



УДК 544.654.076.324.2

DOI <https://doi.org/10.32782/naturaljournal.5.2023.9>

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ВІДНОВЛЕННЯ ТІАМІНУ БРОМІДУ НА НІКЕЛЕВИХ ГОСТРИЙНИХ СТРУКТУРАХ, МОДИФІКОВАНИХ НАНОРОЗМІРНИМИ ЧАСТИНКАМИ БІСМУТУ

О. П. Шевченко¹, О. А. Лут², Ю. А. Шафорост³, Д. П. Шкуніда⁴

Дослідження хімічних і електрохімічних властивостей вітаміну В₁ дозволяє глибше розкрити механізми обмінних процесів, що проходять у живих організмах людини та тварин. Зразки з модифікованою і (для порівняння) із гладкою поверхнею електрохімічно осадженого бісмуту були використані як робочі електроди. Наноструктуровані металеві електроди були виготовлені методом іонно-плазмового напилення нікелю на поверхню нікелевої пластини, у результаті чого на ній формуються масиви металевих гострих структур типу кластер – глобула – поверхня. Прямолинійна залежність потенціалу відновлення тіамін броміду від логарифма швидкості розгортки свідчить про ускладнення даної гетерогенної реакції адсорбцією деполаризатора. Відсутність анодних максимумів струму, які чітко спостерігаються на катодних ділянках вольтамперограм, вказує на необоротність процесу відновлення тіаміну броміду. Процес відновлення є необоротним, одноелектронним, бо під час окиснення тіаміну електрон буде видалятися із піримідинового фрагмента, а в разі відновлення – приєднуватись до тіазолієвого циклу, тобто

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 магістрантка кафедри хімії та наноматеріалознавства
(Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, м. Черкаси)
e-mail: shkunyda.diana2218@vu.cdu.edu.ua
ORCID: 0009-0005-1380-4379

окиснювальний і відновлювальний процеси стосуються різних частин молекули. За проведенням розрахунком вольтамперометричних кривих і відповідними кінетичними рівняннями провели розрахунок величини константи швидкості та коефіцієнта дифузії процесу відновлення тіаміну броміду на наноструктурованому електроді. Розрахована за напівлогарифмічною залежністю енергія активації електрохімічного процесу відновлення тіаміну броміду менша порівняно з енергією активації хімічних процесів і може вказувати на суттєвий вплив дифузійних обмежень. Проведені вольтамперометричні дослідження електрохімічного процесу відновлення тіаміну броміду на бісмут-модифікованих електродах на основі гострих структур нікелю показали, що процес розряду деполаризатора на даних електродах в 1,67 інтенсивніше на поверхні електродів з електроосадженим бісмутом. Електродні матеріали показали високу ефективність під час дослідження окисно-відновних властивостей вітамінів групи В.

Ключові слова: тіаміну бромід, необоротність процесу, наноструктурований електрод, електроосадження.

ELECTROCHEMICAL STUDIES OF THIAMINE BROMIDE REDUCTION PROCESS ON NICKEL ACUTE STRUCTURES MODIFIED WITH NANO-SIZED BISMUTH PARTICLES

O. P. Shevchenko, O. A. Lut, Yu. A. Shaforost, D. P. Shkunyda

The study of the chemical and electrochemical properties of Thiamine (B1) allows for a deeper disclosure of the mechanisms of metabolic processes taking place in living organisms of humans and animals.

Samples with a modified and (for comparison) smooth surface of electrochemically precipitated bismuth were used as working electrodes. Nanostructured metal electrodes were made by ion-plasma sputtering of nickel on the surface of a nickel plate, as a result of which arrays of sharp metal structures of the cluster-globule-surface type are formed on it. The straight forward dependence of the reduction potential of thiamine bromide on the logarithm of the sweep velocity indicates the complication of this heterogeneous reaction by adsorption of the depolarizer. The absence of anode current maxima, which are clearly observed in the cathode regions of voltamperograms, indicates the irreversibility of the reduction process of thiamine bromide. The reduction process is irreversible, one-electron, since during the oxidation of thiamine the electron will be removed from the pyrimidine fragment, and during the reduction it will be attached to the thiazole cycle, that is, the oxidative and reducing processes concern different parts of the molecule. According to the calculation of voltammetry curves and the corresponding kinetic equations, the value of the rate constant and the diffusion coefficient of the thiamine bromide reduction process on a nanostructured electrode was calculated. The half-logarithmic activation energy of thiamine bromide electrochemical reduction process is less than the activation energy of chemical processes and may indicate a significant effect of diffusion constraints. The conducted voltammetry studies of the electrochemical process of reduction of thiamine bromide on bismuth-modified electrodes based on the sharp structures of nickel showed that the process of discharge of the depolarizer on these electrodes is 1,67 times more intense on the surface of electrodes with electrodeposited bismuth. Therefore, the electrode materials used have shown high efficiency in the study of the redox properties of B vitamins.

Key words: thiamine bromide, irreversibility of process, nanostructured electrode, electrodeposition.

Вступ

Вітаміни – це низькомолекулярні органічні сполуки, які відіграють досить значну роль у багатьох метаболічних процесах, сприяють нормальному функціонуванню організму навіть у дуже малих кількостях. Вони також мають здатність запобігати прояву дисфункцій або захворювань, які можуть виникнути, коли вони присутні в невеликій кількості або відсутні взагалі. Вітамін В1 (тіамін) є важливим компонентом збалансованого здорового харчування,

і його дефіцит пов'язують із розвитком низки захворювань або патологічних станів, серед яких розвиток аутизму (Luong et. al., 2013), хвороби Альцгеймера (Luong et. al., 2011) та деяких видів раку (Luong et. al., 2013). Дефіцит може виникнути через неправильне харчування або патологічні стани, які порушують нормальне засвоєння. Важливо підтримувати рекомендовану добову норму споживання вітаміну, якої можна досягти за допомогою збалансованої дієти та добавок, якщо це необхідно. Щоб

переконалися, що харчові добавки забезпечують правильне дієтичне споживання, потрібні надійні та швидкі методи аналізу вітамінів у харчових продуктах і добавках.

Вітамін тіамін (B_1) входить до складу таких біологічних речовин, як ферменти. Ферменти, які у своєму складі містять фрагменти тіаміну, виконують значну роль у живих організмах, беручи участь у метаболізмі вуглеводів, жирів, білків і води. Вивчення хімічних і електрохімічних властивостей тіаміну броміду різноманітними методами дає змогу розкрити механізми обмінних процесів, метаболізму, що проходять на рівні клітин у живих організмах людини та тварин (Фармацевтична ..., 2005).

Для проведення кількісних і якісних досліджень тіаміну використовують різноманітні хімічні методи, що базуються на проведенні якісних кольорових реакцій, які є характерними для специфічних груп, що входять до складу вітаміну. Досить часто під час проведення кількісних досліджень використовують титрометричні методи аналізу. Чутливість таких реакцій невелика, порівняно з іншими методами, тому найчастіше вони використовувалися для якісного визначення вітаміну в різних біологічних розчинах. Досить широко під час проведення кількісних досліджень використовують оптичні методи для виявлення вітаміну, наприклад флуорометричний метод. Ці методи не досить селективні, трудомісткі та потребують великих витрат часу для підготовки реагентів, до проведення визначень, значної кількості допоміжних операцій (Hart, 1990).

Зручним методом дослідження окисно-відновних властивостей перенесенням електронів під час проходження біологічних процесів є електрохімічний, де в ролі окисника чи відновника виступає поверхня електрода. Для проведення таких досліджень широко використовують такі різновиди електрохімічних методів аналізу, як вольтамперометричні та полярографічні, у різних проявах.

Вольтамперометрія є поширеним електрохімічним методом дослідження й аналізу органічних сполук, вітамінів також. Успіхи в цій галузі електроаналізу пов'язані з появою нового покоління електродів – хімічно модифікованих електродів. Хімічна модифікація електродної поверхні надає їй особливих властивостей, що сприяють підвищенню чутливості, селективності та відтворюва-

ності методу. Особливу увагу останні роки приділяють електрокаталітично модифікованим електродам.

Свинцевий плівковий електрод був запропонований для визначення неорганічних іонів і органічних сполук. Запропонований електрод продемонстрував такі цікаві характеристики, як: менша токсичність порівняно зі ртутними електродами, широке потенційне вікно та здатність працювати в широкому діапазоні середовищ рН, проста підготовка, хороша відтворюваність і простий спосіб електрохімічного оновлення поверхні. Визначення тіаміну у фармацевтичних препаратах і соках досліджувалось за допомогою адсорбційної вольтамперометрії на скло-вуглецевому електроді, не покритому та покритому плівкою Pb^{2+} , в ацетатному буфері 0,05 моль/дм³ за рН = 5,6. На плівковому електроді з'явився пік відновлення з потенціалом -1,25 В порівняно з електродом Ag/AgCl, тоді як на звичайному електроді пік не спостерігався. Це показало ефективність плівки Pb^{2+} на поверхні скло-вуглецевого електрода. Можливий механізм вказує на те, що тіамін, імовірно, адсорбується на плівку Pb^{2+} , але не на електроді (Tyszczyk-Rotko, 2012).

Електрохімічну поведінку тіаміну вивчали за допомогою методу прямокутної вольтамперометрії на електроді Au у формі Cys/SAM (Cys/SAM/Au) у лужному середовищі (рН = 11,0). Результати показали, що сформований електрод Cys/SAM/Au мав електрокаталітичну активність до процесу окиснення тіаміну, який контролювався адсорбцією. З підвищенням рН (від 7,4 до 11,9) анодний пік зміщувався до більш негативних значень. Цей метод був простим, швидким і селективним високоточним методом визначення тіаміну у присутності інших вітамінів у фармацевтичних препаратах і може бути застосований у клінічному аналізі й аналізі ліків (Wanetal, 2002).

Успішне визначення вітаміну B_1 у суміші вітамінів B_2 і С також було досягнуто за допомогою адсорбційної вольтамперометрії зі скло-вуглецевим електродом, сформованим із твердої срібної амальгамної плівки, що привело до дуже хорошого розподілу піків вітамінів B_1 і С і показало задовільні межі виявлення. Проведені дослідження з використанням електрохімічного біосенсора для виявлення вітаміну B_1 з електрохімічно обробленого багатоповірного пастоподібного електрода, сформованого

з вуглецевих нанотрубок, виявилось ефективним (Brahmanetal, 2013).

Використання вольтамперометричних методів, як відомо, передбачає вимірювання струму робочого електрода як функції прикладеного потенціалу. В електрохімічних процесах робочим електродом є поверхня, на якій відбувається процес окиснення/відновлення. Для створення робочих електродів можна використовувати різноманітні матеріали. Найпоширенішими видами є тверді електроди із благородних металів, електроди з вуглецевих матеріалів і ртутні електроди. Однак через токсичність матеріалів на основі ртуті та підвищену екологічну безпеку було запропоновано речовини, які потенційно можуть замінити ртуть. У цьому контексті плівкові електроди з бісмуту були представлені на початку 2000-х рр. Відтоді бісмутові електроди стали привабливими в електроаналізі головним чином тому, що їхня продуктивність подібна до роботи ртутних електродів. Окрім того, вони є екологічно чистими, оскільки токсичність бісмуту та його солей незначна. Широко були показані аналітичні можливості вольтамперометричного методу у визначенні важких токсичних металів, де як електродні матеріали використовували вуглецеві електроди, які модифікували плівкою бісмуту. Оцінювання можливостей застосування бісмут-модифікованих електродів у різних їх різновидах, за допомогою різноманітних методів одержання, як хімічних, так і електрохімічних, в аналізі органічних сполук у науковій літературі трапляється не досить часто. Були проведені й описані дослідження поведінки бісмут-модифікованого електрода під час визначення вітаміну В₂ в деяких фармацевтичних препаратах. Як фоновий розчин використовували розчини Бріттона – Робінса, що містив оцтову, ортофосфорну та борну кислоти (по 0,04 М) у бідистильованій воді.

Альтернативним шляхом підвищення активності та селективності електродних матеріалів є надання їхній поверхні нових енергетичних і каталітичних властивостей створенням наноструктурованих гострих або кластерних систем із використанням менш вартісних, доступних матеріалів. Проведені попередні дослідження на металевих електродах нікелю типу кластер – глобула – поверхня, модифікованих металічними нанорозмірними частинками, цілком придатні для ефективного відновлення

органічних речовин, зокрема і водорозчинних вітамінів (Shevchenko et al., 2011; Мінаєв та ін., 2021).

Можливості застосування бісмут-наноструктурованих електродів, одержаних на основі гострих структур нікелю, для проведення дослідження електрохімічних окисно-відновних процесів стосовно водорозчинних вітамінів групи В у науковій літературі практично не описано. У зв'язку із цим нами проведено дослідження поведінки бісмут-наноструктурованого електрода під час електрохімічного відновлення вітаміну В₁. Проведені попередні дослідження показали, що на наноструктурованих електродах електрохімічні процеси окиснення та відновлення проходять на вершинах кластерних елементів наноструктурованої поверхні, де робота виходу електронів практично рівна нулю. Бісмут був нанесений на кластерні вершини елементів наноструктурованої поверхні нікелю. Бісмут вибрали тому, що він належить до металів із середнім значенням величини перенапрути виділення водню. Це дозволяє використовувати даний електрод у широкому діапазоні катодної розгортки потенціалів, оскільки органічні деполаризатори мають значні катодні потенціали розряду (Шевченко та ін., 2010).

Мета роботи – за допомогою бісмут-модифікованого електрода на основі гострих структур нікелю провести дослідження електрохімічного процесу відновлення тіаміну броміду, розрахувати основні кінетичні характеристики досліджуваного процесу. Під час проведення досліджень використали вольтамперометричний метод із лінійною та циклічною розгорткою потенціалу.

Матеріал і методи

У роботі використовували потенціодинамічно-вольтамперометричний комплекс на базі потенціостата ПИ-50-1 та програматора ПР-8.

Схема потенціодинамічно-вольтамперометричного комплексу наведена на рис. 1.

Зразки з модифікованою і (для порівняння) із гладкою поверхнею електрохімічно осадженого бісмуту були використані як робочі електроди. Наноструктуровані металеві електроди були виготовлені методом іонно-плазмового наплення нікелю на поверхню нікелевої пластини, у результаті чого на ній формуються масиви металевих гострих структур типу кластер – глобула – поверхня. Отримані зразки являли собою металеву платформу завтовшки

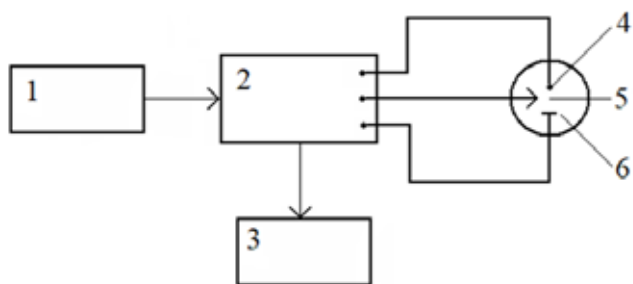


Рис. 1. Принципова схема потенціодинамічно-вольтамперометричного комплексу: 1 – програматор ПР-8; 2 – потенціостат ПИ-50-1; 3 – комп'ютер; 4 – робочий електрод; 5 – електрод порівняння; 6 – допоміжний електрод

$5 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-3}$ м, на поверхні якої розміщені конусоподібні металеві елементи (рис. 2).

Згідно з даними сканувальної електронної мікроскопії (далі – СЕМ), отриманими за допомогою растрового електронного мікроскопа РЕМ-100У, геометричні розміри цих елементів практично повторюються на поверхні одного масиву, їхні вершини розташовані паралельно одна щодо одної, водночас однакові заввишки. Конуси не мають дефектів у вигляді загинів чи горизонтальних площадок на вершинах, мають гладку (дзеркальну) бічну поверхню з висотою та радіусом заокруглення вершини 50 нм.

Елементи масивів жорстко закріплені на платформі та становлять із нею цілісну структуру. Поверхнева концентрація елементів масиву становить 10^9 м⁻².

Електрохімічні дослідження проводили у скляній триелектродній комірці, де робочим електродом були наноструктуровані нікелеві електроди, вершини яких були покриті мікрокількостями бісмуту, із пло-

щею поверхні 0,24 см². Конусоподібна форма гостряка забезпечує на вершині найбільший коефіцієнт підсилення електричного поля. Наноструктуровані електроди мають дуже велику стійкість до термічного нагрівання за різних температур у струментах водню та хімічного травлення у водних розчинах кислот (Мінаєв та ін., 2021). Катодний і анодний простір комірки не розділені діафрагмою. Під час дослідження робочий електрод (1) слугував катодом, який перебував у комірці в горизонтальному положенні.

Допоміжним електродом слугувала пластинка платинованої платини з видимою поверхнею $7 \cdot 10^{-4}$ м². Колоїдну платину осаджували електролітичним шляхом із насиченого розчину платинату калію. Це давало змогу під час накладання струму поляризувати лише робочий електрод, площа якого була набагато менша за площу допоміжного. Допоміжний електрод у комірці перебував у вертикальному положенні.

Електрод порівняння – насичений аргентум-хлоридний. Як джерело живлення використовували потенціостат ПИ-50-1.1 із програматором ПР-8, поляризаційні та циклічні криві реєстрували за допомогою комп'ютерної програми Science Plotter. Потенціал робочого електрода змінювався за лінійним законом у діапазоні $E = 0 \div -1,6$ В, швидкість розгортки потенціалу (v) становила $0,01 \div 0,2$ В/с. Дослідження проводились без примусового перемішування розчину за температури 293 ± 3 К. Для видалення атмосферного кисню з розчину перед кожним дослідженням протягом 10–15 хвилин через комірку барботували очищений аргон. Основні кінетичні константи (коє-



а



б

Рис. 2. Наноструктурована поверхня нікелевих електродів типу кластер – глобула, де вершини масивів покриті бісмутом: загальний вигляд нікелевих електродів (електронна мікрофотографія (x 1 400)) (а); окремі елементи поверхні масивів гострих структур (x 14 300) з висотою та радіусом заокруглення вершини 50 нм (б)

фіцієнт дифузії, константа швидкості та діагностичний критерій Семерано) електрохімічного процесу відновлення тіаміну броміду розраховували за відомими рівняннями електрохімічної кінетики (Зінчук та ін., 2008). Розчини тіаміну броміду марки х.ч. готували на 0,5М розчині натрій перхлорату, який використовували як фон. Кристалічний тіаміну бромід – це безбарвні голки, температура плавлення становить 522–523 К. Тіамін добре розчиняється у воді та льодяній оцтовій кислоті, дещо слабше в метиловому й етиловому спирті. Тіамін осаджується фосфорно-вольфрамовою та пікриновою кислотами та солями важких металів. Будучи первинним аміном, тіамін володіє властивостями електролітів (Gu et al., 2001). Молекула тіаміну складається із двох компонентів – похідного піримідину та похідного тiazолу. Розчин фону готували на бідистильованій воді.

Результати та обговорення

Проведення електрохімічних досліджень окисно-відновних процесів органічних речовин дозволяє отримати дані про механізм проходження процесів, визначати кінетичні параметри процесів, зокрема встановлювати величини констант швидкості, коефіцієнтів дифузії, енергії активації, кількості електронів, що беруть участь в електрохімічному процесі. Дані дослідження дозволяють встановлювати чинники, які забезпечують високий вихід кінцевого продукту, добиватися значної селективності процесів. Вирішальну роль у цьому відіграє природа електрода, стан його поверхні, каталітичні властивості.

Проведені вольтамперометричні дослідження процесу відновлення тіаміну броміду показали, що на катодних ділянках одержаних потенціодинамічних кривих, на відміну від фонові кривої, спостерігаються чітко виражені максимуми струму в області потенціалів – 1,20 В, щодо аргент-хлоридного електрода порівняння. Потенціал напівхвилі відповідно – 1,06 В. Природа одержаного катодного максимуму струму пов'язана саме з розрядом деполяризатора, тому що його величина залежить від концентрації тіаміну броміду в досліджуваному розчині. Зростання концентрації вітаміну призводить до зміщення значень потенціалів максимумів у негативний бік, що вказує на зростання енергії активації електрохімічної реакції. Це пов'язано, на нашу думку, з тим, що продукт відновлення тіаміну броміду

досить інтенсивно адсорбується поверхнею електрода (рис. 3).

Величина максимумів струму прямо пропорційно залежать від концентрації тіаміну броміду в розчині, а це вказує на те, що вольтамперометричний метод може бути застосований для кількісних визначень деполяризатора в досліджуваному розчині. Змінні величини y і x мають пропорційний характер, функціональна залежність між ними виражається таким рівнянням: $y = K \cdot x$, де K – коефіцієнт пропорційності. Цей коефіцієнт визначали за тангенсом кута нахилу прямої (рис. 4). За нашими підрахунками, K для наноструктурованого бісмутового електрода – 1,3. Отже, рівняння, яке зв'язує

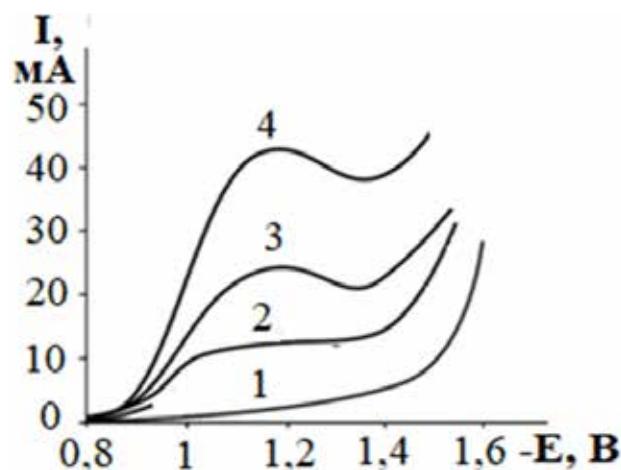


Рис. 3. Вольтамперні криві відновлення тіаміну броміду на фоні 0,5 М розчину натрію перхлорату (рН = 6,8, $v = 0,05$ В/с, $T = 293$ К). Концентрація тіаміну броміду: фонові крива (1); 0,005 М (2); 0,0075 М (3); 0,01 М (4); 0,02 М (5)

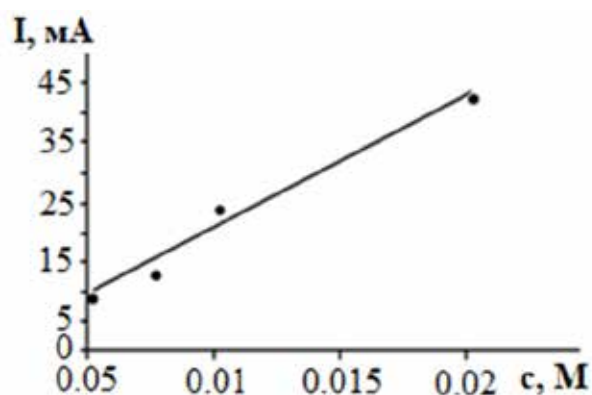


Рис. 4. Залежність струму катодного максимуму від концентрації деполяризатора в розчині (рН = 6,8, $v = 0,05$ В/с, $T = 293$ К)

величину максимуму струму з концентрацією деполаризатора, має вигляд: $I = 1,3 \cdot C$.

Відновлення деполаризатора є необоротним одноелектронним процесом, це зумовлено тим, що під час окиснення молекули тіаміну електрон буде покидати піримідиновий цикл, а в разі відновлення – приєднуватись до тіазолієвого фрагмента, тобто окисно-відновний процес проходять на різних частинах молекули, які ізольовані метиленовою містковою групою. У проходженні даного процесу задіяні лише π -системи, що є типовим для більшості органічних полярних молекул із π -електронами. Для підтвердження числа електронів, що беруть участь в електродному процесі, також розраховували їх кількості за відомим рівнянням граничного струму Левіча, розрахунок становив 1,08. Що підтверджує одноелектронний процес розряду деполаризатора

Вплив швидкості розгортки потенціалу на електрохімічний процес відновлення вітаміну В1 досліджували методом циклічної вольтамперометрії. Як видно з рис. 5, із зростанням швидкості розгортки потенціалу потенціал максимуму процесу відновлення деполаризатора стає більш негативним, що підтверджує наявність кінетичних обмежень електрохімічної реакції. Така поведінка деполаризатора пов'язана зі значною його адсорбційною здатністю.

Відсутність анодних максимумів струму, які чітко спостерігаються на катодних ділянках вольтамперограм, вказує на необоротність процесу відновлення тіаміну броміду, отже, продукт реакції електрохімічно не активний у діапазоні потенціалів зворот-

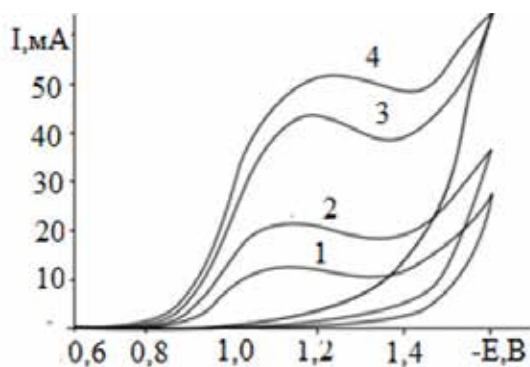


Рис. 5. Циклічні вольтамперометричні криві відновлення тіаміну броміду на наноструктурованій поверхні бісмуту. Фон – 0,5 М розчин натрій перхлорату (рН = 6,8; $C = 0,02$ М; $T = 293$ К) за швидкості розгортки, v : 0,01 (1); 0,02 (2); 0,05 (3); 0,1 В/с (4)

ної розгортки потенціалів. На необоротність процесу вказує і менший за одиницю діагностичний критерій Семерано ($X_v = 0,5$), розрахований за даними розрахунку вольтамперної кривої. Зменшення сили струму максимумів на циклічних вольтамперних кривих за однакової швидкості накладання потенціалу пов'язане з поступовою дезактивацією поверхні електрода. Таке явище характерне для необоротних процесів, які ускладнюються процесами адсорбції. Процес активації поверхні електродів може відбуватись за почергової катодної й анодної поляризації електрода, що є більш характерним для оборотних процесів.

Отримані експериментальні залежності $E_{\max} - \lg v$, $E_{\max} - v^{1/2}$ – лінійні, що характерне для необоротних процесів (рис. 6).

Окрім того, графічні залежності висоти піку максимуму струму (I_p) від квадратного кореня зі швидкості розгортки потенціалу ($v^{1/2}$) виявилися лінійними в інтервалі 5–150 мВ. Це може бути ознакою наявності дифузійних обмежень у процесах електровідновлення тіаміну броміду, коли реакція лімітується не тільки стадією перенесення електрона, але й дифузійною деполаризатора до поверхні електрода. Прямолінійна залежність потенціалу відновлення тіаміну броміду від логарифма швидкості розгортки свідчить про ускладнення даної гетерогенної реакції адсорбцією деполаризатора (Aboul-Kasim, 2000). Отже, отримані закономірності дозволяють застосувати для розрахунку кінетичних параметрів процесу електровідновлення тіаміну броміду рівняння для необоротних електрохімічних процесів.

Відомо (Oni et al., 2002), що загалом швидкість хімічних реакцій, зокрема й елек-

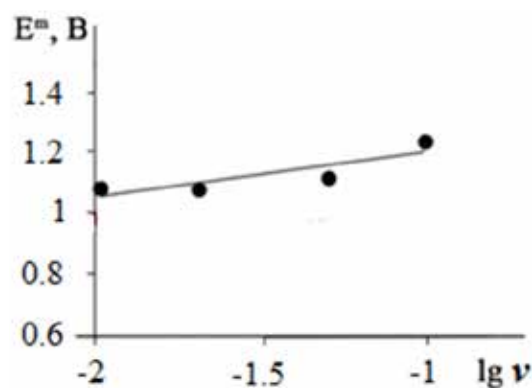


Рис. 6. Залежність потенціалів максимумів струму відновлення деполаризатора від логарифма швидкості розгортки потенціалу: (рН = 6,8; $C = 0,5 \cdot 10^{-2}$ М)

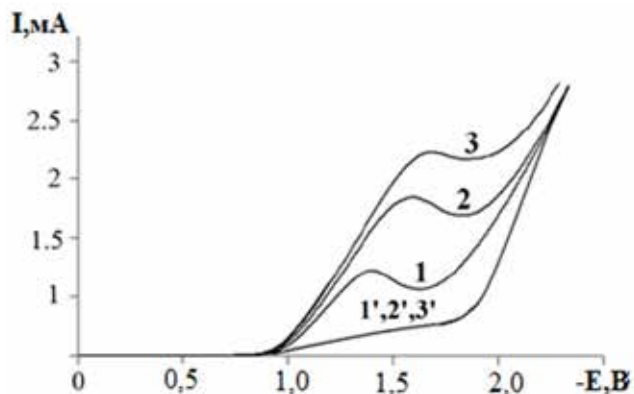


Рис. 7. Залежність сили струму катодного максимуму від температури досліджуваного розчину: (рН = 6,8; $\nu = 0,05$ В/с; $C = 0,5 \cdot 10^{-2}$ М) 293 К (1); 303 К (2); 313 К (3)

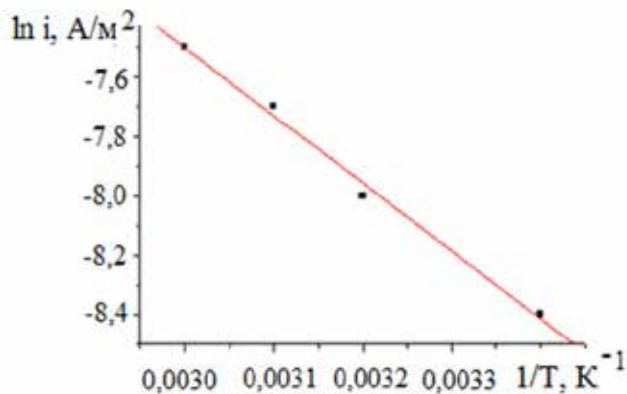


Рис. 8. Напівлогарифмічна залежність густини струмів максимумів електрохімічного процесу відновлення тіаміну броміду від оберненої температури (рН = 6,8; $\nu = 0,05$ В/с; $C = 0,5 \cdot 10^{-2}$ М)

Таблиця 1

Експериментально одержані кінетичні параметри процесу електрохімічного відновлення тіаміну броміду

Деполаризатор	Константа швидкості, k_s (см \cdot с $^{-1}$)	Коефіцієнт дифузії, D (см 2 /с)
Тіаміну бромід	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-6}$

трохімічного відновлення вітамінів, з підвищенням температури зростає. За нашими результатами, підвищення температури веде до зростання сили струму максимумів на одержаних вольтамперних кривих і константи швидкості гетерогенного процесу, яка прямо пропорційно залежить від величини сили чи густини струму (рис. 7).

Зростання температури на кожні 10 градусів призводить до зростання сили струму максимумів в 1,4–1,6 раза на вольт амперних кривих. Водночас відбувається зміщення потенціалу розряду вітаміну В₁ у катодну область майже на 200 мВ. Така закономірність перебігу кривих зумовлена зниженням адсорбуючої здатності тіаміну броміду в разі підвищення температури (див. рис. 7).

За проведеним розрахунком вольтамперометричних кривих і відповідними кінетичними рівняннями провели розрахунок величини константи швидкості та коефіцієнта дифузії процесу відновлення тіаміну броміду на наноструктурованому електроді (табл. 1).

Відомо, що зміна енергії активації E_a електрохімічного процесу залежить від

потенціалу електрода, який, у свою чергу, теж є залежним від температури, згідно з рівнянням Нернста (Ковальчук та ін., 2007). Тому можна говорити лише про «уявну» величину ΔE_a як характеристику процесу за визначеного потенціалу робочого електрода.

Розрахована за напівлогарифмічною залежністю $\ln i - 1/T$ енергія активації електрохімічного процесу відновлення тіаміну броміду становить $\Delta E_a = 37,4 \pm 0,2$ кДж/моль, що менше порівняно з енергією активації хімічних процесів і може вказувати на суттєвий вплив дифузійних обмежень (рис. 8).

Висновки

Отже, проведені вольтамперометричні дослідження електрохімічного процесу відновлення тіаміну броміду на бісмут-модифікованих електродах на основі гострійних структур нікелю показали, що процес розряду деполаризатора на даних електродах в 1,67 раза інтенсивніше на поверхні електродів з електроосадженим бісмутом. Отже, використані електродні матеріали показали високу ефективність під час дослідження окисно-відновних властивостей вітамінів групи В, зокрема й тіаміну броміду.

Список використаної літератури

Зінчук В.К., Левицька Г.Д., Дубенська Л.О. Фізико-хімічні методи аналізу. Навчальний посібник. Львів : Видавничий центр ЛНУ ім. Івана Франка, 2008. 362 с.

Ковальчук Є.П., Решетняк О.В. Фізична хімія. Львів : Видавничий центр ЛНУ ім. Івана Франка, 2007. 800 с.

Мінаєв Б.П., Аксєментьєва О.І., Лут О.А., Шевченко О.П., Погребняк О.С., Електрохімічне окиснення саліцилової кислоти на наноструктурованих електродах на основі нікелю з додатково осадженою платиною. Питання хімії та хімічної технології. 2021. № 2. С. 73–80.

Фармацевтична енциклопедія. Київ : Моріон, 2005. 848 с.

Шевченко О.П., Лут О.А., Аксєментьєва О.І. Наноструктуровані металеві поверхні як електродні матеріали при дослідженні електровідновлення органічних кислот. Вісник Черкаського університету. Серія: Хімічні науки. 2010. Вип. 174. С. 111–116.

Aboul-Kasim E. Anodic adsorptive voltammetric determination of the vitamin B1 (thiamine). *J Pharm Biomed Anal.*, 2000). V. 22(6). 1047–1054. [https://doi.org/10.1016/s0731-7085\(99\)00154-5](https://doi.org/10.1016/s0731-7085(99)00154-5).

Brahman P.K., Dar R.A., Pitre, K.S. DNA-functionalized electrochemical biosensor for detection of vitamin B1 using electrochemically treated multiwalled carbon nanotube paste electrode by voltammetric methods. *Sens. Actuators B Chem*, 2013. V. 177. P. 807–812. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.11.073>.

Gu H., Yu A., Chen H.. Electrochemical behavior and simultaneous determination of vitamin B2, B6, and C at electrochemically pretreated glassy carbon electrode. *Anal Lett*, 2001. V. 34. P. 2361–2374. <http://dx.doi.org/10.1081/AL-100107301>.

Hart J.P. Electroanalysis of biologically important compounds. Ellis Horwood Limited. Hemel Hempstead, UK, 1990. Chapter 4. P. 137–191.

Luong K.V.Q., Nguyễn L.T.H., Role of thiamine in Alzheimer's disease. *Am. J. Alzheimer's. Dis Other Dement*, 2011. V. 26. P. 588–598. <https://doi.org/10.1177/1533317511432736>.

Luong K.V.Q., Nguyễn L.T.H. The role of thiamine in autism. *J Psychiatry Neurosci*, 2013. V. 1. P. 22–37. <http://dx.doi.org/10.11648/j.ajpn.20130102.11>.

Luong, K.V.Q., Nguyễn, L.T.H. The role of thiamine in cancer: Possible genetic and cellular signalling mechanisms. *Cancer Genom Proteom*, 2013. V. 10. P. 169–185.

Oni, J., Westbroek, P., Nyokong, T. Voltammetric Detection of Vitamin B1 at Carbon Paste Electrodes and Its Determination in Tablets. *Electroanalysis*, 2002, V. 14(17). P. 1165–1168. [https://doi.org/10.1002/1521-4109\(200209\)14:17%3C1165::aid-elan1165%3E3.0.co;2-s](https://doi.org/10.1002/1521-4109(200209)14:17%3C1165::aid-elan1165%3E3.0.co;2-s).

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. V. 2 (8). P. 69–73.

Tyszczyk-Rotko, K. New voltammetric procedure for determination of thiamine in commercially available juices and pharmaceutical formulation using a lead film electrode. *Food Chem*, 2012. V. 134. P. 1239–1243. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.03.017>.

Wan Q., Yang N., Ye Y. Electrochemical behavior of thiamine on a self-assembled gold electrode and its square-wave voltammetric determination in pharmaceutical preparations. *Anal Sci*, 2002. V. 18. P. 413–416. <https://doi.org/10.2116/analsci.18.413>.

References (translated & transliterated)

Zinchuk, V.K., Levycjka, Gh.D., & Dubensjka, L.O. (2008). *Fizyko-khimichni metody analizu. Navchalnyj posibnyk* [Physical and chemical methods of analysis. Study guide]. Lviv: Ivan Franko National University of Lviv Publishing Centre [in Ukrainian].

Kovaljchuk, Je.P., & Reshetnjak, O.V. (2007). *Fizychna khimija* [Physical chemistry]. Publishing Centre of Ivan Franko National University of Lviv [in Ukrainian].

Minajev, B.P., Aksementjeva, O.I., Lut, O.A., Shevchenko, O.P., & Pogrebnjak, O.S. (2021). Elektrokhimichne oksyennja salicylovoji kysloty na nanostrukturovanykh elektrodakh na osnovi nikelju z dodatkovu osadzenoju platynoju [Electrochemical oxidation of salicylic acid on nanostructured nickel-based electrodes with additional platinum deposition]. *Pytannja khimiji ta khimichnoji tekhnologiji* [Issues of chemistry and chemical technology]. 2, 73–80 [in Ukrainian].

Farmaceutychna encyklopedija. [Pharmaceutical encyclopedia]. K.: Morion (2005) [in Ukrainian].

Shevchenko, O.P., Lut, O.A. & Aksimentjeva, O.I. (2010). Nanostrukturovani metalevi poverkhni jak elektrodni materialy pry doslidzhenni elektrovodnennja orghanichnykh kyslot. [Nanostructured metal surfaces as electrode materials in the study of electrowinning of organic acids.] *Cherkasy: Visnyk Cherkasjkogho universytetu. [Cherkasy: Bulletin of Cherkasy University]. Serija: Khimichni nauky. [Series: Chemical sciences].* 174, 111–116 [in Ukrainian].

Aboul-Kasim, E. (2000). Anodic adsorptive voltammetric determination of the vitamin B1 (thiamine). *J Pharm Biomed Anal.* 22 (6), 1047–1054. [https://doi.org/10.1016/s0731-7085\(99\)00154-5](https://doi.org/10.1016/s0731-7085(99)00154-5) [in English].

Brahman, P.K., Dar, R.A., & Pitre, K.S. (2013). DNA-functionalized electrochemical biosensor for detection of vitamin B1 using electrochemically treated multiwalled carbon nanotube paste electrode by voltammetric methods. *Sens. Actuators B Chem.* V. 177. 807–812. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.11.073> [in English].

Gu, H.-Y., Yu, A., & Chen, H.-Y. (2001). Electrochemical behavior and simultaneous determination of vitamin B2, B6, and C at electrochemically pretreated glassy carbon electrode. *Anal Lett.* V. 34. P. 2361–2374. <http://dx.doi.org/10.1081/AL-100107301> [in English].

Hart, J.P. (1990). Electroanalysis of biologically important compounds. Ellis Horwood Limited. Hemel Hempstead, UK. Chapter 4. P. 137–191 [in English].

Luong, K.V.Q., & Nguyễn, L.T.H. (2011). Role of thiamine in Alzheimer's disease. *Am. J. Alzheimer's Dis Other Dement.* V. 26. P. 588–598. <https://doi.org/10.1177/1533317511432736> [in English].

Luong, K.V.Q., & Nguyễn, L.T.H. (2013). The role of thiamine in autism. *J Psychiatry Neurosci.* V. 1. P. 22–37. <http://dx.doi.org/10.11648/j.ajpn.20130102.11> [in English].

Luong, K.V.Q., & Nguyễn, L.T.H. (2013). The role of thiamine in cancer: Possible genetic and cellular signalling mechanisms. *Cancer Genom Proteom.* V. 10. P. 169–185 [in English].

Oni, J., Westbroek, P., & Nyokong, T. (2002). Voltammetric Detection of Vitamin B1 at Carbon Paste Electrodes and Its Determination in Tablets. *Electroanalysis.* V. 14(17). P. 1165–1168. [https://doi.org/10.1002/1521-4109\(200209\)14:17%3C1165::aid-elan1165%3E3.0.co;2-s](https://doi.org/10.1002/1521-4109(200209)14:17%3C1165::aid-elan1165%3E3.0.co;2-s) [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.* V. 2 (8). P. 69–73 [in English].

Tyszczyk-Rotko, K. (2012). New voltammetric procedure for determination of thiamine in commercially available juices and pharmaceutical formulation using a lead film electrode. *Food Chem.* V.134. P. 1239–1243. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.03.017> [in English].

Wan, Q., Yang, N., & Ye, Y. (2002). Electrochemical behavior of thiamine on a self-assembled gold electrode and its square-wave voltammetric determination in pharmaceutical preparations. *Anal Sci.* V. 18. P. 413–416. <https://doi.org/10.2116/analsci.18.413> [in English].

Отримано: 21.09.2023

Прийнято: 16.10.2023