

研究简报 ·

微分脉冲伏安法检测扶他林片 中的双氯芬酸钠

王桂芬*, 朴元哲

(延边大学理工学院化学系 延吉 133002)

摘要 用微分脉冲伏安法在 $+0.6 \sim +1.2$ V(vs. SCE) 范围内对双氯芬酸钠盐酸溶液进行循环扫描, 发现在电位 0.9 V 处有一灵敏的氧化峰. 该氧化峰的峰电流与双氯芬酸钠的浓度 ($5.0 \times 10^{-7} \sim 6.0 \times 10^{-6}$ mol/L) 呈良好的线性关系. 在 2.0×10^{-6} mol/L 双氯芬酸钠溶液中进行 10 次实验, 该峰的峰电流相对标准偏差为 3.5%. 用此法检测扶他林片中的双氯芬酸钠, 所得结果与紫外分光光度法测定的结果一致.

关键词 双氯芬酸钠, 玻碳电极, 微分脉冲伏安法

中国分类号: O 657.1

文献标识码: A

双氯芬酸钠(Diclofenac)是一种新型的强效消炎镇痛药^[1]. 目前, 其含量的测定方法主要有色谱法^[2]、光度法^[3~5]. 近年来, 采用电化学方法测定医药的研究越来越多^[6,7], 其方法具有简便、快速等特点. 我们发现双氯芬酸钠在玻碳电极上具有电化学活性. 在电位为 0.91 V 处出现一灵敏的氧化电流峰, 该峰的峰电流与双氯芬酸钠的浓度 ($5.0 \times 10^{-7} \sim 6.0 \times 10^{-6}$ mol/L) 呈良好的线性关系 ($r = 0.9939$). 对浓度为 2.0×10^{-6} mol/L 的双氯芬酸钠, 平行测定 10 次其标准偏差(RSD)为 3.5%. 在不经样品分离的前提下, 直接测定扶他林片中的双氯芬酸钠, 所得结果与紫外分光光度法分析结果相符合.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

BAS-100A 电化学系统(美国 BAS 仪器公司), 玻碳电极(GCE $A = 0.196$ cm²)为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂丝为对电极.

岛津 UV-265 紫外分光光度仪.

双氯芬酸钠对照品, 含量 99%(延边医学院提供): 用二次蒸馏水配成 1.0×10^{-3} mol/L 的储备液.

收稿日期: 1999-05-02; 修订日期: 1999-07-30

* 通讯联系人

实验所用其他试剂均为分析纯. 实验用水为二次蒸馏水.

1.2 实验步骤

取含一定量双氯芬酸钠溶液于电解池,以玻碳电极作为工作电极(每次测定前,玻碳电极均需在抛光仪上打磨),饱和甘汞电极为参比电极,铂丝为辅助电极,组成三电极系统. 在零电位搅拌富集 60 s,再于在 $+0.6 \sim +1.2$ V (vs. SCE) 范围内进行微分脉冲阳极扫描,记录伏安曲线. 电位扫描速率 20 mV/s,脉冲电压 50 mV,脉冲周期 0.2 s.

2 结果与讨论

2.1 双氯芬酸钠的电化学行为

在 0.1 mol/L 的 HCl 底液中,对双氯芬酸钠进行连续循环伏安扫描,结果表明,循环第一圈,在 $+0.9$ V (vs. SCE) 处出现一灵敏的氧化峰 $p_a(1)$,此峰为双氯芬酸钠在玻碳电极上发生不可逆氧化而产生;第二圈开始,在较负的电位出现一对氧化还原峰,其峰电位分别为 $E_{p_a(2)} = +0.64$ V (vs. SCE)、 $E_{p_c(2)} = +0.56$ V (vs. SCE). 随扫描次数增加, $p_a(1)$ 峰电流急剧下降,而 $p_a(2)$ 、 $p_c(2)$ 均逐渐增高. 图 1 为双氯芬酸钠的连续两次循环伏安图.

循环伏安扫描后,将三电极用蒸馏水冲洗干净,置于 0.1 mol/L 的空白 HCl 底液中,再进行循环伏安扫描 $p_a(1)$ 消失,但仍出现 $p_a(2)$ 、 $p_c(2)$. 如将工作电极打磨抛光,再置于 0.1 mol/L 的空白 HCl 底液中循环扫描,则 $p_a(2)$ 、 $p_c(2)$ 消失. 芳胺类物质可发生电化学聚合^[8,9]. 上述实验表明, $p_a(2)$ 、 $p_c(2)$ 为双氯芬酸钠在玻碳电极形成的聚合膜的电流峰.

2.2 双氯芬酸钠的检测

1) 底液的选择

对不同酸度的双氯芬酸钠溶液进行循环伏安扫描,结果表明,峰电流随底液酸度减小逐渐减小,最后氧化峰消失.

以 0.1 mol/L HCl 为底液时,测定双氯芬酸

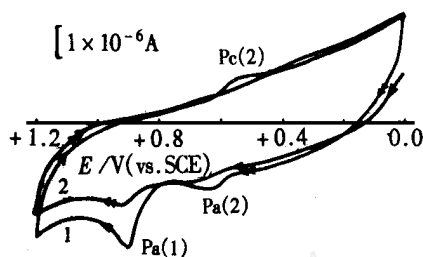


图 1 双氯芬酸钠在 0.1 mol/L HCl 溶液中玻碳电极上的连续两次扫描循环伏安图

Fig. 1 The twice continual sweeping scheme of diclofenac by cyclic voltammetry in 0.1 mol/L HCl solution at glassy carbon electrode

Base solution: 0.1 mol/L HCl = 100 mV/s; Concentration of diclofenac: 1.0×10^{-5} mol/L; CV (curve): \longrightarrow first scan cycle \dashrightarrow second scan cycle

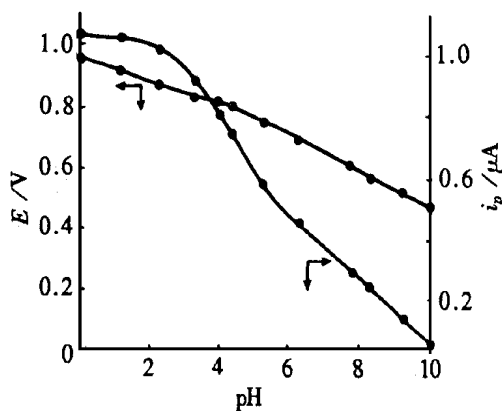


图 2 底液 pH 值对双氯酸钠伏安扫描 $p_a(1)$ 峰电位、峰电流的影响

Fig. 2 Effects of base solution pH on peak potential and peak current for the diclofenac by cyclic voltammetry

Concentration of the diclofenac: 1×10^{-5} mol/L; deposit time: 60 s Scanning rate; $v = 100$ mV/s

钠的灵敏度高,峰稳定,干扰较少.所以本文选用 0.1 mol/L HCl 为测定双氯芬酸钠的底液.图 2 示出底液 pH 值对双氯酸钠峰电位、峰电流的影响.

2) 实验结果

a) 体系的重现性 对于 1×10^{-5} mol/L 双氯芬酸钠溶液,若电极表面不经逐次处理而进行连续测定,其 $p_a(1)$ 将随测定次数增多而不断下降.如将工作电极浸于含较浓双氯芬酸钠的溶液中,在比 $E_{Pa(2)}$ 更正的电位下恒定 1 分钟,搅拌之后再进行 CV 扫描,则 $p_a(1)$ 变得很小.而将电极在抛光仪上打磨抛光后再测定,则 $p_a(1)$ 又恢复至原来的高度.因此每次测定前均需对电极进行打磨.对于 2.0×10^{-6} mol/L 的双氯芬酸钠进行平行测定(每次测定前均对电极进行抛光)10 次的相对标准偏差(RSD)为 3.5%.见表 1.

表 1 双氯芬酸钠伏安扫描重现性实验

Tab. 1 Experiment of repeatability for the diclofenac by cyclic voltammetry

测定次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	RSD/ %
峰电流/ 10^{-7} A	3.24	3.12	3.05	3.19	2.96	3.23	3.00	3.16	3.03	3.27	3.5

b) 线性 双氯芬酸钠的浓度在 $5.0 \times 10^{-7} \sim 6.0 \times 10^{-6}$ mol/L 范围内与 $p_a(1)$ 的微分脉冲伏安峰电流呈良好的线性关系($r=0.9939$).见图 3.

c) 检测限 方法的检测限为 1.0×10^{-7} mol/L.

d) 实际样品的检测与对比实验 取扶他林片 10 片,精密称定,研细,精密称取细粉适量(约相当于双氯芬酸钠 0.1 g),用二次蒸馏水溶解定容于 250 mL 容量瓶.

取该溶液 5 mL,用 0.1 mol/L HCl 定容于 1 L 容量瓶,摇匀.

取该溶液 10 mL 于电解池中,在上述条件下进行测定,七次测定的平均结果为 24.8 mg/片,紫外分光光度法测得结果为 24.9 mg/片,表明本方法的测定结果与紫外分光光度法的测量结果相一致.

厦门大学化学系胡荣宗副教授对本文提出宝贵意见,谨表谢意.

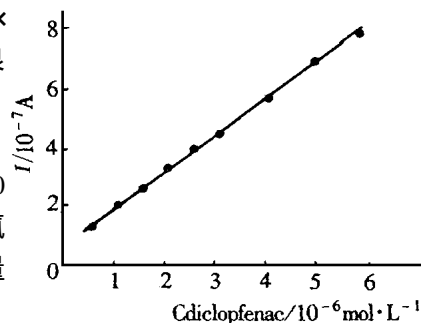


图 3 I_{p_k} 与双氯芬酸钠浓度的线性关系

Fig. 3 Linear dependence between I_{p_k} and Cdiclofenac for the diclofenac by Cyclic Voltammetry at GCE

Determination of Diclofenac in Voltalin Tablets by Differential Pulse Voltammetry

WANG Gui-fen^{*}, PIAO Yuan-zhe

(*Department of Chemistry, College of Science and Technology,
Yanbian University, Yanji 133002*)

Abstract: Diclofenac, dissolved in a base solution of chlorhydric acid, showed a sensitive oxidation peak at 0.91 V (vs. SCE) when the solution was cyclically swept from +0.6 to +1.2 V (vs. SCE) by differential pulse voltammetry at GCE. There was a good linear relationship between the differential pulse peak current and the concentration of diclofenac in the range from 5.0×10^{-7} to 6.0×10^{-6} mol/L, and the relative standard deviation is 3.5% ($n = 10$). When determining the content of diclofenac in Voltalin tablets, we have got the same results by this method as ultraviolet spectrophotometry.

Key words: Diclofenac, Glassy carbon electrode, Differential pulse voltammetry

References:

- [1] 新编药理学[M]. 人民卫生出版社, 第十四版, 1998, 158.
- [2] Santos S R C J, Donzell H, Bertoline M A, Pereira M D, Omosako C E, Porta V. Simplified micromethod for the HPLC measurement of diclofenac in plasma[J]. Braz. J. Med. Biol. Res., 1992, 25(2): 125.
- [3] Shakyashok K, Joshi Gopal K, Mishra Radeep. Spectrophotometric determination of diclofenac sodium in pharmaceutical dosage forms[J]. Indian. J. Pharm. Sci., 1992, 54(1): 44.
- [4] 黄声勇, 李国香. 紫外分光光度法测定复方双氯灭痛注射液的含量[J]. 药物分析杂志, 1990, 10(4): 242.
- [5] 汤长明. 络合萃取-分光光度法测定复方制剂中双氯灭痛的含量[J]. 药物分析杂志, 1992, 12(5): 299.
- [6] 谭学才, 李耀华, 吴少尉. 托美汀的吸附伏安法研究[J]. 分析化学, 1998, 26(4): 439.
- [7] 于素华, 冷宗周, 胡效亚, 杨晨. 秋水仙碱在碳糊电极上的吸附伏安行为[J]. 分析化学, 1997, 25(10): 1217.
- [8] 董绍俊, 车广礼, 谢远武. 化学修饰电极[M]. 北京: 科学出版社, 1995: 342, 388.
- [9] 李元光, 袁焯斌. 聚 3, 3'-二氨基联苯二胺修饰电极的制备及性质研究[J]. 分析化学, 1997, 25(1): 41.