації піридоксину гідрохлориду в межах $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ (рис. 3).

Вплив швидкості розгортки потенціалу на електрохімічний процес окиснення вітаміну B_6 досліджували методом циклічної вольтамперометрії. Як показано на рис. 4, зі зростанням швидкості розгортки потенціалу максимум піку окиснення стає більш позитивним, підтверджуючи наявність кінетичних обмежень електрохімічної реакції. Це свідчить про те, що при досить високій перенапрузі процес контролюється

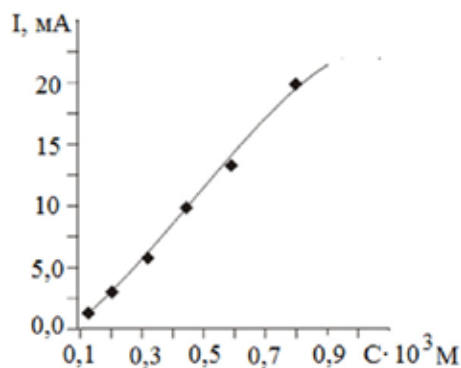


Рис. 3. Калібрувальна крива для визначення піридоксину в 0,5 М водного розчину NaClO_4 з pH = 6,8 при $V = 0,05$ В/с, $T=293$ К

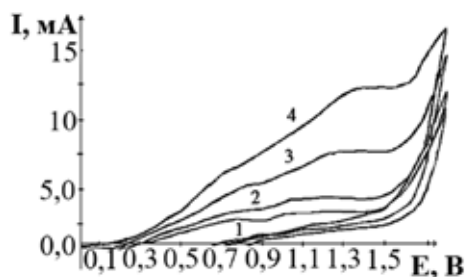


Рис. 4. Циклічні вольтамперометричні криві окиснення $1 \cdot 10^{-3}$ М піридоксину гідрохлориду на фоні 0,5 М водного розчину NaClO_4 ($\text{pH}=6,8, T=293\text{K}$). Швидкість накладання потенціалу: 1. 0,01; 2. 0,02; 3. 0,05; 4. 0,1 В/с

дифузією. В цілому досліджуваний процес необоротний, що впливає із форми циклічних вольтамперометричних кривих та розрахованих діагностичних критеріїв. Встановлено, що лімітуючою стадією електродного процесу є дифузія – при низькій швидкості та адсорбція – при високій швидкості сканування потенціалу.

Одержана графічна залежність висоти піку максимуму струму (I_m) від квадратного кореня швидкості розгортки потенціалу ($v^{1/2}$) виявилася лінійною в інтервалі 0,01–0,1 $\text{В} \cdot \text{с}^{-1}$ (рис. 5), що вказує на необоротність процесу. Розрахунок параметрів необоротності (нахил прямих у координатах ($dE_m/d\lg V = 0,115 \text{ В}$; $dE_m/d\lg I_m = 0,128 \text{ В}$), близький до теоретичного значення (0,118) що дає змогу також стверджувати, що процес окиснення деполаризатора протікає необоротно.

Відношення тангенсів кутів нахилу прямих в координатах $E_m - \lg V$ (потенціал анод-

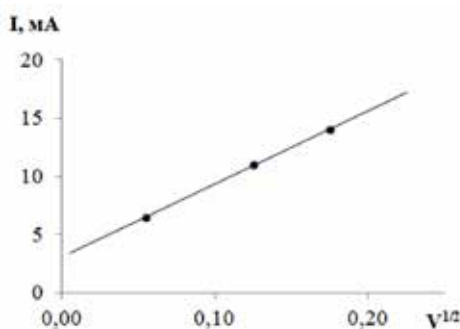


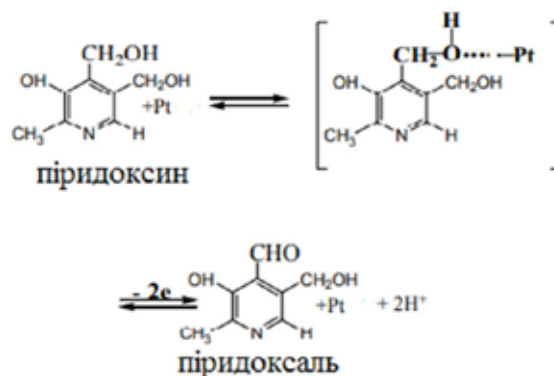
Рис. 5. Залежність ($I_m - v^{1/2}$), отримана при окисненні $1 \cdot 10^{-3}$ М піридоксину гідрохлориду на фоні 0,5 М водного розчину NaClO_4 ($\text{pH}= 6,8; T=293\text{K}$)

ного максимуму – логарифма швидкості розгортки потенціалу склав 0,89). Для оборотних процесів ця величина рівна двом. Отже, процес є необоротним (рис. 6).

Для того, щоб отримати інформацію щодо кількості електронів, що беруть участь у досліджуваному процесі, будували залежність $E_m - \lg V$, використовуючи дані з висхідних гілок потенціодинамічних кривих, знятих при швидкості розгортки потенціалу 20 $\text{мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ (див. рис. 6). Оцінка нахилу графічної залежності E_m від $\lg V$ дає величину 0,613. Ці результати вказують, що в окисненні вітаміну B_6 беруть участь два електрони. Це також підтверджується формою вольтамперної кривої.

Число електронів, що беруть участь в електродному процесі, розраховували за відомим рівнянням граничного струму Левіча; їх кількість рівна 2,18.

Отже, процес окиснення піридоксину на платиновому наноструктурованому електроді можна подати наступною схемою:



Відомо, що швидкість електрохімічних реакцій, як і константа швидкості, в тому числі і у випадку електрохімічного окис-

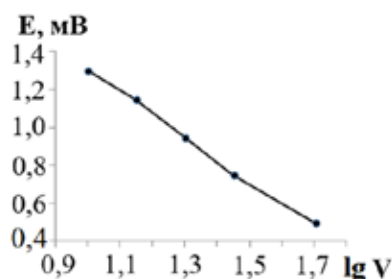


Рис. 6. Залежність ($E_m - \lg V$), отримана в розчинах піридоксину гідрохлориду в межах концентрацій ($1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-4}$ М) на фоні розчину NaClO_4

нення вітамінів, зі зростанням температури збільшується. У результаті проведених досліджень підвищення температури призводить до зростання граничних струмів окиснення із частковою поляризацією процесу та константи швидкості гетерогенного процесу.

Підвищення температури на кожні 10 градусів в наших дослідженнях призвело до зростання анодних струмів максимумів в 1,6–1,8 разів на вольтамперометричних кривих. При цьому відбувається зміщення потенціалу розряду деполяризатора в анодну область майже на 70 мВ. Хід одержаних кривих та зростання перенапруги в першу чергу обумовлюється пониженням адсорбуючої здатності піридоксину гідрохлориду при зростанні температури, що підпорядковується теорії адсорбційних процесів (рис. 7).

Відомо, що швидкість електрохімічного процесу, як і енергії активації E_a залежить від потенціалу розряду деполяризатора на поверхні робочого електроду, який, в свою

чергу, теж є залежним від температури, та складу розчину (рис. 8).

Розрахована за напівлогарифмічною залежністю $\ln I - 1/T$ енергія активації електрохімічного окиснення піридоксину має «уявну» величину, яка характеризує процесу лише при певному потенціалі ΔE_a складала $\Delta E_a = 29,4 \pm 0,2$ кДж/моль.

За результатами аналізу одержаних вольтамперометричних кривих провели розрахунок константи швидкості та коефіцієнта дифузії процесу окиснення деполяризатора на наноструктурованому платиновому електроді (табл. 1).

Висновки

Використаний вольтамперометричний метод із лінійною та циклічною розгорткою потенціалу на наноструктурованих поверхнях платини є хорошою альтернативою для аналітичного визначення B_6 , оскільки він простий, дешевий і має низьку межу виявлення, а також має достатню точність і чутливість. Межа виявлення становить $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

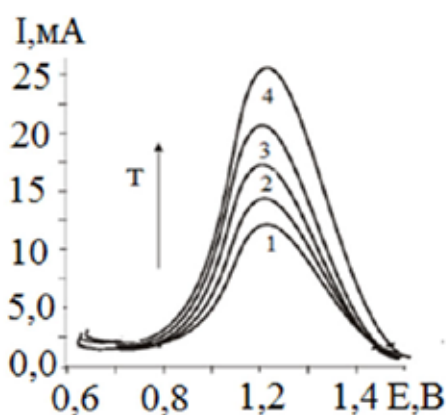


Рис. 7. Залежність сили струму анодного максимуму від температури досліджуваного розчину деполяризатора: (рН= 6,8; V=0,05 В/с; C = 0,5·10⁻³ М) 1. 293; 2. 303; 3. 313; 4. 323К

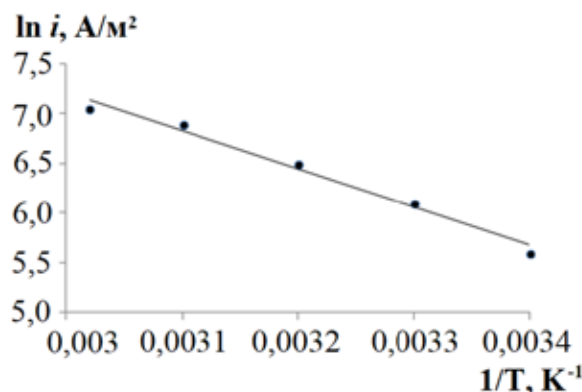


Рис. 8. Напівлогарифмічна залежність густини струму від оберненої температури для процесу окиснення піридоксину на платиновому модифікованому електроді (рН= 6,8; V= 0,05 В/с; C = 0,5·10⁻³М)

Таблиця 1

Експериментально одержані кінетичні параметри процесу електрохімічного окиснення піридоксину гідрохлориду на наноструктурованому платиновому електроді

Деполяризатор	Константа швидкості, k_s (см·с ⁻¹)	Коефіцієнт дифузії, D (м ² /с)
Піридоксин	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$9,4 \cdot 10^{-12}$

Список використаних джерел

Мартинюк М.В., Шевченко О.П., Лут О.А., Пасічник В.В. Електрохімічне відновлення нікотинаміду на масивах гострійних структур нікелю з додатково осадженим бісмутом. *Сучасні проблеми хімії* : Зб. матеріалів XXI Міжнар. конф. студентів, аспірантів та молодих вчен., м. Київ, 17–19 трав. 2023 р. С. 139.

Шевченко О.П., Лут О.А., Шафорост Ю.А., Погребняк О.С. Вольтамперометричні дослідження електроокиснення пірокатехіну на платиновому наноструктурованому електроді. «Молекулярна інженерія та комп'ютерне моделювання для нано- і біотехнологій: від наноелектроніки до біополімерів»: Зб. тез міжнар. наук. інтернет-конф., м. Черкаси, 27–28 верес. 2023 р. Черкаси, 2023. С. 122.

Шевченко О.П., Лут О.А., Шафорост Ю.А., Шкунида Д. П. Електрохімічні дослідження процесу відновлення тіамін броміду на нікелевих гострійних структурах модифікованих нанорозмірними частинками бісмуту. *Український журнал природничих наук*. 2023. № 5. С. 80–89. <https://doi.org/10.32782/naturaljournal.5.2023.9>.

Шевченко О.П., Сосюк О.В. Дослідження процесу електрохімічного окиснення піридоксину гідрохлориду на платиновому модифікованому електроді. *Шляхи розвитку науки в сучасних кризових умовах*: Матеріали IV Міжнар. науково-практ. Інтернет-конф., м. Дніпро, 8–9 черв. 2023 р. С. 452.

Brunetti B., Desimoni E. Voltammetric determination of vitamin B₆ in food samples and dietary supplements. *Journal of Food Composition and Analysis*. 2014. Vol. 33. P. 155–160. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2013.12.008>.

David I.G., Florea M.A., Cracea O.G., Popa D.E., Buleandra M., Iorgulescu E.E., David V., Badea I.A., Ciucu A.A. Voltammetric determination of B1 and B6 vitamins using a pencil graphite electrode. *Chem. Pap.*, 2015. Vol. 69. P. 901–910. <https://doi.org/10.1515/chempap-2015-0096>.

Dokur E., Gorduk O., Sahin Y. Cost-effective and facile production of a phosphorus-doped graphite electrode for the electrochemical determination of pyridoxine. *Electroanalysis*, 2021. Vol. 33 (6). P. 1657–1667. <https://doi.org/10.1002/elan.202100038>.

Habibi B., Phezghan H., Pournaghi-Azar M.H. Voltammetric determination of vitamin B₆ (Pyridoxine) using multi wall carbon nanotube modified carbon-ceramic electrode. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 2010. Vol. 7. P. 103–112. <https://doi.org/10.1007/BF03246189>.

Kuzmanović D., Khan M., Mehmeti E., Nazir R., Amaizah N.R.R., Stanković D.M. Determination of pyridoxine (vitamin B₆) in pharmaceuticals and urine samples using unmodified boron-doped diamond electrode. *Diamond and Related Materials*, 2016. Vol. 64. P. 184–189. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.02.018>.

Mehdi Motaghi M., Beitollahi H., Tajik S., Hosseinzadeh R. Nanostructure Electrochemical Sensor for Voltammetric Determination of Vitamin C in the Presence of Vitamin B₆: Application to Real Sample Analysis. *International Journal of Electrochemical Science*, 2016. P. 7849–7860. <https://doi.org/10.20964/2016.09.60>.

Mekonnen A., Saini R. C., Tadese A., Pal R. Square wave voltammetric determination of pyridoxine in pharmaceutical preparations using cobalt hexacyanoferrate modified carbon paste electrode. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 2014. Vol. 6. P. 544–551.

Moustafa A., El-Kamel R.S., Abdelgawad S., Fekry A.M., Shehata M. Electrochemical determination of vitamin B₆ (pyridoxine) by reformed carbon paste electrode with iron oxide nanoparticles. *Ionics* 28, 2022. P. 4471–4484. <https://doi.org/10.1007/s11581-022-04673-6>.

Razmi H., Jabbari M., Mohammad-Rezaei R. Electrochemically Reduced Graphene Oxide Modified Carbon Ceramic Electrode for the Determination of Pyridoxine. *Analytical Chemistry Letters*, 2014. 4 (2). P. 73–85. <https://doi.org/10.1080/22297928.2014.925826>.

Santander P., Nuñez-Vergara L.J., Sturm, J.C., Squella J.A. Voltammetric determination melatonin and pyridoxine (vitamin B₆) in tablets. *Bol. Soc. Chil. Quím.*, 2001. Vol. 46. P. 1840–1845. <http://dx.doi.org/10.4067/S0366-16442001000200005>.

Shevchenko O., Lut O., Aksimentyeva O. Highly sensitive sensor for detection of vitamin B₁ on the nanostructural surface of nickel. *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*. 2011. T. 2 (8). № 1. P. 69–73.

Teixeira M.F., Segnini A., Moraes F.C., Marcolino-Júnior L.H., Fatibello-Filho O., Cavalheiro É.T. Determination of vitamin B₆ (pyridoxine) in pharmaceutical preparations by cyclic voltammetry at a copper(II) hexacyanoferrate(III) modified carbon paste electrode. *J. Braz. Chem. Soc.* 2003. Vol. 14. P. 316–321. <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532003000200021>.

Teixeira M.F.S, Marino G., Dockal E.R., Cavalheiro É.T.G. Voltammetric determination of pyridoxine (Vitamin B₆) at a carbon paste electrode modified with vanadyl(IV)–Salen complex. *Analytica Chimica Acta*. 2004. 508, 1. P. 79–85. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2003.11.046>.

Wanyun Q., Kangbing W., Shengshui H. Voltammetric determination of pyridoxine (Vitamin B₆) by use of a chemically-modified glassy carbon electrode. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*. 2004. Vol. 36. P. 631–635. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2004.07.016>.

References (translated & transliterated)

- Martynjuk, M.V., Shevchenko, O.P., Lut, O.A., & Pasichnyk, V.V. (2023). Elektrokhimichne vidnovlennja nikotynamidu na masyvakh ghostrijnykh struktur nikelju z dodatkovu osadzenym bismutom [Electrochemical reduction of nicotinamide on arrays of nickel acicular structures with additionally deposited bismuth]. *Suchasni problemy khimiji [Modern problems of chemistry]* : Collection of materials of the XXI International Conference of Students, Postgraduates and Young Scientists, Kyiv, 17–19 May, 139 [in Ukrainian].
- Shevchenko, O.P., Lut, O.A., Shaforost, Ju.A., & Poghrebnyak, O.S. (2023). Voljtamperometrychni doslidzhennja elektrookysnennja pirokatekinu na platynovomu nanostrukturovanomu elektrodi [Voltammetric studies of pyrocatechin electrooxidation on a platinum nanostructured electrode]. «*Molekuljarna inzhenerija ta komp'juterne modeljuvannja dlja nano- i biotekhnologij: vid nanoelektroniky do biopolimeriv*» [«*Molecular engineering and computer modelling for nano- and biotechnology: from nanoelectronics to biopolymers*»] : Collection of abstracts of the international scientific Internet conference, Cherkasy, 27–28 Sept., 122 [in Ukrainian].
- Shevchenko, O.P., Lut, O.A., Shaforost, Ju.A., & Shkunyda, D.P. (2023). Elektrokhimichni doslidzhennja procesu vidnovlennja tiaminbromidu na nikelnykh ghostrijnykh strukturakh modyfikovanykh nanorozmirnymy chastynkamy bismutu. [Electrochemical studies of the thiamine bromide reduction process on nickel sharp structures modified with nanoscale bismuth particles]. *Ukrainskyj zhurnal pryrodnychych nauk [Ukrainian Journal of Natural Sciences]*, 5, 80–89. <https://doi.org/10.32782/naturaljournal.5.2023.9> [in Ukrainian].
- Shevchenko, O.P., & Sosjuk, O.V. (2023). Doslidzhennja procesu elektrokhimichnogho okysnennja pirydoksynu ghidrokhloridu na platynovomu modyfikovanomu elektrodi [Study of the process of electrochemical oxidation of pyridoxine hydrochloride on a platinum modified electrode]. *Shljakhy rozvytku nauky v suchasnykh kryzovykh umovakh [Ways of development of science in modern crisis conditions]* : Materials of the IV International scientific and practical Internet conference, Dnipro, 8–9 Jun., 452 [in Ukrainian].
- Brunetti, B., & Desimoni, E. (2014). Voltammetric determination of vitamin B₆ in food samples and dietary supplements. *Journal of Food Composition and Analysis*, 33, 155–160. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2013.12.008> [in English].
- David, I.G., Florea, M.A., Cracea, O.G., Popa, D.E., Buleandra, M., Iorgulescu, E.E., David, V., Badea, I.A., & Ciucu, A.A. (2015). Voltammetric determination of B1 and B6 vitamins using a pencil graphite electrode. *Chem. Pap.*, 69, 901–910. <https://doi.org/10.1515/chempap-2015-0096> [in English].
- Dokur, E., Gorduk, O., & Sahin, Y. (2021). Cost-effective and facile production of a phosphorus-doped graphite electrode for the electrochemical determination of pyridoxine. *Electroanalysis*, 33 (6), 1657–1667. <https://doi.org/10.1002/elan.202100038> [in English].
- Habibi, B., Phezhhan, H., & Pournaghi-Azar, M.H. (2010). Voltammetric determination of vitamin B₆ (Pyridoxine) using multi wall carbon nanotube modified carbon-ceramic electrode. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 7, 103–112. <https://doi.org/10.1007/BF03246189> [in English].
- Kuzmanović, D., Khan, M., Mehmeti, E., Nazir, R., Amaizah, N.R.R., & Stanković, D.M. (2016). Determination of pyridoxine (vitamin B₆) in pharmaceuticals and urine samples using unmodified boron-doped diamond electrode. *Diamond and Related Materials*, 64, 184–189. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.02.018> [in English].
- Mehdi Motaghi, M., Beitollahi, H., Tajik, S., & Hosseinzadeh, R. (2016). Nanostructure Electrochemical Sensor for Voltammetric Determination of Vitamin C in the Presence of Vitamin B₆: Application to Real Sample Analysis. *International Journal of Electrochemical Science*, 7849–7860. <https://doi.org/10.20964/2016.09.60> [in English].
- Mekonnen, A., Saini, R. C., Tadese, A., & Pal, R. (2014). Square wave voltammetric determination of pyridoxine in pharmaceutical preparations using cobalthexacyanoferrate modified carbon paste electrode. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 6, 544–55 [in English].
- Moustafa, A., El-Kamel, R.S., Abdelgawad, S., Fekry, A.M., & Shehata, M. (2022). Electrochemical determination of vitamin B₆ (pyridoxine) by reformed carbon paste electrode with iron oxide nanoparticles. *Ionics* 28, 4471–4484. <https://doi.org/10.1007/s11581-022-04673-6> [in English].
- Razmi, H., Jabbari, M., & Mohammad-Rezaei, R. (2014). Electrochemically Reduced Graphene Oxide Modified Carbon Ceramic Electrode for the Determination of Pyridoxine. *Analytical Chemistry Letters*, 4 (2), 73–85. <https://doi.org/10.1080/22297928.2014.925826> [in English].

Santander, P., Nuñez-Vergara, L.J., Sturm, J.C., & Squella, J.A. (2001). Voltammetric determination of melatonin and pyridoxine (vitamin B₆) in tablets. *Bol. Soc. Chil. Quím*, 46, 1840–1845. <http://dx.doi.org/10.4067/S0366-16442001000200005> [in English].

Shevchenko, O., Lut, O., & Aksimentyeva, O. (2011). Highly sensitive sensor for detection of vitamin B₁ on the nanostructural surface of nickel. *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*, 2 (8), № 1, 69–73 [in English].

Teixeira, M.F., Segnini, A., Moraes, F.C., Marcolino-Júnior, L.H., Fatibello-Filho, O., & Cavalheiro, É.T. (2003). Determination of vitamin B₆ (pyridoxine) in pharmaceutical preparations by cyclic voltammetry at a copper (II) hexacyanoferrate (III) modified carbon paste electrode. *J. Braz. Chem. Soc.*, 14, 316–321. <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532003000200021> [in English].

Teixeira, M.F.S, Marino, G., Dockal, E.R., & Cavalheiro, É.T. (2004). Voltammetric determination of pyridoxine (Vitamin B₆) at a carbon paste electrode modified with vanadyl (IV)–Salen complex. *Analytica Chimica Acta*, 508 (1), 79–85. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2003.11.046> [in English].

Wanyun, Qu, Kangbing, Wu, & Shengshui, Hu. (2004). Voltammetric determination of pyridoxine (Vitamin B₆) by use of a chemically-modified glassy carbon electrode. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 36, 631–635. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2004.07.016> [in English].

Отримано: 22.04.2024

Прийнято: 29.04.2024