

# Ni-Ti 合金电极阴极溶出伏安法 测定半胱氨酸的研究\*

刘 斌 孙向英 徐金瑞

(华侨大学应用化学系, 泉州 362011)

**摘要** 利用 Ni-Ti 合金电极表面具有生物相容性和电化学特性, 建立了 Ni-Ti 合金电极测定半胱氨酸的方法, 并探讨其测定的机理. 该法测定半胱氨酸的线性范围为  $8.25 \times 10^{-7} \sim 8.25 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 相对标准偏差为 6.8%.

**关键词** Ni-Ti 合金电极, 阴极溶出伏安法, 半胱氨酸

**分类号** O 657.14

Ni-Ti 合金具有优良的形状记忆效能、力学性能及生物相容性, 在记忆合金及医学上的应用占明显优势<sup>[1,2]</sup>, 但是作为 Ni-Ti 合金电极应用于电化学分析, 是近几年发展起来的. 电极表面被电化学氧化后产生的镍离子具有催化作用, 而 Ti 在电极中的存在改善了电极的稳定性. 因而与其他固体电极相比, 对生物组分的测定, Ni-Ti 合金电极具有较高的灵敏度和稳定性, 在氨基酸的测定以及作为 HPLC 的电化学检测器等方面具有广阔的应用前景. 目前国内外学者对该领域的研究刚刚起步, Peifang 等人<sup>[3]</sup>利用 Ni-Ti 合金电极对糖类进行了测定, 而国内尚未见类似的报道. 本文用 Ni-Ti 合金电极为工作电极, 采用阴极溶出伏安法测定半胱氨酸, 半胱氨酸的浓度在  $8.25 \times 10^{-7} \sim 8.25 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内与溶出峰电流的降低成良好的线性关系, 相对标准偏差为 6.8%. 该方法灵敏度高、重现性好、简单快速, 应用于利福平眼药水和利凡诺注射液中半胱氨酸的测定, 结果满意.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

XJP-821(B)型新极谱仪(江苏电分析仪器厂). LZ3-104 X-Y 函数记录仪(上海大华仪表厂). 三电极系统: Ni-Ti 合金电极为工作电极(1:1, 日本岐阜大学赠送); 饱和甘汞电极为参比电极; 铂丝电极为对电极.

半胱氨酸:  $2.47 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (生化试剂, 配制后标定); 支持电解质:  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{CHO}-\text{NaOH}$ . 实验中所用试剂均为 AR 级, 所用水均为二次重蒸馏水.

### 1.2 电极的制备

\* 本文 1996-07-15 收到; 国务院侨办重点学科科研基金资助项目

Ni-Ti 合金电极(直径 2.5 mm)置入聚四氟乙烯管中,用环氧树脂封好,自然凉干. 然后分别用 4,5,6 号金相砂纸磨光 Ni-Ti 合金表面,最后依次在丙酮、 $\text{HNO}_3(1:1)$ 及二次水中超声波清洗.

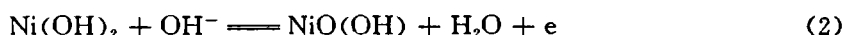
### 1.3 实验方法

在浓度为  $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{CHO}-\text{NaOH}$  底液中,于  $+1.0 \text{ V}(\text{Vs} \cdot \text{SCE}, \text{下略})$  处电解 12 s,静止 30 s. 然后利用 1.5 次微分阴极溶出伏安法测定底液的溶出伏安曲线,在  $+0.6 \text{ V}$  处有溶出峰. 加入一定量的半胱氨酸,以同样的实验条件测定阴极溶出伏安曲线,根据溶出峰降低与浓度呈线性关系进行定量分析.

## 2 结果与讨论

### 2.1 Ni-Ti 合金电极作用机理

Ni-Ti 合金电极在  $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{CHO}-\text{NaOH}$  底液中有一良好的阴极溶出峰,峰电位为  $+0.6 \text{ V}$ ;若改用纯 Ni 电极,则出现同样的溶出峰. 但是用纯 Ti 电极,则不出现溶出峰,加入氨基酸后,在  $+0.6 \text{ V}$  处无溶出峰. 据此,可以认为在使用 Ni-Ti 合金电极时,所出现的溶出峰不是氨基酸的特征峰,而是 Ni-Ti 合金电极特有的峰,可能是 Ni-Ti 合金电极在碱性底液中,电极表面的 Ni 于  $+1.0 \text{ V}$  处,被氧化形成了  $\text{NiO}(\text{OH})$ .



当向负方向扫描时,由于  $\text{NiO}(\text{OH})$  被还原,于  $+0.6 \text{ V}$  处出现了一较灵敏的还原峰,如图 1 中曲线 a 所示;当加入半胱氨酸后,进行同样的实验时,如图 1 中曲线 b 所示. 底液的阴极溶出峰降低,这可能是由于半胱氨酸的结构上具有巯基基团,与初生态的  $\text{Ni}(\text{III})$  形成了络合物,因而导致电极表面的  $\text{Ni}(\text{III})$  浓度降低. 使得  $\text{Ni}(\text{III})$  在还原时,溶出峰电流下降,溶出峰电流的下降程度与半胱氨酸的浓度成线性关系.

另外,虽然利用纯 Ni 电极进行试验,也具有类似的结果,但通过实验比较, Ni-Ti 合金电极比纯 Ni 电极具有较好的稳定性和使用寿命. 这说明了 Ti 的存在,确实改善了电极的电化学性能.

### 2.2 实验条件选择

2.2.1 底液及其浓度的选择 以  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{NH}_3-\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{HAC}-\text{NaAC}$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4-\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{CHO}-\text{NaOH}$  及  $\text{NaOH}$  等溶液作为测试底液. 结果表明,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{CHO}-\text{NaOH}$  缓冲溶液作为底液时,溶出峰最高,峰形最好,因此选择该体系为测定底液.

配制不同浓度的  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{CHO}-\text{NaOH}$  底液,测定阴极溶出曲线. 然后分别加入  $1.24 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的半胱氨酸标准溶液后,观察溶出峰电流降低的程度 ( $\Delta i_p$ ) 与底液浓度 ( $C$ ) 的关系,富集 12 s,扫描速率  $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . 如图 2 所示,选择底液浓度为  $0.02 \text{ mol} \cdot$

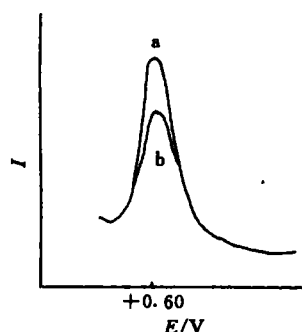


图 1 阴极溶出  $E-I$  曲线

$L^{-1}$ 时,峰高降低最多,说明此时电极对半胱氨酸响应最灵敏,此纯底液的溶出峰也是最高的.

2.2.2 富集时间( $t$ )的选择 在  $0.02 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  底液浓度下,其他实验条件同上,溶出峰电流降低程度与电解富集时间的关系如图3所示.

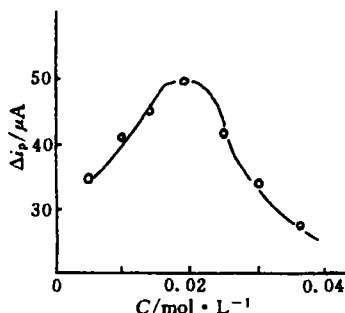


图2 峰电流降低值与底液浓度的关系曲线

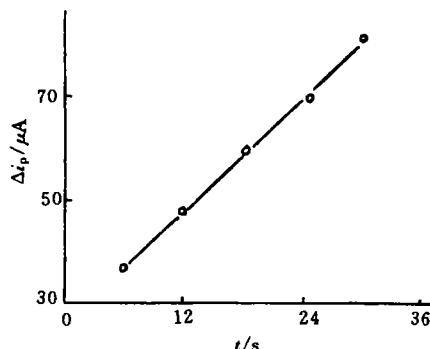


图3 峰电流下降值与电解时间的关系曲线

由图3可知,电解时间与峰电流下降值在一定范围内成线性关系,综合考虑,认为选择电解时间为12 s较为合适.

2.2.3 扫描速率的影响 电解时间为12 s,其他实验条件同上,观察阴极溶出伏安曲线与扫描速率的关系.结果表明,扫描速率主要对溶出的峰形影响较大.在扫描速率为  $200 \text{ mV} \cdot s^{-1}$  时,峰形尖锐.因此,实验中选择扫描速率为  $200 \text{ mV} \cdot s^{-1}$ .

2.2.4 起始电解电位( $E_0$ )的选择 在同一试液中,研究不同起始电解电压对溶出峰降低的影响,结果如图4所示.

由图4可知,电解电位在+1.0 V时,峰电流下降幅度最大,同时底液的溶出峰电流也较高,故选择最佳起始电解电压为+1.0 V.

综上所述,实验最佳条件为:底液是  $0.02 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  的  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{CHO}-\text{NaOH}$  缓冲溶液,电解时间为12 s,起始电解电压为+1.0 V,并扫描至-0.2 V,扫描速率  $200 \text{ mV} \cdot s^{-1}$ . 最后在-0.2 V处清洗电极2 min,以消除记忆效应.

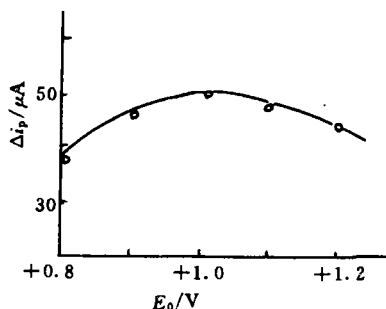


图4 峰电流降低值与  $E_0$  的关系曲线

2.2.5 标准工作曲线 根据上述最佳实验条件,试验半胱氨酸浓度与峰电流降低值的关系,结果表明在  $8.25 \times 10^{-7} \sim 8.25 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  浓度范围内有以下关系

$$\Delta i_p (\mu A) = 3.64 \times 10^6 C (\text{mol} \cdot L^{-1}) + 2.90 \quad (\text{相关系数 } r = 0.9871)$$

2.2.6 相对标准偏差 在上述选定条件下,连续7次测定阴极溶出伏安曲线,其相对标准偏差为6.8%.

2.2.7 干扰实验 固定半胱氨酸浓度为  $8.25 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ,试验其它氨基酸对半胱氨酸测定的干扰情况.结果显示:小于6倍的L-脯氨酸,10倍的DL-色氨酸,11倍的DL-苏氨酸,13倍的L-赖氨酸,18倍的L-谷氨酸、DL-甘氨酸和DL-α-氨基酸等对半胱氨酸的测定无干

扰. 虽然一些金属离子能与半胱氨酸形成络合物<sup>[4]</sup>, 但在本文的测定对象中, 这些金属离子的浓度极小, 所以可以认为不发生干扰.

### 3 样品测定

利用标准加入法对两种药物——利福平眼药水(A)和利凡诺注射液(B)中的半胱氨酸的含量进行测定, 结果如附表所示(表中数据均为三次测定平均值).

附表 样品测定的结果

样 品	$C_{\text{测}}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$C_{\text{加}}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$C_{\text{总}}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	回收率 $\eta/(\%)$	$C_{\text{原}}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
A	$3.75 \times 10^{-5}$	$2.75 \times 10^{-5}$	$6.36 \times 10^{-5}$	95.3	$3.71 \times 10^{-4}$
B	$2.54 \times 10^{-5}$	$2.48 \times 10^{-5}$	$4.78 \times 10^{-5}$	90.1	$2.54 \times 10^{-3}$

### 4 结束语

Ni-Ti 合金电极作为新型的固体电极, 成功地测定了药物中的半胱氨酸含量, 为 Ni-Ti 合金电极的广泛应用打下了良好的基础. 其电极表面特殊的电化学性能, 特别适用于生物样品的测定, 这对于生命科学的发展, 具有潜在的应用前景.

### 参 考 文 献

- 1 王永前, 赵连城. 高温形状记忆合金研究进展. 功能材料, 1995, 26(4): 377~379
- 2 褚幼义. 形状记忆合金在医学上应用研究的新动向. 医用生物力学, 1995, 10(2): 1~3
- 3 Peifang F L, Theodore K W. Nickel-titanium alloy electrode as a sensitive and stable LCEC detector for carbohydrates. Anal. Chem., 1994, 66: 2 775~2 782
- 4 郭德威, 樊春梅, 米亚炯等. L-半胱氨酸与铁镍锌铅离子配位反应的热力学. 化学研究与应用, 1993, 5(1): 75~78

## A Study on the Determination of Cysteine by Cathodic Stripping Voltammetry with Nickel-Titanium Alloy as Electrodes

Liu Bin Sun Xiangying Xu Jinrui

(Dept. of Appl. Chem., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

**Abstract** Nickel-titanium alloy was chosen to construct the electrodes owing to its surface characteristics of biocompatibility and electrochemical property. The Ni-Ti alloy electrodes were applied to cathodic stripping voltammetry for determining cysteine; and the mechanism of this method was discussed. While this method was used to determine cysteine, the results displayed a linear range of  $8.25 \times 10^{-7} \sim 8.25 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  and a relative standard deviation of 6.8%.

**Keywords** Ni-Ti alloy electrodes, cathodic stripping voltammetry, cysteine