

依诺沙星修饰碳糊电极的制作及应用

钟爱国(临海 317000 浙江省台州师专生化系)

碳糊电极以其制作简单、可更新表面,且有较好的选择性和较高的灵敏度而倍受人们的青睐。目前常见的化学修饰碳糊电极多为伏安型,而电位型的较少见。本文研制了用硝酸汞和依诺沙星生成的配合物作电活性物质修饰碳糊电极。该电极对溶液中的依诺沙星有良好的线性响应和较低的检出限;用该电极测定了市售药片中的依诺沙星含量,结果较好。

1 试剂与仪器

石墨粉(光谱纯),液体石蜡(CP), $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (A.R),依诺沙星对照品(浙江省药品检验所提供,纯度99.5%),依诺沙星片(浙江海正药业公司提供),pHS-3c型精密酸度计。

2 实验方法

2.1 电活性物质的制备

称取 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 0.4034g(即1.242 mmol Hg^{2+}),滴加适量浓 HNO_3 ,配成酸性溶液(pH 1.5),再移入0.3240g依诺沙星纯品(即1.04 mmol),此时依诺沙星充分反应,生成橘色沉淀,充分洗涤后抽滤,在室温下烘干备用。

2.2 电极的制备

称取0.3060g石墨粉,0.1017g液体石蜡和40mg电活性物质,在研钵中充分研磨,混合均匀,得到含电活性物质质量为8.93%的碳糊材料;将此碳糊填入一直径为2~3mm的玻璃细管中,用玻棒压紧,将制成的电极在称量纸上抛光,碳糊的另一端则用一细铜丝引出,即成硝酸汞盐-依诺沙星配合物修饰碳糊电极。

2.3 试验方法

吸取一定量盐酸依诺沙星标准溶液入250ml容量瓶中,用硼砂溶液调节pH值至10;倒入25ml小烧杯中,以碳糊电极作指示电极,饱和甘汞电极为参比电极,在磁力搅拌子搅拌下,在pH计上读取稳定的电位值。

3 结果与讨论

3.1 碳糊电极制备条件的选择

碳糊不易固定于直径大于5mm以上的玻管内,也不易压紧于直径小于1mm的玻管中,因此选用直径为2~3mm的细玻管,碳糊被压紧后高度约2cm,太多则浪费,太小则易渗液,碳糊中物料的比例对电极的性能影响较大,碳糊太稀时,电极响应时间太长,而太干时则电极的响应重现性较差;电活性物质的含量大,则电极的灵敏度和斜率较高,但太高则易从碳糊中渗沥出来。试验证明,碳糊中碳粉,电活性物质,液体石蜡的比例为1:0.13:0.33时,此时碳糊的粘度和电位响应情况俱佳。

3.2 pH值对电极电位的影响

盐酸依诺沙星的浓度在 1.0×10^{-3} mol/L时,pH值在9~12之间时,对电极的电位无影响。

3.3 线性范围及检出限

在选定的条件下,用一系列依诺沙星标准溶液测定电极的响应曲线。结果表明,电极的线性范围是 $5.0 \times 10^{-5} \sim 1.2 \times 10^{-1}$ mol/L,即有4个数量级宽,其检出限为 1.0×10^{-5} mol/L,电极的斜率为54.8 mV/pC。

3.4 电极的响应时间和寿命

当依诺沙星标准溶液的浓度为 10^{-4} mol/L时,电极的静态响应时间小于3min;动态响应时间为1.5min;室温下用该电极连续测定 10^{-3} mol/L依诺沙星标准溶液5h,电极电位波动小于4mV,至少在半年内对依诺沙星溶液有线性响应,但测定样品时每周末要重新制作标准曲线;制作的同一支电极不更新表面,在一个星期内连续测定40次,相对偏差小于1.5%。

3.5 电极的选择性

维持试液中依诺沙星的浓度为 1.0×10^{-4} mol/L,采用混合溶液等浓度法,在碱性缓冲液中,测定了碳糊电极对多种常见离子对测定的干扰情况。实验表明, Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 等阳离子对电极基本无干扰;硬脂酸钠,钠盐,钾盐,淀粉,苯甲酸,柠檬酸,葡萄糖,脲素,呋喃等辅料干扰较小(选择性系数在 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ 之间);对诺氟沙星、氧氟沙星和吡啶的选择性系数分别为 2.0×10^{-2} 、 1.5×10^{-2} 和 1.0×10^{-2} 。

3.6 纯品回收率试验

称取0.2500g依诺沙星重结晶纯品,温热酸溶解后,移入250ml容量瓶中,再分别加入依诺沙星0.1250g,最后加入5ml硼砂溶液(pH 10.35),二次水稀释至刻度。用电极作纯品收试验,回收率在99.0%~101.2%之间。

3.7 样品分析

任取药片20片研碎,混合均匀备用。称取0.1250g样品,用本法和药典法分别对标量为每片400mg的三批依诺沙星药片的含量进行了测定,结果如表1所示。

表1 依诺沙星药片的测定结果(mg/片, $n=3$)

批号	本法		药典法	
	平均值	RSD/ %	平均值	RSD/ %
0415	401.4	0.48	401.5	0.47
0525	400.6	0.43	400.9	0.49
0605	401.0	0.18	400.5	0.28

收稿日期:2001-04-04