

对乙酰氨基酚在导电聚合物修饰电极上的电化学行为及其伏安测定

汪振辉*, 张永花, 周漱萍

(河南师范大学化学与环境科学学院, 河南省高校环境科学与工程重点学科开放实验室, 河南 新乡 453002)

摘要: 目的 研制具分子识别功能的导电聚合物修饰电极及其电化学性质, 建立对乙酰氨基酚(ACOP)测定方法。方法 以吡啶橙单体在玻碳电极(GCE)表面用电化学方法制备聚吡啶橙(POAO)修饰电极。结果 GCE表面形成了导电 POAO 聚合膜, 对 ACOP 有明显的分子识别和电催化功能, 使 ACOP 的氧化过电位降低 128 mV。结论 POAO 电极稳定耐用, 寿命至少 3 个月, 可用于药物制剂中 ACOP 的定量测定。

关键词: 对乙酰氨基酚; 聚吡啶橙修饰电极; 伏安法

中图分类号: R917.72; TQ460.72

文献标识码: A

文章编号: 0513 - 4870(2001)11 - 0840 - 04

电极材料是电化学研究中的重要因素之一。基体电极表面经化学修饰后, 导入的某种特定功能性基团, 对其响应物具有分子识别功能, 因而改变了传统电极的电化学性质, 使其在化学和生物学等领域中的应用日趋广泛。导电聚合膜电极, 因有良好的稳定性、催化活性和高选择性等优点, 显示出广泛的应用前景。

对乙酰氨基酚(ACOP, 扑热息痛)是一种常见的解热镇痛药。因其对胃肠道刺激作用小, 解热镇痛作用缓和持久, 安全有效, 故临床上应用较为广泛。目前, 用电化学方法测定 ACOP 的报道^[1-7]不多。作者^[8]曾用碳糊电极测定了 ACOP, 但迄今未见用聚合物化学修饰电极测定的报道。本文报道用 POAO 修饰玻碳电极多阶半微分伏安法测定 ACOP。ACOP 在裸玻碳电极上的电极反应为完全不可逆过程, 有较高的氧化过电位, 而本文研制的聚合物电极对 ACOP 有明显的电催化和分子识别作用, 在此电极上 ACOP 的电极反应表现出完全可逆过程, 氧化过电位降低了 128 mV, 而且大大提高了测定的灵敏度。用于多种药物制剂中 ACOP 的测定, 均获得满意结果。

材料与 方法

仪器和试剂 XJP-821(B)型新极谱仪(中国科

学院长春应用化学研究所, 江苏电分析仪器厂), 3086X Y 型函数记录仪(四川仪表厂), CS501 型超级恒温器(重庆实验设备厂)。三电极体系: 自制的 POAO 修饰电极为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂电极为对电极。

ACOP(中国药品生物制品检定所)用无水乙醇配制成 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的储备液, 吡啶橙(Fluka 进口分装), 其他试剂均为分析纯, 实验用水为去离子二次重蒸水。

POAO 修饰电极的制备 将玻碳电极依次在 $0.3 \mu\text{m}$ 和 $0.05 \mu\text{m}$ 的湿润 Al_2O_3 上抛光成镜面, 用纯水超声清洗 5 min 后, 放入 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 中浸泡清洗数分钟, 取出后用二次水淋洗干净, 待用。以玻碳电极为基体电极, 在 $3.24 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 吡啶橙($0.033 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4$ - Na_2HPO_4 缓冲液中, 静止条件下, 采用三电极体系, 在 $-0.2 \text{ V} - 1.5 \text{ V}$ 电位范围内, 以 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫速, 循环 10 周取出, 二次水淋洗后, 在 pH 7.4 的 PBS 缓冲液中 $0 - 1.5 \text{ V}$ 电位范围内循环扫描活化一定时间, 然后以二次水淋洗, 用滤纸吸干, 室温下保存即可。

测试方法 在 10 mL 量瓶中加入一定量 ACOP, 用 pH 5.0 的 NaAc-HAc 缓冲液稀释至刻度, 摇匀, 移至电解池中, 电位从 0.2 V 开始阳极化扫描, 记录 0.48 V 处(vs SCE)的 2.5 次微分峰电流(ep'')。

每次扫描结束后, 将电极置于 PBS 缓冲液中循环扫至无峰, 即可更新电极表面, 使电极有良好的重现性。

结果与 讨论

1 ACOP 的循环伏安特性

收稿日期: 2001-02-26.

基金项目: 河南省自然科学基金资助课题(994031300, 2000150034).

作者简介: 汪振辉(1950-), 男, 教授.

* Tel: (0373) 3326184, Fax: (0373) 3325971,

E-mail: wang728 @public .xxptt .ha .cn

图1是ACOP分别在POAO修饰电极和裸电极上的循环伏安曲线。由图1曲线b可见ACOP在裸电极上,为典型的不可逆电极过程。但当以POAO修饰电极为工作电极,其循环伏安曲线上出现一对可逆的氧化还原峰(图1曲线a),氧化峰电位为0.48 V,与裸电极相比负移了0.13 V,明显降低了ACOP的氧化过电位。还原峰电位在0.45 V处, ΔE_p 仅为0.03 V,可见POAO修饰电极显著改善了ACOP电极反应的可逆性。由图1曲线a还可看出ACOP的氧化峰电流较其还原峰电流大,可能因为ACOP分子中的 π 电子云与聚合物电极表面相互作用,使反应物的吸附比其产物强的结果。ACOP与POAO电极表面的相互作用,不同于裸电极,这是因为制备电极时,电化学氧化使吡啶橙(化学名为3,6-双(二甲氨基)吡啶氯化锌盐)分子产生自由基并引发聚合,在电极表面形成功能性的导电膜。与裸电极相比,表面聚合膜排挤出原在双电层中介电常数较高的水分子,使介电常数降低,双电层厚度增加,电容减小,对有机物的吸附电位变宽。此外,由于聚合膜与ACOP有相似的结构,而表现出分子识别性。因此,图1曲线a的氧化电流明显大于产物的还原电流。0.48 V处的氧化峰电流随ACOP浓度的增加而线性增大,可用于定量测定。

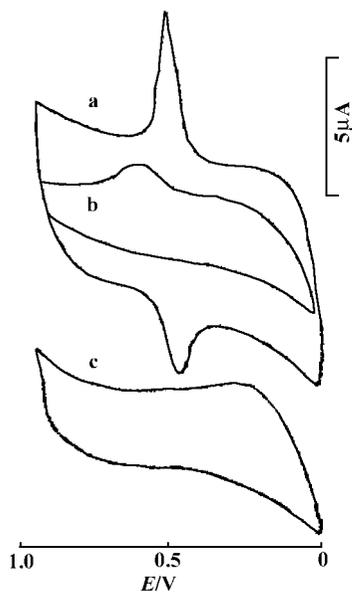


Figure 1 Cyclic voltammograms of acetaminophen (ACOP)

a. Poly (acridine orange) (POAO) modified electrode + $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ACOP; b. Bare glassy carbon electrode + $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ACOP; c. POAO modified electrode in base solution. Scan rate: $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; Base solution: NaAc-HAc buffer solution of pH 5.0

2 ACOP的微分伏安特性

多阶半微分伏安法改善了传统线性扫描伏安技术,微分阶次越高,其灵敏度就越高,且分辨率越好。ACOP的2.5次微分伏安曲线如图2所示。可见,在同样条件下,POAO修饰电极上测得的 ep'' ,是GCE所测值的105倍。说明修饰电极表面由于聚合上特殊的功能团,聚合膜不仅对ACOP的电氧化有明显的电催化,而且对其电流响应非常灵敏。

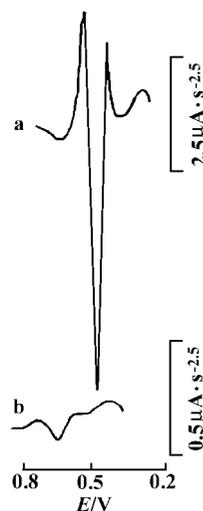


Figure 2 2.5th order derivative voltammograms of ACOP a. POAO modified electrode + $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ACOP; b. Bare glassy carbon electrode + $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ACOP. Other conditions are the same as in Figure 1

3 实验条件的选择

介质的pH值对峰电流和峰电位均有一定影响。在pH 1.81 - 11.98范围内,ACOP在POAO电极上均有响应,但其峰电流随pH增大而降低;pH 1.81 - 5.05,峰电流较稳定,因此,本实验选择介质pH 5.02。峰电位随pH增大而负移,说明有质子参与了电极反应。在pH 1.81 - 11.98,峰电位 E_p 与pH呈良好的线性关系,回归方程为 $E_p(\text{V}) = 0.7578 - 0.04575\text{pH}$,相关系数为0.9955。由于ACOP在POAO电极上表现出良好的可逆性(图1),由公式 $\Delta E_p = 2.2RT/nF$,电子数 $n = 2.2RT/\Delta E_p \cdot F$,即: $n = 55/\Delta E_p$ (测试温度为 18°C), $\Delta E_p = 30 \text{ mV}$,算得 $n = 1.83 \approx 2$; E_p - pH线性方程 $E_p(\text{V}) = 0.7578 - 0.04575\text{pH}$,其斜率为-0.04575,故求得质子转移数 $m = 2$ 。由此可见,ACOP在POAO修饰电极上的反应为两质子、两电子的可逆过程。因此,循环伏安图中0.48 V处的氧化电流,是由于ACOP在POAO电极上氧化生成对亚胺基苯醌,0.45 V处的还原峰是

对亚胺基苯醌又还原成 ACOP 所致。

固定底液 pH 5.02 左右,分别比较了 POAO 修饰电极在 Britton-Robinson (B. R.), $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-NaOH}$, NaAc-HAc , $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硼酸和 $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$ 等多种底液中对 ACOP 的响应情况,发现在 NaAc-HAc 缓冲液中,峰电流最大,故实验选择 pH 5 的 NaAc-HAc 缓冲液为支持电解质。

固定 ACOP 的浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,比较了不同起始电位下,对 ACOP 氧化峰电流的影响情况。由于 ACOP 在 POAO 电极上的电化学反应为完全可逆过程,因此起始电位在 $-0.3 - 0.3 \text{ V}$ 间变化对峰电流影响不大,故一般选择 0.2 V 为起扫电位。

ACOP 的峰电流随扫描速度 (v) 的变化而变化。当其浓度较高 (如 $> 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 时,常规峰电流 $i_p \propto v^{1/2}$,电极过程表现为扩散过程;其浓度 $< 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 $i_p \propto v$,电极过程表现出明显的吸附性。虽然在 POAO 电极上,ACOP 的氧化过电位降低了 0.13 V ,修饰电极具有电催化性质。但是当 ACOP 浓度较低时,由扩散而产生的催化电流小至可以忽略,而 ACOP 在电极表面吸附引起的氧化峰电流,则是其主要部分。当扫速达到 $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,峰形发生变形,基线不稳,故选择电位扫描速度为 $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

温度对 ACOP 氧化峰电流有明显影响,当 ACOP 浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、温度在 $12^\circ\text{C} - 50^\circ\text{C}$ 变化时,峰电流随温度升高而下降,此区间的平均温度系数为 $-1.12 \text{ \%}/^\circ\text{C}$,这是有机化合物在电极表面的吸附特征。

对 $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ACOP 分别进行测定,相对标准偏差为 3.1 \% ($n=8$),说明修饰电极重现性良好。电极在室温下,于干燥无尘处保存,使用至少 3 个月其电化学性能不变。

4 伏安响应关系

在上述选择的最佳条件下, ep'' 与 ACOP 的浓度在 $1.0 \times 10^{-8} - 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.0 \times 10^{-7} - 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内呈良好的线性关系,线性回归方程分别为: $i_p (\mu\text{A}\cdot\text{s}^{-2.5}) = 0.12033 + 0.03767 \times 10^8 C$ 和 $i_p (\mu\text{A}\cdot\text{s}^{-2.5}) = 0.30333 + 0.16934 \times 10^7 C$,相关系数分别为 0.9982 和 0.9985 ,检出限为 $5.0 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,与文献方法^[8]相比,本文方法的灵敏度提高了至少一个数量级。

POAO 修饰电极有良好的抗干扰能力。控制相对误差为 $\pm 5 \text{ \%}$,在上述实验条件下,柠檬酸、酒石酸

等不干扰测定,至少 200 倍的乳酸、葡萄糖、 α -丁氨酸、丝氨酸不干扰测定,100 倍的 L-半胱氨酸、30 倍的 L-酪氨酸亦不干扰测定。抗坏血酸 (AA) 在此电极上氧化峰电位为 0.15 V ,与 ACOP 的氧化峰电位分开达 328 mV ,大量 AA 存在时,不干扰 ACOP 的定量测定。

5 回收率实验及样品测定

准确称取一定量研细的样品,用无水乙醇溶解,定容于 50 mL 量瓶中,充分振摇后,静置一段时间,取一定量上层清液,再经适当定量稀释,其余步骤按测定方法,用标准加入法进行定量测定。回收率和样品测定结果见表 1、2。

Table 1 Recovery tests of ACOP ($n=5$)

Tablet	Content/ μg	Added/ μg	Found/ μg	Recovery/ %
Acetaminophen	3.98	4.53	8.52	100.2
Quick common cold infantile	6.92	7.56	14.47	99.9
Antipyretic infantile	5.25	6.05	11.39	101.5
Vitamin C Yinqiao	1.65	3.02	4.65	99.3

Table 2 Determination results of acetaminophen (ACOP) ($n=11$)

Tablet	Chinese pharmacopoeia method / mg	This method/ mg	RSD/ %
Acetaminophen	300	298	3.6
Quick common cold infantile	75	72	4.3
Antipyretic infantile	120	119	5.1
Vitamin C Yinqiao	-	43	5.3

由表中数据可见,用本文研制的 POAO 聚合膜为工作电极所测得的结果,与中国药典方法所测值基本一致,没有显著性差别。POAO 聚合膜作为一种电极材料,不仅改变了传统电极电子授受的单一作用,而且聚合膜的特殊结构,对反应物有分子识别功能,加速了膜上的电子传导速度,明显减小了氧化过电位,表现出电催化性质。

REFERENCES:

[1] Liang YA, Sun JH. Determination of paracetamol by first-derivative differential pulse polarography [J]. *Chin J Anal Chem* (in Chinese), 1994, 22(4): 359 - 362.

[2] Yang YF. Simultaneous voltammetric determination of acetophenetidin, aminopyrine, acetaminophenol and aminophenol on a glassy carbon electrode [J]. *Chin J Anal Chem* (in Chinese), 1999, 27(3): 346 - 349.

[3] Li JH, Dong SJ, Wang EK. Permselectivity of 4-alkanethiol monolayer modified gold electrode [J]. *Chem Res Chin Univ*

- (in Chinese) , 1996 ,12(4) :340 - 347 .
- [4] Erdogdu G, Karagözler AE. Investigation and comparison of the electrochemical behavior of some organic and biological molecules at various conducting polymer electrodes [J]. *Talanta* , 1997 ,44(11) :2011 - 2018 .
- [5] Zen JM, TingYS. Simultaneous determination of caffeine and acetaminophen in drug formulations by square-wave voltammetry using a chemically modified electrode [J]. *Anal Chim Acta* , 1997 ,342(2 - 3) :175 - 180 .
- [6] Atta NF, Galal A. Electrochemistry and detection of some organic and biological molecules at conducting poly (3-methylthiophene) electrodes [J]. *Biosens Bioelectron* , 1991 ,6(4) :333 - 341 .
- [7] Huang SS, Tang H, Li BF. Electrochemistry of electropolymerized tetra (p-aminophenyl) porphyrin nickel film electrode and catalytic oxidation of acetaminophen [J]. *Mikrochim Acta* , 1998 ,128(1 - 2) :37 - 42 .
- [8] Wang ZH, Wei YL, Zhou SP. 2.5th order differential adsorptive stripping voltammetry determination of paracetamol with a carbon paste electrode [J]. *J Qingdao Inst Chem Technol* (in Chinese) , 1996 ,17(Suppl) :219 - 220 .

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF ACETAMINOPHEN AT POLY(ACRIDINE ORANGE) MODIFIED ELECTRODE AND ITS DETERMINATION BY VOLTAMMETRY

WANG Zhen-hui , ZHANG Yong-hua , ZHOU Shu-ping

(College of Chemistry and Environmental Science , Henan Normal University , Xinxiang 453002 , China)

ABSTRACT: **AIM** To study the conducting polymer modified electrode which has the molecule recognition characteristics . A novel method for the determination of acetaminophen (ACOP) was established using this polymer electrode . **METHODS** The acridine orange as monomer, the poly (acridine orange) (POAO) modified electrode was polymerized on a glassy carbon electrode by cyclic voltammetry . The polymer electrode used as working electrode , ACOP was determined by multiple semi-differential voltammetry . **RESULTS** The POAO modified electrode showed molecular recognition and electrocatalysis characteristics for ACOP , the oxidative overpotential of ACOP could be decreased by 128 mV . **CONCLUSION** The life of the modified electrode was three months , and it can be used for the determination of ACOP in pharmaceutical preparations .

KEY WORDS: acetaminophen ; poly (acridine orange) modified electrode ; voltammetry