基于层层自组装技术的对乙酰氨基酚药物电化学传感器研究

茹慧瑛¹,徐芬^{1*},孙立贤^{2*},刘青山³,刘娜¹

(1. 辽宁师范大学化学化工学院, 辽宁 大连 116029; 2. 中国科学院大连化学物理研究所材料热化学研究组,
 辽宁 大连 116023; 3. 中国科学院大连化学物理研究所离子液体研究组, 辽宁 大连 116023)

摘要:本文利用层层自组装技术制备了一种新型的 Nafion/GNPs/RTIL/MWNTs/GC 电极。利用循环伏安法研 究对乙酰氨基酚 (ACOP) 在该修饰电极上的电化学特性。结果表明: ACOP 在裸 GC 电极上表现为不可逆的电极 过程,而在 Nafion/GNPs/RTIL/MWNTs/GC 电极上表现为很好的可逆性,氧化峰电位由 0.562 V 移至 0.413 V,具有 0.149 V 的电位降;其还原峰电位为 0.384 V,峰电位差仅为 29 mV。该修饰电极与 MWNTs/GC 电极和裸 GC 电极比,具有更高的电催化活性;同时可加速电极与 ACOP 间的电子转移。本文探索了不同实验条件对该电极性能的影响,在优化的实验条件下,检测 ACOP 药物的线性浓度范围为 2×10⁻⁷~4.0×10⁻⁴ mol·L⁻¹,线性相关系数为 r = 0.999 2,其检出限为 2.6×10⁻⁸ mol·L⁻¹ (信噪比为 3:1);回收率为 97.9%~100.8%。将该电极用于对乙酰氨基 酚片剂中 ACOP 的含量测定,并与药典方法比较无显著性差异。

关键词:对乙酰氨基酚;碳纳米管;[bmim]BF4室温离子液体;金纳米粒子;修饰电极;循环伏安法 中图分类号:O657.1 文献标识码:A 文章编号:0513-4870 (2011) 10-1225-06

Electrochemical sensor for acetaminophen based on layer-by-layer self assembly technique

RU Hui-ying¹, XU Fen^{1*}, SUN Li-xian^{2*}, LIU Qing-shan³, LIU Na¹

 (1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Liaoning Normal University, Dalian 116029, China;
 2. Materials and Thermochemistry Laboratory, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China;
 3. Ionic Liquids Laboratory, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract: A novel type of carbon nanotube-coated Au nanoparticle and [bmim]BF₄ composite modified glassy carbon electrode was fabricated by a layer-by-layer self-assembly technique. The electrochemical performance of acetaminophen (ACOP) on the modified electrode was investigated by cyclic voltammetry. The Nafion/GNPs/RTIL/MWNTs/GC electrode showed an excellent electrocatalytic activity for the oxidation of ACOP and accelerated electron transfer between the electrode and ACOP. For ACOP, the reversible electrochemical process was observed on the Nafion/GNPs/RTIL/MWNTs/GC electrode, while irreversible electrochemical process occurred on the GC electrode. For the Nafion/GNPs/RTIL/MWNTs/GC electrode, the anodic peak potential of ACOP was moved from 0.562 V to 0.413 V, with a potential drop of 149 mV. At the same time, the reduction peak potential was 0.384 V, and the potential difference was only 29 mV. It was shown that the modified electrode possessed higher electrocatalytic activity and more sensitive effect for the detection of ACOP than both MWNTs/GC electrode and GC electrode. The effects of the different experimental conditions on the electrochemical behaviors of ACOP were explored. Under the optimum conditions of preparation and experimental, the linear calibration

收稿日期: 2011-03-10.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51071081,51071146,20833009,20873148,20903095); 辽宁省教育厅基金资助项目 (L2010223); 大连市科 技计划资助项目 (2009A11GX052).

^{*}通讯作者 Tel: 86-411-82158329, E-mail: xufen@lnnu.edu.cn; Tel / Fax: 86-411-84379213, E-mail: lxsun@dicp.ac.cn

curves of ACOP were obtained in a wide range of 2×10^{-7} to 4.0×10^{-4} mol·L⁻¹ with a correlation coefficient 0.999 2 and a detection limit of 2.6×10^{-8} mol·L⁻¹ (the ratio of signal to noise, 3 : 1). The recovery rate was 97.9%–100.8%. This method can be used to determine ACOP in paracetamol tablets with satisfactory results.

Key words: acetaminophen; carbon nanotube; [bmim]BF₄; Au nanoparticle; modified electrode; cyclic voltammetry

对乙酰氨基酚 (acetaminophen, ACOP), 又名扑 热息痛, 是乙酰苯胺类解热镇痛药。用电化学方法测 定 ACOP 的研究工作已有报道, Wang 等^[1]研究表明聚 吖啶橙膜对 ACOP 有明显的分子识别和电催化功能; 也有研究^[2-7]报道利用纳米材料来增大电极表面积, 促进待分析物与电极之间的电子转移,结果表明对 ACOP 有较好的催化氧化效果。Osteryoung 等^[8]研究 发现离子液体具有较宽的电化学电位窗口、良好的 离子导电性、对无机物和有机物具有良好的溶解性 等电化学特征。因此,已有将室温离子液体用于构 建 ACOP 电化学传感器^[9-11]。Xu 等^[12]用 HAuCl4 修 饰碳糊电极来测定 ACOP; Nair 等^[13]将有机相合成 金纳米粒子修饰的金电极用于 ACOP 和维生素 C 的同 时测定。

本文利用水相合成的金纳米粒子和多壁碳纳米 管与 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 ([bmim]BF₄) 室 温离子液体层层自组装到玻碳电极上,构建 ACOP 电化学传感器,并对其电化学性能进行了研究,同时 建立了 ACOP 快速灵敏的电化学测定方法。目前尚 未见报道。

材料与方法

试剂 对乙酰氨基酚为分析纯,购于上海晶纯 试剂有限公司。多壁碳纳米管 (MWNTs,95%,20~ 60 nm)购于深圳纳米港有限公司,使用前对其进行 酸化处理,处理过的碳纳米管荷负电^[14]。室温离子液 体[bmim]BF₄ (RTIL)由中国科学院大连化学物理研 究所离子液体组合成。5% Nafion溶液购于 Dupont 公 司。0.1 mol·L⁻¹磷酸盐缓冲溶液 (pH 6.6)用 Na₂HPO₄ 和 NaH₂PO₄ 配制,实验中所用的支持电解质为磷酸 盐缓冲溶液 +0.1 mol·L⁻¹ KCl,使用前用高纯氮气除 氧。HAuCl₄·3H₂O 等其他试剂均为分析纯,实验中所 用水均为二次蒸馏水,对乙酰氨基酚片剂为市售。

仪器与测量 电化学实验在 IM6e 电化学工作站 (Zahner-Elektrik, Kronach, German) 上进行,所有实 验均采用三电极系统,修饰的玻碳电极 (直径 3 mm) 为工作电极, SCE 电极为参比电极, Pt 电极为对电极。 交流阻抗在 5 mmol·L⁻¹ K₃[Fe(CN)₆] / K₄[Fe(CN)₆] + 0.1 mol·L⁻¹ KCl 溶液中进行,其交流电压的振幅为 5 mV、频率变化范围为 0.1~100 kHz。所有的实验均 在室温下进行。扫描电镜分析 (SEM) 在 JSM-6360LV SEM (JEOL, 日本) 仪器上进行。

修饰电极的制备 将处理过的碳纳米管 2.5 mg 分散在 5 mL N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 溶液中, 超声1h分散至呈均匀的悬浮液。金纳米粒子 (GNPs) 按文献^[15]法,通过化学还原 HAuCl₄·3H₂O 制得。取 1% HAuCl₄·3H₂O 1 mL 于 100 mL 水中,搅拌 1 min 后,加入1%柠檬酸三钠溶液1 mL,搅拌 5 min,然后 再加入含 0.075% NaBH₄ 的柠檬酸三钠溶液 1 mL, 搅拌 15 min,得到所需要的 GNPs,静置于 4 ℃下备 用。取 2.5% 戊二醛水溶液 2 mL 和 5% Nafion 乙醇 溶液 3 mL 混合制备所需的 Nafion 溶液。

玻碳电极分别在 1 500 目和 2 000 目的金相砂 纸上打磨, 然后依次在 1.0 和 0.3 μ m 的 α -Al₂O₃上 打磨至镜面光亮, 最后分别在硝酸溶液 (1:1)、1.0 mol·L⁻¹ NaOH、无水乙醇、二次蒸馏水中各超声洗 涤 15 min, 在红外灯下烤干。取 0.5 mg·mL⁻¹碳纳米 管悬浮液 12 μL 滴在制备好的玻碳电极的表面, 室温 下干燥,得到 MWNTs/GC 修饰电极,此电极表面带 负电荷。将此电极浸入 [bmim]BF4 中 11 h, 因 [bmim]⁺ 带正电荷,通过正负电荷之间的静电作用将该 RTIL 自组装到 MWNTs/GC 修饰电极表面, 此时电极表面 为含 [bmim]⁺的正电荷所覆盖。将此电极表面纯化处 理后于4 ℃下浸入制备好的金纳米粒子中8h,由于 金纳米粒子表面的柠檬酸根离子带负电荷[15]。同样 借助正负电荷间的静电吸附作用, 自组装得到 GNPs/ RTIL/MWNTs/GC 电极。最后, 取 Nafion 溶液 6 µL 滴加到修饰好的电极上, 在室温下干燥, 即得 Nafion/ GNPs/RTIL/MWNTs/GC 电极。将所制备的电极保存 在磷酸盐缓冲溶液 (4℃, pH 6.6) 中备用。

ACOP 在修饰电极上的电化学研究 取一定量的 0.01 mol·L⁻¹ ACOP 溶液,用磷酸盐缓冲溶液 (pH 6.6)稀释成所需浓度的溶液,移取 15 mL 至电解池中,开路富集 2 min,记录 0~0.8 V 的循环伏安曲线,扫描速度为 80 mV·s⁻¹。

结果与讨论

1 电极的扫描电镜分析

对修饰前后的电极进行扫描电镜 (SEM)分析, 结果见图 1。图 1a 为裸玻碳电极,从图中可以看出电 极表面光滑均匀,表明裸玻碳电极表面未吸附任何 物质。而当修饰了 MWNTs 后 (图 1b),电极表面变 得比较粗糙,可见管状结构的多壁碳纳米管物质。此 碳管的直径约为 30~60 nm,在电极表面上分布均匀, 可使电极的比表面积显著增大,提高电极的电化学 活性。同时,这些管状的碳管也为离子液体的吸附提 供了一个理想的基体。当自组装上 RTIL 后 (图 1c), 可见碳纳米管表面吸附了一层物质,且碳纳米管的 直径明显增大,说明室温离子液体已被成功修饰在 碳纳米管表面。在此基础上修饰了 GNPs 后 (图 1d), 电极表面碳纳米管已经完全被薄膜覆盖,且在膜的 表面有分散均匀的颗粒状物质,这表明金纳米粒子 被成功修饰到电极的表面。

2 修饰电极的电化学性质

图 2 为不同电极在不同溶液中进行的循环伏安 测试:图 2A 为不同电极在 5 mmol·L⁻¹ K₃[Fe(CN)₆]/ K₄[Fe(CN)₆] + 0.1 mol·L⁻¹ KCl 溶液中的循环伏安曲 线 (CV),其扫描速度为 50 mV·s⁻¹。如图所示,裸 GC 电极在溶液中得到一对峰形良好的氧化还原峰。 当在玻碳电极上修饰了 MWNTs 后,其 CV 曲线的氧 化峰和还原峰电流均增大,这说明 MWNTs 增大了电 极的比表面积,促进了[Fe(CN)₆]³⁻/[Fe(CN)₆]⁴⁻电子对 在电极上的电子转移。当在 MWNTs/GC 电极上修饰 了 RTIL 后氧化还原电流进一步增加,表明 RTIL 对 [Fe(CN)₆]³⁻/Fe(CN)₆]⁴⁻电子对的电子转移有促进作 用;在此基础上再修饰 GNPs 后氧化还原峰电流又有 了较大的提高,表明金纳米粒子进一步增大了电极 的比表面积,增强了电子的转移速率。但当修饰了 Nafion 膜后,电流明显降低,表明 Nafion 膜对电子的 转移有一定的阻碍作用。

不同电极的交流阻抗测量结果表明:对于裸玻 碳电极,其电化学反应的阻抗约为600Ω。当依次修 饰了 MWNTs、RTIL 和 GNPs 后, 电极的电阻依次下 降,并且阻抗谱在其所有频率范围内都近似为一条 直线,极化阻抗(电极反应过程中的电荷传递电阻) 近似为 0, 表明此电极增强了电子的转移速率。其原 因归于:一方面, MWNTs和GNPs作为纳米粒子具有 良好的导电性和比表面积,其存在增大了电极的比 表面积,并在电极表面和电解质之间形成了电子通 道,提高了[Fe(CN)₆]³⁻/[Fe(CN)₆]⁴⁻电子对在电极上的 扩散速率,从而极大地提高了电极的导电率。另一方 面、连接 MWNTs 和 GNPs 的 RTIL 能在 MWNTs 和 GNPs 间快速传递电子, 进一步加快电荷的转移速 率。但当修饰了 Nafion 膜以后, 电极的极化电阻增大, 但仍小于裸 GC 电极和 MWNTs/GC 电极的极化电阻, 这与在 5 mmol·L⁻¹ K₃[Fe(CN)₆]/K₄[Fe(CN)₆] + 0.1 mol·L⁻¹ KCl 溶液中的 CV 曲线一致。

3 修饰电极对 ACOP 的电催化效应

图 2B 是不同电极在 ACOP 溶液中的循环伏安 曲线, 其扫描速度为 80 mV·s⁻¹。由图 2B 可知, ACOP



Figure 1 SEM images of the modified electrodes. a: GC electrode; b: MWNTs/GC electrode; c: RTIL/MWNTs/GC electrode; d: GNPs/RTIL/MWNTs/GC electrode



Figure 2 Cyclic voltammograms of different electrodes in different solutions. a: GC electrode; b: MWNTs/GC electrode; c: RTIL/MWNTs/GC electrode; d: GNPs/RTIL/MWNTs/GC electrode; e: Nafion/GNPs/RTIL/MWNTs/GC electrode. A: 5 mmol·L⁻¹ K₃[Fe(CN)₆]/K₄[Fe(CN)₆] + 0.1 mol·L⁻¹ KCl solution; B: 2.0×10^{-4} mol·L⁻¹ Acetaminophen (ACOP) solution

在裸 GC 电极上为典型的不可逆电极过程。而在 MWNTs/GC 电极、RTIL/MWNTs/GC 电极和 GNPs/ RTIL/MWNTs/GC 电极上其循环伏安曲线上均出现一 对氧化还原峰,表明 MWNTs、RTIL 和 GNPs 促进了 ACOP 在玻碳电极上的电子传递,显著改善了 ACOP 电极反应的可逆性。ACOP 在 GNPs/RTIL/MWNTs/ GC 电极上的氧化峰电位为 0.413 V,与裸玻碳电极相 比负移了 0.149 V,明显降低了 ACOP 的氧化过电位; 其还原峰电位在 0.384 V 处,氧化峰与还原峰的电位 差 ΔE_p 仅为 29 mV,略小于文献^[9]报道的 ACOP 在 MWNTs/GC 电极上的 $\Delta E_p = 31$ mV。根据能斯特体 系可逆性的判断依据 [$\Delta E_p = 2.303 RT/(nF)$],可知,

在 15 ℃时, ΔE_p 越接近 $\frac{57.18 (\text{mV})}{n}$ (其中 n 为电子数), 表明该体系的可逆性越好。ACOP 在 RTIL/MWNTs/ GC 电极和 GNPs/RTIL/MWNTs/GC 电极上的氧化峰 电流比在 MWNTs/GC 电极上的氧化峰电流明显增大, 分别增大了约 24.5% 和 93.9%。由此可见, RTIL 和 GNPs 进一步促进了 ACOP 在玻碳电极上的电子传递, 表明 RTIL 和 GNPs 起到了明显的电催化作用。当修 饰了 Nafion 膜以后, ACOP 在 GNPs/RTIL/MWNTs/ GC 电极的氧化峰电流仅下降了 11.3%, 说明此时 Nafion 膜对电子传递影响不大。

由公式 $n = 57.18/\Delta E_p$ (测试温度为 15 ℃)及实验结果 $\Delta E_p = 29$ mV,可计算出 $n \approx 2$,即电子转移数为 2。

4 不同实验条件对电极性能的影响

4.1 底液 pH 值对电极性能的影响 缓冲介质的 pH 值对峰电流和峰电位均有影响。在 0.1 mol·L⁻¹磷酸盐 缓冲液中,当 pH 值为 5.8~8.0 时, ACOP 在修饰电极 上的峰电流随 pH 值的增大先增大后减小, pH 值在

6.3~6.7 内峰电流达到最大,因此本实验选择磷酸缓 冲溶液的 pH 值为 6.6。

而 ACOP 在修饰电极上的氧化峰电位随 pH 的 增加而负移,且峰电位与 pH 值呈线性关系,其回归 方程为: $E_{pa}(V) = -0.0575 pH + 0.8065 (r^2 = 0.9984)$ 。 这表明质子参与了 ACOP 的反应过程,由 $E_p = K - (mRT/nF) \ln[H^+]$ (*m* 为质子数,*n* 为电子数),可得: $E_p = K - (0.057m/n)$ pH;由斜率为 -0.0575 可求得 $m \approx 2$ (其中 n = 2)。由此可见, ACOP 在修饰电极上的 反应为两质子、两电子的可逆过程。循环伏安图中 0.413 V 处的峰为 ACOP 在修饰电极上氧化生成对亚 胺基苯醌的氧化峰, 0.384 V 处的峰为对亚胺基苯醌 还原生成 ACOP 的还原峰。可能的反应历程如式 (1):



4.2 扫描速率对电极性能的影响 在 2.0×10^{-4} mol·L⁻¹ ACOP 溶液中考察不同扫描速率对电极性能的影响。结果显示, ACOP 的峰电流与峰电位均随扫描速率 (v) 的改变而改变。ACOP 的峰电流随 v 的增加而增大; 而峰电位随 v 的增大, 氧化峰电位发生正移、还原峰电位发生负移。

当 v 在 20~200 mV·s⁻¹时, ACOP 的氧化峰电流 i_{pa} 和还原峰电流 i_{pc} 均与 $v^{1/2}$ 呈线性关系。表明 ACOP 在 GNPs/RTIL/MWNTs/GC 电极上为扩散过程。根据 峰电流, $i_p = 2.69 \times 10^{-5} \times n^{3/2} \times A \times D^{1/2} \times v^{1/2} \times C$,其中 i_p 为电流 (A)、n 为转移的电子数、A 为电极的面积 (cm²)、v 为扫描速率 (V·s⁻¹)、C 为浓度 (mol·cm⁻³)、 D为扩散系数 (cm²·s⁻¹), 可计算其扩散系数为 4.28×10^{-8} cm²·s⁻¹。

4.3 MWNTs、RTIL、金纳米粒子及 Nafion 修饰量 对电极性能的影响 MWNTs 修饰量对 ACOP 电极反 应的峰电流与峰电位均有影响。实验表明: MWNTs 的量由 8 μL 增至 12 μL 时,氧化峰电流随 MWNTs 量的增加而逐渐增加;这归于电极表面催化活性位 点随 MWNTs 量的增加而增加,引起氧化峰电流增 加。但当 MWNTs 的量达到 15 μL 时,氧化峰电流反 而下降;这因为电极表面 MWNTs 的量过高,形成了 堆积,反而使电极表面的电阻增加,从而阻碍了 ACOP 与电极之间的电子交换。从峰电流值的大小可 以看出 MWNTs 最佳修饰量为 12 μL。

室温离子液体的修饰量可通过浸泡时间来反映。 实验表明:氧化峰电流随着浸泡时间的增加而增加, 当浸泡时间为 11 h 时电流值达到最大值;延长浸泡 时间到 12 h 时,氧化峰电流反而降低。这表明:此时 电极表面的电阻增大,影响了电子转移。因此本文选 择室温离子液体浸泡时间为 11 h。

金纳米粒子吸附量对电极性能影响的实验表明: 随电极表面金纳米粒子修饰量的增加,电子的转移 效率增强,峰电流增加;当浸泡 8 h 时,氧化峰电流 值达到最大;继续增加浸泡时间,氧化峰电流反而下 降。因此,金纳米粒子最佳浸泡时间为 8 h。

Nafion 膜对电极的表面可起到一定的保护作用, 能增强电极的稳定性,提高电极的使用寿命^[16]。本文 结果显示:当 Nafion 的修饰量为 6 µL 时,峰电流值 最大,此时电极的性能最佳。

4.4 氧化电流与药物浓度的关系以及电极的重复 性、重现性及稳定性 在电极最佳制备和实验条件 下,测定不同浓度的 ACOP 在电极上的循环伏安曲线 (CV),其氧化峰电流随 ACOP 浓度的增加而增加。 氧化峰电流和药物浓度的关系如图 3 所示。ACOP 在 2×10⁻⁷~4.0×10⁻⁴ mol·L⁻¹内,药物浓度与氧化峰电 流呈良好线性关系,其回归方程为 *i*_{pa}(μA) = 0.012 7 *C* (μmol·L⁻¹) + 2.761 6 (*r* = 0.999 2), ACOP 的检出限为 2.6×10⁻⁸ mol·L⁻¹ (信噪比为 3 : 1)。

本文考察了所制备的 Nafion/GNPs/RTIL/MWNTs/ GC 电极的重复性和重现性。用同一支修饰电极在 $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol·L}^{-1}$ ACOP 中连续测试 10 次,结果的 RSD 为 1.6%; 另外,在相同条件下制备 5 支修饰电 极,分别在 $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol·L}^{-1}$ ACOP 中进行测量,其 RSD 为 2.1%,表明该修饰电极具有良好的重复性和 重现性。



Figure 3 Calibration curve of the modified electrode for detecting ACOP

此外,考察了存储时间对该修饰电极稳定性的 影响。电极不用时,储存在磷酸盐缓冲溶液中 (4 ℃, pH 6.6),每隔一段时间测试其在 2.0×10⁻⁴ mol·L⁻¹ ACOP 溶液中的氧化峰电流值。结果表明:该电极储 存 106 天后,电流值仍保持基本稳定,其值仅降低了 14%。表明该电极具有良好的存储稳定性。

5 干扰实验

在最佳条件下,考察了常见共存物对该修饰电极的干扰。实验表明:500 倍的 K⁺、Na⁺、甘露醇、蔗糖、β-环糊精,200 倍的维生素 B₂、葡萄糖,100 倍的 L-谷氨酸、L-赖氨酸及 50 倍的维生素 B₁₂对 2×10⁻⁴ mol·L⁻¹的 ACOP 测定均不产生干扰。表明该电极具 有一定的抗干扰能力。

6 回收率及实际样品测定

用已知浓度的 ACOP 原料配置两种不同浓度的 样品,按照本实验方法进行操作。利用加标回收法测 定 ACOP 的含量,其回收率为 97.9%~100.8%。

对购买的 4 种不同厂家、批次的对乙酰氨基酚 片剂进行了含量测定。每种药品分别取 20 片、称量、 研磨,分别配成一定浓度的水溶液。采用标准曲线法 对上述溶液中的 ACOP 含量进行定量分析。将其测 量结果与中国药典 (2010 版)^[17]测量结果进行比较 (表 1)。该结果表明本实验构建的 ACOP 药物电极可 用于对乙酰氨基酚制剂的含量测量。

Table 1 Results of determination of ACOP in paracetamol tablets(n = 6)

Sample	This method/%	RSD/%	Ch. P method/% ^[17]
1	101.0	0.5	103.4
2	99.9	0.2	100.9
3	99.8	0.1	98.6
4	99.9	0.1	99.8

结论

通过自组装技术构建了 Nafion/GNPs/RTIL/ MWNTs/GC 修饰电极。ACOP 在该修饰电极上的电 催化氧化性能得到明显改善。本文对该电极的制备及 实验条件进行了优化。在最佳测试条件下,ACOP 药 物的线性浓度范围为 2×10⁻⁷~4.0×10⁻⁴ mol·L⁻¹,与目 前文献^[18]报道的最好的 ACOP 电极性能 (8.0×10⁻⁷~ 5.0×10⁻⁴ mol·L⁻¹) 比较,线性范围略宽。该修饰电极, 与同类方法比,具有灵敏度高、检测限低、检测范围 宽、反应速度快、重现性好、方便快捷等特点;可用 于对乙酰氨基酚药物的含量测定。

References

- Wang ZH, Zhang YH, Zhou SP. Electrochemical behavior of acetaminophen at poly (acridine orange) modified electrode and its determination by voltammetry [J]. Acta Pharm Sin (药学学报), 2001, 36: 840-843.
- [2] Zheng YJ, Chen JH, Zhang YF, et al. Electrochemical behavior and determination of paracetamol at multi-wall nano-carbon tube modified glassy carbon electrode [J]. Chin J Pharm Anal (药物分析杂志), 2007, 27: 204-207.
- [3] Wan QJ, Wang XW, Yu F, et al. Effects of capacitance and resistance of MWNT-film coated electrodes on voltammetric detection of acetaminophen [J]. J Appl Electrochem, 2009, 39: 1145–1151.
- [4] Kang XH, Yang L, Mai ZB, et al. Electrocatalytic direct determination of paracetamol by square wave voltammetry at nation-solubilized multi-wall carbon nanotubes modified glassy carbon electrodes [J]. Acta Sci Nat Univ Sunyatseni (中山大学学报), 2007, 46: 55-58.
- [5] Lu TL, Tsai YC. Electrocatalytic oxidation of acetylsalicylic acid at multiwalled carbon nanotube-alumina-coated silica nanocomposite modified glassy carbon [J]. Sensor Actuat B-Chem, 2010, 148: 590–594.
- [6] Wang SF, Xie F, Hu RF. Carbon-coated nickel magnetic nanoparticles modified electrodes as a sensor for determination of acetaminophen [J]. Sensor Actuat B- Chem, 2007, 123: 495–500.
- [7] Li LJ, Zhong L, Cai Z, et al. Electrochemical behaviors and determination of paracetamol at multi-walled carbon nanotubes and L-cysteine co-assembling modified gold electrode [J]. Chin J Anal Chem (分析化学), 2008, 36: 1651–1656.

- [8] Osteryoung RA, Gaile RJ, Robinson J. Chemical and electrochemical studies in a room-temperature ionic liquid [J]. J Electrochem Soc, 1981, 128: C79.
- [9] ShangGuan XD, Zhang HF, Zheng JB. Electrochemical behavior and differential pulse voltammetric determination of paracetamol at a carbon ionic liquid electrode [J]. Anal Bioanal Chem, 2008, 391:1049–1055.
- [10] Zane D, Raffaele A, Curulli A, et al. Electrosynthesis of poly(*o*-phenylenediamine) in a room temperature ionic liquid
 [J]. Electrochem Commun, 2007, 9: 2037–2040.
- [11] Sun W, Yang MX, Jiang Q. Direct electrocatalytic reduction of *p*-nitrophenol at room temperature ionic liquid modified electrode [J]. Chin Chem Lett, 2008, 19: 1156–1158.
- [12] Xu ZM, Yue Q, Zhuang ZJ, et al. Flow injection amperometric determination of acetaminophen at a gold nanoparticle modified carbon paste electrode [J]. Microchim Acta, 2009, 164: 387– 393.
- [13] Nair SS, John SA, Sagara T. Simultaneous determination of paracetamol and ascorbic acid using tetraoctylammonium bromide capped gold nanoparticles immobilized on 1, 6-hexanedithiol modified Au electrode [J]. Electrochim Acta, 2009, 54: 6837–6843.
- [14] Xu Z, Gao H, Chen H, et al. Biopolymer and carbon nanotubes interface prepared by self-assembly for studying the electrochemistry of microperoxidase-11 [J]. Langmuir, 2005, 21: 10808–10813.
- [15] Grabar KC, Allision KJ, Baker BE, et al. Two-dimensional arrays of colloidal gold particles: a flexible approach to macroscopic metal surfaces [J]. Langmuir, 1966, 12: 2353– 2361.
- [16] Chen HJ, Wang YL, Liu Y, et al. Direct electrochemistry and electrocatalysis of horseradish peroxidase immobilized in Nafion-RTIL composite film [J]. Electrochem Commun, 2007, 9: 469–474.
- [17] Chinese Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of the People's Republic of China (中华人民共和国药典) [S]. Vol 2.
 2010 ed. Beijing: China Medico-Pharmaceutical Science and Technology Publishing House, 2010: 235.
- [18] Felix FS, Brett CMA, Lùcio A. Carbon film resistor electrode for amperometric determination of acetaminophen in pharmaceutical formulations [J]. J Pharm Biomed Anal, 2007, 43: 1622–1627.