

利用聚茜素红薄膜修饰电极测定阿昔洛韦

周谷珍, 张艳辉, 孙元喜* (湖南文理学院化学化工系, 湖南 常德 415000)

摘要:目的 利用聚茜素红薄膜修饰电极(PARSE)对阿昔洛韦(ACV)的电催化作用,建立了一种新的对ACV含量进行定量分析的电化学分析方法。方法 在0.05mol/L PBS(pH=6.86)+0.3mol/L NaCl体系中,利用PARSE为工作电极,以100mV/s的扫描速率在0~1.2V电位范围内进行循环伏安扫描,根据循环伏安图上氧化峰电流的大小,对ACV进行定量分析。结果 ACV的浓度在 $5.0 \times 10^{-6} \sim 6.8 \times 10^{-4}$ mol/L范围内与峰电流呈良好的线性关系, $r=0.9998$,检出限为 8.0×10^{-7} mol/L。平行实验的RSD=0.9%($n=10$),回收率为94.6%~104.3%。结论 该法简单、灵敏、可靠,用于药剂样品中ACV的含量分析,得到满意结果。

关键词:聚茜素红;修饰电极;阿昔洛韦

基金项目:湖南省教育厅资助课题 02C120

作者简介:周谷珍,女,副教授 Tel: (0736)7186115

* 通讯作者, E-mail: syxch001@tom.com

Determination of Aciclovir by Poly(Alizarin Red) Film Modified Electrodes

ZHOU Gu-zhen, ZHANG Yan-hui, SUN Yuan-xi (Chemistry Department of Hunan University of Arts and Science, Changde 415000, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To set up a new electroanalysis method for determining Aciclovir using the electrocatalysis action of PARSE on Aciclovir. **METHODS** In 0.05mol/L PBS (pH=6.86) + 0.3mol/L NaCl solution, the CV figures were obtained for cyclic scanning from 0V to 1.2V with the working electrode of PARSE and scan rate of 100mV/s. The contents of Aciclovir was quantitative analyzed with the value of oxidation peak currents in CV figures. **RESULTS** The peak current was proportional to the concentration of Aciclovir in the range of $5.0 \times 10^{-6} \sim 6.8 \times 10^{-4}$ mol/L ($r=0.9998$) with a detection limit of 8.0×10^{-7} mol/L. The relatively standard deviation (RSD) was less than 2% ($n=10$), and the recovery was 94.6% ~ 104.3%. **CONCLUSION** The method is a simple; delicacy; credibility one, it has been successfully applied to the quantitative analysis of Aciclovir in real samples with satisfactory results.

KEY WORDS: Poly(Alizarin Red); Modified Electrode; Aciclovir

阿昔洛韦 (Acyclovir, 简称: ACV) 属于核苷类抗 DNA 病毒药, 具有很强的抗疱疹病毒活性, 是目前国内外广泛应用的具有高度选择性和较低毒性的抗病毒药物^[1]。因此对 ACV 进行定性和定量分析具有一定的实际意义。

目前, 国内外测定 ACV 的方法主要有高效液相色谱法^[2-3], 紫外分光光度法^[4], 一阶导数光度法^[5]等。利用高灵敏度的电化学分析方法, 尤其是将具有高度选择性的修饰电极引入药物分析之中的研究报道依然很少。作者在研究聚茜素红薄膜修饰电极 (PARSE) 时^[6], 发现该电极对阿昔洛韦具有良好的电催化作用。利用这一特性, 建立了一种定量检测 ACV 的电化学分析方法, 为聚合物薄膜修饰电极运用于医药学领域提供了一种切实可行的方法, 也为 ACV 的定量分析提供了一种较为灵敏、可靠的新的电化学分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

AD300 微机电化学分析系统 (天津艾达化学电子高技术有限公司); SB3200 超声清洗器 (上海超声波仪器厂); 电化学实验过程采用三电极系统: 工作电极为玻碳电极 (直径: 3mm, 自制) 或 PARSE (自制); 辅助电极为铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极。

阿昔洛韦对照品 (分子量: 225, 批号: 630-200001, 中国药品生物制品检定所), 配制成 5.0×10^{-3} mol/L 标准溶液; 阿昔洛韦滴眼液 (批号: 国家准字 H42020646, 规格: 8mg/8mL, 湖北潜江制药股份有限公司); 阿昔洛韦片 (批号: 国家准字 H19994080, 规格: 0.1g/片, 南京瑞尔医药有限公司); 茜素红 S (简称 ARS), AR, (上海化学试剂采购供应站), 配成 2.0×10^{-3} mol/L 的水溶液; 0.05mol/L 磷酸盐缓冲溶液 (简称 PBS, pH=6.86) 及其他试剂均由分析纯试剂配制而成。实验过程全部采用二次石英重蒸水 (以下简称二次水)。实验无需通氮除氧, 且在室温条件下进行。

1.2 实验方法

按文献^[6]方法制备 PARSE。

以 PARSE 为工作电极, 采用三电极系统, 在 0.05mol/L PBS (pH=6.86) + 0.3mol/L NaCl 体系中, 以 100mV/s 的扫描速率在 0 ~ 1.2V 电位范围内进行循环伏安扫描, 根据循环伏安图研究 PARSE 对 ACV 的电催化作用, 并根据氧化峰电流的大小, 利用工作曲线法 (或标准加入法) 对 ACV 进行定量分析。

2 结果与讨论

2.1 ACV 在 PARSE 上的循环伏安行为

图 1 所示为 PARSE 和裸玻碳 (GC) 电极在空白体系和含 ACV 的测试体系中的循环伏安图。从图中可以看出, PARSE 对 ACV 的氧化具有明显的电催化作用, 氧化峰电位为 $E_{pa}=0.99V$ 。

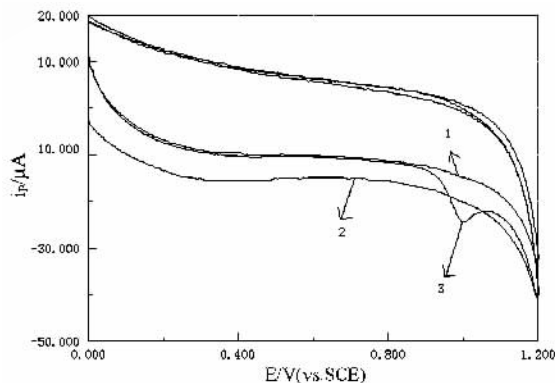


图 1 PARSE 在含 ACV 体系中的 CV 曲线

Fig 1 The CV curves of PARSE in ACV solution

空白体系 (Blank system): 0.05mol/L PBS + 0.1mol/L NaCl; 测试体系 (Testing system): blank + 5.0×10^{-5} mol/L ACV; 扫描电位范围 (Potential range): 0 ~ 1.2V; 扫描速率 (Scan rate): 100mV/s; 曲线 (Curve) 1: PARSE 在空白体系中的 CV 曲线 (The CV of PARSE in blank); 曲线 (Curve) 2: GC 在测试体系中的 CV 曲线 (The CV of GC in test); 曲线 (Curve) 3: PARSE 在测试体系中的 CV 曲线 (The CV of PARSE in test)

2.2 测试体系对氧化峰电流的影响

在不同的缓冲体系中,ACV 在 PARSE 上的循环伏安行为均有差异。

分别实验了 0.05mol/L PBS(pH = 6.86)、0.025mol/L PBS(pH = 6.0)、0.05mol/L 六亚甲基四胺(pH = 5.4)、0.05mol/L CH₃COOH – CH₃COONa(pH = 4.74)、邻苯二甲酸氢钾(pH = 4.0)等缓冲体系。结果显示,在 0.05mol/L PBS(pH = 6.86)中的电催化作用最好。因此选择 0.05mol/L PBS(pH = 6.86)作为缓冲体系。当缓冲体系的 pH 值不同时,PARSE 对 ACV 的电催化作用也有差异。实验证明,pH = 6.86 时效果较好。

缓冲体系中加入不同种类的电解质,PARSE 对 ACV 的电催化作用也存在差异。实验结果表明,加入 NaCl(0.3mol/L),能使峰形得到改善,峰电流增加,有利于测定。

利用 PARSE 测定 ACV 时,测试空白体系为 0.05mol/L PBS(pH6.86) + 0.3mol/L NaCl。

2.3 扫描电位范围对峰电流的影响

在 0.05mol/L PBS(pH = 6.86) + 0.3mol/L NaCl + 5.0 × 10⁻⁵mol/L ACV 测试体系中,扫描电位范围对峰电流也产生一定影响。实验显示,在 0 ~ 1.2V 的电位范围进行循环伏安扫描,能获得较好的峰形。

2.4 扫描前停留时间对峰电流的影响

实验发现,扫描前停留时间的长短对峰电流有一定的影响。随着停留时间的延长,峰电流也有所增加。显然,ACV 在 PARSE 上产生一定的吸附作用。随着停留时间的增加,吸附的程度越大,被吸附在 PARSE 表面的 ACV 的浓度也越来越高,被氧化时产生的峰电流也就越来越大。但停留时间越长,分析时间也就越长,不利于快速分析。

2.5 ACV 的浓度对峰电流的影响

PARSE 对 ACV 的氧化具有较强的电催化作用,ACV 的浓度在 5.0 × 10⁻⁶ – 6.8 × 10⁻⁴mol/L 的范围内,氧化峰电流与 ACV 的浓度呈现良好的线性关系(图 2),线性回归方程及相关系数分别为: $i_p(\mu A) = -8.51 - 0.52 \times 10^5 C(\text{mol/L})$, $r = 0.9998$;检出限可达 8.0 × 10⁻⁷mol/L。

3 样品分析

3.1 样品溶液的制备

准确称取阿昔洛韦片剂样品 100mg,置于 100mL 量瓶中,加入 0.4%NaOH 溶液 10mL 使其溶解,加水稀释至刻度,此为样液 1,放置于冰箱中备用。

阿昔洛韦滴眼液的浓度为 1mg/mL,可以直接用来作为

表 2 回收率实验

Tab 2 The results of recovery

样品值 (× 10 ⁻⁵ mol/L)	加入量 (× 10 ⁻⁵ mol/L)	测定值 (× 10 ⁻⁵ mol/L)	回收量 (× 10 ⁻⁵ mol/L)	回收率 (%)
		8.67,9.01,9.04,	4.20,4.54,4.57,	94.6,102.3,102.9,
4.47	4.44	8.89,8.86,8.90,9.10,	4.37,4.39,4.43,4.63,	98.4,98.9,99.1,104.3,
		9.02,8.82,8.79.	4.55,4.35,4.32.	102.5,98.0,97.3.

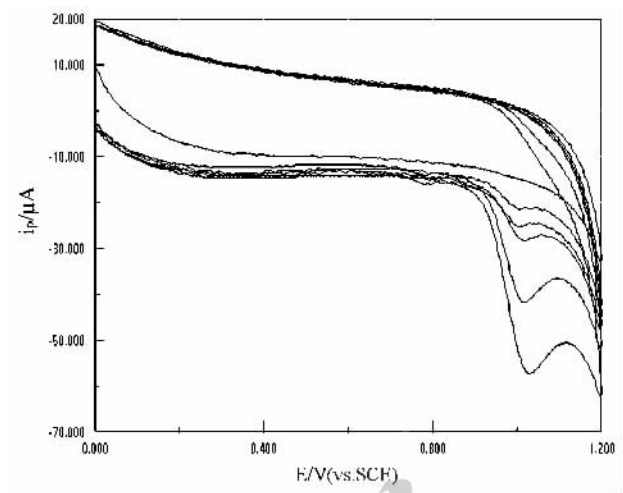


图 2 PARSE 在不同浓度 ACV 体系中的 CV 图

Fig 2 The CV curves of PARSE in different concentration of ACV

体系(System): 0.05mol/L PBS + 0.3mol/L NaCl + C_{ACV}; C_{ACV}(由内至外,From inner to out): 0, 5.0 × 10⁻⁶, 5.0 × 10⁻⁵, 1.0 × 10⁻⁴, 4.5 × 10⁻⁴, 6.8 × 10⁻⁴mol/L; 扫描电位范围(Potential range): 0 ~ 1.2V; 扫描速率(Scan rate): 100mV/s

样品测试液一样液 2。

3.2 样品中 ACV 含量的测定

在 10mL 测试体系中,加入样液 0.10mL,按实验方法进行实验。每种样液平行实验十次。两种样品溶液测定结果同列于表 1 中。

表 1 样品分析结果

Tab 1 The analysis results of samples

序号	样品体积 (mL)	测定浓度(× 10 ⁻⁵ mol/L)	平均浓度 (mol/L)	RSD
样液 1	0.1	4.35,4.50,4.57,4.42,4.61 4.48,4.40,4.57,4.46,4.38	4.47 × 10 ⁻⁵	1.6%
样液 2	0.1	4.38,4.49,4.40,4.42,4.35 4.48,4.41,4.46,4.43,4.39	4.42 × 10 ⁻⁵	0.9%

3.3 样品回收率实验

用片剂样品进行样品回收率实验。准确称取阿昔洛韦片剂 10mg,置于 100mL 量瓶中,加入 10mL0.4%NaOH 溶液使其溶解,于量瓶中加入 ACV 标准物质 10mg,然后用二次水稀释至刻度,此液为回收率实验测试液。

于 10mL 测试体系中,加入 0.10mL 测试液,按样品分析方法进行测定,平行测定十份,测定结果列于表 2 中。

4 结论

利用循环伏安法将茜素红电聚合于玻碳电极表面,成功制备出性能良好的 PARSE,并利用该修饰电极对 ACV 的电催化作用,建立了一种简便、可靠的定量分析样品中 ACV 含量的电化学方法。方法的灵敏度达 $8.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$,线性范围横跨两个数量级,完全满足定量分析的要求。

参考文献

- [1] 李建农,滕立,陈鸿珊,等. 泛昔洛韦和阿昔洛韦体内外抗疱疹病毒活性的比较研究[J]. 中国药理学杂志,2003,6:38.
- [2] 李应芬,何继祥,吴琼莲. 高效液相色谱法测定阿昔洛韦滴眼

液的含量[J]. 中国医院药学杂志,2001,21(4):215.

- [3] 陈超. HPLC 法测定阿昔洛韦片的含量[J]. 中国药品标准,2003,4(6):51.
- [4] 田华,张恩娟,葛勤. 紫外分光光度法测定复方阿昔洛韦乳膏中阿昔洛韦的含量[J]. 中国药业,2003,6:27.
- [5] 戴其昌,范晓萍. 一阶导数光谱法测定阿昔洛韦滴眼液的含量[J]. 中国药师,2002,5(11):664.
- [6] 周谷珍,田甜,孙元喜. 聚茜素红薄膜修饰电极对硫酸庆大霉素的电催化作用[J]. 分析测试技术与仪器,2005,11(1):13.

收稿日期:2005-07-21