

## ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМАХ НА АЛМАЗНОМ ЭЛЕКТРОДЕ, ДОПИРОВАННОМ БОРОМ

© 2019 г. М. Д. Веденяпина<sup>a,\*</sup>, М. М. Казакова<sup>a,\*\*</sup>, А. М. Скундин<sup>b,\*\*\*</sup>

<sup>a</sup> Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия

<sup>b</sup> Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва, Россия

\* e-mail: mvedenyapina@yandex.ru

\*\* e-mail: frau.marinakazakova@yandex.ru

\*\*\* e-mail: askundin@mail.ru

Поступила в редакцию 24.08.2018 г.

После доработки 11.09.2018 г.

Принята к публикации 15.09.2018 г.

Проведено исследование электрохимического поведения аскорбиновой кислоты (АК) методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и квадратно-волновой вольтамперометрии (КВВА) на алмазном электроде, допированном бором (АЭДБ). Показана возможность использования сигнала вольтамперометрического отклика для количественного определения концентрации АК в водном растворе. Получена аналитическая прямая для КВВА на АЭДБ и показано, что определяемый предел для АК составляет 1.87 мкМ. Показана применимость метода КВВА для определения содержания АК в фармацевтических препаратах.

**Ключевые слова:** методы циклической и квадратно-волновой вольтамперометрии, алмазный электрод, допированный бором, аскорбиновая кислота, электрохимическое поведение

**DOI:** 10.1134/S0044453719060335

Водорастворимый витамин С или L-аскорбиновая кислота (АК) играет важную роль в организме человека. АК легко окисляется химически и электрохимически в L-дегидроаскорбиновую кислоту. Это свойство широко используется при разработке электрохимических методов определения содержания АК в различных фармацевтических препаратах и продуктах питания [1–3]. Для увеличения чувствительности и избирательности электрохимических сенсоров их поверхности часто подвергают различному модифицированию [4–13]. Для определения АК применяют также титрование, жидкостную хроматографию, УФ-спектроскопию. Цель настоящей работы – оценка возможности использования в электроаналитических целях алмазного электрода, допированного бором (АЭДБ), с применением методов циклической вольтамперометрии (ЦВА) и квадратно-волновой вольтамперометрии (КВВА).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве эталона использовали АК производства фирмы “Sigma”. Растворы для электрохимических измерений готовили на бидистиллированной воде. Электрохимические измерения про-

водили в буферном растворе Бриттона–Робинсона (BR), в состав которого входили фосфорная, борная и ледяная уксусная кислоты, а значение pH регулировали с помощью NaOH, при помощи компьютеризированного потенциостата IPC–Pro ЗАО “КРОНАС” (IPC–Pro computer-assisted potentiostat manufactured by KRONAS) в стандартной трехэлектродной ячейке с хлор-серебряным электродом сравнения (Ag/AgCl 3 М KCl) и вспомогательным электродом из Pt пластины площадью 0.1 см<sup>2</sup>. В качестве рабочего электрода использовали АЭДБ с подложкой из ниобия, производства германской фирмы Condi-as с рабочей площадью 0.1 см<sup>2</sup>.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

ЦВА для АК на АЭДБ в фоновом растворе (0.1 н. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) при концентрации АК 2.27 мМ (0.4 г/л) приведены на рис. 1. Видно, что АК дает четкие отклики. Зависимости величин токов пиков ( $I_{p,a}$ ) и потенциалов пиков ( $E_{p,a}$ ) от скорости развертки потенциала ( $v$ ) приведены на рис. 2 и 3 соответственно. Из рис. 2 видно, что для АК на АЭДБ зависимость величин  $I_{p,a}$  от  $v^{0.5}$  линейна.

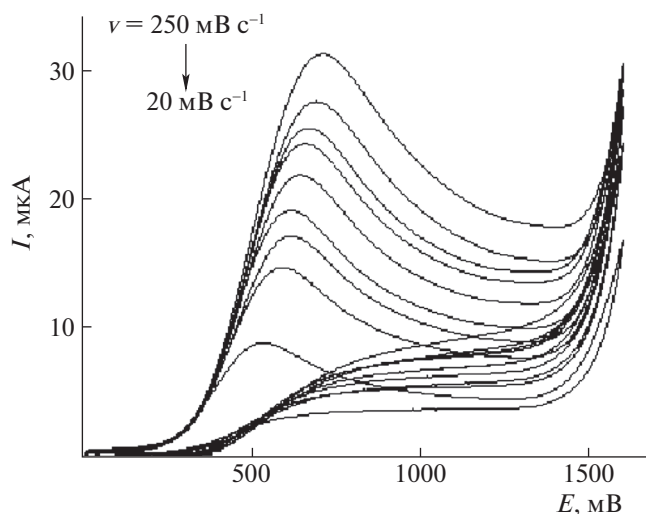


Рис. 1. ЦВА водного раствора АК (200 мкМ) на АЭДБ при различных скоростях сканирования потенциала.

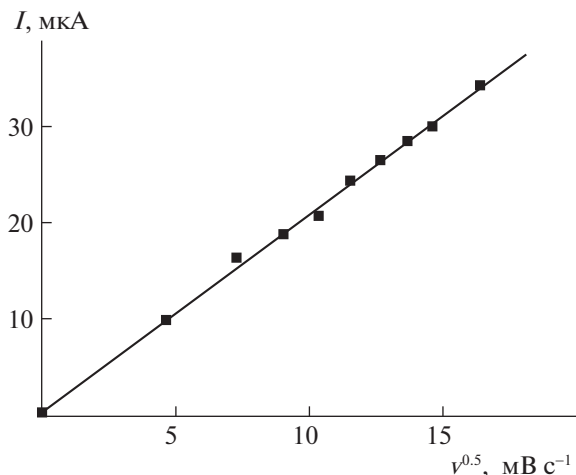


Рис. 2. Зависимость значений тока пика ( $I_{p,a}$ ) ЦВА на рис. 1 от скорости сканирования потенциала.

Это означает, что анодное окисление АК лимитируется стадией массопереноса субстрата к поверхности анода [14], в согласии с литературными данными, свидетельствующими о диффузионном контроле реакции [6–9].

Из рис. 3 видно, что зависимость величин  $E_{p,a}$  от величины  $v$  может быть описана уравнением [14]:

$$E_{p,a} = E^0 + RT/(2\alpha n_\alpha F) \times \{ \ln[(RTk_s)/(\alpha n_\alpha F)] - \ln v \}, \quad (1)$$

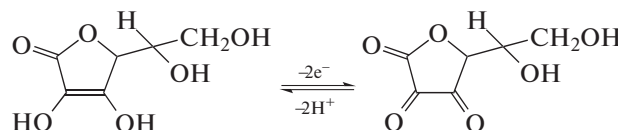
где  $E^0$  – формальный потенциал,  $F$  – число Фарадея,  $R$  – газовая постоянная, равная 8.135 Дж/(моль К),  $T$  – абсолютная температура опыта (298 К),  $k_s$  – константа скорости реакции,  $\alpha$  – коэффициент переноса электрона и  $n_\alpha$  – число электронов, участвующих в лимитирующей стадии. В работе [15] величина  $n_\alpha$  отождествляется с общим числом электронов, участвующих в электродном процессе, и принимается равной 2. Если следовать этому рассуждению, то из зависимости величины  $E_{p,a}$  от  $\ln v$ , представляющей собой прямую линию с наклоном 27.4 мВ, значение  $\alpha$  будет составлять 0.15. Если все-таки принять более реалистичное приближение, что в лимитирующей стадии участвует один электрон (как это делается в большинстве работ), т.е.  $n_\alpha = 1$ , то значение  $\alpha$  будет равно 0.3, что характеризует изучаемый процесс как необратимый.

Для необратимых анодных процессов величина на  $I_{p,a}$  может быть вычислена по уравнению Рэндлса–Шевчика [16]:

$$I_p = 0.496\alpha^{0.5} n_\alpha^{0.5} n_1^{0.5} Fc_0 (FD/RT)^{0.5} v^{0.5}, \quad (2)$$

где  $c_0$  – концентрация АК в объеме раствора,  $n_\alpha$  – число электронов, участвующих в лимитирующей

стадии (1.0),  $n_1$  – общее число электронов, участвующих в окислении вещества, в расчете на 1 молекулу, и  $D$  – коэффициент диффузии АК. Для окисления АК [15]  $n_1 = 2$ , согласно приведенному уравнению реакции:



Значение  $D$ , рассчитанное из экспериментальных данных, приведенных на рис. 1, оказалось рав-

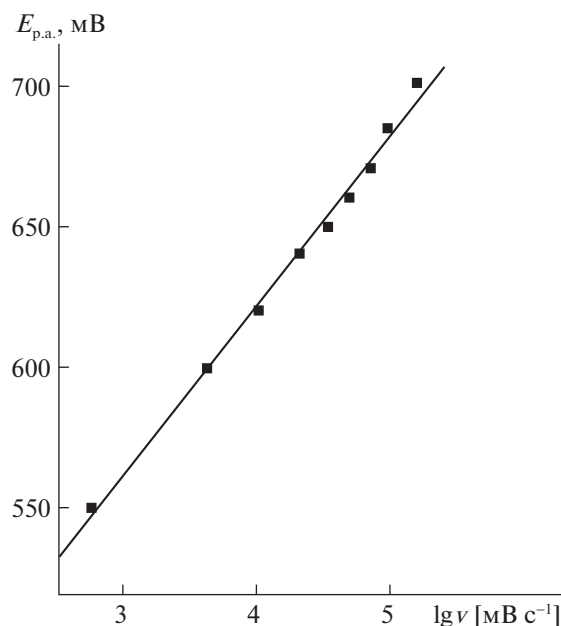


Рис. 3. Зависимость значений потенциала пиков ( $E_p$ ) ЦВА на рис. 1 от скорости развертки потенциала.

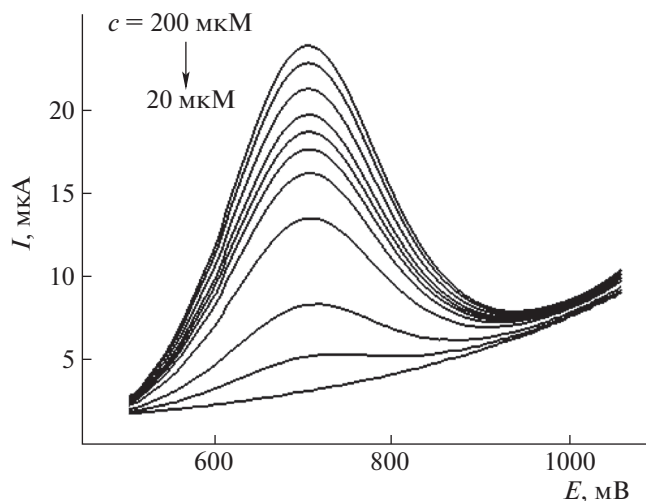


Рис. 4. КВВА водного раствора АК различной концентрации на АЭДБ.

ным  $5.6 \times 10^{-7} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ , что близко к значению  $D$ , полученному в [15].

Для разработки электроаналитического метода определения АК самым важным оказывается уровень шума на ЦВА, представляющего неферрадеевские токи. В описанном выше случае уровень шума оказывается достаточно высоким, что снижает точность расчета токов отклика, являющихся мерой концентрации АК в растворе.

Значительное улучшение ситуации было достигнуто при использовании метода КВВА. Было найдено, что неферрадеевские токи в этом случае дают незначительный вклад в общий электрохимический отклик, на кривых КВВА имеются хорошо выраженные пики окисления АК при  $E = 703 \text{ мВ}$ .

Для определения условий регистрации КВВА для электроаналитических целей при концентрации АК 200 мкМ были оптимизированы аналитические параметры КВВА – частота импульсов  $f$ , амплитуда импульсов  $a$  и приращение потенциала  $\Delta E$ . С этой целью определена зависимость  $I_{p,a}$  от частоты  $f$ . Было найдено, что с увеличением  $f$  токи отклика возрастают и максимум тока смещается в анодную область. В интервале  $f = 20\text{--}60 \text{ Гц}$  величина  $I_{p,a}$  линейно зависит от  $f^{0.5}$ . При больших значениях  $f$  эта зависимость отклоняется от линейной. Зависимости  $I_p$  от  $a$  и  $\Delta E$  сохраняли свою линейность до значений  $a = 40 \text{ мВ}$  и  $\Delta E = 3 \text{ мВ}$  соответственно. В связи с этим для электроаналитических определений были выбраны следующие параметры КВВА:  $a = 40 \text{ мВ}$ ,  $f = 60 \text{ Гц}$  и  $\Delta E = 3 \text{ мВ}$ .

При выбранных параметрах для АЭДБ были получены КВВА для растворов АК с различной концентрацией (рис. 4). По данным рис. 4 была построена аналитическая прямая в интервале

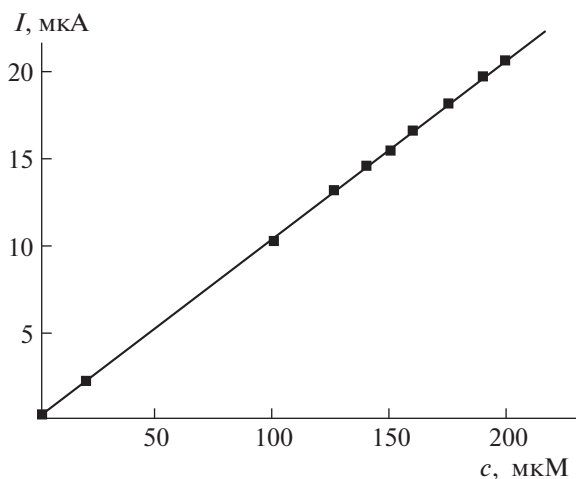


Рис. 5. Зависимость тока пика КВВА от концентрации АК.

концентраций АК 20–200 мкМ (рис. 5). Уравнение регрессии:

$$I, \text{ мкА} = 0.10355c (\text{мкМ}) + 0.091, \quad (3)$$

$$R = 0.99996.$$

Воспроизводимость приведенных данных определялась пятикратным повторением КВВА для концентрации АК 200 мкМ и отвечала относительному стандартному отклонению 1.7%. Из отношения трехкратного стандартного отклонения КВВА для фона к наклону аналитической прямой найденный предел обнаружения АК составил 1.87 мкМ. Таким образом, показана возможность применения метода КВВА с использованием АЭДБ для определения содержания АК в водных растворах.

Данный метод был использован для определения аскорбиновой кислоты в лекарственных препаратах. В этом эксперименте концентрации АК рассчитывали с использованием стандартного метода добавок. Установлено, что концентрация АК, определенная с помощью этого метода, хорошо согласуется с данными градуировочного графика. Экспериментально полученные и рассчитанные концентрации АК в составе таблеток представлены в табл. 1.

Таким образом, АК дает сильные электрические сигналы в условиях линейного или импульсного сканирования потенциала АЭДБ. Установлено, что наименьший неферрадеевский ток регистрируется на АЭДБ в условиях импульсной поляризации. Оптимизация условий регистрации КВВА приводит к определяемому минимуму для АК 40 мкМ (0.007 г/л) и относительному стандартному отклонению 1.7% для 12,4 мМ (0.2 г/л). Показано, что сочетание этих методик позволяет надежно определять содержание АК в фармацев-

**Таблица 1.** Сравнение рассчитанной ( $c_p$ ) и экспериментально полученной ( $c_э$ ) концентраций (моль/л) АК в таблетках ( $\Delta$  – ошибка)

Название препарата	$c_p \times 10^5$	$c_э \times 10^5$	$\Delta, \%$
Витамин С (производства фирмы “Хемофарм концерн А.Д.”, Сербия и Черногория)	7.0	6.9	-1.4
Витамин С (производства фирмы “Фарма-Косметик-Логистик”, Германия)	5.5	5.4	1.5

тических препаратах в широком диапазоне концентрации рабочего раствора.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Thangamuthu R., Senthil Kumar S.M., Chandrasekara Pillai K.* // *Sensors and Actuators B.* 2007. V. 120. P. 745.
2. *Erdurak-Kilic C.S., Uslu B., Dogan B. et al.* // *J. Anal. Chem.* 2006. V. 61. № 11. P. 1113.
3. *Zare H.R., Nasirizadeh N.* // *Sensors and Actuators B.* 2010. V. 143. P. 666.
4. *Shen-Ming Chen, Wen-Yan Chzo* // *J. Electroanal. Chem.* 2006. V. 587. P. 226.
5. *Vijaykumar S. Ijeri, Algarra Manuel, Martins Ana* // *Electroanalysis.* 2004. V. 16. № 24.
6. *Soundappan Thiagarajan, Tsung-Hsuan Tsai, Shen-Ming Chen* // *Biosensors and Bioelectronics.* 2009. V. 24. P. 2712.
7. *Alireza Nezamzadeh, Mohammad K. Amini, Hossein Faghihian* // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2007. V. 2. P. 583.
8. *Protiva Rani Roy, Madhu Sudan Saha, Takeyoshi Okajima, Takeo Ohsaka* // *Electrochimica Acta.* 2006. V. 51. P. 4447.
9. *Takeshi Kondo, Yu Niwano, Akira Tamura et al.* // *Electrochimica Acta.* 2009. V. 54, P. 2312.
10. *Soo-Gil Park, Jong-Eun Park, Eun-In Cho, Jin-Hee Hwang, Takeo Ohsaka* // *Res. Chem. Intermed.* 2006. V. 32. № 5–6. P. 595.
11. *Tryk D.A., Tachibana H., Inoue H., Fujishima A.* // *Diamond & Related Materials.* 2007. V. 16. P. 881.
12. *Saeed Shahrokhian, Mona Khafajia* // *Electrochim. Acta.* 2010. V. 55. P. 9090–9096.
13. *Saeed Shahrokhian, Mona Khafajia* // *Ibid.* 2005. V. 51. P. 347.
14. *Галюс З.* Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974. 552 с.
15. *Mahdie Motahary, Sayed Mehdi Ghoreishi Mohsen Behpour, Mahshid Golestaneh* // *J. Appl. Electrochem.* 2010. V. 40. P. 841.
16. *Хенце Г.* Полярография и вольтамперометрия. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. 284 с.