

Využití elektrochemie v klinické biochemii

Doc. Ing. Tomáš Navrátil, PhD.

Ústav lékařské biochemie a laboratorní diagnostiky, 1. LF UK a VFN

Polarografie, resp. voltametrie, jakožto jedno z odvětví elektrochemie, patří k základním metodám elektroanalýzy, které již od svého vzniku nachází významné uplatnění v biochemii, lékařství, farmacii, ale stejně tak i v mnoha jiných oblastech. Lze ji využít nejen v kvantitativní a kvalitativní analýze, ale i při studiu reakčních mechanismů a reakčních produktů. Již od svého objevu v roce 1922, procházela a prochází neustálým vývojem. Jen díky tomu splňuje i nejnáročnější požadavky kladené na současné metody používané v bio-oborech. Rád bych nastínil alespoň některé ze směrů vývoje, na nichž jsem měl možnost se osobně podílet.

Rozvoj výpočetní techniky v posledních desetiletích umožnil konstrukci zcela nových analytických a fyzikálně chemických přístrojů, ať již jednocelových či univerzálních, včetně jejich speciálních softwarových vybavení. V případě naší laboratoře se jednalo o vývoj a zavedení do praktického užití prvního, počítačem řízeného, polarografického (voltametrického) přístroje v ČR (resp. ČSFR) Eco-Tribo polarografu a multikanálového přístroje Multielchem pro simultánní analýzu až na 8 různých elektrodách [1].

Srdcem každého voltametrického přístroje je pracovní elektroda. Přestože kovová rtuť představuje pro mnohé analyty v biochemii téměř ideální elektrodový materiál, v naší laboratoři je věnována velká pozornost především vývoji pevných elektrod z netradičních materiálů, zvláště pak pevných amalgámových [2] a pevných kompozitních [3] elektrod, které se ukázaly jako velmi vhodné pro analýzu biologicky významných látek (např. aminokyselin, peptidů, bílkovin, purinových bází, léčiv, vitamínů). Pevné elektrody umožňují i miniaturizaci čidel, která je potřebná právě pro analýzu biologických vzorků dostupných jen v malých objemech. Proto jsme vyvinuli a patentovali multikanálový přístroj, určený pro připojení až 8 různých elektrod nebo multičidla s 8 různými elektrodami, vhodný pro vzorky o objemu 10-50 μl [1].

Zajímavých výsledků se nám podařilo dosáhnout využitím matematických metod, pomocí nichž jsou zpracovávány zaznamenávané voltametrické signály. V uvedeném případě se jednalo o eliminační voltametrii s lineárním scanem. Její aplikace přináší zvýšení citlivosti, separovatelnosti signálů, rozšíření potenciálového okna, pomáhá charakterizovat probíhající elektrodové děje atd. [4].

V některých případech se jeví jako vhodné spojení voltametrických technik s vybranými neelektrochemickými metodami, jako například s hmotnostní spektrometrií (MS) [5]. Elektrochemicky generované ionty (např. Ag^+) vytváří s některými špatně ionizovatelnými molekulami (např. kortizolem) komplexy (např. $[\text{Ag}(\text{Kortizol})_2]^+$), a umožňuje tak jejich následné stanovení pomocí MS s ionizací elektrosprejem [6].

Dalším příkladem kombinace neelektrochemických a elektrochemických metod využitelných pro klinickou biochemii, na niž zaměřujeme svou pozornost v posledním období, je průtoková injekční analýza s ampérometrickou detekcí analytů na tištěných uhlíkových detektorech [7]. Toto spojení bylo využito pro vývoj metody pro stanovení biomarkerů rakoviny, jmenovitě kyselin homovanilové (HVA), vanilmandlové (VMA) a 5-hydroxy-indol-3-octové (5-HIIO). Stejně látky jsme voltametricky stanovovali na borem dopované diamantové elektrodě (diskové či vláknové) po předřazené extrakci ve stěnách dutých vláken napuštěných vhodným extrakčním činidlem [8], což umožňuje jednak jejich zakoncentrování a jednak separaci analytů od rušivých látek v moči.

Na základě výše uvedených skutečností a příkladů lze shrnout, že polarografie, resp. voltametrie, ať již samostatně nebo v kombinaci s jinými technikami, se jeví jako velmi vhodná, moderní a velmi užitečná analytická a fyzikálně chemická metoda pro aplikace nejen v biochemii, lékařství, farmacii, ale i v jiných oborech.

Literatura

- [1] T. Navratil, B. Yosypchuk, M. Fojta, The way of automated measurement of electrochemical signal on number sets electrodes and apparatus for the realization of this way, Czech Republic, PV 2007-40, 2007.
- [2] J. Barek, J. Fischer, T. Navratil, K. Peckova, B. Yosypchuk, J. Zima, Nontraditional electrode materials in environmental analysis of biologically active organic compounds, *Electroanalysis*, 19 (2007) 2003-2014.
- [3] T. Navratil, Composite solid electrodes – tool for organic electrochemistry, *Curr. Org. Chem.*, 15 (2011) 2996-3013.
- [4] S. Sander, T. Navratil, L. Novotny, Study of the complexation, adsorption and electrode reaction mechanisms of chromium(VI) and (III) with DTPA under adsorptive stripping voltammetric conditions, *Electroanalysis*, 15 (2003) 1513-1521.
- [5] J. Jaklova Dyrtrtova, M. Jakl, T. Navratil, J. Cvacka, Method of electrochemical activation of organic substances and device for its implementation for subsequent detection and determination using a mass spectrometer, Czech Republic, Patent No. 305266, 2015.
- [6] J. Jaklova Dyrtrtova, M. Jakl, T. Navratil, J. Cvacka, O. Paces, An electrochemical device generating metal ion adducts of organic compounds for electrospray mass spectrometry, *Electrochim. Acta*, 211 (2016) 787-793.
- [7] A. Nemeckova-Makrlikova, F.-M. Matysik, T. Navratil, J. Barek, V. Vyskocil, Determination of three tumor biomarkers (homovanillic acid, vanillylmandelic acid, and 5-hydroxyindole-3-acetic acid) using flow injection analysis with amperometric detection, *Electroanalysis*, 31 (2019) 303-308.
- [8] V. Hrdlicka, T. Navratil, J. Barek, Application of hollow fibre based microextraction for voltammetric determination of vanillylmandelic acid in human urine, *J. Electroanal. Chem.*, 835 (2019) 130-136.