

醋氯芬酸在多壁碳纳米管修饰电极上的电催化氧化及电分析方法

丁玲¹, 段成茜^{1,2}, 陈纪文¹, 高作宁^{1*} (1.宁夏大学能源化工重点实验室, 化学化工学院, 银川 750021; 2.宁夏医科大学高等卫生职业技术学院, 银川 750004)

摘要: 目的 研究醋氯芬酸(aceclofenac, AC)在多壁碳纳米管修饰玻碳电极(MWCNTs/GCE)上的电催化氧化行为及电动力学性质, 据此建立 AC 电化学定量测定方法。方法 采用循环伏安法(CV), 计时电流法(CA), 方波伏安法(SWV)。结果 AC 在 GCE 上于 0.59 V 处出现一氧化峰, 与在 GCE 上相比, AC 在 MWCNTs/GCE 上峰电位基本不变, 峰电流增大 8 倍。同时考察了实验条件对 AC 伏安行为影响, 测定了电极反应过程动力学参数, 并采用 SWV 研究了 AC 氧化峰电流与浓度之间的关系, 表明氧化峰电流与其在 $2.0 \times 10^{-6} \sim 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 内呈良好的线性关系, 检出限(S/N=3) $1.2 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。加样回收率在 98.8%~105.0%之间, RSD 在 1.1%~2.8%之间。结论 AC 电催化氧化是一受扩散控制的不可逆电极反应过程, MWCNTs/GCE 对 AC 电化学氧化具有良好的催化作用, 据此建立的电化学测定方法可用于市售 AC 药品含量的电化学定量测定。

关键词: 醋氯芬酸; 碳纳米管修饰电极; 电催化氧化; 电分析方法; 电动力学

中图分类号: R927.2 文献标志码: A 文章编号: 1007-7693(2011)10-0945-04

Electrocatalytic Oxidation of Aceclofenac at Multi-wall Carbon Nanotubes Modified Glassy Carbon Electrode and Its Electrochemical Determination

DING Ling¹, DUAN Chengqian^{1,2}, CHEN Jiwen¹, GAO Zuoning^{1*} (1.Key Lab of Energy Sources and Chemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China; 2.Chemical Teaching and Research Section of Higher Vocational College, Ningxia Medical University, Yinchuan 750004, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To investigate electrocatalytic oxidation and electrochemical kinetics of aceclofenac (AC) at multi-wall carbon nanotube modified glassy carbon electrode (MWCNTs/GCE), and to establish its electrochemical quantitative determination method. **METHODS** Cyclic voltammetry(CV), chronoamperometry(CA) and square wave voltammetry(SWV) were used. **RESULTS** One oxidation peak of AC was occurred at 0.59 V on GCE, while on MWCNTs/GCE, the oxidation peak potential of AC was almost the same, however, the oxidation peak current increased about 8 times of AC compared with that on GCE. At the same time, the influence of the experimental conditions on the voltammetric behaviors of AC was also examined as well, and the kinetic parameters of the electrode reaction process were determined. The relationship between AC oxidation peak current and its concentration was evaluated by SWV. The experimental results showed that the oxidation peak currents of AC versus its concentration had a good linear relationship in the concentration range of $2.0 \times 10^{-6} \sim 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ with the detection limit of $1.2 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. The recovery was in the range of 98.8%–105.0% and the relative standard deviation was between 1.1%–2.8%. **CONCLUSION** The electrocatalytic oxidation of AC is an irreversible electrode reaction process which is diffusion-controlled and MWCNTs/GCE shows a quite good catalytic effects towards the electrochemical oxidation of AC, and the established electrochemical determination can be applied in the quantitative determination of AC content for the commercial AC pharmaceuticals.

KEY WORDS: aceclofenac; carbon nanotube modified glassy carbon electrode; electrocatalytic oxidation; electrochemical determination; electrochemical kinetics

醋氯芬酸(aceclofenac, AC)是一种新型口服强效非甾体抗炎药, 临床用于治疗类风湿性关节炎和术后疼痛^[1-2]。它具有抗炎、镇痛、解热等作用, 是治疗急慢性疼痛、抗炎的安全可靠的新型药物^[3-4]。

有关研究 AC 的主要方法有色谱法^[5-6]、荧光光度法^[7]、毛细管电泳法^[8]和电化学方法^[9-10]。其中电化学方法主要有极谱法^[9]、表面活性剂修饰碳

糊电极吸附溶出伏安法^[10], 但 AC 在多壁碳纳米管修饰玻碳电极 (multi-wall carbon nanotube modified glassy carbon electrode, MWCNTs/GCE) 上的电催化氧化、电动力学性质及电分析方法迄今尚未见国内外文献报道。

自 Iijima^[11]发现多壁碳纳米管以来, 因其独特的结构、化学和力学特性而备受人们的关注。碳

作者简介: 丁玲, 女, 硕士生 Tel: 13995190475 E-mail: dinglingzi1986@163.com *通信作者: 高作宁, 男, 博士, 教授 Tel: (0951)2062066 E-mail: gaozn@nxu.edu.cn

纳米管具有尺寸小、机械强度高、比表面大、电导率高、界面效应强等特点,用碳纳米管作电极修饰材料可以加速电子交换^[12],因此研究这种新型的碳结构修饰电极具有十分重要的意义。

在前期研究工作^[13-16]基础上,笔者运用循环伏安法(CV)、计时电流法(CA)、方波伏安法(SWV)研究了 AC 在 MWCNTs/GCE 上的电化学行为,测定了其电极过程动力学参数,同时建立了 AC 含量的电化学定量测定方法。

1 仪器与试剂

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:CHI104 GCE 和 MWCNT/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,MWCNT/GCE 制作方法参考文献^[14]。

AC 原料药(江西同和药业有限责任公司,批号:20100109,纯度:99%);AC 片(西安海欣制药有限公司,批号:H20020231);MWCNT(清华大学化工系魏飞教授提供)。所用其他试剂均为分析纯。实验用水为二次蒸馏水。在电化学测定前于电解池中通高纯氮除氧 5 min,本实验所涉及到的电位均为相对 SCE 的电极电位。所有电化学测试均在室温下进行。

2 方法与结果

2.1 AC 在 GCE 及 MWCNTs/GCE 上伏安行为

在 0~1.20 V 的电位窗口及其 0.10 mol·L⁻¹ Na₂HPO₄-NaH₂PO₄ 缓冲溶液(PBS)中以 50 mV·s⁻¹ 扫描速度对 1.0×10⁻⁴ mol·L⁻¹ AC 溶液进行 CV 测试,得到 AC 在 GCE 和 MWCNTs/GCE 上的 CV 曲线,结果见图 1。由图 1 可见,在电位窗口 0~1.20 V 内随扫描电位增加,AC 在 GCE 上出现一氧化峰,峰电位 $E_{pa}=0.59$ V,峰电流 $I_{pa}=3.104\times 10^{-6}$ A,反向扫描时没有观察到相应的还原峰;由曲线 b 可知,AC 在 MWCNTs/GCE 上出现一敏锐氧化峰,峰电位 $E_{pa}=0.59$ V,峰电流 $I_{pa}=2.496\times 10^{-5}$ A;与在 GCE 上相比,AC 在 MWCNTs/GCE 上氧化峰电位基本不变,氧化峰电流增大约 8 倍。实验结果表明,AC 电化学氧化是一个不可逆的氧化反应过程,MWCNTs/GCE 对 AC 电化学氧化具有良好的催化作用。催化氧化可能原因是由于 MWCNTs 本身具有较大的比表面积,为电催化氧化提供了较多的反应位点,加速了 AC 电子交换速率,从而起到催化作用^[12]。在 10~800 mV·s⁻¹ 扫描速度内用 CV 研

究了扫描速度对 AC 在 GCE 及 MWCNTs/GCE 上的电化学行为影响。研究表明,AC 氧化峰电位 E_{pa} 随扫描速度增加发生正移,峰电流 I_{pa} 增大,且与扫描速度平方根($v^{1/2}$)呈良好线性关系。此结果表明,AC 在 GCE 及 MWCNTs/GCE 上的电化学氧化均是受扩散控制的电极反应过程。

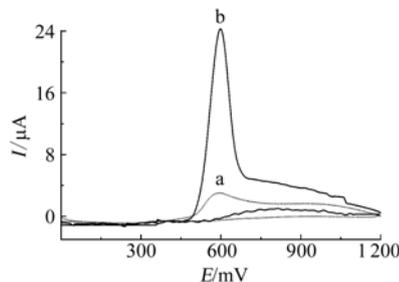


图 1 AC 在裸 GCE(a)和 MWCNTs/GCE(b)上的循环伏安曲线

Fig 1 CVs of AC on the different electrodes MWCNTs/GCE(b) and bare GCE(a)

2.2 实验条件影响

在电位窗口 0~1.20 V 内以 50 mV·s⁻¹ 扫描速度分别以 NaNO₃, NaCl, NaClO₄, Na₂SO₄, NaAC, B-R 溶液, HAC-NaAC, KCl 及 PBS 为支持电解质对 AC 进行 CV 测试。实验结果表明,AC 在 PBS 中具有良好的电化学行为,因此选用 PBS 为支持电解质。

用 CV 法考察了 MWCNTs 修饰剂用量对 AC 氧化峰电流的影响,当用量由 5 μL 逐渐增加到 10 μL 时,AC 氧化峰电流逐渐增大;当从 10 μL 增加到 13 μL 时,氧化峰电流增加缓慢,再增加用量,氧化峰电流反而降低。因此本实验选用修饰剂用量为 10 μL。

在 pH 2.0~10.5 内分别研究了介质 pH 对 AC 在 GCE 及 MWCNTs/GCE 上氧化峰电位 E_{pa} 和峰电流 I_{pa} 影响。实验结果表明,当 pH 在 2.0~6.5 内,AC 在 GCE 及 MWCNTs/GCE 上氧化峰电位 E_{pa} 随介质 pH 增大发生负移,并且 E_{pa} 随 pH 的变化呈线性关系,其线性回归方程分别为 $E_{pa}(\text{mV})=890.2-46.86 \text{ pH}(r=0.999 0)$ 和 $E_{pa}(\text{mV})=936.6-48.24 \text{ pH}(r=0.997 1)$,表明 AC 的电化学氧化过程有质子参与。当 pH 在 6.5~10.5 之间,随 pH 增加,氧化峰电位 E_{pa} 基本不变。而 pH 在 2.0~6.5 之间, I_{pa} 随 pH 增加而增加; pH 在 6.5~7.5 之间,随 pH 增加而不改变; pH 在 7.5~10.5 之间,随 pH 增加而降低。

2.3 电化学动力学

2.3.1 电荷转移系数 α 在 0.10 mol·L⁻¹ PBS, 0~

重复性良好。溶液配制后避光冷藏于冰箱, 48 h 之内对测定结果基本无影响, 说明 AC 稳定性良好。

3.4 实际样品测定

取市售 AC 片剂 5 片, 研磨均匀, 成粉末状, 准确称取适量(约相当于 350 mg AC), 用二次蒸馏水定容至 100 mL。取定容后的溶液, 运用 SWV 进行测定, 然后加入已知量 AC 标准品进行回收率测定, 结果见表 1。由结果可知, 所测得样品 RSD 在 1.1%~2.8% 之间, 加样回收率在 98.8%~105.0% 之间, 说明此方法符合分析测定要求, 可用于 AC 的电化学定量检测。

表 1 AC 样品测定结果(n=6)

Tab 1 Determination results of the AC tablets(n=6)

样品	标示量	测得值/ mg	RSD/ %	加入量/ mg	测得值/ mg	回收率/ %
1		99.7	2.8	40.00	139.2	98.8
2	100 mg·片 ⁻¹	100.6	1.1	50.00	153.1	105.0
3		99.5	1.9	60.00	159.4	99.8

4 结论

本实验研究了 AC 在 GCE 及 MWCNTs/GCE 上的电化学行为, 测定了电极反应过程动力学参数, 据此建立了 AC 电化学定量测定方法, 并对市售 AC 片进行了定量测定。研究表明: AC 在 GCE 及 MWCNTs/GCE 上的电化学氧化为一受扩散控制的不可逆电极反应过程, MWCNTs/GCE 对 AC 电化学氧化具有良好的催化作用。分别测得 AC 电荷传递系数 α 为 0.73 和 0.81, 电极反应速率常数 k_f 为 $2.854 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 和 $3.632 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 。同时研究了 AC 方波伏安行为, 考察得知 AC 氧化峰电流与其浓度在 $2.0 \times 10^{-6} \sim 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 内呈良好线性关系, 检出限(S/N=3)为 $1.2 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, RSD 为 1.1%~2.8%, 加样回收率为 98.8%~105.0%。与文献方法^[9-10]相比较, 本方法操作简便快捷, 绿色环保, 且测定结果满足常规药物定量测定要求。

REFERENCES

[1] SU J, ZHANG J S, WU B J, et al. Preparation and evaluation of sustained-released aceclofenac tablets [J]. Chin J Mod Appl Pharm(中国现代应用药理学), 2000, 17(1): 19-22.

[2] YANG J H, KIM Y I, KIM K M. Preparation and evaluation of aceclofenac microemulsion for transdermal delivery system [J]. Arch Pharm Res, 2002, 25(4): 534-540.

[3] EI-SAHARTY Y S, REFAAT M, EI-KHATEEB S Z. Stability-indicating spectrophotometric and densitometric methods for determination of aceclofenac [J]. Drug Dev Ind Pharm, 2002, 28(5): 571-582.

[4] SCHATTENKIRCHNER M, MILACHOWSKI K A. A double-blind, multicentre, randomised clinical trial comparing the efficacy and tolerability of aceclofenac with diclofenac resinate in patients with acute low back pain [J]. Clin Rheumatol, 2003, 22(2): 127-135.

[5] JAMIL S, TALEGAONKAR S, KHAR K R, et al. Development and validation of a stability-indicating LC method for simultaneous analysis of aceclofenac and paracetamol in conventional tablets and in microsphere formulations [J]. Chromatographia, 2008, 68(7/8): 557-565.

[6] KACHHADIA K P, DOSHI S A, RAM R V, et al. Validated LC method for simultaneous analysis of tramadol hydrochloride and aceclofenac in a commercial tablet [J]. Chromatographia, 2008, 68(11/12): 997-1001.

[7] EI KOUSY N M. Spectrophotometric and spectrofluorimetric determination of etodolac and aceclofenac [J]. J Pharm and Biomed Anal, 1999, 20(1/2): 185-194.

[8] ZINELLU A, CARRU C, SOTGIA S, et al. Separation of aceclofenac and diclofenac in human plasma by free zone capillary electrophoresis using *N*-methyl-*d*-glucamine as an effective electrolyte additive [J]. Eur J Pharm Sci, 2005, 24(4): 375-380.

[9] ACUNA J A, VAZQUEZ M D, TASCÓN M L, et al. Polarographic behaviour of aceclofenac, tenoxicam and doxicam in a methanol-water mixture [J]. J Pharm Biomed Anal, 2004, 36(1): 157-162.

[10] POSAC J R, VAZQUEZ M D, TASCÓN M L, et al. Determination of aceclofenac using adsorptive stripping voltammetric techniques on conventional and surfactant chemically modified carbon paste electrodes [J]. Talanta, 1995, 42(2): 293-304.

[11] IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. Nature, 1991(354): 56-58.

[12] WU F H, ZHAO G C, WEI X W. Electrocatalytic oxidation of nitric oxide at multi-walled carbon nanotubes modified electrode [J]. Electrochemistry Communications, 2002, 4(9): 690-694.

[13] ZHAN X M, YOU W, GAO Z N. Electrocatalytic reduction of tinidazole at room temperature ionic liquid-multi-wall carbon nanotubes modified electrode and its electroanalytical method [J]. Chin J Mod Appl Pharm(中国现代应用药理学), 2010, 27(5): 445-449.

[14] SUN Y Q, YOU W, GAO Z N. Electrocatalytic and electro-oxidation determination of CPM at GCE and MWCNT/GCE [J]. Chin J Pharm Anal(药物分析杂志), 2008, 28(6): 865-869.

[15] ZHAN X M, LIU L H, GAO Z N. Electrocatalytic oxidation of quinine sulfate at a multi-wall carbon nanotubes-ionic liquid modified glassy carbon electrode and its electrochemical determination [J]. J Solid State Electrochem, 2011, 15(6): 1185-1192.

[16] 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.

[17] GOLABI S M, ZARE H R. Electrocatalytic oxidation of hydrazine at glassy carbon electrode modified electrode posited film derived from caffeic acid [J]. Electroanalysis, 1999, 11(17): 1293-1300.

[18] WU H Q, LI Y F. Electrochemical Kinetics(电化学动力学) [M]. Beijing: Higher Education Publishing House, 1998: 96.

[19] YANG X Y, MO J T, ZHAN C. Modern square wave voltammetry [J]. J Instrum Anal(分析测试学报), 1998, 17(3): 80-85.

收稿日期: 2011-01-24