

Pt 颗粒/碳纳米管电极对 *L*-半胱氨酸的电化学催化检测

刘英菊¹, 袁锐昌¹, 费世东², 胡巧怡¹, 李凌燕¹

(1 华南农业大学 理学院, 广东 广州 510642; 2 深圳市水质监测中心, 广东 深圳 518036)

摘要:以电化学沉积法将 Pt 纳米颗粒沉积在碳纳米管(CNTs)上,并用扫描电镜(SEM)和能量色散 X 射线谱(EDS)对 Pt/CNTs 进行了表征. 循环伏安图表明 Pt/CNTs 电极对 *L*-半胱氨酸的电催化效果比石墨、Pt/石墨要好. 同时,计时电流曲线表明 Pt/CNTs 电极对 *L*-半胱氨酸在 0.5 ~ 100.0 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内有线性响应,其检测限为 0.3 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

关键词:Pt 纳米颗粒; 碳纳米管; 半胱氨酸; 电催化

中图分类号:O 657

文献标识码:A

文章编号:1001-411X(2006)04-0109-04

Electrochemical Catalyze Detection of *L*-Cysteine at Pt/Carbon Nanotube Electrode

LIU Ying-ju¹, YUAN Rui-chang¹, FEI Shi-dong², HU Qiao-yi¹, LI Ling-yan¹

(1 College of Sciences, South China Agric. Univ., Guangzhou 510642, China;

2 Shenzhen Water Quality Center, Shenzhen 518036, China)

Abstract: Pt nanoparticle was electrodeposited on carbon nanotube (CNTs). Scanning electron microscope (SEM) and energy dispersion spectrum (EDS) were used to specify the morphological and elemental analysis of Pt/CNTs electrode. Cyclic voltammograms showed that Pt/CNTs exhibits a greater catalytic effect on *L*-cysteine than Pt/carbon. Furthermore, the chronopotentiometric curve showed that the linear response range of Pt/CNTs electrode for *L*-cysteine is 0.5-100.0 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ with a detection limit of 0.3 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Key words: Pt nanoparticle; carbon nanotubes (CNTs); cysteine; electrocatalyze

氨基酸是生物体中重要的生命物质,是组成酶和蛋白质的基本单元^[1]. 目前,氨基酸的分析测定大多使用离子交换色谱、高效液相色谱,气相色谱和电泳技术等. 这些仪器所用的检测器包括紫外可见光谱吸收、荧光、化学发光、质谱等. 但是,大多数氨基酸在紫外可见光谱区吸收极弱,自身又无荧光,不能直接进行检测,通常需要衍生化处理后方能检测. 而在衍生化后,对氨基酸的选择性并不是太好,通常有一定的广谱效应^[2]. 电化学方法以其简单、灵敏、无放射、无污染等特点越来越受到人们的关注,而且

多种氨基酸例如半胱氨酸,色氨酸和酪氨酸等都具有一定的电活性,为电分析法在其检测中的应用提供了前提条件.

这些氨基酸在 Au 和 Pt 等金属电极上都有比较明显的氧化峰,但是氧化电位比较正,在 +1.0 V 左右,峰型也不是很好,比如在碳糊、玻碳等碳质电极上,这几种氨基酸的电化学行为很不理想,没有出现十分明显的氧化峰^[3-4].

碳纳米管自 1991 年被发现以来,由于其高导电性、化学和电化学稳定性、高比表面积等突出的优

收稿日期:2005-12-22

作者简介:刘英菊(1978—),女,博士,讲师, E-mail: liuorange@163.com

基金项目:华南农业大学校长基金(博士启动)

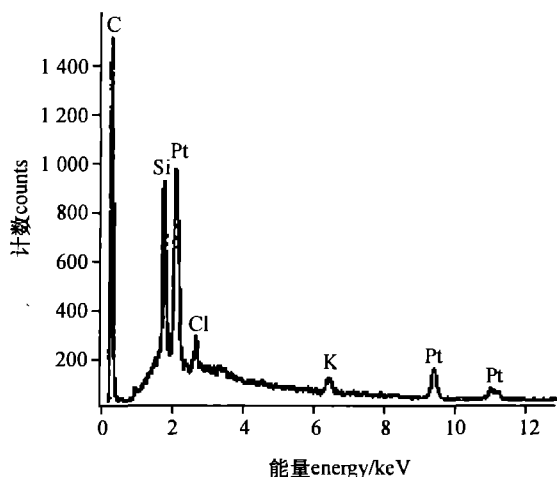


图2 Pt/CNT 电极的能量色散 X 射线谱图

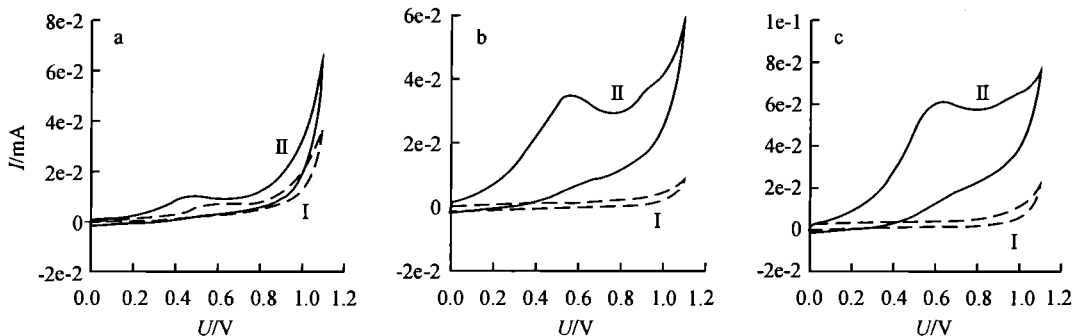
Fig. 2 The energy dispersion spectrum of Pt/CNTs electrode

其原因可能为:(1)高度分散的 Pt 对半胱氨酸的氧化具有很高的催化性能;(2)碳纳米管和 Pt 的高度分散大大增加了 Pt/CNTs 电极对半胱氨酸氧化催化的有效面积;(3)碳纳米管的特殊电学性能加速了反

应过程中异相电子转移速度.

循环伏安的研究结果表明:在催化半胱氨酸氧化的过程中,和普通的 Pt 电极相比,Pt/CNTs 电极具有十分明显的优点. 半胱氨酸在 Pt 电极上的氧化峰电位在 +0.8 V 左右^[7],而在这个电位下,半胱氨酸的氧化产物 CyS^*ads 可以进一步被氧化生成如半胱氨次磺酸和磺基丙氨酸等物质. 这些氧化产物将强烈地吸附在 Pt 的表面,使其催化活性大大降低. 然而,半胱氨酸在 Pt/CNTs 电极上的氧化峰在 +0.46 V,可以将扫描的电位控制在 +0.7 V 以下,阻止 CyS^*ads 的进一步氧化.

为了研究半胱氨酸在 Pt/CNTs 电极上氧化的动力学行为,采用循环伏安法考察了半胱氨酸在 Pt/CNTs 氧化时扫描速率对峰电位和峰电流的影响,发现随着扫描速度的增加,峰电位正移,峰电流逐渐增加. 扫描速度的二次平方根 ($v^{1/2}$) 与正扫时氧化峰值电流 (I_p) 呈良好的线性关系,这表明半胱氨酸的氧化是受扩散步骤控制.



a: CNTs(曲线 I)和石墨电极(曲线 II)对半胱氨酸的响应;b: Pt/石墨电极在缓冲溶液(曲线 I)和半胱氨酸溶液(曲线 II)里的响应;

c: Pt/CNTs 电极在缓冲溶液(曲线 I)和半胱氨酸溶液(曲线 II)里的响应;扫描速度: $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$;半胱氨酸: $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$;缓冲液: $0.067 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸缓冲液a: the response of CNTs (curve I) and graphite (curve II) electrodes to cysteine; b: the response of Pt/graphite electrode in buffer (curve I) and cysteine (curve II); c: the response of Pt/CNTs electrode in buffer (curve I) and cysteine (curve II); scan rate: $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; cysteine: $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; buffer: $0.067 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ phosphate buffer solution

图3 循环伏安曲线

Fig. 3 Cyclic voltammograms

2.3 Pt/CNTs 电极对半胱氨酸的定量检测

计时电流法测定了 Pt/CNTs 电极对不同浓度的半胱氨酸的响应. 如图 4 所示,在恒定电位为 0.6 V 时,将一系列的半胱氨酸溶液加入,在搅拌的条件下测定电流响应. 可以看出,随着半胱氨酸的不断加入,电流逐渐增大. 由电流与浓度的关系发现,在 $0.5 \sim 100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围内,Pt/CNTs 电极对半胱氨酸的响应电流的自然对数 $\lg I$ (nA) 与其浓度的自然对数 $\lg c$ ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 呈良好的直线关系,即: $\lg I = 0.807 \lg c + 2.11$ ($r = 0.9991$),检测下限可达 $0.3 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (信噪比 = 3). 结果表明 Pt/CNTs 电极对半胱氨酸的检测非常灵敏而且可靠.

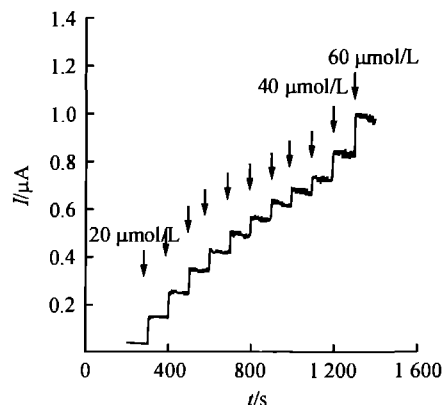


图4 Pt/CNTs 在 +0.6 V 时对半胱氨酸的计时电流响应曲线

Fig. 4 Time-dependent steady-state current obtained on Pt/CNTs electrode while increasing the cysteine concentration to +0.6 V.

2.4 Pt/CNTs 电极的实际应用

试验过程中考察了 Pt/CNT/C 电极用作传感器对半胱氨酸在健康人尿液中的加样回收试验. 检测结果如表 1 所示. 回收率在 97.0% ~ 104.0% 范围, 表明 Pt/CNTs/C 电极可以灵敏、可靠、快速地检测尿液中的半胱氨酸含量.

表 1 半胱氨酸的加样回收试验结果

Tab.1 The experimental results of the addition and detection of cysteine n = 5

c (加样 addition) $/(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	c (检测 detection) $/(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率 recovery rate/%
1	1.02 ± 0.03	102.0
2	1.94 ± 0.26	97.0
5	5.08 ± 0.40	101.6
10	10.40 ± 0.75	104.0
20	19.40 ± 1.20	97.0

3 结论

电化学沉积法将 Pt 纳米颗粒沉积在碳纳米管 (CNTs) 上, 并用扫描电镜 (SEM) 和能量色散 X 射线谱 (EDS) 对 Pt/CNTs 进行了表征. 循环伏安图表明 Pt/CNTs 电极对半胱氨酸的电催化效果比石墨、Pt/石墨要好, 且在 $0.5 \sim 100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内对半胱氨酸有线性响应, 其检测限为 $0.3 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 这种方法可以快速地检测具有电氧化活性的氨基酸, 它在食品、药品及生物样品中的实际应用将是今后工作的方向.

参考文献:

- [1] 张玉奎. 现代生物样品分离分析方法 [M]. 北京: 科学出版社, 2003: 16-18.
- [2] BAYLE C, SIRI N, POINSOT V, et al. Analysis of tryptophan and tyrosine in cerebrospinal fluid by capillary electrophoresis and "ball lens" UV-pulsed laser-induced fluorescence detection [J]. J Chromatogra A, 2003, 1013: 123-130.
- [3] TAN W T, BOND A M, NGOOI S W, et al. Electrochemical oxidation of L-cysteine mediated by a fullerene- C_{60} -modified carbon electrode [J]. Anal Chim Acta, 2003, 491: 181-191.
- [4] ZHAO Yuan-di, ZHANG Wei-de, CHEN Hong, et al. Electrocatalytic oxidation of cysteine at carbon nanotube powder microelectrode and its detection [J]. Sens Actuat B, 2003, 92: 279-285.
- [5] ANTHONY G E, LEI Cheng-hong, BAUGHMAN R H. Direct electron transfer of glucose oxidase on carbon nanotubes [J]. Nanotechnology, 2002, 13 (5): 559-564.
- [6] WANG Jian-xiu, LI Mei-xian, SHI Zu-jin, et al. Direct electrochemistry of cytochrome c at a glassy carbon electrode modified with single-wall carbon nanotubes [J]. Anal Chem, 2002, 74(9): 1993-1997.
- [7] RALPH T R, HITCHMAN M L, MILLINGTON J P, et al. The electrochemistry of L-cysteine and L-cystine Part I: Thermodynamic and kinetic studies [J]. J Electroanal Chem, 1994, 375(1): 1-15.

【责任编辑 李晓卉】