

文章编号: 1006-3471 (2006) 03-0329-04

# 对乙酰氨基酚在聚刚果红修饰电极上的伏安测定

罗红斌, 张亚锋, 陈伟, 林新华\*, 林小燕

(福建医科大学药学院, 福建 福州 350004)

**摘要:** 应用循环伏安法于玻碳电极修饰聚刚果红薄膜, 并研究对乙酰氨基酚 (ACOP) 在该修饰电极上的电化学反应行为。实验表明, 聚刚果红修饰电极对 ACOP 具有良好的电催化性能。在  $2.0 \times 10^{-7} \sim 2.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ACOP 浓度范围内, 其差示脉冲伏安峰电流随浓度变化呈良好的线性关系, 检测限为  $4.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。该法可用于实际样品的含量测定。

**关键词:** 对乙酰氨基酚; 聚刚果红修饰电极; 伏安法

**中图分类号:** TG 179

**文献标识码:** A

对乙酰氨基酚 (ACOP, 扑热息痛) 为乙酰苯胺类药物, 具有解热、镇痛的功效, 在中西药及其制剂中使用广泛, 适用于感冒引起的发热、头痛、关节痛、风湿痛的骨骼肌疼痛以及各种神经痛、偏头痛、痛经等症。因此, 其测定方法的研究无论是在生理功能方面, 还是在临床应用方面都具有重要的意义。目前测定 ACOP 的方法主要有分光光度法<sup>[1]</sup>、高效液相色谱法<sup>[2]</sup>、毛细管电泳法<sup>[3]</sup>、电化学方法<sup>[4-5]</sup>, 但应用聚合物化学修饰电极测定 ACOP 的报道为数极少<sup>[6]</sup>。作者在研究刚果红修饰电极过程中, 发现该修饰电极对 ACOP 有明显的电催化作用, 进而根据该体系的伏安行为, 为样品的 ACOP 测定提供了一个快速、可靠的方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

CHI 660B 电化学分析仪 (上海辰华), 三电极系统, 工作电极为玻碳电极或聚刚果红修饰电极, 对电极为铂丝电极, Ag|AgCl 电极为参比电极。

刚果红 (AR, 上海化学试剂公司); 对乙酰氨基酚 (中国药品生物制品检定所), 用无水乙醇配成  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  储备液, 避光保存; 对乙酰氨基酚片 (广东华南制药厂, 规格 0.5g, 批号: 030704);

醋酸盐缓冲液由  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaAc} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$  配制, 并以  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HAc}$  和 NaOH 调节至所需 pH 值。其它试剂均为分析纯, 全部溶液均用二次蒸馏水配制。

### 1.2 实验方法

1) 修饰电极制备 将玻碳电极依次用金相砂纸、 $0.05 \mu\text{m}$  氧化铝粉末与水的混合物抛光, 再依次经  $1:1 \text{ HNO}_3$ 、 $1:1$  乙醇和纯水超声清洗。然后, 将电极置于  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  硫酸溶液中, 在  $-0.5 \text{ V} \sim +1.4 \text{ V}$  电位区间反复循环扫描至伏安曲线稳定为止 (约 10 min)。将电极置于含  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  刚果红的硼砂缓冲液 (pH = 9.3) 中, 于  $-0.2 \sim +1.6 \text{ V}$  电位区间内, 以  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  的扫速循环扫描 20 次。聚合好的电极用蒸馏水清洗干净后, 放在磷酸盐缓冲溶液中保存备用。

2) 电催化作用测试 以聚刚果红修饰玻碳电极作工作电极, 在  $-0.2 \sim +0.8 \text{ V}$  电位区间内由循环伏安法分别测定扫描速率、溶液 pH 值等对 ACOP 电催化过程的影响。

3) 差示脉冲伏安法 以  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  醋酸盐缓冲液 (pH = 4.8) 作测定底液, 在  $+0.2 \sim +0.8 \text{ V}$  电位区间内, 测定 ACOP 差示脉冲伏安曲线, 空白溶液曲线作背景校正, 测量取氧化峰电流。

## 2 结果与讨论

### 2.1 ACOP在修饰电极上循环伏安特性

图 1 示出 ACOP 在 pH 4.8 醋酸缓冲液中于裸玻碳电极和聚刚果红修饰电极上的循环伏安曲线。如图,在裸玻碳电极上 ACOP 响应相对较弱,其氧化峰电位 ( $E_{pa}$ ) 为 0.513 V,还原峰不明显,俨然是一不可逆电极过程。而在聚刚果红修饰电极上,对乙酰氨基酚的氧化峰电位 ( $E_{pa}$ ) 为 0.487 V,还原峰电位 ( $E_{pc}$ ) 0.460 V,峰电位差  $E_p = 27$  mV,并且氧化还原峰电流均显著增强。对比修饰前后,该氧化峰电流相差近 6.3 倍。由此可见,聚刚果红膜修饰电极对 ACOP 产生了明显的电催化作用。

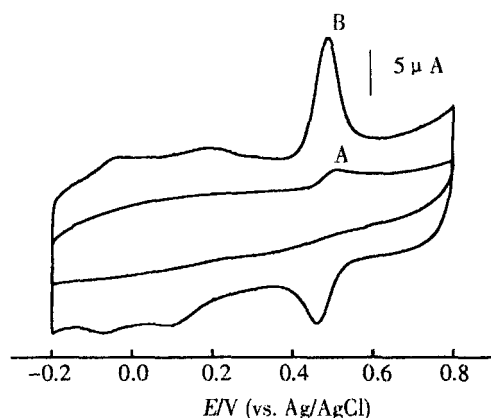


图 1  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  醋酸缓冲液 (pH 4.8) 中 ACOP ( $40 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 于裸电极 (A) 和聚刚果红修饰电极 (B) 的循环伏安曲线  
扫速:  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig 1 CV curves of ACOP ( $40 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) on the bare electrode (A) and on the poly(Congo Red) modified electrode (B) in  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaAc-HAc buffer solution (pH 4.8)  
scan rates:  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

### 2.2 扫速的影响

实验表明,ACOP 在聚刚果红修饰电极上伏安扫描的氧化峰电流随扫速的增加而增大。图 2 示出,在  $20 \sim 160 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  的范围内,氧化峰电流随扫速的变化呈线性关系,线性回归方程:  $I_{pa} (\mu\text{A}) = 0.0555 (\text{mV} / \text{s}) + 2.5481$ ; 相关系数  $r = 0.9970$ ,说明与此对应的电极反应乃为吸附控制过程。又据其氧化、还原峰电位基本都不随扫速的改变而移动,说明 ACOP 在聚刚果红修饰电极上

为可逆反应。今知峰电位差  $E_p = 27 \text{ mV}$ ,由  $E_p = E_{pa} - E_{pc} = 59/n (\text{mV})$ ,可推算出  $n = 2.19 \sim 2$ ,即该电极反应电子转移数  $n$  为 2

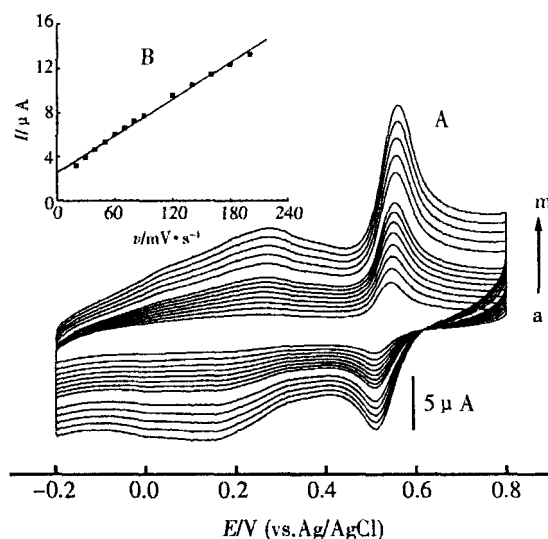


图 2  $120 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ACOP 在聚刚果红修饰电极上的循环伏安曲线 (A) 及其氧化峰电流随扫速的变化 (B)

Fig 2 Cyclic voltammograms of  $120 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ACOP on the poly(Congo Red) modified glassy carbon electrode (A) and its variation with scan rates (B)  
scan rate  $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ : a) 20, b) 30, c) 40, d) 50, e) 60, f) 70, g) 80, h) 90, i) 120, j) 140, k) 160, l) 180, m) 200 and the plots of peak currents vs. scan rates

### 2.3 溶液 pH 的影响

图 3 示出,在溶液 pH 2~7 的范围内,ACOP 在聚刚果红修饰电极上伏安扫描的氧化峰电位与 pH 值呈线性关系,线性回归方程为:  $E_{pa} (\text{V}) = -0.0562 \text{ pH} + 0.7300$ ,相关系数  $r = 0.9980$ 。既然氧化峰电位随溶液 pH 值的增加而负移,表明该过程有质子参加反应。又根据其氧化峰电流与 pH 之间的线性关系,即  $E_{pa} (\text{V}) = -0.0562 \text{ pH} + 0.7300$ ,可知参与该过程的质子转移数亦为 2, (与前面的电子转移数相同)。由此可推断,上述  $I \sim E$  曲线于 0.487 V 处显示的氧化峰当可指认为 ACOP 在聚刚果红修饰电极上被氧化生成对亚胺基苯醌,而 0.460 V 还原峰则为其逆过程,即对亚胺基苯醌又被还原为 ACOP。

分别以  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaAc-HAc、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ - $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、Tris-HCl 缓冲液和柠檬酸-柠檬酸钠等作电解质底液,考察 ACOP 在聚刚果红修饰电极上的循环伏安响应,发现在 NaAc-HAc (pH 4.8) 缓冲液中,峰电流最大,峰型最好,故本实验以此缓冲液作为支持电解质。

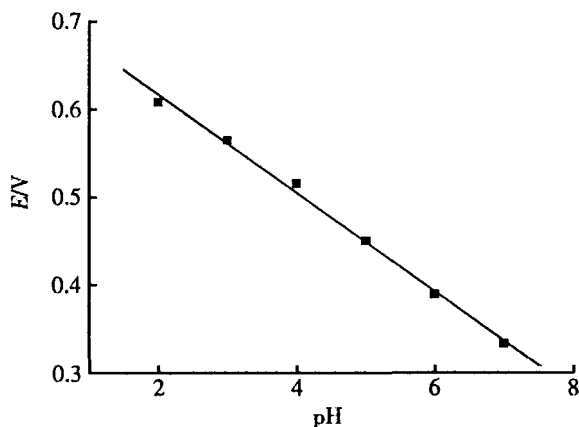


图 3 电解质 pH 值对 ACOP ( $100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 在聚刚果红修饰电极上氧化峰电流的影响

Fig 3 Effect of electrolyte pH on the anodic peak potential for ACOP ( $100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) at poly (Congo Red) modified electrode

## 2.4 线性范围和检出限

在 pH 4.8 醋酸盐缓冲液中,ACOP 在聚刚果红修饰电极上的氧化峰电流与其浓度于  $2.0 \times 10^{-7} \sim 2.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内呈良好的线性关系,对应的线性回归方程是:  $I_{pa} (\mu\text{A}) = 0.0481 C (\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) + 1.178$ ; 相关系数  $r = 0.9982$ ; 检出限为  $4.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . 对  $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 ACOP, 连续 10 次测定, 相对标准偏差 2.6%。

## 2.5 干扰实验

差示脉冲伏安法表明,使用上述刚果红修饰电极检测  $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ACOP, 下列物质 (倍): 马尿酸 (100), 半胱氨酸 (100), 咖啡因 (500), 柠檬酸 (100), 葡萄糖 (200), 环糊精, 以及饱和的淀粉水溶液等均不干扰测定 (相对误差  $\pm 5\%$ )。

## 2.6 样品及回收率的测定

准确称取 8 mg 研细的 ACOP 样品, 用无水乙醇溶解、定容于 50 mL 容量瓶中作为样品溶液。在 10 mL 容量瓶中加入一定量的样品溶液, 用 0.1

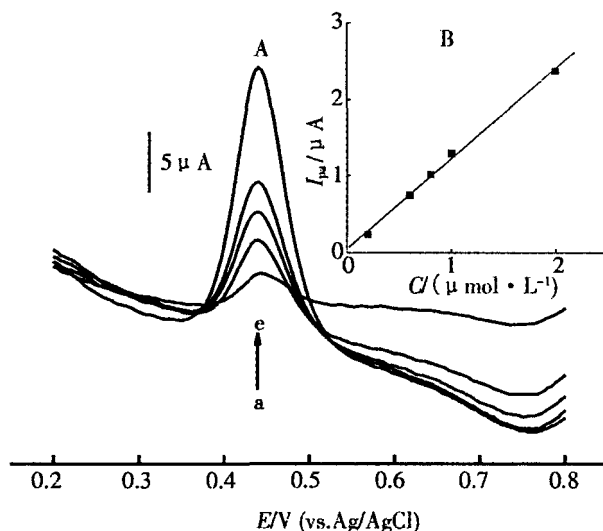


图 4 ACOP 在聚刚果红修饰电极上的差示脉冲伏安曲线 (A) 及其氧化峰电流随浓度变化的标准曲线 (B)

Fig 4 Differential pulse voltammograms of ACOP on the poly (Congo Red) modified electrode in  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaAc-HAc buffer solution (pH 4.8) (A) and the calibration curve for variance of oxidation peak currents with ACOP concentration (B)

ACOP concentration / ( $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ): a) 0.2, b) 0.6, c) 0.8, d) 1.0, e) 2.0

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  pH 4.8 的 NaAc-HAc 缓冲溶液稀释至刻度, 摇匀, 移入电解池, 按差示脉冲伏安法测定。结果表明, 该药的 ACOP 含量为 0.593 g, 与药典方法测定结果一致。

在 10 mL 容量瓶中加入一定量的样品溶液, 分别在样品中加入适量的 ACOP 标准品溶液, 用  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  pH 4.8 的 NaAc-HAc 缓冲溶液稀释至刻度, 摇匀, 移入电解池中, 按差示脉冲伏安法测定 10 次, 平均回收率为 100.1%。

## 3 结 论

聚刚果红膜修饰电极对对乙酰氨基酚 (ACOP) 有明显的电催化作用。对乙酰氨基酚在聚刚果红修饰电极上的氧化还原为 2 电子、2 质子的可逆反应, 该电极过程为吸附控制。本法工作曲线线性关系好, 结果的准确度和精密度高, 样品不经预处理, 方法快速、简便, 为药物质量的控制提供了一种简便的方法。

## 参考文献 (References):

- [1] Li Liang-chang(李良昌), Shi Yun(石云), Wang Hai-chun(王海春). Determination of content Phamacist [J]. China Phamaeist 2002, 5(6): 356 ~ 357.
- [2] Zhu Jiong(朱炯), Sun Hui-min(孙会敏), Yue Zhi-hua(岳志华), et al HPLC determination of paracetamol in paracetamol suppositories[J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 2004, 24(4): 417 ~ 419.
- [3] Zhu Xiao-yan(朱晓燕), Wang Zeng-shou(王增寿), Chen Fan(陈帆), et al Determination of acetaminophen in tainuolin drops by high performance capillary electrophoresis [J]. The Chinese Journal of Modern Applied Pharmacy, 2004, 21(1): 57 ~ 59.
- [4] Bi Shu-yun(毕淑云), Wang Gui-fen(王桂芬), Piao Yuan-zhe(朴元哲), et al Voltammetric determination of paracetamol on the glassy carbon electrode[J]. Journal of Yanbian University (Natural Science Edition), 2000, 26(2): 110 ~ 112.
- [5] Jyh-Myng Z, Yuan-Shih T. 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] Wang Zhen-hui(汪振辉), Zhang Yong-hua(张永花), Zhou Shu-ping(周淑萍). Electrochemical behavior of acetaminophen at poly (acridine orange) modified electrode and its determination by voltammetry [J]. Acta Pharmaceutica Sinica, 2001, 36(11): 840 ~ 843.

## Voltammetric Behavior and its Determination of Acetaminophen at Poly (Congo Red) Modified Electrode

LUO Hong-bin, ZHANG Ya-feng, CHEN Wei, L N Xin-hua\*, L N Xiao-yan  
(College of Pharmacy, Fujian Medical University, Fuzhou 350004, Fujian, China)

**Abstract:** Cyclic voltammetry was used to prepare poly (Congo Red) film on glassy carbon electrode and to study the electrochemical behavior of acetaminophen on poly (congo red) modified electrode. Experimental result shows that the poly (congo red) modified electrode exhibits excellent electrocatalytic effect on the oxidation of acetaminophen. The peak currents of linear sweep voltammogram are linear to the acetaminophen concentrations over the range of  $2.0 \times 10^{-7} \sim 2.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . The detection limit has been estimated to be  $4.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . This method can be used for the determination of acetaminophen in real sample.

**Key words:** Acetaminophen, Poly (congo red) modified electrode, Voltammetry