

微波增敏方波伏安法测定对乙酰氨基酚^①

程 昊 李利军^② 李彦青

(广西工学院生物与化学工程系 广西柳州市东环大道 268 号 545006)

摘 要 在微波作用下用循环伏安法和方波伏安法研究了对乙酰氨基酚的电化学特性, 结果表明微波可以增大氧化峰电流, 建立了一种微波增敏作用下检测对乙酰氨基酚的电化学方法。在最佳实验条件下, 响应电流与对乙酰氨基酚的浓度在 0.2—80 $\mu\text{g/mL}$ 的浓度范围内呈良好的线性关系 ($r = 0.9966$, $n = 7$), 回归方程为: $i_p(\mu\text{A}) = 1.92 \times 10^3 C(\mu\text{g/mL}) - 29.4$, 检出限为 0.05 $\mu\text{g/mL}$, 连续 10 次测定 4 $\mu\text{g/mL}$ 的对乙酰氨基酚溶液, RSD 为 0.82%。

关键词 微波增敏; 对乙酰氨基酚; 方波伏安法; 铂电极

中图分类号: O657.14; R971.3

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2011)06-2811-04

1 引言

对乙酰氨基酚(Paracetamol, PA), 俗称扑热息痛, 为乙酰苯胺类药物, 具有解热、镇痛的功效, 其分析测定方法在临床医学及药理学研究方面有重要意义。目前测定的方法主要有分光光度法^[1]、一阶导数光谱法、色谱法、化学发光法和电化学方法^[2]等。电化学检测简单、检测成本低, 所以倍受关注; 电化学方法测定 PA 已有报道^[3], 但是利用微波增敏在裸电极上检测 PA, 未见文献报道。

微波是指波长为 1—1000mm, 频率从 0.3—300GHz 超高频电磁波。微波加热常采用的频率是 2450MHz, 对应波长为 12.24cm^[4]。微波辐射已经广泛应用于有机合成、分析化学样品预处理及其他生产过程^[5-7], 将微波技术引入电化学分析, 是一项新技术, 其特点是快速、高效、电极处理简单。

本文将微波辐射引入方波伏安法中, 建立了一个用于 PA 检测的新方法。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

CHI 660B 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司); WLD 07S 型微波设备(南京三乐微波科技发展有限公司)。

三电极系统: 以面积固定为 12mm² 铂片为工作电极, 213 型铂电极为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极。

400 $\mu\text{g/mL}$ PA 储备液(用时现配)。所有化学试剂均为分析纯。实验用水为二次蒸馏水。

① 国家自然科学基金(20665001); 广西自然科学基金资助项目(桂科自 0832062)

② 联系人, 电话: (0772) 2685375; 传真: (0772) 2685375; E-mail: lilijun0562@sina.com 或 iamchenghao@126.com

作者简介: 程昊(1980—), 男, 山东省新泰市人, 助理研究员, 在读博士, 主要从事分析化学研究工作。

李利军(1966—), 男, 湖北省黄梅县人, 教授, 博士, 主要从事分析化学研究工作。

收稿日期: 2011-01-29; 接受日期: 2011-03-09

2.2 实验方法

方波伏安实验在 CHI 660B 电化学工作站上进行, 仪器参数为: 脉冲幅度 $E_{sw} = 45\text{mV}$, 频率 $f = 15\text{Hz}$, 扫描间隔 $\Delta s = 4\text{mV}$ 。以 $0.05\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ 配制 $4\mu\text{g/mL PA}$ 溶液于电解池中, 在 100W 微波作用 15s 后, 用方波伏安法在 $0.4\text{—}1.0\text{V}$ 范围内进行扫描, 记录 PA 的峰电流并进行最小二乘法平滑处理。以峰高定量并绘制峰电流与 PA 浓度的校准曲线, 连续测定, 得到 RSD 值, 同时对样品处理后进行分析测定及回收率实验。

3 结果与讨论

3.1 支持电解质的选择

分别测定了 PA 在不同浓度和 pH 值的 HCl 、 H_2SO_4 、 BR 、 $\text{NH}_3\text{—NH}_4\text{Cl}$ 、 HAc — NaAc 缓冲溶液中的伏安行为。结果表明, 在酸性介质中才能得到稳定的信号, 且 $0.05\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ 作为底液时电流信号最大, 因此, 选择 $0.05\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ 作为支持电解质。

3.2 PA 的循环伏安和方波伏安特性研究

PA 在铂电极上的循环伏安特性如图 1, 在 H_2SO_4 空白溶液中(图 1a), 无明显氧化还原峰出现, 但是当空白溶液加入 PA 时, 无微波作用时(图 1b)在 0.75V 处出现一个明显氧化峰, 在加入微波作用时(图 1c)在 0.75V 处出现同一个氧化峰, 且峰电流增大。可能是微波作用, 加速了 PA 的电化学氧化化反应速度。

PA 在铂电极上的方波伏安特性如图 2 所示, 在 H_2SO_4 空白溶液中(图 2a), 无明显氧化峰出现, 但是当空白溶液加入 PA 时, 无微波作用时(图 2b)在 0.74V 处出现氧化峰, 在 100W 微波作用下(图 2c)在 0.73V 处同样出现同一个氧化峰, 在微波作用下, 峰电位基本不变, 但是峰电流与无微波作用相比, 明显增大。

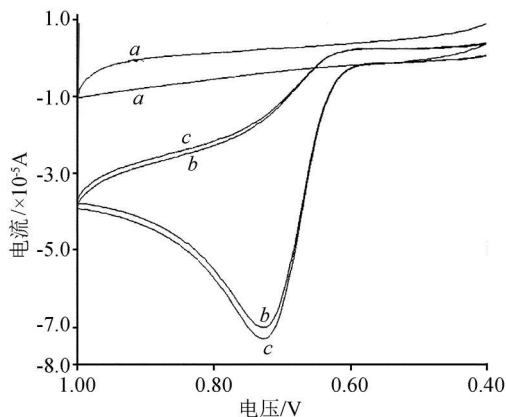


图 1 H_2SO_4 和 PA 循环伏安图

a—— $0.05\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ 循环伏安图;
b——无微波作用下 PA 循环伏安图;
c——微波作用下 PA 循环伏安图。

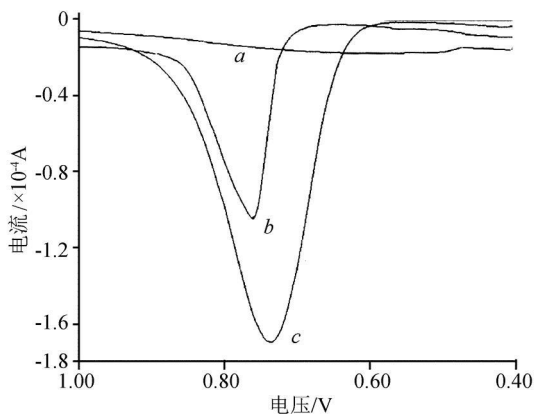


图 2 H_2SO_4 和 PA 方波伏安图

a—— $0.05\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ 方波伏安图;
b——无微波作用下 PA 方波伏安图;
c——微波作用下 PA 方波伏安图。

3.3 实验条件的优化

3.3.1 方波伏安法中仪器参数的优化

方波伏安法中, 仪器参数对检测信号影响很大, 为了获取最佳的检测信号, 在浓度为 $4\mu\text{g/mL PA}$ 溶液中, 考察了参数 E_{sw} 、 f 、 Δs 等的最佳条件。

实验显示, E_{sw} 在 $10\text{—}100\text{mV}$ 范围内变化时, 峰电流信号随着 E_{sw} 的增大而增大, 当 E_{sw} 大于

45mV 时,峰电流增大的同时峰形开始变宽,因此, E_{sw} 选择 45mV。 f 和 Δs 共同决定着检测的扫描速度, f 在 5—50Hz 的范围内变化时,峰电流信号随着 f 增大而增大,峰宽变宽,综合考虑, f 选择 15Hz;在 E_{sw} 为 45mV 和 f 为 15Hz 条件下,研究 Δs 对峰电流信号的影响,在 Δs 为 4mV 时,峰电流信号最为灵敏。综上所述,最佳的仪器参数为: $E_{sw} = 45\text{mV}$, $f = 15\text{Hz}$, $\Delta s = 4\text{mV}$ 。

在上述参数下,进一步考察了起始电位对峰电流的影响,结果表明,在起始电位由 -0.1V 向 +0.5V 正移时,峰电流先是增大,然后再降低,在 0.4V 电位达到最大值。因此,选 0.4V 为起始电位。

3.3.2 微波辐射条件的影响

微波辐射的功率 P 、微波辐射的时间 t 对检测信号均有影响,在选定的最佳条件下,考察了微波辐射对信号的影响。

P 对检测信号有着明显影响,取浓度为 $4\mu\text{g/mL}$ PA 溶液,在 0—200W 的功率范围内,分别微波辐射 10s,测定电流随着 P 的增大而增大,这可能由于微波作用下,溶液中的 PA 吸收能量,分子运动加速,更多的 PA 吸附在电极表面,电流增大,但是当 P 过高时,检测信号的重现性下降,综合考虑, P 选择 100W。

在 P 确定后,考察 t 的影响,在选定条件下进行了峰电流测定,结果表明,在 0—15s 范围内,峰电流随着时间的增长而增大,15—60s 时间范围内,峰电流随 t 的增加明显变缓。这可能因为 PA 分子吸附微波能量后,分子运动加快,分子在电极表面吸附量增加导致电流增大,但是随着时间的增长,在电极表明吸附的分子增大到一定值后,分子之间排斥力增大,降低了电极表面 PA 的有效吸附量。故选定的 t 为 15s。

3.4 方法的评价

3.4.1 线性范围、检出限和重现性

在选定的最佳实验条件下,考察了校准曲线的线性范围,检出限,方法的重现性,结果表明,在 0.2—80 $\mu\text{g/mL}$ 的浓度范围内,峰电流跟 PA 浓度呈线性关系,回归方程为: $i_p(\mu\text{A}) = 1.92 \times 10^3 C(\mu\text{g/mL}) - 29.4$ ($r = 0.9966$, $n = 7$),检出限为 0.05 $\mu\text{g/mL}$,连续 10 次测定 4 $\mu\text{g/mL}$ PA 溶液峰电流, RSD 为 0.82%,表明本方法具有较高的重现性。

3.4.2 干扰实验

考察了常见无机离子、有机化合物及药物赋形剂对方法的干扰实验,在选定的最佳实验条件下,检测相对误差小于 $\pm 5\%$ 范围内,50 倍的抗坏血酸、L-胱氨酸、果糖,100 倍的蔗糖、葡萄糖、甘露醇、柠檬酸、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 CO_3^{2-} 均不影响测定。

3.4.3 样品中 PA 的测定及加标回收实验

取对乙酰氨基酚片剂(0.5g/片)2 片研磨,以 0.05mol/L H_2SO_4 超声溶解,并定容于 1000mL 容量瓶制成样品,测量时再次稀释 100 倍,按照上文选定最佳实验方法测量 PA 含量,测得的平均值为 0.487g/片 ($n = 6$, RSD = 1.50%)。

在空白溶液中分别加入 PA 标准液进行回收率实验,试验结果见表 1。结果显示样品平均回收率为 100.6%, RSD 为 1.83% ($n = 4$)。

4 结论

将微波增敏技术用于对乙酰氨基酚的检测,并验证了微波在对乙酰氨基酚循环伏安、方波伏安检测中的增敏效应,峰电流与样品浓度在测定范围内呈良好的线性关系,从而建立一种微波增敏作

用下的检测对乙酰氨基酚电化学方法。

表 1 样品回收率 (n= 4)

样品	加标量 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	测得加标量 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	RSD (%)
1	1.00	1.01	101.0	100.6	1.83
2	2.00	2.06	103.0		
3	4.00	3.97	99.3		
4	8.00	7.92	99.0		

参考文献

[1] 国家药典委员会编. 国家药品标准化学药品地方标准上升国家标准(8 册)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 236.

[2] 李利军, 程昊, 黄文艺等. 流动注射不可逆双安培测定对乙酰氨基酚[J]. 分析测试学报, 2006, 25(5): 38—40.

[3] 康信煌, 杨琳, 麦智彬等. 碳纳米管修饰玻碳电极方波伏安法对乙酰氨基酚的测定[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2007, 46(4): 55—58.

[4] 王绍林. 微波加热原理及其应用[J]. 物理, 1997, 26(4): 232—237.

[5] 杨俊衡. 微波消解试样-原子荧光光谱法测定土壤中硒[J]. 理化检验(化学分册), 2008, 44(3): 240—242.

[6] Ujjal K S, Frank M, Neil R *et al.* Microwave Enhanced Electrochemistry: Mass Transport Effects and Steady State Voltammetry in the Sub-Millisecond Time Domain[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, 573(1): 175—182.

[7] Richard G C, Barry A C. Microwave Activation of Electrochemical Processes at Microelectrodes[J]. *Chemical Communications*, 1998, 23(11): 2595—2596.

Determination of Paracetamol by Square Wave Voltammetry with Microwave Sensitization

CHENG Hao LI Li-Jun LI Yan-Qing

(Biological and Chemical Engineering, Guangxi University of Technology, Liuzhou, Guangxi 545006, P. R. China)

Abstract The electrochemical characteristics of paracetamol were studied by cyclic voltammetry and square wave voltammetry in the presence of microwave radiation, and a considerable current enhancement was observed for paracetamol. A new electrochemical method for the determination of paracetamol was established under microwave sensitization effect. Under the optimal conditions, there was a good linearity between the responsivity current and the concentration of paracetamol in the range of 0.2—80 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ($r=0.9966, n=7$). The linear regression equation was $i_p(\mu\text{A})=1.92\times10^3C(\mu\text{g}/\text{mL})-29.4$ with the detection limit of 0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$, and the RSD was 0.82% for the paracetamol concentration of 4 $\mu\text{g}/\text{mL}$ for 10 parallel determinations.

Key words Sensitization of Microwave; Paracetamol; Square Wave Voltammetry; Platinum Electrode