

# 用油/水界面伏安法测定乙酰螺旋霉素

范瑞溪 吴莹 顾雪芳 陈志芳

(苏州大学化学系, 苏州 215006)

**提要** 在0.1 mol/L CdCl<sub>2</sub>-0.005 mol/L 四苯砷四苯硼体系中,用半微分循环伏安扫描,显示了良好的乙酰螺旋霉素络合推动 Cd<sup>2+</sup> 离子在界面传递的伏安波。其特性与常规半微分极谱波类似。 $\Delta_{w\psi}^0$  随乙酰螺旋霉素的浓度增加向阴极方向移动。 $e_0$  与乙酰螺旋霉素的浓度呈线性相关,线性范围为29~437 U/ml,检测限为7 U/ml。重现性的相对标准偏差为3%左右,回收率为97~102%。与生物法相比,测定样品结果的相对误差在±1%以内。

**关键词** 乙酰螺旋霉素;油/水界面;半微分伏安法

乙酰螺旋霉素是大环内酯类抗生素,微溶于水,溶于硝基苯等有机溶剂<sup>(1)</sup>,常用生物法测定。油/水界面伏安法是研究离子或电子在界面传递行为的电化学方法,用于某些抗生素的测定已有报道<sup>(2~7)</sup>。本法探讨了乙酰螺旋霉素络合推动 Cd<sup>2+</sup> 离子在水(W)/硝基苯(NB)界面传递的特性和测定乙酰螺旋霉素的方法。实验表明,在0.1 mol/L CdCl<sub>2</sub>和0.005 mol/L 四苯砷四苯硼(TPAsTPB)体系中,用半微分伏安扫描,显示良好的传递伏安波。

## 实 验 部 分

具有正反馈的四电极半微分循环伏安仪为实验室自制;LZ3-204型 X-Y 函数记录仪为上海大华仪表厂产。四电极电解池自制<sup>(4)</sup>,界面面积为1.50 cm<sup>2</sup>,Pt 为辅助电极,Ag/AgCl 为参比电极。

试剂为分析纯。硝基苯经重蒸馏。TPAsTPB 是将等摩尔比的氯化四苯砷(TPAsCl, 瑞士)与四苯硼钠(上海试剂一厂)混合,得白色沉淀,过滤和洗涤,经50℃干燥备用。乙酰螺旋霉素由苏州第二制药厂提供。标准溶液和样品分别配成一定浓度的硝基苯溶液。水相溶液皆用二次蒸馏水配制。

电解池装置见图1。测定方法:取定体积的0.005 mol/L TPAsTPB 硝基苯溶液于电解池,油相参比液为0.01 mol/L TPAsCl 水溶液,水相参比液与水相皆为0.1 mol/L CdCl<sub>2</sub>。油相辅助电极支管中为1.0 mol/L MgSO<sub>4</sub>水溶液,水相辅助电极套管中与水相同。待两相接触达平衡后,调节正反馈电位器至函数记录笔尚未振荡为止,以补偿两参比电极间残留的 iR 降。扫描记录伏安曲线。把乙酰螺旋霉素硝基苯溶液加入油相,待平衡后再记录相应的伏安曲线。测量电位以“TATB”表示<sup>(8)</sup>。

## 结果和讨论

### 伏安曲线的特性

油/水界面伏安法是记录电流—界面电位曲线的电化学分析法。图2(1)是0.1 mol/L CdCl<sub>2</sub>—0.005 mol/L TPAsTPB体系的极化界面半微分循环伏安曲线,界面仅有残余电流通过。当油相中含乙酰螺旋霉素(L)后,“电位窗”内出现了离子的传递峰[图2(2)]。可见该峰是由乙酰螺旋霉素络合推动 Cd<sup>2+</sup> 离子在水/硝基苯界面传递的结果,简式表示为:

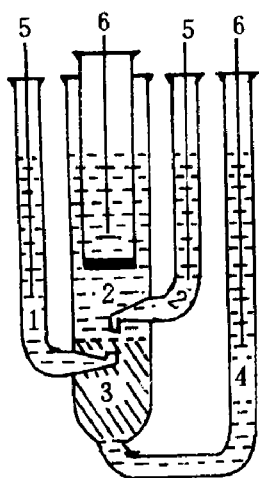


Fig 1 The electrolytic cell. 1. Luggin capillary on the side of oil phase; 2. Aqueous phase and Luggin capillary; 3. Nitrobenzene phase; 4. The tube of auxiliary electrode on the side of oil phase; 5. Ag/AgCl reference electrodes; 6. Platinum auxiliary electrodes.

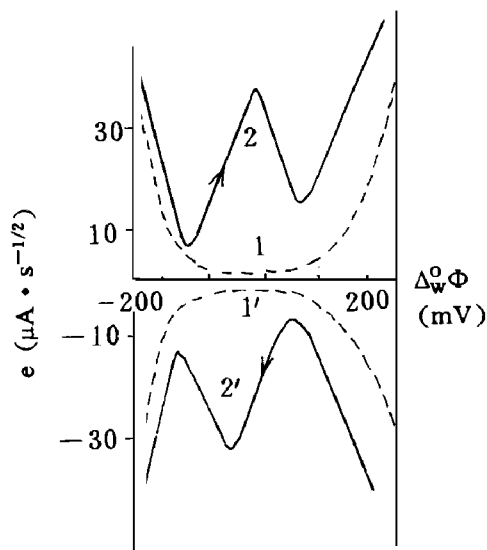


Fig 2 Semi-differential cyclic voltammograms of acetylspiramycin. 0.1 mol/L CdCl<sub>2</sub>(W)—0.005 mol/L TPAsTPB(NB). Concentration of acetylspiramycin (U/ml): 1 and 1'. 0; 2 and 2'. 131. 1 and 2. Cathodic waves; 1' and 2'. Anodic waves.

半微分伏安峰的特性如下:

1. 半微分峰电流  $e_p$  与扫描速度  $v$  成正比(图3A)。
2. 阴阳极半微分峰电势  $\Delta_w^0 \psi_p$  基本一致,但随硝基苯相中乙酰螺旋霉素的浓度增加,峰电势向阴极方向移动。
3.  $e_{pc}$  与  $e_{pa}$  随硝基苯相中乙酰螺旋霉素的浓度增加而呈良好的线性相关(图3B),线性范围为29 U/ml~437 U/ml(U 为生物效价),检测限为7 U/ml。

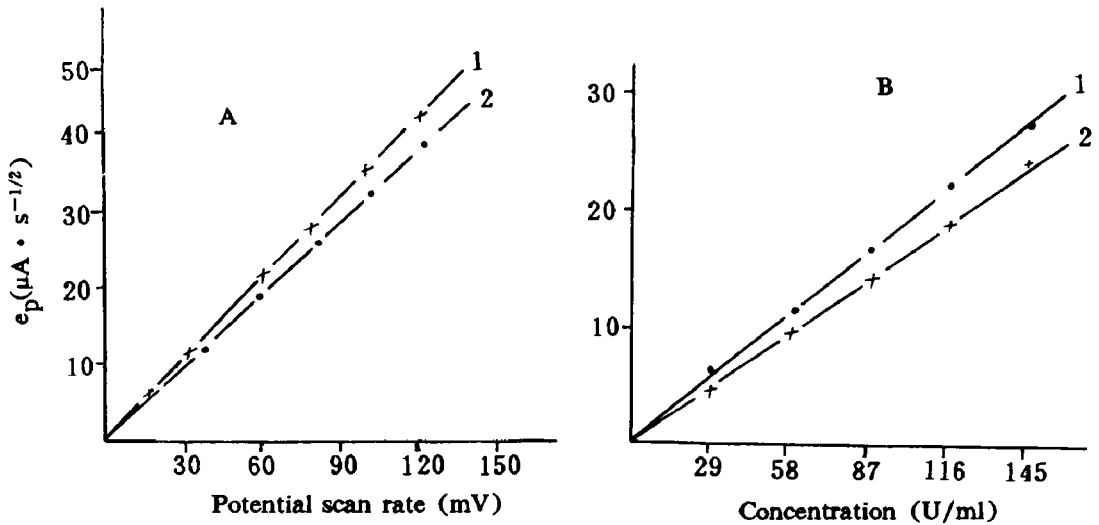


Fig 3 Relation of  $e_p$  to the potential scan rate (A) and to acetylspiramycin concentration (B). 1. Cathode; 2. Anode.

4. 阴阳极半微分伏安波的半峰宽为115 mV左右,都大于 $3.52 RT/(nF)$ 理论值。这表明 $Cd^{2+}$ 离子与乙酰螺旋霉素所形成的络合物的络合比大于1:1。有关这方面的内容将另文讨论。

以上结果表明:乙酰螺旋霉素推动 $Cd^{2+}$ 离子在W/NB界面的传递过程,是受乙酰螺旋霉素的扩散所控制的,传递过程是一准可逆态。

Tab 1 Reproducibility tests ( $n=5, \bar{x} \pm s$ )

C (U/ml)	Peak height (mm)	RSD (%)
24	$5.1 \pm 0.11$	2.2
44	$10.2 \pm 0.20$	2.0
64	$14.5 \pm 0.22$	1.5
83	$18.5 \pm 0.50$	2.7
106	$23.7 \pm 0.35$	1.5

### 乙酰螺旋霉素的定量测定

#### 重现性试验

取5个不同浓度的样品,在相同实验条件下连续测定5次,所得峰值的相对标准偏差在3%以内(表1)。

#### 回收率试验

取一定量的乙酰螺旋霉素样品,加入不同量的标准样品,进行回收率试验,结果列于表2。10次测定的平均回收率为99.58%。

Tab 2 Recovery tests

Added (U)	Found (U)	Recovery (%)	Added (U)	Found (U)	Recovery (%)
34.93	34.29	98.20	34.93	34.93	100.0
69.86	70.50	100.9	69.86	71.13	100.8
104.8	102.3	97.60	104.8	102.9	98.20
139.7	141.6	101.4	139.7	138.5	99.10
174.7	173.4	99.30	174.7	175.3	100.3

### 样品的测定

称取一定量乙酰螺旋霉素样品,溶于硝基苯。在前述实验条件下,用连续多次测定的方法,从工作曲线求得各次测定的量,再计算全样的生物效价。所测五个样品的结果列于表3。各样品10次测定的相对标准偏差在 $\pm 2\%$ 以内。若以生物法为实验室值相比较,并用t检验法检验,两者之间无显著性差异。

**Tab 3 Determination results of acetylspiramycin samples ( $n = 10, \bar{x} \pm s$ )**

Batch No.	Biological method	Semi-differential cyclic voltammetry	
	(U/mg)	(U/mg)	RSD(%)
920519A	1286	1291 $\pm$ 15.3	1.19
920519B	1267	1264 $\pm$ 15.4	1.22
920520A	1286	1275 $\pm$ 19.4	1.52
920520B	1301	1305 $\pm$ 11.1	0.85
091065	1246	1249 $\pm$ 10.5	0.84

### 参 考 文 献

- 1 抗菌素编写组. 抗菌素生物物理化学性质. 北京:人民卫生出版社,1981:607~609.
- 2 Koryta J. Electrochemical polarization phenomena at the interface of two immiscible electrolyte solutions. *Electrochim Acta* 1988;33:189.
- 3 Wang E and Sun Z. Development of electroanalytical chemistry at the liquid-liquid interface. *Trend Anal Chem* 1988;7:99.
- 4 Fan RX and Chang YF. The voltammetric behavior of mydecamycin at the interface between water and nitrobenzene. *J Electroanal Chem* 1988;256:207.
- 5 范瑞溪,等. 油/水界面半微分循环伏安法测定麦迪霉素的研究. 分析化学 1990;18:912.
- 6 Fan RX and Di JW. Study of the voltammetric behavior of josamycin across the water—nitrobenzene interface. *J Electroanal Chem* 1992;324:107.
- 7 Koryta J, et al. Determination of monensin by voltammetry at the interface between two immiscible electrolyte solutions. *Anal Lett B* 1982;15:1685.
- 8 Koryta J. Electrochemical polarization phenomena at the interface of two immiscible electrolyte solutions. *Electrochim Acta* 1984;29:445.

## DETERMINATION OF ACETYLSPIRAMYCIN BY VOLTAMMETRY AT OIL/WATER INTERFACE

RX Fan, Y Wu, XF Gu and ZF Chen

*(Department of Chemistry, Suzhou University, Suzhou 215006)*

**ABSTRACT** The voltammetric behavior of acetylspiramycin at water—nitrobenzene interface have been studied by semi-differential cyclic voltammetry. The experimental results showed that acetylspiramycin facilitated the transfer of  $\text{Cd}^{2+}$  ions in the system of 0.1 mol/L  $\text{CdCl}_2$  (water)—0.005 mol/L tetraphenylarsonium—tetraphenylborate (TPAsTPB) (nitrobenzene, NB) and the characteristics of the voltammogram are the same as those of normal neopolarography. The peak current is directly proportional to the concentration of acetylspiramycin (NB) in the range of 29~437  $\mu\text{g/ml}$  and the relative standard deviation is about 2%. No significant difference was found as compared with the biological method.

**Key words** Acetylspiramycin; Semi-differential cyclic voltammetry; Oil/water interface