

Вольтамперометрическое определение метионина на модифицированном полиариленфталидом стеклоуглеродном электроде

Ю. Г. Файзуллина^{1*}, Ю. А. Яркаева¹, Р. А. Зильберг¹,
В. Н. Майстренко¹, Н. Г. Гилева²

¹Башкирский государственный университет

Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, улица Заки Валиди, 32.

²Уфимский научный центр Российской академии наук

Россия, Республика Башкортостан, 450054 г. Уфа, проспект Октября, 71.

*Email: not12modest@mail.ru

Изучено электрохимическое поведение метионина – серосодержащей аминокислоты на стеклоуглеродном электроде, модифицированном полиариленфталидной пленкой. Установлены оптимальные условия регистрации вольтамперограмм.

Ключевые слова: аминокислоты, метионин, вольтамперометрия, модифицированные электроды, полиариленфталиды.

Метионин – алифатическая незаменимая аминокислота. Содержится во многих белках и пептидах (метионин-энкефалин, метионин-окситоцин). Значительное количество метионина содержится в казеине. Метионин служит в организме донором метильных групп (в составе S-аденозил-метионина) при биосинтезе холина, адреналина, а также источником серы при биосинтезе цистеина.

Метионин помогает снизить уровень холестерина, увеличивая синтез лецитина в печени, а также оказывает существенное влияние на человеческий рост. Известно, что неправильное превращение метионина приводит к атеросклерозу. Недостатки метионина приводят к токсикозу, депрессии, мышечному параличу, выпадению волос, шизофрении, болезни Паркинсона [1]. Поскольку метионин не может быть синтезирован в организме, он должен поступать с продуктами питания или с биологически активными добавками. Следовательно, определение метионина очень важно с клинической точки зрения. Известны различные методы анализа метионина и его метаболитов в фармацевтических препаратах, биологических жидкостях и тканях [2–4].

Электрохимические методы, в том числе вольтамперометрия, в последние годы привлекают все больше внимания для определения аминокислот, в частности метионина [5–13], так как обладают высокой точностью, чувствительностью, низкой стоимостью, экспрессностью и простотой. Низкая селективность вольтамперометрии при анализе реальных биологических материалов может быть значительно повышена за

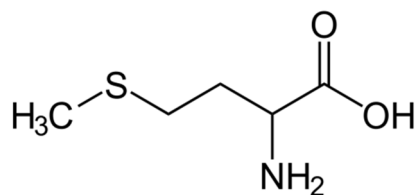
счет химического модифицирования электродов. Поэтому разработка новых химически модифицированных электродов является актуальной задачей. При модификации на поверхность электрода наносят химические соединения, полимерные пленки, которые существенным образом изменяют способность последнего к вольтамперометрическому отклику в результате появления специфических свойств.

В настоящей работе для вольтамперометрического определения метионина использовали стеклоуглеродный электрод модифицированный полиариленфталидом (ПАФ). Полиариленфталиды: кардовые, линейные ароматические полимеры, получаемые по реакции электрофильного замещения при использовании псевдомоно- и дихлорангидридов о-кетокислот. Эти полимеры сочетают высокую термо- и теплоустойчивость, а также хемостойкость с рядом других важных свойств, таких, как хорошая растворимость, пленкообразование, механическая прочность, кроме того, они проявляют специфические электрофизические свойства. Уникальное сочетание ценных физических, химических и механических свойств полиариленфталидов делает их перспективными полимерными материалами для модифицирования электродов.

Измерения проводили в стандартной трехэлектродной термостатированной (25 °С) электрохимической ячейке с модифицированным ПАФ стеклоуглеродным индикаторным электродом (СУЭ) диаметром 2 мм. Используемый в качестве модификатора ПАФ содержит в мономерных звеньях основной цепи полимера чередующиеся дифениленоксидные и дифениленсульфидные фрагменты. Модифицирование электродной поверхности осуществляли осаждением пленки полимера на стеклоуглерод из 0.1% (масс.) раствора N,N-диметилформамида (ДМФА), с последующим испарением растворителя под ИК-лампой (80°C). После каждого измерения поверхность электрода регенерировали путем удаления пленки ДМФА, полировали пастой ГОИ, промывали раствором комплексона-III и раствором спирта, затем наносили новую пленку. В качестве электрода сравнения служил хлоридсеребряный электрод, вспомогательного – платиновый электрод.

Вольтамперограммы регистрировали в водных растворах на фоне фосфатного буфера (pH=6.86) на потенциостате/гальваностате AUTOLAB PGSTAT 204 ((Metrohm AUTOLAB, Нидерланды) в диапазоне потенциалов от 0.0 до 1.8 В с амплитудой 50 мВ, шириной импульса 0.25 с и положением импульса 0.025 с, со скоростью развертки потенциала 20 мВ/с после выдерживания индикаторного электрода в растворе аналита в течение 60 с при интенсивном перемешивании и $E = 0$. Массив данных формировали из 10 параллельных измерений, включающих 356 значений мгновенных токов при различных потенциалах. Раствор метионина готовили растворением точной навески (250 мг) в 25 мл 0.1 М фосфатного буфера $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ (pH=6.86) с дальнейшим фильтрованием. Растворы с меньшими концентрациями получали последовательным разбавлением исходных растворов раствором фосфатного буфера (pH=6.86).

Метионин – 2-амино-4-(метилтио)бутановая кислота



окисляется на стеклоуглеродном электроде, модифицированном ПАФ, в диапазоне потенциалов от 1 до 2 В. Для выбора оптимальных условий эксперимента было изучено влияние рН фонового электролита, скорости развертки потенциала, времени выдерживания электродов в анализируемом растворе, концентрации метионина на величины токов и форму вольтамперограмм. Максимальные значения токов наблюдаются при рН \approx 7, поэтому в качестве фонового электролита использовали фосфатный буферный раствор $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ (рН = 6.86). На рисунке 1 приведена зависимость максимального тока окисления метионина от времени выдерживания электрода в анализируемом растворе. Видно, что при выдерживании электрода в анализируемом растворе более 60 с процесс адсорбции электроактивного вещества на поверхности модифицированного ПАФ электрода становится равновесным и величина максимального тока пика окисления метионина практически не изменяется.

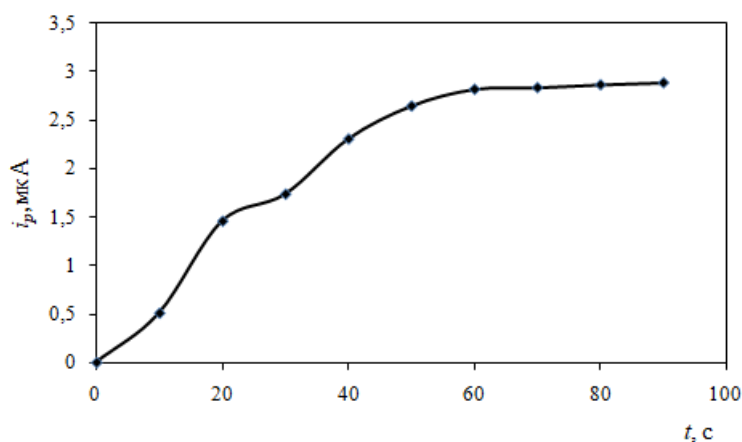


Рис. 1. Зависимость тока пика окисления 0.067 М водного раствора метионина от времени выдерживания СУЭ, модифицированного ПАФ, в анализируемом растворе (рН=6.86, V = 20 мВ/с).

На рис. 2 представлены вольтамперограммы растворов с различным содержанием метионина на модифицированном ПАФ СУЭ при скорости развертки потенциала 20 мВ/с. Можно видеть, что с увеличением концентрации метионина мгновенные токи на вольтамперограммах возрастают.

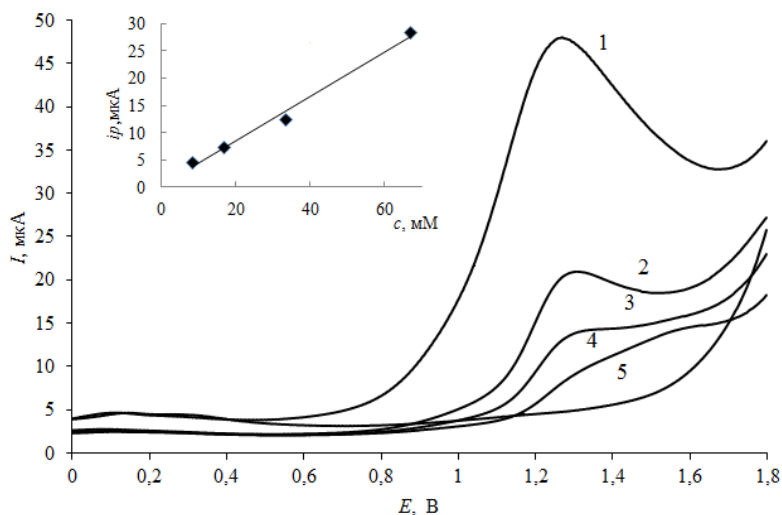


Рис. 2. Вольтамперограммы водных растворов метионина на модифицированном ПАФ СУЭ ($t_n = 60$ с, $pH = 6.86$, $V = 20$ мВ/с): 1 – 67; 2 – 33.5; 3 – 16.75; 4 – 8.375 ммоль/л; 5 – фон.

Таким образом, нами изучено вольтамперометрическое поведение метионина на модифицированном полиариленталидомстеклоуглеродном электроде и выбраны оптимальные условия регистрации вольтамперограмм.

Работа выполнена при поддержке РФФ: грант №16–13–10257.

Литература

1. Hoshi T., Heinemann S. H. Regulation of cell function by methionine oxidation and reduction. // J. Physiol. 2001. Vol. 531, No. 1. Pp. 1–11.
2. Zhu Q., Huo X., Heinemann S. H., Schönherr R., El-Mergawy R., Scriba G. K. E. Experimental design-guided development of a stereospecific capillary electrophoresis assay for methionine sulfoxide reductase enzymes using a diastereomeric pentapeptide substrate. // J. Chromatogr. A. 2014. Vol. 1359. P. 224.
3. Vitali L., Della Betta F., Costa A. C. O., Simas Vaz F. A., Leal Oliveira M. A., Pereira Vistuba J., Fávere V. T., Micke G. A. New multilayer coating using quaternary ammonium chitosan and κ -carrageenan in capillary electrophoresis: Application in fast analysis of betaine and methionine. // J. Talanta. 2014. Vol. 123. Pp. 45–53.
4. Bártil J., Chrastina P., Krijt J., Hodík J., Pešková K., Kožich V. Simultaneous determination of cystathionine, total homocysteine, and methionine in dried blood spots by liquid chromatography/tandem mass spectrometry and its utility for the management of patients with homocystinuria. // J. Clin. Chim. Acta. 2014. Vol. 437. Pp. 211–217.
5. Tajik S., Taher M. A., Beitollahi H., Hosseinzadeh R., Ranjbar M. Preparation, Characterization and Electrochemical Application of ZnS/ZnAl₂S₄ Nanocomposite for Voltammetric Determination of Methionine. // J. Electroanal. Chem. 2015. Vol. 725. Pp. 1–7.

- tion of Methionine and Tryptophan Using Modified Carbon Paste Electrode. // *Electroanalysis*. 2016. Vol. 28. Pp. 656–662.
6. E. Molaakbari, A. Mostafavi, H. Beitollahi Simultaneous electrochemical determination of dopamine, melatonin, methionine and caffeine. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2014. Vol. 10. P. 130.
 7. Cheemalapati S., Devadas B., Chen S. M. // J. Highly sensitive and selective determination of pyrazinamide at poly-L-methionine/reduced graphene oxide modified electrode by differential pulse voltammetry in human blood plasma and urine samples. // *J. Colloid Interface Sci.* 2014. Vol. 418. Pp. 132–139.
 8. Walton D. J., Richards P. G., Heptinstall J., Coles B. Electrosynthetic modification of proteins: electrooxidations at methionine and tryptophan in hen egg-white lysozyme. // *Electrochim. Acta*. 1997. Vol. 42. Pp. 2285–2294.
 9. Beitollahi H., Mohadesi A., Ghorbani F., Karimi-Maleh H., Baghayeri M., Hosseinzadeh R. Electrocatalytic measurement of methionine concentration with a carbon nanotube paste electrode modified with benzoylferrocene. // *Chinese Journal of Catalysis*. 2013. Vol. 34. Pp. 1333–1338.
 10. Prasad B. B., Pandey I., Srivastava A., Kumar D., Tiwari M. P. Multiwalled carbon nanotubes-based pencil graphite electrode modified with an electrosynthesized molecularly imprinted nanofilm for electrochemical sensing of methionine enantiomers. // *Sensors and Actuators B*. 2013. Vol. 176. Pp. 863–874.
 11. Chekin F., Bagheri S., Hamid S. B. A., Synthesis of Pt doped TiO₂ nanoparticles: Characterization and application for electrocatalytic oxidation of L-methionine. // *Sensors and Actuators B*. 2013. Vol. 177. Pp. 898–903.
 12. Enache T. A., Oliveira-Brett A. M. Boron doped diamond and glassy carbon electrodes comparative study of the oxidation behavior of cysteine and methionine. // *Bioelectrochemistry*. 2011. Vol. 81. Pp. 46–52.
 13. Cheng L., Pacey G. E., Cox J. A. Carbon electrodes modified with ruthenium metallodendrimer multilayers for the mediated oxidation of methionine and insulin at physiological pH. // *Electroanalytical Chemistry*. 2001. Vol. 73. Pp. 5607–5610.
 14. Шайдарова Л. Г., Зиганшина С. А., Тихонова Л. Н., Будников Г. К. Электрокаталитическое окисление и проточно-инжекционное определение серосодержащих аминокислот на графитовых электродах, модифицированных пленкой из гексацианоферрата рутения // *Журнал аналитической химии*. 2003. Т. 58. №12. С. 1277–1283.

Voltamperometric determination of methionine polyarylenephthalide modified glassy carbon electrode

Yu. G. Faizullina^{1*}, Yu. A. Yarkaeva¹, R. A. Zilberg¹,
V. N. Maistrenko¹, N. G. Gileva²

¹*Bashkir State University*

32 Zaki Validi Street, 450074 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

²*Ufa Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*

71, Prospekt Oktyabrya, 450054 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

**Email: not12modest@mail.ru*

Electrochemical behavior of the sulfur-containing aminoacids – methionine on a glassy carbon electrodes modified by polyarelenephthalide was studied. The optimum conditions of registration of the voltamperograms were selected.

Keywords: aminoacids, methionine, voltammetry, modified electrodes, polyarylenephthalide.