

## Вольтамперометрическое определение триптофана на стеклоуглеродном электроде модифицированном полиариленфталидом

К. А. Мурзина<sup>1</sup>, А. И. Хаблетдинова<sup>1</sup>, Ю. А. Яркаяева<sup>1</sup>,  
Р. А. Зильберг<sup>1\*</sup>, В. Н. Майстренко<sup>1</sup>, В. А. Крайкин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Башкирский государственный университет

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

<sup>2</sup>Уфимский научный центр Российской академии наук

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

\*Email: zilbergra@yandex.ru

Изучено электрохимическое поведение триптофана на стеклоуглеродном электроде, модифицированном полиариленфталидной пленкой. Установлены оптимальные условия регистрации вольтамперограмм.

**Ключевые слова:** триптофан, вольтамперометрия, модифицированные электроды, полиариленфталиды.

Триптофан ( $\beta$ -( $\beta$ -индолил)- $\alpha$ -аминопропионовая кислота – незаменимая аминокислота, которая является протеиногенной аминокислотой и входит в состав белков всех известных живых организмов. В природе триптофан синтезируют микроорганизмы, растения и грибы. Многоклеточные животные не способны синтезировать триптофан, им необходимо получать его с белковой пищей. Триптофан содержится во многих продуктах питания, например – в черной и красной икре, голландском сыре, арахисе, курице, мясе кролика и индейки. Однако зачастую естественного притока триптофана не хватает даже людям, которые не занимаются спортом и не испытывают регулярных физических нагрузок.

Поскольку триптофан относится к числу незаменимых аминокислот – его дефицит в рационе, может вызывать симптомы, характерные для белковой недостаточности: потерю веса и нарушение роста у детей. В сочетании с недостатком в пище ниацина, отсутствие триптофана также может вызывать пеллагру, заболевание, которое характеризуется дерматитом, диареей, деменцией и приводящее к смерти. Это заболевание встречается довольно редко, однако дефицит триптофана может легко к нему привести. Также дефицит триптофана в диете может привести к снижению уровня серотонина. Низкий уровень серотонина связан с депрессией, раздражительностью, беспокойством, нетерпеливостью, импульсивностью, неспособностью сосредоточиться, перееданием, ухудшением памяти и бессонницей [1]. Поэтому очень важен контроль триптофана в пищевых продуктах, фармацевтических препаратах, БАДах и живых ор-

ганизмах, в особенности, человеческих. Для аналитического определения триптофана обычно используют спектроскопию [2], ВЭЖХ [3], капиллярный электрофорез [4], хемилюминесценцию [5]. Однако, эти методы требуют сложных и дорогостоящих приборов и оборудования, высококвалифицированных специалистов, больших временных затрат. В последнее время делают все больший акцент на электрохимические методы из-за их высокой чувствительности, избирательности и простоты методик [7–14]. В настоящей работе для вольтамперометрического определения триптофана использовали стеклоуглеродный электрод модифицированный полиариленфталидом (ПАФ). Полиариленфталиды отличаются высокой термо- и терmostойкостью, хемостойкостью, хорошей растворимостью, пленкообразованием, механической прочностью, кроме того, они проявляют специфические электрофизические свойства. Это уникальное сочетание химических, физических и механических свойств полиариленфталидов делает их перспективными полимерными материалами для модифицирования электродов [15–17].

Вольтамперограммы регистрировали в водных растворах на фоне фосфатного буфера ( $\text{pH}=6.86$ ) 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 30 с при интенсивном перемешивании и  $E = 0$ . Измерения проводили в стандартной трехэлектродной термостатированной (250С) электрохимической ячейке с модифицированным ПАФ стеклоуглеродным индикаторным электродом (СУЭ) диаметром 2 мм. В качестве электрода сравнения служил хлоридсеребряный электрод, вспомогательного – платиновый электрод. Модифицирование электрода осуществляли осаждением пленки полиариленфталида с чередующимися дифениленоксидными и дифениленсульфидными фрагментами в мономерных звеньях основной цепи полимера на стеклоуглерод из 0.1% (масс.) раствора 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. Раствор триптофана готовили растворением точной навески (100 мг) в 50 мл 0.1 М фосфатного буфера  $\text{K}_2\text{HPO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$  ( $\text{pH}=6.86$ ) с последующим фильтрованием. Растворы с меньшими концентрациями получали последовательным разбавлением исходных растворов раствором фосфатного буфера ( $\text{pH} = 6.86$ ).

Было изучено электрохимическое поведение триптофана на стеклоуглеродном электроде модифицированном ПАФ. В условиях анодной вольтамперометрии на фоне фосфатно-буферного раствора триптофан окисляется (рис. 2) в диапазоне потенциалов 1–2 В с переносом двух электронов:

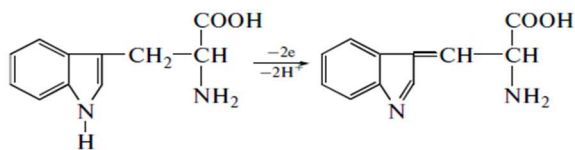


Рис. 1 Схема окисления триптофана

Для выбора оптимальных условий регистрации вольтамперограмм изучили влияние pH фонового электролита, скорости развертки потенциала, времени выдерживания электрода в растворе триптофана, его концентрации на величины токов и форму вольтамперных кривых.

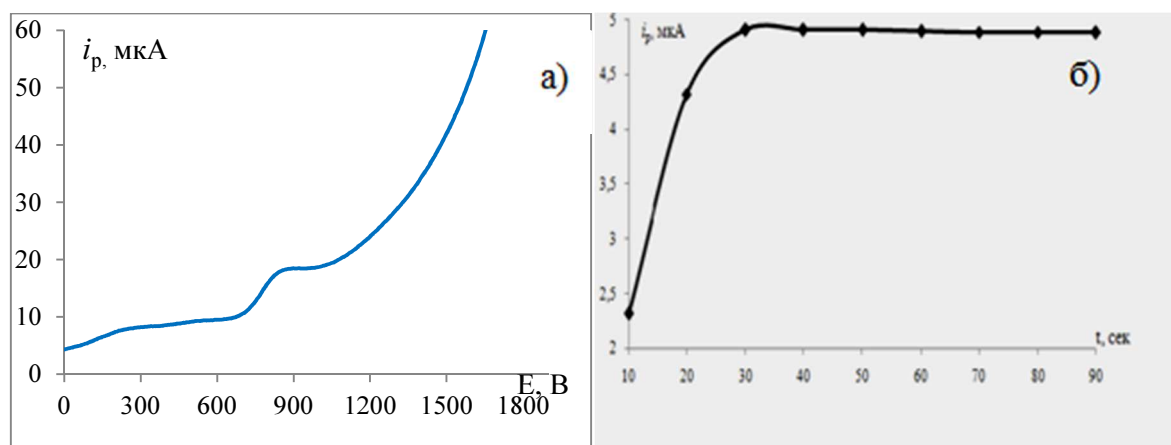


Рис. 2. а) Линейная вольтамперограмма 4.5 мМ триптофана на СУЭ, модифицированном ПАФ ( $V = 1$  В/с,  $t_{\text{накопления}} = 30$  с,  $\text{pH} = 6.86$ ). б) Зависимость максимального тока пика окисления 4.5 мМ триптофана от времени выдерживания модифицированного ПАФ СУЭ ( $V = 1$  В/с,  $\text{pH} = 6.86$ ).

Максимальные значения токов наблюдаются при  $\text{pH} \approx 7$ , поэтому в качестве фонового электролита использовали фосфатный буферный раствор  $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$  ( $\text{pH} = 6.86$ ). На рисунке 3 приведена зависимость максимального тока окисления триптофана от времени выдерживания электрода в анализируемом растворе. При выдерживании электрода в анализируемом растворе более 30 с процесс адсорбции электроактивного вещества на поверхности модифицированного ПАФ электрода становится равновесным и величина максимального тока пика окисления триптофана не изменяется.

Природу лимитирующей стадии электродных процессов на модифицированном полиариленфтальдом СУЭ устанавливали из зависимостей максимальных токов пиков окисления триптофана ( $\Delta I_{\text{p}}$ ) от скорости наложения потенциала ( $\Delta I_{\text{v}}$ ). Известно, что для электродных процессов, контролируемых только диффузией, значения  $\Delta I_{\text{p}}/\Delta I_{\text{v}}$

не превышают 0.5. В нашем случае тангенс угла наклона равен 0.687. Из этой зависимости следует, что лимитирующей стадией электродного процесса является скорость диффузии триптофана к электроду, хотя некоторое влияние оказывает адсорбция электроактивного вещества на поверхности электрода, что отражается на форме вольтамперограмм и значениях мгновенных токов.

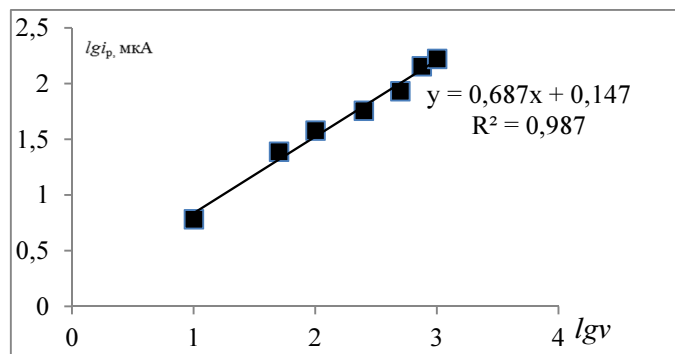


Рис. 3. Логарифмическая зависимость токов пиков окисления 4.5 мМ триптофана на СУЭ модифицированном, ПАФ от скорости развертки потенциала ( $t_{\text{накопления}} = 30$  с, рН = 6.86)

На рис. 4 приведены линейные вольтамперограммы растворов с различным содержанием определяемого соединения, полученные на модифицированном ПАФ СУЭ при скорости развертки потенциала 1 В/с. Видно, что с увеличением концентрации триптофана максимальные токи пиков на линейных вольтамперограммах возрастают.

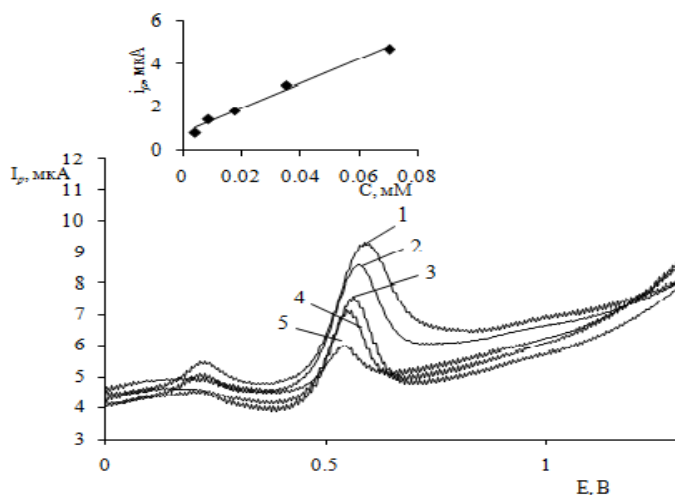


Рис. 4. Дифференциально-импульсные вольтамперограммы растворов триптофана и зависимость максимальных токов пика окисления триптофана от концентрации раствора на СУЭ, модифицированном ПАФ: 1– $7 \times 10^{-5}$ ; 2– $3.5 \times 10^{-5}$ ; 3– $1.7 \times 10^{-5}$ ; 4– $8.7 \times 10^{-6}$ ; 5– $4.4 \times 10^{-6}$  М (рН 6.86,  $v = 1$  В/с,  $t_{\text{накопления}} = 30$  с)

Таким образом, нами изучено вольтамперомерическое поведение триптофана на модифицированном полиариленфталидом стеклоуглеродном электроде и выбраны оптимальные условия регистрации вольтамперограмм.

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

## Литература

1. Kochen W., Steinhart H. I. Tryptophan Current Prospects in Medicine and Drug Safety. Berlin: Gruyter, 1994.
2. Ren J. Y., Zhao M. M., Wang J. S., Cui C., Yang B.//Food Techol. Biotech. 2007. V. 45. P. 360.
3. Zhang J. Z., Xue X. F., Zhou J. H., Chen F., Wu L. M., Li Y., Zhao J.//Biomed. Chromatogr. 2009. V. 23. P. 994.
4. Takagai Y., Igarashi S.//Chem. Pharm. Bull. 2003. V. 51. P. 373.
5. Lin Z. J., Chen X. M., Cai Z. M., Li P. W., Chen X., Wang X. R.//Talanta. 2008. V. 75. P. 544.
6. Kemmegne-Mbouguen J. C., Angnes L., Mouafo-Tchinda E., Ngameni E. Electrochemical Determination of Uric Acid, Dopamine and Tryptophan at Zinc Hexacyanoferrate Clay Modified Electrode. // Electroanalysis. 2015. Vol. 27. No 1. P. 1–13.
7. М. Су, М. Ма, Е. Ма Электрохимическое определение триптофана с помощью угольного пастового электрода, модифицированного наночастицами диоксида кремния // Электрохимия, 2012.-С.538–543.
8. Song J. C., Yang J., Yang X. L.//Russ. J. Electrochem. 2009. V. 45. P. 1346.
9. Raoof J. B., Ojani R., Karimi-Maleh H.//Electroanalysis. 2008. V. 20. P. 1259.
10. Fang B., Wei Y., Li M. G., Wang G. F., Zhang W.//Talanta. 2007. V. 72. P. 1302.
11. Huang W. S., Mai G., Liu Y. X., Yang C., Qu W. Y.//J. Nanosci. Nanotechnol. 2004. V. 4. P. 423.
12. Balal K., Mohammad H., Bahareh B., Ali B., Maryam H., Mozhgan Z.//J. Chin. Chem. Soc. 2009. V. 56. P. 789.
13. Ya Y., Luo D. B., Zhan G. Q., Li C. Y.//Bull. Korean Chem. Soc. 2008. V. 29. P. 928.
14. Arvand M., Zanjanchi M. A., Islamnezhad A.//Anal. Lett. 2009. V. 42. P. 727.
15. Zil'berg R. A., Yarkaeva Y. A., Sidel'nikov A. V., Maistrenko V. N., Kraikin V. A., Gileva N. G. Voltammetric determination of bisoprolol on a glassy carbon electrode modified by poly(arylene phthalide) // Journal of Analytical Chemistry. 2016. T. 71. №9. С. 926–931.
16. Сидельников А. В., Яркаева Ю. А., Зильберг Р. А., Майстренко В. Н., Крайкин В. А., Сахипова И. И., Храмилова А. В. Идентификация антиаритмических препаратов с использованием пленочных электродов, модифицированных полиариленфталидами // Вестник Башкирского университета. 2014. Т. 19. №4. С. 1172–1176.

Статья рекомендована к печати кафедрой аналитической химии Башкирского Государственного университета (д-р. хим. наук, проф. В. Н. Майстренко)

## **Voltamperometric determination of tryptophan polyarylenephthalide modified glassy carbon electrode**

C. A. Murzina<sup>1</sup>, A. I. Khabletdinova<sup>1</sup>, Yu. A. Yarkaeva<sup>1</sup>,  
R. A. Zilberg<sup>1\*</sup>, V. N. Maistrenko<sup>1</sup>, V. A. Kraikin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Bashkir State University*

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

<sup>2</sup>*Ufa Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*

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

*\*Email: zilbergra@yandex.ru*

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

**Keywords:** aminoacids, tryptophan, voltammetry, modified electrodes, polyarylenephthalide.