

DOI: 10.13208/j.electrochem.160107

Artical ID:1006-3471(2016)06-0617-07

Cite this: *J. Electrochem.* 2016, 22(6): 617-623

Http://electrochem.xmu.edu.cn

硫酸特布他林在聚铬黑 T 修饰电极上的 电化学行为及其测定

郑艳洁^{1,2}, 姚 宏^{1,2}, 翁少煌^{1,2}, 彭花萍^{1,2}, 龚仕文¹,
黄 莉¹, 戴 强¹, 林新华^{1,2*}

(1. 福建医科大学药学院药物分析系, 福建 福州 350108;

2. 福建省高等学校纳米医药技术重点实验室, 福建 福州 350108)

摘要: 采用电化学聚合法制备了聚铬黑 T 膜修饰电极, 应用扫描电镜、交流阻抗法和循环伏安法对修饰电极进行表征, 以循环伏安法研究硫酸特布他林在修饰电极上的电化学行为, 并以差示脉冲伏安法对其含量进行测定. 该方法对硫酸特布他林有明显的电催化作用, 在 pH 7.0 磷酸盐缓冲液中, 氧化峰电流与硫酸特布他林浓度在 $1.2 \times 10^{-7} \sim 2.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内呈良好的线性关系, 检测限为 $1.5 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 回收率在 97.9% ~ 104.6% 之间, RSD 在 2.8 % ($C = 8 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $n = 11$). 该方法简便灵敏, 结果准确可靠, 方法重复性好, 可用于硫酸特布他林及其片剂的质量控制.

关键词: 硫酸特布他林; 聚铬黑 T 修饰电极; 循环伏安法; 差示脉冲伏安法

中图分类号: O657.1

文献标识码: A

硫酸特布他林 (又称间羟舒喘宁) 是一种选择性的支气管平滑肌的 β_2 受体激动剂, 有明显的平喘、祛痰作用, 广泛用于治疗支气管哮喘、哮喘型支气管炎、肺气肿等疾病, 临床上常联合糖皮质激素用于小儿哮喘、慢性阻塞性肺疾病急性加重期的治疗^[1-3], 因此, 建立快速、灵敏的检测方法, 对该药的质量控制、临床治疗及药物残留检测等方面均具有重要的意义. 目前检测硫酸特布他林的方法主要有高效液相色谱法^[4]、化学发光法^[5]、电泳法^[6-7]和电化学方法, 其中电化学测定方法主要集中在多壁碳纳米管^[8]、 CeO_2 纳米晶包裹碳纳米管^[9]和石墨烯^[10]等修饰电极上的研究, 但利用聚合物膜修饰电极测定硫酸特布他林的方法还鲜见报道^[11]. 聚合物膜修饰电极的电化学法与其他方法相比, 具有修饰电极过程简单、成本低廉、灵敏、快速和抗吸附等优点, 基于铬黑 T 的分子结构中具有多个共轭体系, 可以起到中间媒介体的作用^[12], 本文通过电聚合法制备了聚铬黑 T 膜修饰电极, 研究该电

极的电化学性质及对硫酸特布他林的电催化作用, 建立了快速测定硫酸特布他林的新方法.

1 实 验

1.1 试剂与仪器

铬黑 T (Fluka 公司), 硫酸特布他林对照品 (中国药品生物制品检定所, 批号 100273-199701), 硫酸特布他林片剂 (无锡阿斯利康制药有限公司, 批号 1410064、1411127、1504013, 规格 2.5 mg/片), 其它试剂均为国产分析纯, 实验用水为超纯水.

CHI660D 电化学分析仪 (上海辰华仪器公司), Autolab 电化学工作站 PGSTAT302N (瑞士万通), S-4800 场发射扫描电子显微镜 (日本日立公司), 采用三电极系统: 工作电极为玻碳基底 (GC) 电极, 对电极为铂电极, 参比电极为 Ag/AgCl 电极; Milli-Q 超纯水 (美国 Millipore).

1.2 溶液制备

硫酸特布他林标准溶液: 甲醇配制成 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 储备液, 避光保存.

收稿日期: 2016-01-07, 修订日期: 2016-02-14 * 通讯作者, Tel: (86-591)22862016, E-mail: xhl1963@sina.com

国家 863 计划项目 (No. 2012AA022604)、国家自然科学基金 (No. 81171668, No. 21405015)、福建省教育厅科技 A 类项目 (No. JA13147) 以及大学生创新创业训练计划项目 (No. 201410392034, No. 201510392099) 资助

供试品溶液的制备: 取硫酸特布他林片剂 20 片, 混匀. 精密称取适量(相当于硫酸特布他林 10 mg), 置 100 mL 量瓶中, 加 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸 20 mL, 充分振摇 15 min, 用水稀释至刻度, 过滤, 取续滤液作为供试品溶液.

1.3 修饰电极的制备

将玻碳基底电极依次用金相砂纸、 $0.3 \mu\text{m}$ 、 $0.05 \mu\text{m}$ 三氧化二铝粉末和水的混合物抛光, 并依次在丙酮、1:1 硝酸溶液、无水乙醇以及超纯水中超声清洗. 将处理好的玻碳基底电极先置于 $0.05 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液中, 于 $-0.4 \sim 1.5 \text{ V}$ 循环扫描, 直到背景电流稳定为止, 取出电极, 用超纯水超声清洗 1 min 后, 于 $-0.4 \sim 1.5 \text{ V}$ 电位范围内, 将电极置于含 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 铬黑 T 的 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中, $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫速循环扫描 20 周. 该聚合物电极经超纯水清洗干净放入磷酸盐缓冲溶液 ($\text{pH} = 7.4$) 中保存备用^[12].

1.4 修饰电极的表征与测试

扫描电镜表征: 采用场发射扫描电子显微镜(加速电压: 20 kV), 对修饰电极表面形貌进行表征.

交流阻抗谱表征: 在 $0.05 \text{ Hz} \sim 100 \text{ MHz}$ 的频率范围, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl + $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 支持电解质中测定聚合物修饰电极电化学阻抗谱图.

循环伏安测量: 在支持电解质为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 溶液中, 以 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 作为电化学探针分子, 用循环伏安法在不同扫速下分别测量聚合物修饰电极和裸电极的微观面积.

1.5 硫酸特布他林电化学测定

在 $0 \sim 1.2 \text{ V}$ 电位区间内以 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫速分别测量循环伏安(CV)曲线和差示脉冲伏安(DPV)曲线, 分别以不同的扫描周期, 缓冲液, 底液 pH 和扫描速率, 探讨最佳的测定条件; 同时分析测定硫酸特布他林片剂.

2 结果与讨论

2.1 聚合物修饰电极的扫描电镜表征

图 1 为电极表面形貌的扫描电镜图, 由图可见与裸玻碳电极表面相比(图 1A), 经过电化学聚合处理后的电极表面覆盖了一层细小且致密的聚合膜层(图 1B); 放大观察倍数 ($100.00 \text{ k} \times$), 与相同倍数的裸玻碳电极表面相比(图 1C), 修饰电极表面的膜层由类球状物组成, 且表面分布均匀而紧密(图 1D), 说明铬黑 T 成功聚合到了电极表面.

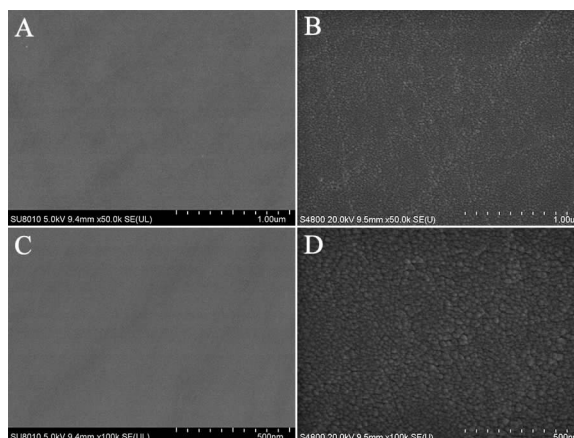


图 1 裸电极(A、C)和聚铬黑 T 修饰电极(B、D) 的扫描电镜图 (A、B 倍数 $50.00 \text{ k} \times$, C、D 倍数 $100.00 \text{ k} \times$)

Fig. 1 SEM images of bare electrode(A, C) and poly eriochrome black T modified electrode (B, D) A, B: Mag = $50.00 \text{ k} \times$; C, D: Mag = $100.00 \text{ k} \times$

2.2 聚合物修饰电极的电化学表征

2.2.1 交流阻抗表征

图 2 表示在 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 的支持电解质中聚铬黑 T 修饰电极的阻抗谱图. 结果显示在相同的电化学条件下, 裸玻碳电极(曲线 a)在高频区出现小半圆弧, 电子转移阻抗(R_{et})仅为 53Ω , 说明电子转移阻力较小, 电化学反应速率较快; 而聚合物修饰电极随聚合周期的增加(曲线 b 聚合 20 周期, 曲线 c 聚

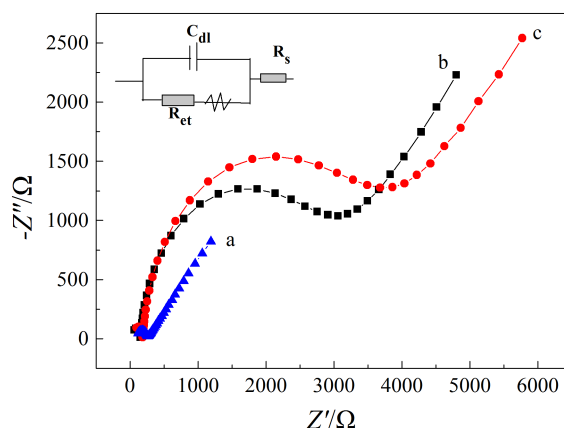


图 2 玻碳电极(a)和聚铬黑 T 修饰电极(b、c 分别电聚合 20 和 30 周期)的交流阻抗谱图

Fig. 2 Electrochemical impedance spectra (EIS) of bare electrode (a) and poly eriochrome black T modified electrode(b, c): b. 20 cycles, c. 30 cycles

合 30 周期), 在高频区的半圆弧直径随之增大, R_a 分别为 2899Ω 和 3487Ω , 聚合膜的电子传递阻力随聚合圈数的增加而增加. 其主要原因与铬黑 T 在电极上的聚合行为有关: 铬黑 T 结构中具有 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 基团, $-\text{SO}_3\text{H}$ 的 $\text{p}K_a$ 值在 3.0 和 4.0 之间, 而在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 的铬黑 T 溶液中, $-\text{SO}_3\text{Na}$ 在该溶液中全部电离形成 $-\text{SO}_3^-$, 通过电聚合将铬黑 T 修饰到电极表面时, $-\text{SO}_3^-$ 基团暴露在膜表面, 修饰的膜层越厚, 电极表面的负电荷就越多, 与同样带负电荷的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 形成的排斥作用就越强, 因此阻碍了 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 在电极表面的氧化还原行为, 其峰电流会随铬黑 T 的修饰量的增加而降低, 该现象亦说明了 EBT 膜成功修饰到玻碳电极表面, 并与扫描电镜结果一致.

2.2.2 循环伏安测量

在不同扫速下分别测量聚合物修饰电极和玻碳电极的循环伏安曲线, 根据 Randles-Sevcik 公式: $I_{pa} = 2.69 \times 10^5 A D_R^{1/2} n^{3/2} v^{1/2} C_0$, 式中, I_{pa} 为氧化峰电流, n 为电子转移数, A 为电极面积, D_R 为扩散系数, C_0 为溶液中电活性物质的浓度, v 为扫描速度. 已知 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的 $n=1$, $D_R=7.60 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl), 由 I_{pa} 和 $v^{1/2}$ 关系曲线的斜率可分别计算出玻碳电极和聚合物修饰电极的表观面积分别为 0.107 cm^2 和 0.189 cm^2 , 该聚合物修饰电极的表面积是玻碳电极的 1.77 倍.

2.3 硫酸特布他林在电极上的电化学行为

图 3 为玻碳电极和聚铬黑 T 修饰玻碳电极在 PBS ($\text{pH} = 7.0$) 底液和含硫酸特布他林的 PBS 溶液的循环伏安曲线, 在 PBS 底液中, 在玻碳电极 (曲线 3a) 上无明显电流响应信号, 聚铬黑 T 修饰玻碳电极在 0.2590 V 和 0.3192 V 附近出现一对弱的聚铬黑 T 本身的氧化还原峰 (曲线 3b), 与文献报道的结果相符^[12]; 当加入 $0.8 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸特布他林后, 玻碳电极无明显峰电流响应, 与空白重合, 当硫酸特布他林浓度增加至 $1.5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 玻碳电极在 0.7677 V 处出现一个较弱的氧化峰, 峰严重展宽且电流响应低 (曲线 3c), 无法准确定量; 而相同浓度 ($0.8 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的硫酸特布他林在聚铬黑 T 玻碳电极上出现一较强的氧化峰 (曲线 3d), 峰电位为 0.640 V , 相比于玻碳电极, 其氧化峰电位负移 0.1277 V , 其峰形明显改善, 峰电流响应明显增大, 表明聚铬黑 T 玻碳电极对硫酸特布他林有良好的电催化氧化作用.

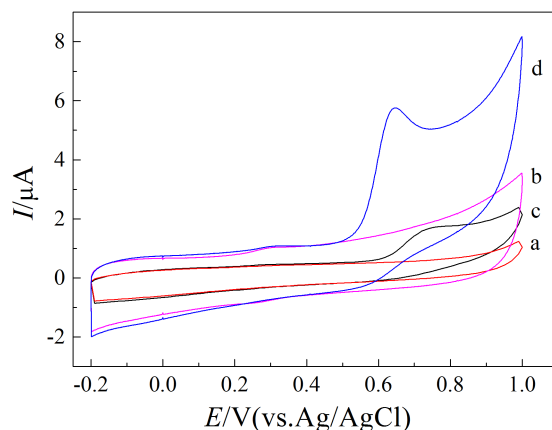


图 3 裸玻碳电极 (a, c) 和聚铬黑 T 修饰电极 (b, d) 在 PBS 底液 (a, b) 和含硫酸特布他林的 PBS 溶液 (c, d) 中的循环伏安曲线 (扫速: $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

Fig. 3 CV curves of the bare electrode (a, c) and poly eriochrome black T modified electrode (b, d) in PBS ($\text{pH} 7.0$) without (a, b) and with (c, d) terbutaline sulfate (scan rate: $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

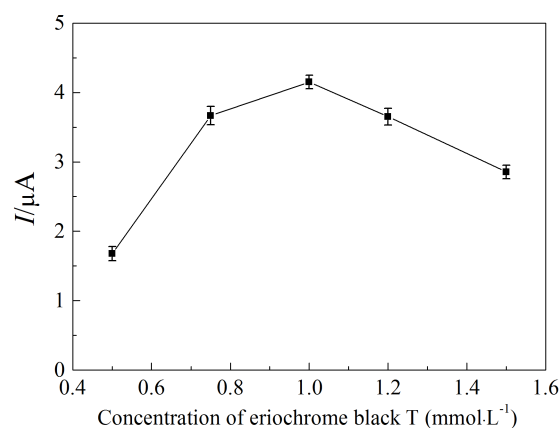


图 4 不同铬黑 T 浓度对峰电流的影响. 误差棒: 平行测定三次的标准偏差 ($n=3$)

Fig. 4 Influence of different concentrations of eriochrome black T on peak current. Error bars were the standard deviation of the three replicate determinations

2.4 实验条件的选择

2.4.1 聚铬黑 T 膜厚度

1) 铬黑 T 浓度的选择

铬黑 T 浓度是影响聚合膜厚度的主因, 当铬黑 T 过低时, 不利于膜层的形成, 电催化效果不明显; 当浓度过高, 溶质在电极界面聚合的速度过快, 影响膜层的均匀性, 且会使铬黑 T 自身的氧化

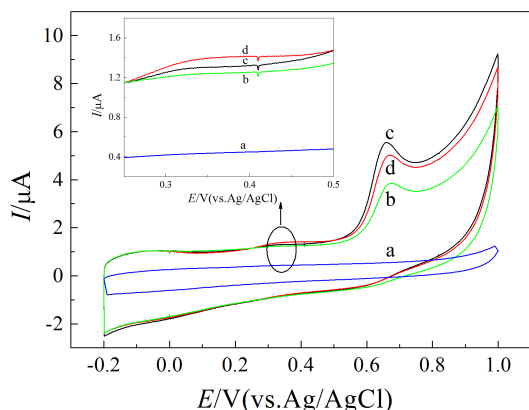


图 5 硫酸特布他林溶液在不同聚合圈数下的循环伏安曲线 (a.0; b.10;c.20;d.30 周) (扫速: $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

Fig. 5 CV curves for different cycles of electropolymerization electrode. a. 0 cycle; b. 10 cycles; c. 20 cycles; d. 30 cycles (scan rate: $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

还原峰增高,有可能干扰主成分的测定.由图 4 可以看出,固定硫酸特布他林的浓度 ($0.8 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$),当铬黑 T 浓度为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,硫酸特布他林的峰电流信号最大,故选择 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的铬黑 T 作为聚合时的浓度.

2) 铬黑 T 聚合圈数的选择

聚合周期数的选择亦直接决定聚合膜的厚度,适当增加聚铬黑 T 薄膜的厚度,可以增强聚铬黑 T 薄膜与硫酸特布他林的静电相互作用.固定硫酸特布他林的浓度 ($0.8 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$),如图 5 所示,硫酸特布他林在裸玻碳电极无明显响应 (曲线 5a),当电聚合圈数为 10 时,硫酸特布他林在 0.675 V 处出现一氧化峰 (曲线 5b),峰电流达到 $2.423 \mu\text{A}$;聚合圈数为 20 时,硫酸特布他林的出峰位置为 0.640 V (曲线 5c),峰电流达到 $4.030 \mu\text{A}$;聚合圈数为 30 时,其出峰位置为 0.671 V (曲线 5d),峰电流降低至 $3.550 \mu\text{A}$,且在 0.3 V 处铬黑 T 自身的氧化峰电流随圈数的增加而增加 (见图 5 插图).由此可知聚铬黑 T 修饰电极对硫酸特布他林的灵敏度随扫描周期的增加而升高,20 周时其氧化峰电流达到极大值,随后其峰电流信号下降,这是由于当聚合膜层太厚,可能阻碍电极和溶液间的电子传递,不利于电子交换,电子交换能力降低从而使响应电流降低,故实验选取 20 循环周期为宜.

2.4.2 支持电解质的影响

以浓度均为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PBS、B-R、HAc-NaAc、HCl-Tris、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - NH_4Cl 缓冲溶液为支持

介质,聚铬黑 T 修饰玻碳电极为指示电极,分别测定 $1.5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸特布他林在这些介质中的电化学行为.结果显示,硫酸特布他林在 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PBS 缓冲溶液中的峰电流最大且峰型较好,故采用 PBS 作为本实验的支持电解质.

2.4.3 底液 pH

图 6 为 $0.45 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸特布他林在不同 pH 值 PBS 溶液下的循环伏安图,结果表明,硫酸特布他林的氧化峰电位随溶液 pH 的增加而负移,在 $\text{pH} = 4.0 \sim 10.0$ (pH 分别为 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 7.4, 8.0, 9.0, 10.0) 范围内,其氧化峰电位与 pH 值呈良好的线性关系,线性方程为 $E_{\text{pa}}(\text{V}) = 1.1925 - 0.0748 \text{ pH}$, $r = 0.9939$,当 pH 为 7.0 时,氧化峰电流响应数值最大,峰形较好,表明聚铬黑 T 修饰电极对硫酸特布他林的氧化行为在此 pH 溶液中呈现最大的催化效应,同时该 pH 值亦接近生理 pH 条件,故实验选择 pH 7.0 PBS 缓冲液.其催化原因可根据聚合膜的结构特征来解释:如 2.2.1 交流阻抗表征现象解释所述,当溶液 pH 为 7.0 时,聚合膜上的 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 得以全部电离形成 SO_3^- ,而溶液中的硫酸特布他林在该 pH 媒介中可解离形成 BH^+ ,与聚合膜电极表面的阴离子 SO_3^- 形成离子对 $[\text{BH}^+ \cdot \text{SO}_3^-]$,待测物与聚合膜具有良好的亲和力,从而促进了硫酸特布他林的氧化还原.反之,在偏酸性的环境

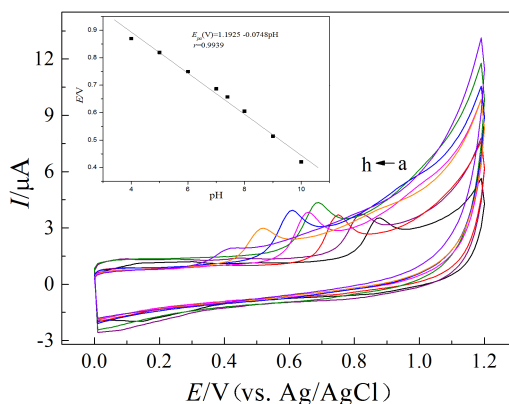


图 6 不同 pH 值溶液硫酸特布他林在聚铬黑 T 修饰电极的循环伏安图

Fig. 6 Cyclic voltammograms of terbutaline sulfate at polychrome black T modified electrode with various pH values in PBS (a→h): 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 7.4, 8.0, 9.0, 10.0 Scan rate: $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. The inset shows the linear response in the oxidation peak potential-pH ($E_{\text{pa}}-\text{pH}$) plot

中, 溶液中的 H^+ 增加, 膜层表面有可能形成 $-\text{SO}_3\text{H}$, 使离子对 $[\text{BH}^+\cdot\text{SO}_3^-]$ 的浓度降低, 待测物与膜的亲和力降低, 减弱膜电极的催化作用; 若 pH 值太高, 会使硫酸特布他林与碱性介质反应形成碱性单体 B (即特布他林), 亦减弱药物本身与膜的亲和能力, 如图 6 (曲线 h) 所示, 氧化峰变形, 且响应电流明显降低。

2.4.4 扫描速度

图 7 显示 $0.45\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸特布他林氧化峰电流 I_{pa} 在 $40\sim 200\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫速范围内与扫速 v 呈良好的线性关系, 线性方程为 $I_{\text{pa}} = 0.0113 v + 0.1211$, $r = 0.9916$ 。说明聚铬黑 T 修饰电极对硫酸特布他林的氧化反应是受表面吸附控制, 扫速过高会引起充电电流增大导致峰电流下降, 因此设定 $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 为适宜的扫速。

2.5 线性关系、检测限及电极重现性考察

图 8 给出不同浓度硫酸特布他林的 PBS (pH = 7.0) 溶液在聚铬黑 T 修饰电极的差示脉冲伏安曲线, 从图可以看出, 硫酸特布他林氧化峰电流 ($I_{\text{pa}}, \mu\text{A}$) 与浓度 ($C, \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 在 $0.12\sim 2.0\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内呈良好的线性关系, 线性方程为 $I_{\text{pa}} = 6.5639C - 0.0680$, $r = 0.9991$, 检测限为 $1.5\times 10^{-8}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 解决了该药物在裸玻碳电极无法准确定量的问题, 并使检测灵敏度明显提高。

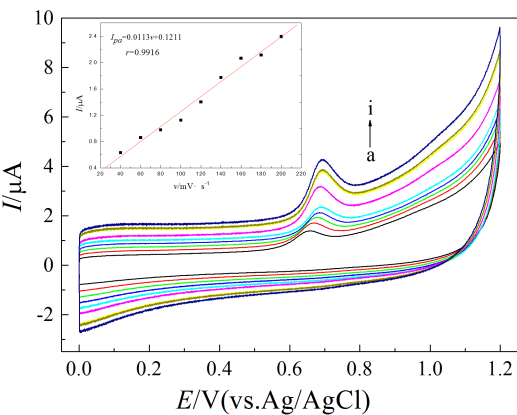


图 7 不同扫速下硫酸特布他林在修饰电极上的循环伏安图

Fig. 7 Cyclic voltammograms of terbutaline sulfate at poly eriochrome black T modified electrode with different scan rates (a→o): a.40;b.60;c.80;d.100;e.120;f.140;g.160 ; h.180; i.200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. The inset shows the linear response in the oxidation peak current scan rate ($I_{\text{pa}}-v$) plot

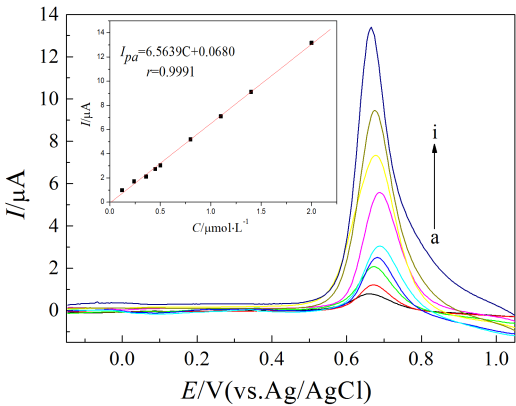


图 8 不同浓度硫酸特布他林的 PBS (pH 7.0) 溶液在聚铬黑 T 修饰电极的差示脉冲伏安图

Fig. 8 Differential pulse voltammograms of various concentrations of terbutaline sulfate at poly eriochrome black T modified electrode in PBS of pH 7.0. The inset shows the linear response in the oxidation peak current-concentration ($I_{\text{pa}}-C$) plot
a.0.12; b. 0.24; c. 0.36; d.0.45; e.0.50; f. 0.80; g.1.1; h.1.4;i.2.0 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

在最佳实验条件下, 将聚铬黑 T 修饰电极置于 PBS 底液中使其循环扫描至曲线稳定后, 置于含有 $0.8\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸特布他林 PBS (pH 7.0) 溶液中考察该聚合物电极的稳定性, 连续 10 次测定后, 其氧化峰电流相差 $\pm 1.5\%$, 将该聚合物电极置于 PBS 缓冲溶液冷藏保存 30 天后, 其电催化活性仍保留 91%。

2.6 干扰实验

在含 $0.8\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸特布他林的 PBS (pH 7.0) 溶液中 (相对误差 $\pm 5\%$), 考察常见共存物质如 100 倍的 $\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-}, \text{Ac}^-$, 50 倍的克伦特罗、沙丁胺醇、多巴胺、抗坏血酸、尿素、蔗糖、葡萄糖、乳糖、滑石粉、淀粉、硬脂酸镁、糊精和 L-半胱氨酸对测定结果的影响。结果表明其电流响应

表 1 样品含量测定结果

Tab.1 Sample analysis results

Lot No.	DPV method(%)		HPLC method(%)	
	Content	RSD	Content	RSD
1410064	100.5	1.2	99.7	0.9
1411127	99.8	1.4	100.3	1.2
1504013	100.7	1.5	100.2	1.4

偏差小于 5%,显示该方法具有较好的选择性.

2.7 样品分析和回收率

取样品溶液,以 DPV 法测定硫酸特布他林含量,并与 HPLC 法^[13]对比,结果见表 1.结果表明两种方法测定结果基本相符.

在样品溶液中分别加入 $0.8 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸特布他林标准溶液,按照 DPV 法测定计算回收率,回收率范围为 97.9%~104.6%,平均回收率为 101.5%,RSD = 2.8%(n = 11).

3 结论

本文建立了采用聚铬黑 T 修饰电极测定硫酸特布他林的电化学分析新方法,聚铬黑 T 修饰电极对硫酸特布他林有明显的电催化作用,可明显降低其过电位,提高峰响应信号,与已报道的多壁碳纳米管^[8]、 CeO_2 纳米晶包裹碳纳米管^[9]和石墨烯^[10]等修饰电极测定硫酸特布他林的方法相比,催化活性高,具有更高的检测灵敏度,且该法制备简便、快速、稳定性和重现性好,可为硫酸特布他林的质量控制和药物残留监测提供一种新的思路.

参考文献 (References):

- [1] Liu C(刘春), Feng X G(冯新国), Zhang H(张慧). Curative effect of budesonide combined with terbutaline atomization-inhalation in the treatment of acute asthmatic attack in children and its impaction on pulmonary function[J]. Chin J Modern Med(中国当代医药), 2013, 20(30): 78-79.
- [2] Zhou Z W(周忠卫). Therapeutic observation of atomization on the treatment of chronic obstructive pulmonary disease on acute exacerbation with budesonide and terbutaline[J]. Pract J of Cardiac Cereb Pneum Vasc Dis(实用心脑血管病杂志), 2014, 22(11): 65-66.
- [3] Lin P(林萍), Deng Y(邓扬). Clinical study of atomization on the treatment of chronic obstructive pulmonary disease on acute exacerbation with budesonide and terbutaline[J]. Chin J Prac Med(中国实用医药), 2014, 9(4): 164-165.
- [4] Yan X P(严小平), Fang Y G(方应国), Li C P(李成平), et al. HPLC determination content of terbutaline sulfate tablets[J]. Chin J Pharm Anal(药物分析杂志), 2010, 30(2): 217-219.
- [5] Chen X L(陈效兰), Yang J(杨娟), Xu S J(徐淑静), et al. Determination of terbutaline sulfate based on the enhancement chemiluminescence of Ag nanoparticles in luminol-potassium ferricyanide chemiluminescence system[J]. Chin J Anal Chem(分析化学), 2009, 37(11): 1662-1666.
- [6] Shi A X(史爱欣), Li K X(李可欣), Cao G Y(曹国颖), et al. Determination of bambuterol and terbutaline in human plasma by high performance capillary zone electrophoresis [J]. Chin J Pharm Anal(药物分析杂志), 2001, 21(4): 290-293.
- [7] Deng G H(邓光辉), Chen S Y(陈盛余), Gao J(高静), et al. Separation and determination of clenbuterol hydrochloride, terbutaline and salbutamol by capillary electrophoresis with electrochemical detection[J]. Chin J Anal Lab(分析试验室), 2012, 31(2): 25-27.
- [8] Zhang Y Q(张玉琴). Electro activity of the terbutaline on the multi-wall carbon nanotubes modified electrode[J]. J Wuhu Vocational Institute of Tech(芜湖职业技术学院学报), 2007, 9(4): 5-7.
- [9] Wei Y(尉艳), Liu H Y(刘红英), Li M G(李茂国), et al. Electrocatalytic determination of terbutaline using a multi-wall carbon nanotubes coated ceria nanoparticles modified electrode[J]. Chin J Anal Lab(分析试验室), 2008, 27(5): 1-4.
- [10] Luo S X(罗宿星), Wu Y H(伍远辉), Yang H(杨红), et al. Electrochemical behavior of terbutaline sulfate at graphene modified glassy carbon electrode and its application analysis[J]. Surface Tech(表面技术), 2013, 42(3): 112-115.
- [11] Li Y M, Ye Z, Zhou J, et al. A new voltammetric sensor based on poly(L-arginine)/graphene-Nafion composite film modified electrode for sensitive determination of Terbutaline sulfate[J]. J Electroanal Chem, 2012, 687(22): 51-57.
- [12] Yao H, Sun Y Y, Lin X H, et al. Electrochemical characterization of poly (eriochrome black T) modified glassy carbon electrode and its application to simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid and uric acid[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(20): 6165-6171.
- [13] The United States pharmacopeial convention. United States pharmacopeia and national formulary (USP35-NF30) [M]. Washington DC: Board of Trustees, 2012: 4795.

Electrochemical Behaviors and Determinations of Terbutaline Sulfate at Poly Eriochrome Black T Modified Electrode

ZHENG Yan-jie^{1,2}, YAO Hong^{1,2}, WENG Shao-huang^{1,2}, PENG Hua-ping^{1,2},

GONG Shi-wen¹, HUANG Li¹, DAI Qiang¹, LIN Xin-hua^{1,2*}

(1. *Department of Pharmaceutical Analysis of Fujian Medical University, Fuzhou 350108, China;*

2. *The Higher Educational Eey Laboratory for Nano Biomedical Technology of Fujian Province, Fujian Medical University, Fuzhou 350108, China)*

Abstract: The poly eriochrome black T modified electrode was prepared by electropolymerization. This modified electrode was characterized by scanning electron microscopy(SEM), electrochemical impedance spectroscopy(EIS) and cyclic voltammetry (CV). The electrochemical behaviors of terbutaline sulfate were studied by CV, while the recoveries were measured by differential pulse voltammetry (DPV). The modified electrode shows excellent electrocatalytic characteristics for terbutaline sulfate. In pH 7.0 phosphate buffer solution, the oxidation peak currents obtained by DPV were linear to the terbutaline sulfate concentrations over the range of $1.2 \times 10^{-7} \sim 2.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. The detection limit was estimated to be $1.5 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ and the average recovery was 97.9%~104.6%. The relative standard deviation (RSD) was 2.8% for $8 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ terbutaline sulfate (n=11). This method is simple, sensitive, and accurate with good repeatability, and can be used for the determination of terbutaline sulfate and the corresponding tablets.

Key words: terbutaline sulfate; poly eriochrome black T modified electrode; cyclic voltammetry; differential pulse voltammetry