

## ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ ОТКЛИК ЦИСТЕИНА НА ГРАФИТОВЫХ ЭЛЕКТРОДАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА

Перевезенцева Д. О.<sup>1</sup>, Горчаков Э. В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, ТПУ, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, кафедра общей и неорганической химии, Томск, Россия (634050, г. Томск, проспект Ленина, дом 30) [dop@tpu.ru](mailto:dop@tpu.ru)

<sup>2</sup> ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, ТПУ, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Инновационный научно-образовательный центр «Золото – платина», Томск Россия (634050, г. Томск, проспект Ленина, дом 30) [gorchakovedvard@mail.ru](mailto:gorchakovedvard@mail.ru)

Изучено электрохимическое поведение цистеина на графитовых электродах, модифицированных наночастицами золота методом циклической вольтамперометрии. Изучены условия регистрации электрокаталитического сигнала при окислении цистеина на графитовом электроде, модифицированном наночастицами золота. Сопоставлены особенности электроокисления цистеина на графитовых электродах, модифицированных наночастицами золота и из раствора  $\text{HAuCl}_4$ . Обнаружено, что модифицированные графитовые электроды наночастицами золота проявляют большую электрокаталитическую активность по отношению к цистеину, чем монокристаллы золота, из-за увеличения числа атомов на поверхности графитового электрода по сравнению с монокристаллами золота, катализирующих процесс окисления цистеина. Установлены метрологические характеристики электрокаталитического определения цистеина на графитовых электродах, модифицированных наночастицами золота и из раствора  $\text{HAuCl}_4$ . Графитовый электрод, электрохимически модифицированный из раствора  $\text{HAuCl}_4$ , позволяет определять до  $1 \cdot 10^{-8}$  М. Графитовый электрод, модифицированный наночастицами золота, позволяет снизить нижнюю границу определяемых содержаний цистеина до  $1 \cdot 10^{-12}$  М.

Ключевые слова: цистеин, графитовый электрод, наночастицы золота, вольтамперометрический метод.

## ELECTROCATALYTIC RESPONSE OF CYSTEINE AT GRAPHITE ELECTRODES MODIFIED WITH GOLD NANOPARTICLES

Perevezentseva D. O.<sup>1</sup>, Gorchakov E. V.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Tomsk Polytechnic University, department of General and Inorganic Chemistry Tomsk Russia (634050, Tomsk city, Lenin street, 30) [dop@tpu.ru](mailto:dop@tpu.ru)

<sup>2</sup> Tomsk Polytechnic University, Innovative scientific-educational centre «Gold-platinum», Tomsk Russia (634050, Tomsk city, Lenin street, 30) [gorchakovedvard@mail.ru](mailto:gorchakovedvard@mail.ru)

The electrochemical behavior of cysteine at a graphite electrodes modified with gold nanoparticles was studied by cyclic voltammetry. Specific feature of the electrooxidation of cysteine at a graphite electrodes modified with gold nanoparticles and at a graphite electrodes modified from solution  $\text{HAuCl}_4$ . The condition for the detection of an electrocatalytic signal in the oxidation of cysteine at the graphite electrode modified with gold particles were determined. It was found that graphite electrodes modified with gold nanoparticles are more electrocatalytic activity toward the oxidation of cysteine than single crystals of gold due to the increase in the number of atoms on the surface of the graphite electrode in comparison with single crystals of gold, which catalyze the oxidation process of cysteine. Performance characteristics of the electrocatalytic determination of cysteine at a graphite electrodes modified with gold nanoparticles were determined. The use of graphite electrode modified with gold nanoparticles reduces the detection limit for cysteine under to  $1 \cdot 10^{-12}$  M. A graphite electrode electrochemically modified with gold film from solution of  $\text{HAuCl}_4$ , allows to define up to a  $1 \cdot 10^{-8}$  M.

Key words: cysteine, graphite electrode, gold nanoparticles, voltammetry.

### Введение

Цистеин (2-амино-3-меркаптопропановая кислота) является серосодержащей заменимой аминокислотой, участвующей в метаболических процессах в живых организмах [2]. Нарушение содержания цистеина в биохимических циклах живых организмов приводит к возникновению различных патологических процессов, нервных, психических и других заболеваний. Разработка высокочувствительных методов определения цистеина в различных объектах является важной

задачей аналитической химии. В последнее время для определения цистеина все чаще используют электрохимические методы анализа благодаря их простоте, экспрессности и чувствительности. Электрохимическому определению цистеина на модифицированных электродах отдается все большее предпочтение, среди которых особое предпочтение уделяют электродам на основе переносчиков электронов. В качестве медиаторов используют различные соединения: чистые металлы, их сплавы и оксиды, комплексы металлов, полимеры и др. [5]. Например, модифицирование поверхности углеродсодержащего электрода оксидом рутения позволяет проводить определение цистеина с пределом обнаружения  $1 \cdot 10^{-7}$  М [7]. При модифицировании стеклоуглеродного электрода бинарной системой золото-иридий предел обнаружения цистеина составляет  $5 \cdot 10^{-8}$  М [6]. Использование наноразмерных частиц металлов в качестве модификаторов благодаря их специфическим свойствам позволяет повысить чувствительность определения и снизить предел обнаружения аминокислот [11]. Поэтому модифицирование поверхности углеродсодержащих электродов наночастицами металлов является актуальной задачей.

**Целью данной работы** являлось изучение возможности использования графитовых электродов, модифицированных наночастицами золота (ГЭ-Au<sub>-nano</sub>) для определения цистеина, и разработка чувствительного вольтамперометрического способа определения цистеина на ГЭ-Au<sub>-nano</sub> в водных растворах.

#### **Экспериментальная часть**

Все реактивы использовали аналитической чистоты, растворы готовили на бидистиллированной воде. Раствор цистеина готовили непосредственно перед измерениями.

Циклические вольтамперограммы регистрировали с помощью вольтамперометрического анализатора ТА-4 (ООО «ТомьАналит», г. Томск). В двухэлектродной ячейке в качестве рабочего электрода использовали графитовые электроды, модифицированные наночастицами золота (ГЭ-Au<sub>-nano</sub>) и из раствора H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> концентрацией 10 мг/л (ГЭ-Au). Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод. Вольтамперометрические измерения проводили на фоне 0,1 М NaOH.

Очистку поверхности графитового электрода (ГЭ) проводили механическим способом, используя фильтровальную бумагу.

Модифицирование поверхности ГЭ проводили следующим способом. Электрод помещают в электрохимическую ячейку, заполненную 10 мл 0,1 М раствора HCl и добавкой 0,1 мл золя золота, приготовленного по методике, описанной в [4]. При потенциале электролиза минус 1,0 В в течение 300 с проводили накопление золотых наночастиц на поверхности рабочего электрода. После модифицирования поверхности электрод вынимали из раствора,

ополаскивали бидистиллированной водой и помещали в электрохимическую ячейку с 0,1 М NaOH для вольтамперометрического определения цистеина.

### Результаты и их обсуждение

Золи золота – это сложные системы, состоящие из частиц сферической формы и окисленной формы металла. Размер наночастиц золота составляет 2–5 нм (рис.1).

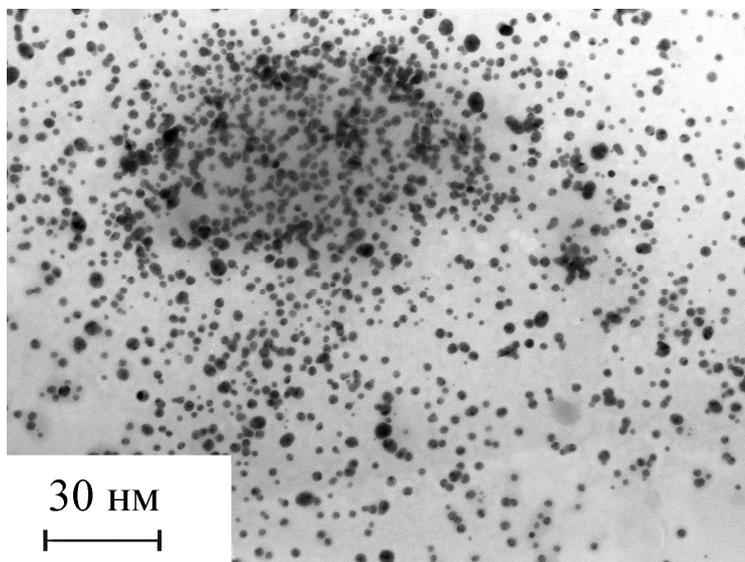


Рис. 1. Микрофотографии золотых наночастиц

Электрохимическое поведение цистеина изучали на немодифицированном ГЭ и ГЭ-Au в растворе фонового электролита 0,1 М NaOH методом циклической вольтамперометрии (рис. 2).

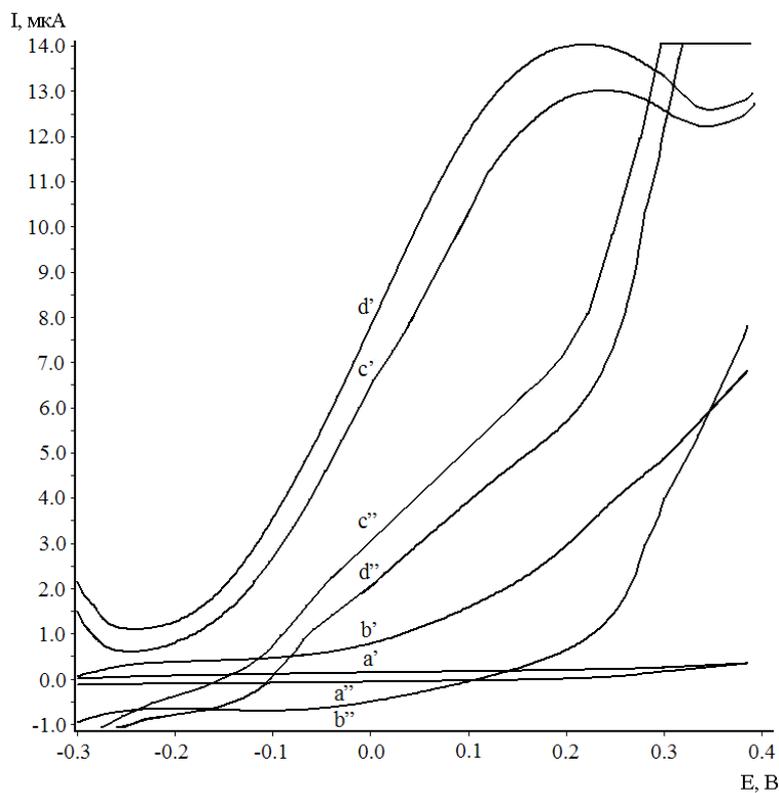


Рис.2. Циклические вольтамперограммы фонового электролита (a'a'') на ГЭ и (c'c'') на ГЭ-Au; цистеина (b'b'') на ГЭ, (d'd'') на ГЭ-Au. Условия: скорость развертки 0,1 В/с, 0,1 М NaOH,  $c_{\text{цистеина}} = 2 \cdot 10^{-8}$  М.

Циклические вольтамперограммы цистеина регистрировали на ГЭ-Au-<sub>nano</sub> (рис. 3).

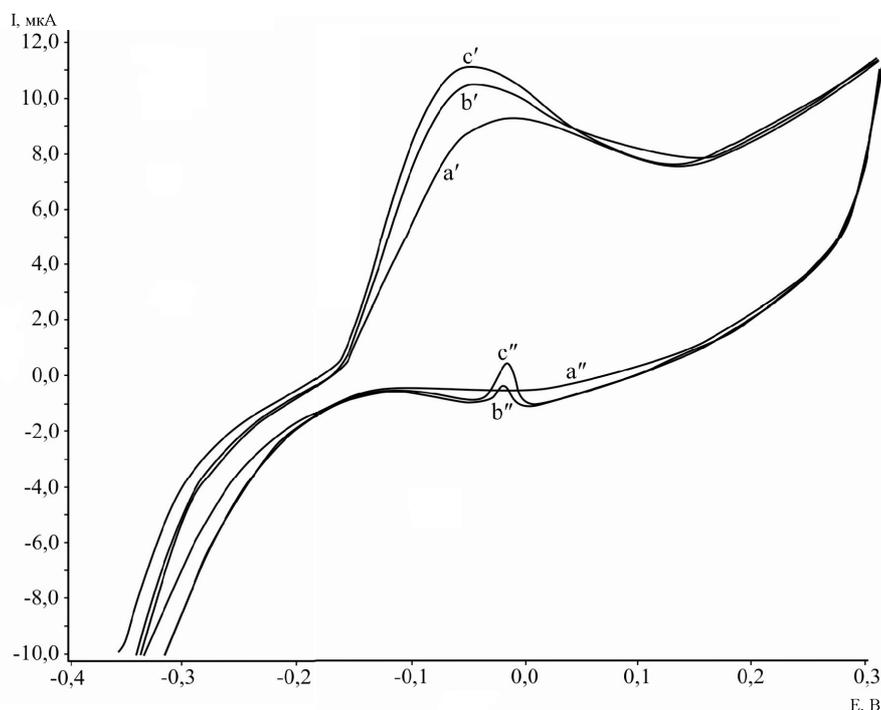


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы фонового электролита (a'a'') и цистеина  $c_{\text{цистеина}} = 2 \cdot 10^{-12}$  М (b'b'') и  $4 \cdot 10^{-12}$  М (c'c''). Условия эксперимента: 0,1 М NaOH, скорость развертки 0,1 В/с

Как видно из представленных рисунков, на анодной ветви циклической вольтамперограммы максимум наблюдается при потенциале  $E_a = 0,24$  В на ГЭ-Au (кривая c' рис. 2). На ГЭ-Au-<sub>nano</sub> наблюдается максимум при потенциале  $E_a = -0,05$  В (кривая a' рис. 3), что соответствует процессу образования оксида золота (III).

На катодной ветке циклической кривой катодный максимум наблюдается при потенциале  $E_k = -0,14$  В на ГЭ-Au (кривая c'' рис. 2). Появление же катодного максимума может быть обусловлено переходом свежесформованного гидратированного оксида золота  $Au_2O_3 \cdot nH_2O$  в адсорбированный монослой  $Au_2O \cdot nH_2O$  [10] в щелочной среде. На ГЭ-Au-<sub>nano</sub> наблюдается максимум при потенциале  $E_k = 0,05$  В (кривая a'' рис. 3), что соответствует образованию металлического золота. Как видно, анодный максимум, полученной на ГЭ-Au-<sub>nano</sub>, смещается в область отрицательных потенциалов на 0,2 В. Катодной максимум смещается в более положительную область потенциалов на 0,1 В. Смещение потенциала в область положительных потенциалов на ГЭ-Au-<sub>nano</sub> может быть связано с окислением наночастиц золота в щелочной среде, за счет увеличения активных центров на поверхности ГЭ-Au-<sub>nano</sub>, приводящего к снижению энергии активации.

Электрохимическое поведение золота, электроосажденного на ГЭ, достаточно сложно и включает образование на поверхности ГЭ оксо- и гидроксосоединений металла в различных степенях окисления: Au(OH), Au(OH)<sub>3</sub> или Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Как можно увидеть из рис. 2 (кривая с') и рис. 3 (кривая а'), максимумы на анодных ветвях циклических кривых, полученных на ГЭ-Au-nano и ГЭ-Au, могут быть отнесены к золоту в степени окисления +3 с образованием оксида металла Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по схеме [9, 10]:



Максимум на катодной ветви циклической кривой (рис.2 с'), полученный на ГЭ-Au, описывается схемой процесса [8]:



На ГЭ-Au-nano на катодной ветви наблюдается два максимума (рис. 3, кривая b'). Первый катодный максимум соответствует схеме (2). Второй максимум соответствует окислению оксида золота (I) до оксида золота (III) в щелочной среде [8], схема (3):



Процесс (3) реализуется в циклическом режиме при сканировании в области потенциалов от 0.8 до -0.4 В на ГЭ-Au-nano.

Цистеин неэлектроактивен на ГЭ в 0,1 М NaOH (кривые b'b", рис. 2). Цистеин проявляет электрохимическую активность в присутствии  $2 \cdot 10^{-8}$  М на ГЭ-Au. Максимум наблюдается при потенциале  $E_a = 0,24$  В на анодной ветви циклической кривой d' (рис. 2). Высота максимума окисления цистеина на ГЭ-Au увеличивается в 1,5 раза по сравнению с высотой максимума, соответствующего окислению модификатора. На ГЭ-Au-nano цистеин электрохимически активен в присутствии  $2 \cdot 10^{-12}$  М. Потенциал максимума цистеина смещается в область отрицательных значений потенциала (кривая b', рис. 3) и наблюдается при потенциале 0,1 В. Этот факт связан с увеличением активных центров на поверхности ГЭ-Au-nano по сравнению с монокристаллами золота, катализирующими процессы окисления цистеина. Высота максимума окисления цистеина на ГЭ-Au-nano увеличивается на 30 % по сравнению с высотой максимума, соответствующего окислению модификатора.

Процесс, происходящий на ГЭ-Au-nano, может быть отнесен к электрокаталитическому с адсорбционным вкладом в процесс электроокисления цистеина и регенерации каталитической исходной формы по схеме:



Положительный наклон зависимости  $I \sqrt{v} - \sqrt{v}$  указывает на адсорбционный вклад в процесс электрокаталитического окисления цистеина на ГЭ-Au-nano (рис. 4).

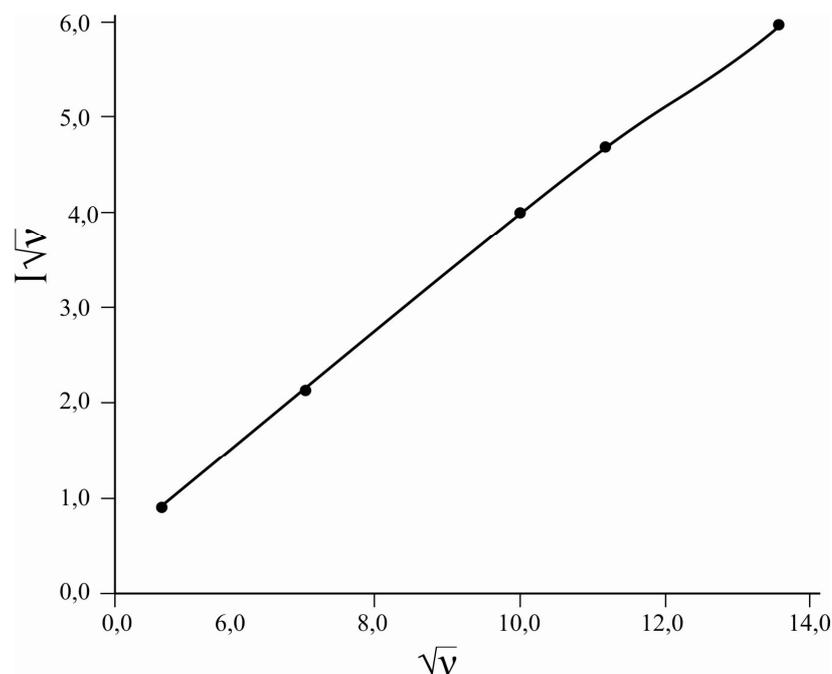


Рис. 4. Зависимость максимума тока окисления цистеина от скорости развертки на ГЭ-Au-nano  $C_{\text{цистеина}} = 4 \cdot 10^{-12}$  М

В присутствии  $2 \cdot 10^{-12}$  М и  $4 \cdot 10^{-12}$  М цистеина на ГЭ-Au-nano наблюдается обратный максимум при потенциале  $E_k = 0,0$  В на катодных ветвях циклических кривых b",c" (рис. 3).

Причина появления этого обратного максимума на ГЭ-Au-nano может быть связана с окислением оксида золота из низшей степени окисления  $Au_2O$  до  $Au_2O_3$ , аналогично процессу окисления  $Ag \rightarrow AgO$  в щелочном растворе [1], или процессом электровосстановления кислорода, катализируемого осадком на поверхности электрода [12].

Было обнаружено разовое увеличение тока анодного максимума цистеина на ГЭ-Au при концентрации цистеина  $2 \cdot 10^{-8}$  М. На ГЭ-Au-nano наблюдается нелинейное увеличение тока анодного максимума цистеина. Катодный обратный максимум линейно зависит от концентрации цистеина в области значений от  $2 \cdot 10^{-12}$  М до  $14 \cdot 10^{-12}$  М на ГЭ-Au-nano, которая представлена на рис. 5.

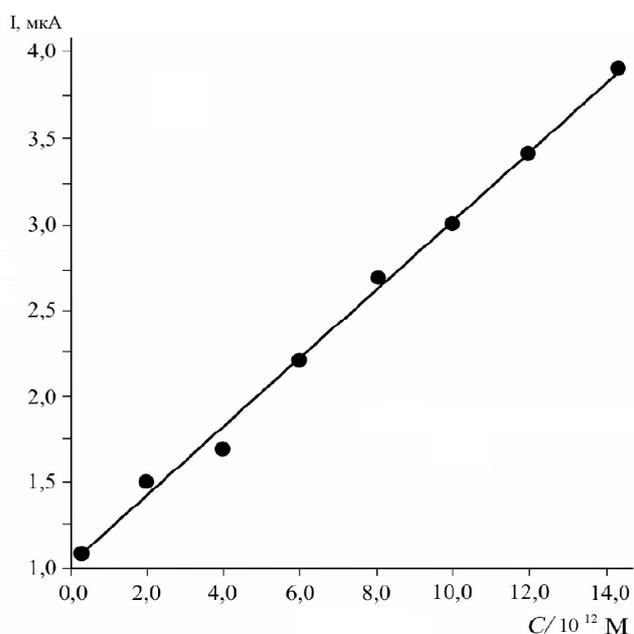


Рис. 5. Зависимость тока максимума окисления от концентрации цистеина на ГЭ-Au-nano в 0,1 М NaOH

Предел обнаружения цистеина по  $3\sigma$ -критерию равен  $6 \cdot 10^{-13}$  М. На основе полученных результатов был разработан вольтамперометрический способ определения цистеина в водных растворах на ГЭ-Au-nano [3].

#### Методика определения

10 мл 0,1 М NaOH раствора фонового электролита помещали в электрохимическую ячейку. Вольтамперограммы фонового электролита NaOH регистрировали методом циклической вольтамперометрии при следующих условиях: скорости развертки потенциала 0,1 В/с, в диапазоне изменения потенциала от -0,3 до 0,3 В. Затем в этот раствор добавляли аликвотную часть анализируемого раствора цистеина неизвестной концентрации. Полученный раствор перемешивали в течение 1 минуты и регистрировали циклические вольтамперограммы в аналогичных условиях. Далее в этот же раствор добавляли 0,02 мл  $1 \cdot 10^{-12}$  М стандартного раствора цистеина. Полученный раствор перемешивали в течение 1 минуты и регистрировали циклические вольтамперограммы. Каждую вольтамперограмму регистрировали по два раза. После измерения вольтамперограмм образца и добавки в области потенциалов от 0,1 до -0,1 В регистрировали максимум. По разности высот проводили расчет содержания цистеина в водных растворах.

#### Выводы

1. Таким образом, ГЭ-Au-nano может быть использован для вольтамперометрического определения цистеина в водных пробах. Использование ГЭ-Au-nano позволяет повысить чувствительность определения цистеина по сравнению с ГЭ-Au на четыре порядка. Увеличение чувствительности определения цистеина на ГЭ-Au-nano связано с увеличением числа атомов на

поверхности ГЭ по сравнению с монокристаллами золота, катализирующими процесс окисления цистеина.

2. Обнаружен обратный максимум на катодной ветви циклической кривой на ГЭ-Au-<sub>нано</sub>. Линейная зависимость тока обратного максимума от концентрации цистеина наблюдается в области  $(1-14) \cdot 10^{-12}$  М с пределом обнаружения  $0,6 \cdot 10^{-12}$  М в 0,1 М NaOH.

### Список литературы

1. Брайнина Х. З. и др. Аномальные электрохимические явления на поверхности серебра и его оксидов // Электрохимия. – 1981. – Т. 17. – №3. – С. 400-405.
  2. Дэвени Т., Гергей Я. Аминокислоты, пептиды и белки. – М.: Мир, 1976. – 364 с.
  3. Заявка на патент РФ № 2011120884, 24.05.2011.
  4. Коршунов А. В., Перевезенцева Д. О., Коновчук Т. В., Миронец Е. В. Влияние дисперсного состава зольей серебра и золота на их электрохимическую активность // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 3. – С. 6-13.
  5. Шайдарова Л. Г., Будников Г. К. Химически модифицированные электроды на основе благородных металлов, полимерных пленок или их композитов в органической вольтамперометрии // Журнал аналитической химии. – 2008. – Т.63. – № 10. – С. 1014-1036.
  6. Шайдарова Л. Г. и др. Электрокаталитическое окисление и проточно-инжекционное определение на стеклоуглеродном электроде, модифицированном бинарной системой золото-иридий // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т.81. – № 6. – С. 949-954.
  7. Шайдарова Л. Г., Зиганшина С. А., Будников Г. К. Электрокаталитическое окисление цистеина и цистина на угольно-пастовом электроде, модифицированном оксидом рутения (IV) // Журнал аналитической химии. – 2003. – Т.58. – С. 640-645.
  8. Burke L., Lyons M. // Modern aspects of electrochemistry. № 18. / Ed. R. White, J. Bockris, B. Conway. – Plenum Press, N. Y. – 1986. – P. 169-182.
  9. Burke L, Nugent P. The electrochemistry of Gold: I the redox behavior of metal in aqueous media. // Gold Bull. – 1997. – Vol. 30. – P. 43-53.
  10. Burke L. D., Nugent P. F. The electrochemistry of gold: II The electrocatalytic behavior of the metal in aqueous media gold bull. – 1998. – Vol. 31. – P. 39-50.
  11. Compton R. G. The use of nanoparticles in electroanalysis: a review. Anal. Bioanal. Chem. – 2006. – Vol. 384. – P. 601-619.
  12. Korshunov A. V., Yosypchuk B., Heyrovsky M. Voltammetry of aqueous chloroauric acid with hanging mercury drop electrode. // Collect. czech. chem. Commun. – 2011. – Vol. 76. – P. 929-936.
- Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы «Разработка технологий получения всех биоактивных и биорезистентных материалов для медицины» (шифр 3.10.2012).

**Рецензенты:**

Ковалева Светлана Владимировна, д.х.н., профессор, зав. каф. неорганической химии ТГПУ, биолого-химический факультет Томского государственного педагогического университета, г. Томск.

Ильин Александр Петрович, д.ф.-м.н., профессор, и.о. зав. каф. общей и неорганической Института физики высоких технологий ТПУ, Институт физики высоких технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета, г. Томск.