替硝唑在离子液体-碳纳米管复合修饰电极上的电催化还原及电分析 方法

詹雪梅, 犹卫, 高作宁*(宁夏大学能源化工重点实验室, 化学化工学院, 银川 750021)

摘要:目的 研究替硝唑(TNZ)在玻碳电极(GCE),多壁碳纳米管修饰电极(MWCNTs/GCE)及疏水性室温离子液体(RTIL)1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐(BMIMPF₆)-多壁碳纳米管(MWCNT)修饰电极(RTIL-MWCNTs/GCE)上的电化学行为,电化学动 力学性质及电化学定量分析方法。方法 运用循环伏安法(CV)、计时库仑法(CC)、计时电流法(CA)、方波伏安法(SWV)、 稳态电流-时间曲线及电化学交流阻抗谱。结果 与GCE 相比,TNZ 在 RTIL-MWCNTs/GCE 上的还原峰电位正移了 105 mV, 还原峰电流增大了约5倍;与 MWCNTs/GCE 相比,其还原峰电位稍有负移,但还原峰电流增大。TNZ 在 RTIL-MWCNTs/GCE 上的还原峰电流与浓度在 5.0×10⁻⁵~1.0×10⁻² mol·L⁻¹内呈良好线性关系,检出限为 2.4×10⁻⁶ mol·L⁻¹。加标回收率在 98.7%~100.2% 之间,RSD 在 0.64%~1.65%之间。结论 RTIL-MWCNTs/GCE 对 TNZ 电化学还原具有良好的催化作用,是一受扩散控制的不 可逆电极反应过程,该方法可用于 TNZ 含量的电化学定量测定,操作简便快捷,测定结果符合定量测定要求。 关键词: 替硝唑;离子液体-多壁碳纳米管修饰电极;电催化还原;电分析方法 中图分类号: R916.695 文献标志码:B 文章编号: 1007-7693(2010)05-0445-05

Electrocatalytic Reduction of Tinidazole at Room Temperature Ionic Liquid-Multi-Wall Carbon Nanotubes Modified Electrode and Its Electrochemcal Determination

ZHAN Xuemei, YOU Wei, GAO Zuoning^{*} (Key Lab of Energy Sources and Chemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE Electrochemical behaviors, electrochemical kinetics and electrochemical quantitative determination of tinidazole (TNZ) at glassy carbon electrode (GCE) and room temperature ionic liquid-multi-wall carbon nanotubes modified glassy carbon electrode (RTIL-MWCNTs/GCE) were investigated. **METHODS** Cyclic voltammetry (CV), chronocoulometry (CC), chronoamperometry (CA), square wave voltammetry (SWV), amperometric I-t curve and alternating current-inpedance (AC-inpedance). **RESULTS** The reduction peak current of TNZ increased at RTIL-MWCNTs/GCE in comparison with that at the bare GCE and MWCNTs/GCE. At RTIL-MWCNTs/GCE, the reduction peak current was proportional to TNZ concentration over the range of 5.0×10^{-5} – 1.0×10^{-2} mol·L⁻¹. The detection limit was 2.4×10^{-6} mol·L⁻¹. The relative standard deviation was between 0.64%-1.65% and the recoverage was in the range of 98.7%–100.2%. **CONCLUSION** RTIL- MWCNTs/GCE could catalyze TNZ electrochemical reduction very well, and it was a diffusion-limited electrochemical process. The proposed method could be applied in the electrochemical determination of TNZ content in injection samples with the satisfied results.

KEY WORDS: tinidazole; ionic liquid-carbon nanotubes modified electrode; electrocatalyticl reduction; electroanalitical methods

替硝唑(tinidazole, TNZ, 化学学名 1-[2-(乙基 磺酰基)乙基]-2-甲基-5-硝基-1H 咪唑)为甲硝唑的 乙磺酰基衍生物,是一种硝基咪唑类抗厌氧菌及抗 原虫的国家级二类药物^[1],具有疗效高,疗程短, 耐受性好,生物利用度高等优点。它的测定方法有 分光光度法^[2-3],高效液相色谱法^[4-5],毛细管电泳 法^[6],电化学方法^[7-12]等,其中电化学方法主要采 用汞电极^[7-8]、多壁碳纳米管单修饰^[9]、单壁碳纳米 管-表面活性剂^[10]复合修饰、聚合物修饰^[11]玻碳电 极以及碳糊电极^[12]进行研究,而 TNZ 在离子液体- 多壁碳纳米管修饰玻碳电极(RTIL-MWCNTs/GCE) 上的电化学行为、电化学动力学性质及电化学测定 方法的研究迄今尚未见国内外文献报道。

室温离子液体(RTIL)是指室温及邻近温度下 完全由阴、阳离子组成的液体物质^[13],具有电化学 窗口宽,生物相容性好和离子导电性高,能促进电 子传递等特点^[14-16],因此引起了电化学工作者的极 大兴趣。碳纳米管(CNTs)的高比表面积,高电导率, 稳定的化学性质等特性使其用作电极材料可以加 速电子交换,达到催化的作用^[17]。同时 RTIL 能与

E-mail: gaozn@nxu.edu.cn

E-mail: zhanxuemei1985@163.com ^{*}通信作者: 高作宁, 男, 博士, 教授

Tel: (0951)2062066

Chin JMAP, 2010 May, Vol.27 No.5 • 445 •

基金项目: 宁夏高等学校科学研究基金资助(200623) 作者简介: 詹雪梅, 女, 硕士生 Tel: 13895485315

中国现代应用药学 2010 年 5 月第 27 卷第 5 期

CNTs 通过"cation-π"力产生强相互作用^[18-20],可 以改善CNTs 的团聚和缠绕,使 CNTs 表现更好的 电化学优异特性。因此研究离子液体-多壁碳纳米管 复合修饰玻碳电极(RTIL-MWCNTs/GCE)测定替硝 唑具有比较重要的意义。

本试验在前期工作基础上^[12, 21-22]运用循环伏 安法(cyclic voltammetry, CV)、计时电量法(chronocoulometry, CC)、计时电流法(chronoamperometry, CA)及方波伏安法(square wave voltammetry, SWV) 等电化学方法研究了 TNZ 在 GCE, MWCNTs/GCE 及 RTIL-MWCNTs/GCE 上的电化学行为及其电化 学动力学性质。同时利用 RTIL-MWCNTs/GCE 对 TNZ 的良好电催化还原作用建立了 TNZ 含量的电 化学定量测定方法。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

CHI660A 电化学工作站(美国 CHI 仪器公司), 电化学测定采用三电极系统:以 CHI104GCE (美国 CHI 仪器公司)和 RTIL-MWCNTs/GCE 为工作电 极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, CHI115 铂丝 电极为辅助电极。

TNZ 原料药(湖北广济药业股份有限公司,批 号:070801,含量:99.7%);替硝唑注射液(西安京 西双鹤药业有限公司,批号:08102033);TNZ 对 照品(中国药品生物制品检定所,批号:10336-0001,纯度:100%);MWCNT(清华大学化工系魏 飞教授提供)。离子液体1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷 酸盐(BMIMPF₆,上海成捷化学有限公司,纯度: 99%);所用其他试剂均为分析纯。实验用水均为二 次蒸馏水,在电化学测试前于电解池中通入高纯氮 除氧 5 min。本试验所涉及到的电位均为相对于饱 和甘汞电极(SCE)的电极电位,所有电化学测试均 在室温下进行。

1.2 RTIL-MWCNTs/GCE 制备

取 1 mg 羧基化的 MWCNT 加入 2 mL DMF-H₂O-RTIL(1:1:10)溶液中超声分散 15 min 得 0.50 mg·mL⁻¹均一的悬浮液。GCE用 0.3 μm α-Al₂O₃ 抛光至镜面,然后分别于乙醇和水中超声清洗,用 微量取样器移取 8 μL 上述分散液滴加在 GCE 表 面,于红外灯下烘干。

2 结果与讨论

2.1 TNZ在RTIL-MWCNTs/GCE上的电化学行为 在 0.10 mol·L⁻¹ Na₂HPO₄-NaH₂PO₄ 缓冲溶液

• 446 • Chin JMAP, 2010 May, Vol.27 No.5

(PBS), 扫描速度 50 mV·s⁻¹ 及电位窗口--0.2~--1.0 V 用 CV 研究了浓度为 1.0×10⁻⁴ moL·L⁻¹TNZ 在 RTIL-MWCNTs/GCE 上的电化学行为,其 CV 曲线 见图 1。由图可知, TNZ 在 RTIL-MWCNTs/GCE 于-0.570 V 处出现一明显还原峰, 这与在 GCE 上 相比,其还原峰电位正移了 105 mV,还原峰电流 增大了约5倍。比较曲线a与曲线b发现,TNZ在 RTIL-MWCNTs/GCE 上较 MWCNTs/GCE 还原峰 电流增大,但还原峰电位稍有正移,可能与离子液 体的黏稠性有关。该实验结果表明, RTIL-MWCNTs/GCE对TNZ的电化学还原具有良好的催 化作用,且此过程为一不可逆的电催化还原过程。 该催化的可能原因是 MWCNT 具有较大的比表面 积,为 TNZ 的电催化还原提供了较多的反应位点, 加速了 TNZ 的电子交换速率; 另外, 离子液体的 高离子导电性,能够进一步促进电子传递^[16,23]。两 者的协同作用使 RTIL-MWCNTs/GCE 对 TNZ 的电 化学还原具有更好的催化作用。在扫描速度 10~1 000 mV·s⁻¹ 内用 CV 研究了扫描速度对 TNZ 在 GCE, MWCNTs/GCE 及 RTIL-MWCNTs/ GCE 上的电化学行为影响。实验结果表明,随着扫描速 度增加, TNZ 的还原峰电位 Epc 发生负移, 峰电流 Inc 增大, 且峰电流 Inc 与扫描速度平方根 v^{1/2} 呈良好 线性关系(r=0.9979, 0.9975及 0.9969), 该结果表 明 TNZ 在 GCE, MWCNTs/GCE 及 RTIL-MWCNTs/ GCE 上的电化学还原过程是一个受扩散控制的电 极反应过程。





a-BMIMPE₆-MWCNTs/GCE; b-MWCNTS/GCE; c-GCE; d-BMIMP6/GCE 注: 替硝唑的浓度为 1.0×10⁻⁴ mol·L⁻¹PBS 水溶液, 扫描速度为 50 mV·s⁻¹ **Fig 1** CV of TNZ on the different electroders

a–BMIMPE₆-MWCNTs/GCE; b–MWCNTS/GCE; c–GCE; d–BMIMP6/GCE Note: The concentration of TNZ is 1.0×10^{-4} mol·L⁻¹, the scan rate is 50 mV·s⁻¹ and the electrolytic solution is 0.10 mol·L⁻¹ of PBS

2.2 修饰电极的电化学交流阻抗谱
用交流阻抗谱对不同电极进行了表征,见图 2。

中国现代应用药学 2010 年 5 月第 27 卷第 5 期

从图中看出 MWCNT/GCE 几乎为一条直线,其电 荷传递电阻近乎为零,说明了电解质与电极表面之 间有好的电子传递通道^[24];高频区 RTIL-MWCNTs/ GCE 的半圆弧直径明显小于 RTIL/GCE 及 GCE, 低频区的 RTIL-MWCNTs/GCE 直线斜率也明显增 大,表明 RTIL-MWCNT/GCE 上电子传递反应的电 阻大大减小,电荷传递速度加快;同时从溶液扩散 到电极表面的扩散电阻减小,扩散速率加快。



图 2 裸电极和不同修饰电极的电化学阻抗谱图 a-BMIMPE₆-GCE; b-GCE; c-BMIMPE₆-MWCNT/GCE; d-MWCNTs/GCE 注: 支持电解质为 0.10 mol·L⁻¹ KCl 水溶液, 频率范围为 1~10⁵ mV·s⁻¹ Fig 2 The electrochemistry nyquist plots of bare electrode and other different modified electrodes in a mixture of 1.0 mmol·L⁻¹ K₃Fe(CN)₆+1.0 mmol·L⁻¹ K₄Fe(CN)₆ solution a-BMIMPE₆-GCE; b-GCE; c-BMIMPE₆-MWCNT/GCE; d-MWCNTs/GCE Note: The supporting electrolyte is 0.1 mol·L⁻¹ KCl. The frequency range is from Hz to 10⁵ Hz

2.3 实验条件影响

采用 CV 考查了 RTIL-MWCNT 分散液中 RTIL 与 DMF 的体积比,将不同比例的 RTIL-MWCNT 分散液分别修饰在 GCE 上,然后在 1.0×10^{-4} mol·L⁻¹ TNZ 溶液中进行 CV 扫描。实验结果表明 V_(DMF): V_(RTIL)=1:10 时,峰电流最大,电极的催 化效果最好。另外,研究了修饰剂用量对 TNZ 还 原峰电流的影响,结果表明,当用量从 2 μL 逐渐 增加到 8 μL 时 TNZ 还原峰电流逐渐增加,当从 8 μL 增加到 12 μL 时基本保持不变,再增加用量, 氧化峰电流反而降低,因此选择修饰剂用量为 8 μL。

分别以 NaCl, NaClO₄, NaNO₃, Na₂SO₄, CH₃COONa, B-R 及 PBS 等水溶液为支持电解质对 TNZ 进行 CV 测试。结果表明,在 PBS 水溶液中 TNZ 具有良好的电化学行为,因此选用 PBS 水溶 液为支持电解质。

在 0.10 mol·L⁻¹ PBS 水溶液中, pH 2.0~10.5 内

用 CV 考察了 RTIL-MWCNTs/GCE 上介质 pH 值对 2.0×10^{-4} mol·L⁻¹ TNZ 还原峰电位和峰电流的影 响。实验结果表明,当 pH \geq 9.5 时,TNZ E_{pc} 不随 pH 变化而变化,在 pH 2.0~9.0 之间,TNZ E_{pc} 随 pH 增加负移,其线性方程为 $E_{pc}=-217.5-55.7$ pH, r=0.993 5,依据 $E_p=E^0-(0.059m/n)$ pH,得到 $m/n \approx 1$,已知 $n=4^{[7]}$,由此计算到质子参与数 m=4,即参与反应的电子数和质子数相等;TNZ 还原峰电流于中性条件下出现最大值,故选择 pH 6.8 的 PBS 水溶 液为支持电解质。

2.4 电化学动力学

2.4.1 电荷转移系数α 在电位窗口-0.2~-1.0 V 及扫速10~1000 mV·s⁻¹内用 CV 研究了扫描速度对 TNZ 还原峰电位的影响。由实验结果得到 GCE, MWCNT/GCE 及 RTIL-MWCNTs/GCE 上 *E_{pc}*~ logv 关系,其线性方程分别为 *E_{pc}*(mV)=-36.99 logv-543.3, *r*=0.996 6; *E_{pc}*(mV)=-53.04logv-473.07, *r*=0.997 3; *E_{pc}*(mV)=-55.61logv-466.1, *r*=0.9967。 斜率分别为-36.99 mV, -53.04 mV 和-55.61 mV。 根据完全不可逆扩散控制过程方程式^[25] *E_p*=

(blogv)/2+constant, 式中 b=-2.3R $T/n\alpha$ F, b为 Tafel 斜率,由 $E_{pc}\sim\log v$ 关系直线斜率可得b/2,即 $b=2\times \partial E_p/\partial(\log v)$,已知 $n=4^{[7]}$,因此计算得到 α 分别为 0.80,0.86 和 0.87。

2.4.2 扩散系数 D 根据电位阶跃 $CC^{[21]}$, $Q=(2nFACD^{1/2}t^{1/2})/\pi^{1/2}+Q_{dl}+Q_{ads}$,以[Fe(CN)₆]³⁻为模型化合物(在 1.0 mol·L⁻¹ KCl 中其扩散系数 D=7.6×10⁻⁶ cm²·s⁻¹)测定了 GCE,MWCNTs/GCE 及 RTIL-MWCNTs/GCE 电极面积 A。由实验结果得到 3×10⁻⁴ mol·L⁻¹ TNZ 在 MWCNTs/GCE 及 RTIL-MWCNTs/GCE 上的 $Q-t^{1/2}$ 关系直线(Anson 计时库 仑图)斜率分别为 1.87×10⁻⁴C 及 1.18×10⁻⁴C 并由 此斜率计算得 TNZ 扩散系数 D 分别为 2.97×10⁻⁵ cm²·s⁻¹和 3.62×10⁻⁵ cm²·s⁻¹。

2.4.3 电极反应速率常数 k_b 平板电极上可逆电 化学反应的电流响应遵循如下关系式^[21]: $I(t)=nFAK_b(1-2H\sqrt{t/\pi})$,式中 $H=K_f/D_{ox}^{1/2}$ + $K_b/D_{Red}^{1/2}$ 。对于完全不可逆还原反应 $K_f=0$,则 $H=K_b/D_{Red}^{1/2}$ 。因此可采用电位阶跃 CA 测定 k_b 。由 TNZ 在 GCE, MWCNTs/GCE 及 RTIL-MWCNTs/ GCE 上的 $I(t) \sim t^{1/2}$ 关系直线截距(1.34×10⁻⁵, 9.34×10⁻⁵) 及 1.26×10⁻⁴)计算得到 TNZ 在 GCE、MWCNTs/ GCE 及 RTIL-MWCNTs/GCE 上的电极反应速率常数 K_b 分别为 1.84×10^{-3} s⁻¹, 5.45×10^{-3} s⁻¹及 7.28 × 10^{-3} s⁻¹。

在相同实验条件下,利用稳态电流-时间响应 曲线方法测定了 TNZ 在 RTIL-MWCNTs/GCE 上 的相应电流与浓度关系,见图 3(图中"价"为 10⁻⁶ mol·L⁻¹),由图可以看出,TNZ 电流响应信号随其 浓度成比例增长,响应时间小于 5 s。最低响应浓 度为 2.0×10⁻⁶ mol·L⁻¹。该方法检出限低,灵敏度 高,可作为一种 TNZ 的电化学定量测定方法。



图3 稳态电流-时间响应曲线

注:操作电位:-0.7 V;搅拌速度:120 r·min⁻¹

Fig 3 Current-time response for successive additions of TNZ at BMImPF₆-MWCNTs/GCE

Note: Operation potential: -0.7 V; stirring rate: 120 r·min⁻¹

2.5 电分析方法

2.5.1 TNZ 方波伏安行为 在电位窗口-0.2~ -1.0 V,对1.0×10⁻⁴ mol·L⁻¹ TNZ 进行方波伏安测 定,SWV 实验条件优化方法见文献[12],最佳方波 实验条件为振幅 60 mV,方波频率 12 Hz,电势增 量 6 mV。在上述优化条件下对 1.0×10⁻⁴ moL·L⁻¹ TNZ 进行 SWV 测试,见图 4,得到 TNZ 在不同电 极上的 SWV 曲线。由曲线 d 可知,TNZ 在 GCE 上有一不很明显的还原峰,而在 MWCNTs/GCE 及 RTIL-MWCNTs/GCE 上均出现一明显还原峰(曲线 b 及曲线 a),且峰电位正移,峰电流增大。但相对 于 MWCNTs/GCE,TNZ 在 RTIL-MWCNTs/GCE 上的峰电位稍负移,但峰电流增大。该实验结果与 循环伏安法所得结果基本一致,进一步表明 RTIL-MWCNTs/GCE 对 TNZ 的电化学还原具有良 好催化作用。

研究了 TNZ 还原峰电流 I_{pc} 随其浓度的变化关系。实验结果表明, TNZ 在 MWCNTs/GCE 上的还原峰电流与其浓度分别在 $5.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-4}$



图4 TNZ 在不同电极上的方波伏安图

a-BMIMPF₆-MWCNT/GCE; b-MWCNT/GCE; c-GCE; d-BMIMPF₆/GCE 注: PBS 浓度为 0.10 moL·L⁻¹, 含 1.0×10⁻⁴ mol·L⁻¹ TNZ. 扫描速率: 50 mV·s⁻¹

Fig 4 SWV of TNZ at the different electroders

a–BMIMPF₆-MWCNT/GCE; b–MWCNT/GCE; c–GCE; d–BMIMPF₆/ GCE Note: 0.10 moL·L⁻¹ PBS containing 1.0×10^{-4} mol·L⁻¹ TNZ. Scan rate: 50 mV·s⁻¹

及 $1.0 \times 10^{-4} \sim 7.0 \times 10^{-3} \text{ mol·L}^{-1}$ 内呈线性关系,线 性拟合方程: $I_{pc}(\mu A)=2.7+362.9C(10^{-3} \text{ mol·L}^{-1})及$ $I_{pc}(\mu A)=161.8+78.7C(10^{-3} \text{ mol·L}^{-1}), r=0.9964$ 、 0.9956,检出限 $4.9 \times 10^{-6} \text{ mol·L}^{-1}$ 。

TNZ 在 GCE 及 RTIL-MWCNTs/GCE 上的还 原峰电流与其浓度分别在 $2.0 \times 10^{-4} \sim 8.0 \times 10^{-3}$ 及 $5.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol·L}^{-1}$ 内呈线性关系,线性拟 合方程: $I_{pc}(\mu A)=61.6+58.5C(10^{-3} \text{ mol·L}^{-1})$ 及 I_{pc} (μA)=97.8+55.2C ($10^{-3} \text{ mol·L}^{-1}$), r=0.9940、0.9985, 检出限为 8.0×10^{-6} , $2.4 \times 10^{-6} \text{ mol·L}^{-1}$ 。从上述实 验结果看出, TNZ 在 RTIL-MWCNTs/GCE 上的检 出限降低。

2.5.2 电极重复性及稳定性 同一支 RTIL-MWCNTs/GCE 电极于 1.0×10⁻⁴ mol·L⁻¹ TNZ 溶液 CV 扫描 10 次,其还原峰电流 RSD 为 2.0%;平行 修饰 6 次 RSD 为 2.9%,表明制作的修饰电极有良 好的稳定性和重复性。电极室温下放置 48 h,对 TNZ 的响应电流在±5%以内,表明该电极具有较好 的稳定性。

2.5.3 干扰实验 在 TNZ 为 1.0×10⁻⁴ mol·L⁻¹,相 对误差小于±5%,用 SWV 法考察了几种常见离子 及物质对 TNZ 电化学测量响应信号的影响。结果 表明,100 倍抗坏血酸、尿酸、多巴胺、尿素、葡 萄糖、蔗糖、酒石酸;500 倍 K⁺, Na⁺, NH₄⁺, Cl⁻, Ac⁻, NO₃⁻, C₂O₄⁻, SO₄²⁻等存在不干扰 TNZ 电化 学测量响应信号。

2.5.4 TNZ 实际样品测定 取市售 TNZ 注射液, 进行 SWV 测定及标准加入回收实验,测定结果参 见表 1,由表 1 测定结果可知,所得样品 RSD 在 0.64%~1.65%之间,加标回收率在 98.7%~100.2%之

间,说明本方法的准确度和精密度符合定量分析的 要求,可用于 TNZ 含量的电化学定量测定。

表1	替硝唑注射液中 TNZ 含量及回收率测定结果(n=6)
Tab 1	TNZ determination results in the injection $(n=6)$

样品号	标示量/ mg·(100 mL) ⁻¹	测得量/ mg	RSD/ %	加入量/ mg	测得总 量/mg	回收率/ %
1	400	410.2	0.64	296.7	703.0	98.7
2	400	399.9	1.65	395.6	793.1	99.4
3	400	406.1	1.08	197.8	604.3	100.2

3 结论

本试验通过比较研究 TNZ 在 GCE, MWCNTs/ GCE 和 RTIL-MWCNTs/GCE 电极上的电化学行 为,实验结果表明 RTIL-MWCNTs/GCE 对 TNZ 电 催化还原作用更为明显。同时测定了电极过程动力 学参数,其电极反应速率常数在 RTIL-MWCNTs/ GCE 上的高于 MWCNTs/GCE 及 GCE 上,进一步 表明 RTIL-MWCNTs/GCE 对 TNZ 具有良好的电催 化还原作用,为药物作用机制和其在生物体内的生 化反应过程提供理论依据;利用 SWV 对 TNZ 实际 样品进行了电化学定量测定,与 MWCNTs/GCE 相 比,TNZ 在 RTIL-MWCNTs/GCE 上的检出限降低。 进行了加标回收测定,实验结果符合测定要求,且与 文献^[7-12]相比,此方法绿色环保,线性范围宽且操 作简单。

REFERENCES

- [1] Ch.P(2005)Vol II(中国药典 2005 年版.二部)[S]. 2005: 682.
- [2] WANG J Z, LIU B, SUN X Q. Determination of tinidazole by fluorimetry [J]. J Instrum Anal (分析测试学报), 2004, 23(3): 76-79.
- [3] LI W. Determination of tinidazole in cuolingshuang by dual-wavelength UV spectrophotometry [J]. Chin J Spectrosc Lab (光谱实验室), 2007, 24(3): 641-642.
- [4] WU M X, LI H D. HPLC simultaneous determination of the fournitroimidazoles formulation [J]. Chin J Pharm Anal (药物 分析杂志), 2008, 28(1): 68-71.
- [5] DUAN J Y, XIE D H, LI Z Q, et al. Determination of nitroimidazole residues in animal food by liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionisation/ tandem quadrupole mass spectrometry [J]. J Instrum Anal (分 析测试学报), 2007, 26(3): 385-388.
- [6] AHMED A, ABUSEADA H H, IDRIS A M. Capillary electrophoresis for norfloxacin and tinidazole in pharmaceuticals with multi-response optimization [J]. Talanta, 2007, 72(2): 842-846.
- [7] FONSECA JML, RIVERA MCG, MONTEAGUDO JCG, et al. An electrochemical study of tinidazole at mercury electrodes [J]. J Electroanal Chem, 1993, 347(1/2): 277-291.
- [8] ABU ZUHRI A Z, AL-KHALIL S, SHUBIETAH R M, et al. Electrochemical study on the determination of tinidazole in tablets [J]. J Pharm Biomed Anal, 1999, 21(4): 881-886.
- [9] LV S F. Studies on the determination of tinidazole at

multi-wall carbon nanotubes modified electrode [J]. Chin J Anal Chem (分析化学), 2004, 32(3): 412.

- [10] YANG C H. Voltammetric determination of tinidazole using a glassy carbon electrode modified with single-wall carbon nanotubes [J]. Anal Sci, 2004, 20(5): 821-824.
- [11] WANG C H, WANG F, LI C Y, et al. Voltammetric sensor for tinidazole based on poly(carming) film-modified electrode and its application [J]. J Pharm Biomed Anal, 2006, 41(4): 1396-1400.
- [12] YOU W, GAO Z N. Electrochemical behaviors of tinidazole at carbon paste electrode and its electroanalytical application [J]. Chin J Anal Lab (分析试验室), 2009, 28(6): 11-16.
- [13] WILKES J S, LEVISKY J A, WILSON R A, et al. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis [J]. Inorg Chem, 1982, 21(3): 1263-1264.
- [14] HUDDLESTON J G, WILLAUER H D, SWATLOSKI R P, et al. Room temperature ionic liquids as novel media for 'clean' liquid-liquid extraction [J]. Chem Commun, 1998, (16): 1765-1766.
- [15] YU P, LIN Y Q, XIANG L, et al. Molecular films of water-miscible ionic liquids formed on glassy carbon electrodes: Characterization and electrochemical applications [J]. Langmuir, 2005, 21(20): 9000-9004.
- [16] KOSMULSKI M, OSTERYOUNG R A, CISZKOWSKA M J. Diffusion coefficients of ferrocene in composite materials containing ambient temperature ionic liquids [J]. Electrochem Soc, 2000, 147(4): 1454-1458.
- [17] WU F H, ZHAO G C, WEI X W. Electrocatalytic oxidation of nitric oxide at multi-walled carbon nanotubes modified electrode [J]. Electrochem Commun, 2002, 4(9): 690-694.
- [18] FUKUSHIMA T, KOSAKA A, ISHIMURA Y, et al. Molecular ordering of organic molten salts triggered by single-walled carbon nanotubes [J]. Science, 2003, 300(5628): 2072-2074.
- [19] KIM H B, CHOI J S, LIM S T, et al. Preparation and nanoscopic internal structure of single-walled carbon nanotube-ionic liquid gel [J]. Synth Metals, 2005, 154(1-3): 189-192.
- [20] ZHAO Z W, GUO Z P, DING J, et al. Novel ionic liquid supported synthesis of platinum-based electrocatalysts on multiwalled carbon nanotubes [J]. Electrochem Commun, 2006, 8(2): 245-250.
- [21] SUN Y Q, YOU W, GAO Z N. Electrocatalytic oxidation of SMZ at multi-wall carbon nanotubes-Nation modified glassy carbon electrode and its electrochemical determination application [J]. Acta Pharm Sin (药学学报), 2008, 43(4): 396-401.
- [22] GAO Z N, SUN Y Q, YOU W. Electrocatalytic oxidation of trimethoprim at multi-wall carbon nanotubes-Nafion modified glassy carbon electrode and its electrochemical determination [J]. Chin J Anal Chem (分析化学), 2009, 37(4): 553-557.
- [23] BARISCI J N, WALLACE G G, MACFARLANE D R, et al. Investigation of ionic liquids as electrolytes for carbon nanotube electrodes [J]. Electrochem Commun, 2004, 6(1): 22-27.
- [24] XIANG C L, ZOU Y J, SUN L X, et al. Direct electron transfer of cytochrome c and its biosensor based on gold nanoparticles/room temperature ionic liquid/carbon nanotubes composite film [J]. Electrochem Commun, 2008, 10(1): 38-41.
- [25] GOLABI S M, ZARE H R. Electrocatalytic oxidation of hydrazine at glassy carbon electrode modified electrodeposited film derived from caffeic acid [J]. Electroanalysis, 1999, 11(17): 1293-1300.

收稿日期: 2009-06-05

中国现代应用药学 2010 年 5 月第 27 卷第 5 期